

INAUGURAL – DISSERTATION

**Experimentelle und theoretische Studien
von Metall-Bispidin-
komplexen**

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Bianca Pokrandt, M.Sc. Chemie

aus Heidelberg

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Bianca Pokrandt, M.Sc. Chemie
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 07.12.2018

**Experimentelle und theoretische Studien
von Metall-Bispidin-
komplexen**

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

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2015 bis Oktober 2018 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 an der University of Tsukuba in Japan von November 2017 bis Januar 2018 unter der Betreuung von Prof. Dr. Takahiko Kojima durchgeführt.

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits in

- K. Benzing, P. Comba, B. Martin, B. Pokrandt, F. Keppler, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10465-10472: *Nonheme Iron-Oxo-Catalyzed Methane Formation from Methyl Thioethers: Scope, Mechanism, and Relevance for Natural Systems.*
- P. Comba, B. Pokrandt, H. Wadepohl, *Aust. J. Chem. (Len Lindoy special issue)* **2017**, *70*, 576-580: *Oxidation of Cobalt(II) Bispidine Complexes with Dioxygen.*

veröffentlicht.

Für meine Familie

*„Man merkt nie, was schon getan wurde,
man sieht immer nur das, was noch zu tun bleibt.“*

Marie Curie, Physikerin (*1867 - †1934)

Danksagung

An dieser Stelle sei einigen Personen gedankt, die direkt und indirekt bei der Entstehung dieser Arbeit mitgeholfen haben:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Comba für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die große Freiheit in der Bearbeitung dieses Themas und die stets offene Tür für Diskussionen.

Für die Übernahme der Zweitkorrektur möchte ich Prof. Dr. Roland Krämer danken.

Prof. Dr. Frank Keppler und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die gute Kooperation und die hilfreichen und interessanten Diskussionen.

Prof. Dr. Dirk Herten und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die fruchtbare Kooperation und den konstruktiven, wissenschaftlichen Austausch.

In addition, I would like to thank Prof. Dr. Takahiko Kojima (University of Tsukuba) for welcoming me in his research group and for supervising me during my stay. Many thanks to the whole group for the support and the great time.

Den ehemaligen und aktiven Mitarbeitern des Arbeitskreises Comba und des Arbeitskreises Linti möchte ich für die Diskussionen, die Kuchen und die gute Zeit in INF 275 und vor allem in 503 danken. Danke für die wunderbaren Freundschaften, die dort entstanden sind.

Meinen Forschungspraktikanten Asat Baischew und Kalim Ahmad Sheikh danke ich für ihren großen Arbeitseinsatz, die Eigeninitiative und die nützlichen und unterhaltenden Diskussionen.

Danke Bodo für deine Betreuung in allen Bereichen, deine Hilfsbereitschaft, dein stets offenes Ohr sowie deine Geduld mir etwas zu erklären.

Maik und Marion danke ich für die Diskussionen und wertvollen Ratschläge rund um die Synthesen und Geräte.

Ohne Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer wären sämtliche Verwaltungsangelegenheiten nicht so reibungslos abgelaufen. Vielen Dank dafür.

Es sei auch den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Instituts gedankt: Der Massenspektrometrieabteilung unter Leitung von Herrn Dr. Gross danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Frau Termin danke ich für die NMR-Aufnahmen

am 600er und der NMR-Abteilung des OCIs unter Leitung von Herrn Dr. Graf für die Aufnahme und Hilfe bei der Auswertung der Festkörper-NMRs. Den Frauen von der Elementaranalyse (besonders Conny) für das Messen der Proben und die freundlichen Gespräche.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wadepohl und Frau Haungs für das Aufnehmen und Lösen der Röntgenkristallstrukturanalysen. As well I thank Dr. Tomoya Ishizuka for solving the crystal structures during my stay at Tsukuba University.

Anna Widera danke ich für die Aufnahme der Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Spektren.

Ebenso möchte ich den Reinigungskräften, Feinmechanikern, Schlossern, Elektrikern, Glasbläsern und Mitarbeitern der Chemikalienausgabe danken.

Bodo, Johannes, Kathi und Marion danke ich für das präzise und gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit und die wertvollen Tipps.

Danke Kathi, dass du bist, wie du bist und danke einfach für alles.

Johannes danke ich für die allumgreifende Unterstützung in einfach allen Bereichen auch nach der Zeit im Ak Comba.

Andrea, Carmen, Carsten, Hannah und Tim danke ich für die Freundschaft – ohne euch wäre das Studium und die anschließende Promotion nicht möglich gewesen. Danke, dass ihr nach Heidelberg gekommen seid und wir noch immer Kontakt haben, auch wenn ihr nicht mehr alle in Heidelberg seid. Andrea und Hannah danke ich für die regelmäßigen Mittagessen, bei denen ich den Kopf freibekommen habe.

Von ganzem Herzen sei meiner Familie gedankt. Insbesondere meinem Freund Markus, für seine moralische Unterstützung, unendliche Geduld mit mir und die aufheiternden Diskussionen über NO_2 , H_2O , O_2 und H_2O^2 . Sowie ganz besonders meinen Eltern, durch deren unendlich große Unterstützung das Studium und somit die Anfertigung dieser Arbeit erst ermöglicht wurde.

Am Ende sei noch dir lieber Leser gedankt, dass du diese Arbeit gelesen oder zumindest geöffnet hast.

Alle die nicht namentlich aufgelistet sind, habe ich trotzdem nicht vergessen. Danke.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Verzeichnis der Liganden und Vorstufen	IX
Abstract	XIII
Kurzfassung	XV
1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Bispidine	1
1.1.1 Allgemeines über Bispidine.....	1
1.1.2 Bispidinsynthese	1
1.1.3 Stereochemie der Bispidine	3
1.1.4 Anwendung der Bispidinkomplexe	5
1.2 Die Dichtefunktionaltheorie.....	7
1.2.1 Allgemeines	7
1.2.2 Funktionale und Basissätze	9
1.3 Grundlagen der Magnetochemie	13
1.4 Spinzustände in Übergangsmetallkomplexen.....	16
1.4.1 Allgemeines zu Spinzuständen	16
1.4.2 Spinzustände in Kobaltkomplexen	17
1.4.3 Spinzustände in Eisen- und Rutheniumkomplexen.....	18
2 Zielsetzung	19
3 Reaktivitäten von Bispidinkomplexen	21
3.1 Oxidation von Kobalt-Bispidinkomplexen mit Sauerstoff	21
3.2 Magnetismus von Kobalt(II)-Bispidinkomplexen	37
3.3 Untersuchung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})\text{X}_2]^{\text{n}+}$	40
3.4 Fazit.....	46

4	Methanogenese	49
4.1	Einleitung	49
4.2	Methanogenese mit Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen	50
4.3	Fazit	59
5	Ruthenium-Bispidinkomplexe	61
5.1	Einleitung	61
5.2	Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})\text{X}]^{\text{n}+}$	61
5.3	Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$	66
5.4	Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$	71
5.5	Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4$	82
5.6	Fazit	85
6	Synthese der Dicarbonsäureliganden	87
6.1	Ligandensynthese mit Malonsäure-Substituent	87
6.2	Ligandensynthese mit Bernsteinsäure-/Glutarsäure-Donor	96
6.3	Fazit	100
7	Theoretische Betrachtung zum Spinzustand von Bispidinkomplexen .	101
7.1	Allgemeines	101
7.2	Oktaedrische Eisen(IV)-Oxidokomplexe	103
7.3	Siebenfach-kordinierte Metallkomplexe	113
7.4	Fazit	123
8	Zusammenfassung und Ausblick	127
9	Experimenteller Teil	131
9.1	Allgemeines	131
9.1.1	Arbeitstechniken und Chemikalien	131
9.1.2	Methoden und Charakterisierung	131

9.2	DFT-Rechnungen	137
9.3	Synthese der Liganden.....	138
9.3.1	Literaturbekannte Synthesen	138
9.3.2	Allgemeine Synthesevorschriften.....	138
9.3.3	Synthese Picolinsäure-basierter Liganden.....	139
9.3.4	Synthese Malonsäure-basierter Liganden	143
9.3.5	Synthese Bernsteinsäure-basierter Liganden	149
9.3.6	Synthese Glutarsäure-basierter Liganden	154
9.4	Synthese der Komplexe.....	160
9.4.1	Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Komplexe.....	160
9.4.2	Eisen(II)-Komplexe	164
9.4.3	Ruthenium(II)-Komplexe	165
	Literaturverzeichnis	171
	Anhang.....	183
	Anhang A: Magnetische Daten	183
	Anhang B1: Kristallographische Daten	184
	Anhang B2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°].....	193
	Anhang C: Oxidation von Kobalt-Bispidinkomplexen mit Sauerstoff	196
	Anhang D: Methan-Bildung aus Eisen(II)-Bispidinkomplexen	199
	Anhang E: Ruthenium-Bispidinkomplexe	203
	Anhang F: Daten zu den DFT-Studien	205
	Eidesstattliche Versicherung	209

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	Hartree-Energie (<i>atomic units</i>)
AO	Atom-Orbital (<i>atomic orbitals</i>)
äq	äquatorial
Äq.	(Mol-)Äquivalente
Arom.	Aromaten
Asc	Ascorbinsäure
Aufl.	Auflage
ax	axial
B	magnetische Flussdichte
ber.	berechnet
B_s	Brillouin-Funktion
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
cgs	Zentimeter Gramm Sekunde (<i>centimetre gram second</i>)
chap.	Kapitel (chapter)
COSY	homonukleare Korrelationsspektroskopie (<i>correlation spectroscopy</i>)
CShM	<i>continuous shape measures</i>
CV	Cyclovoltammetrie
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylanilin
DMPO	5,5-Dimethyl-pyrrolin- <i>N</i> -oxid
DSS	Natriumsalz der 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure
DZ	<i>double zeta</i>
E	Energie
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronen-Ionisation (<i>electron ionization</i>)
E_n	Energieniveaus
ESI	Elektrospray-Ionisation (<i>electrospray ionization</i>)
ESR	Elektronenspinresonanz
EtOAc	Essigsäureethylester

Abkürzungsverzeichnis

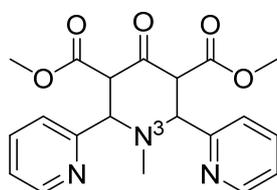
EtOH	Ethanol
exp.	Experimentell
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
GGA	verallgemeinerte Gradientennäherung (<i>generalized gradient approximation</i>)
h	Stunde (<i>hour</i>)
HTFA	Trifluoressigsäure
H_0	externes magnetisches Feld
HF	Hartree-Fock
Hpic	Picolinsäure
HR	hochaufgelöst (<i>high resolution</i>)
hrsg. v.	herausgegeben von
hs	<i>high-spin</i>
HSQC	heteronukleare Einquantenkohärenzspektroskopie (<i>heteronuclear single quantum coherence</i>)
HV	Hochvakuum
IRMS	Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (<i>isotope-ratio mass spectrometry</i>)
is	<i>intermediate-spin</i>
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (<i>international union of pure and applied chemistry</i>)
J	Kopplungskonstante
Jh.	Jahrhundert
Kap.	Kapitel
k_B	Boltzmann-Konstante
korr.	Korrigiert
KS	Kohn-Sham
L	Bahndrehimpulsquantenzahl
L	Ligand
LCAO	lineare Kombination von Atom-Orbitalen (<i>linear combination of atomic orbitals</i>)
LDA	lokale Dichte-Näherung (<i>local density approximation</i>)
VI	

LM	Lösungsmittel
ls	<i>low-spin</i>
LSDA	lokale Spindichte-Näherung (<i>local spin density approximation</i>)
Lsg.	Lösung
M	Magnetisierung
M	molar (mol/L)
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
M ⁺	Molekülpeak
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MO	Molekül-Orbital (<i>molecular orbitals</i>)
MPSO	Methylphenyl-Sulfoxid
MS	Massenspektrometrie
MSO	Methionin-Sulfoxid
M _w	molare Masse
N _A	Avogadro-Konstante
Nachdr.	Nachdruck
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NIR	nahes Infrarot
NMR	magnetische Kernresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
OAc ⁻	Acetat
OTf ⁻	Trifluormethansulfonat
PE	Petrolether
pic	Picolinat
ppm	Teile von einer Million (<i>parts per million</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen
py	Pyridin
q	quartär
RT	Raumtemperatur, ca. 25 °C
S	Spinquantenzahl
SCE	Kalomelektrode (<i>saturated calomel electrode</i>)
SCF	selbstkonsistente Feldmethode (<i>self-consistent field method</i>)
SCO	<i>Spin-Crossover</i>

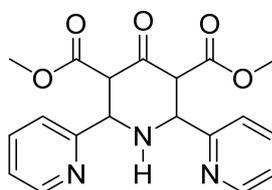
sek.	sekundär
SI	Internationales Einheitensystem (<i>système international d'unités</i>)
SMM	Einzelmolekülmagnet (<i>single-molecule magnet</i>)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (<i>superconducting quantum interference device</i>)
Suc	Bernsteinsäure (<i>succinic acid</i>)
T	kinetische Energie
T	Temperatur
TAS	Thioanisol-Sulfoxid
t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
TZ	<i>triple zeta</i>
UPLC	Ultraleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>ultra performance liquid chromatography</i>)
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (<i>visible</i>)
δ	chemische Verschiebung
ΔG	Gibbs-Energie, freie Enthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient [$M^{-1}cm^{-1}$] mit zugehöriger Wellenlänge
μ_B	Bohr'sches Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
ρ	Dichte
χ	magnetische Suszeptibilität

Verzeichnis der Liganden und Vorstufen

Anstelle der genauen IUPAC-Namen wurden zur einfacheren Übersicht die folgenden Bezeichnungen verwendet:



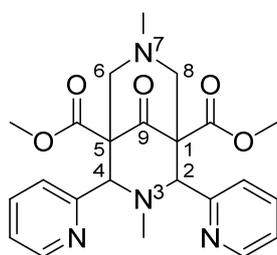
Npy₂



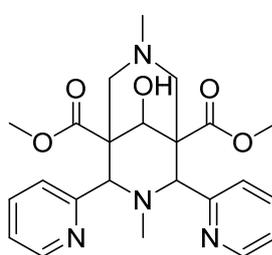
Npy₂N³H



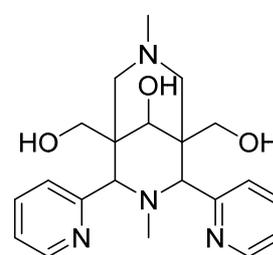
bisp



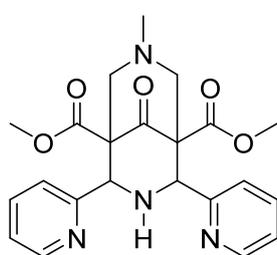
N₂py₂



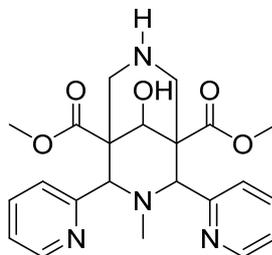
N₂py₂-ol



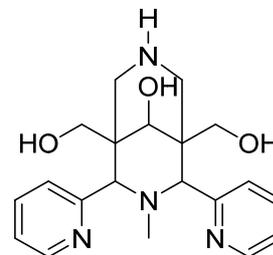
N₂py₂-triol



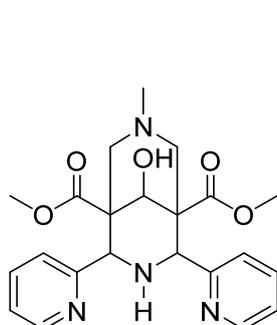
N₂py₂N³H



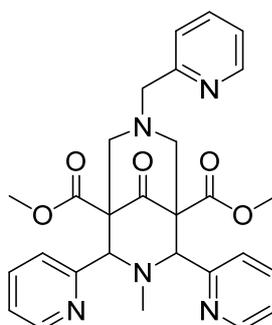
N₂py₂N⁷H-ol



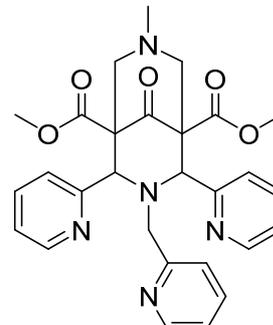
N₂py₂N⁷H-triol



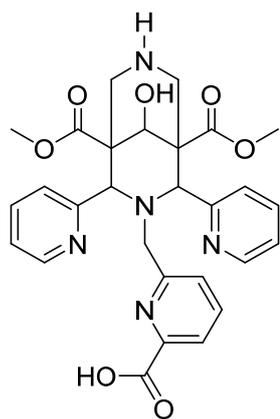
N₂py₂N³H-ol



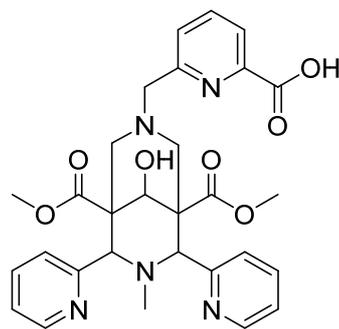
N₂py₃⁰



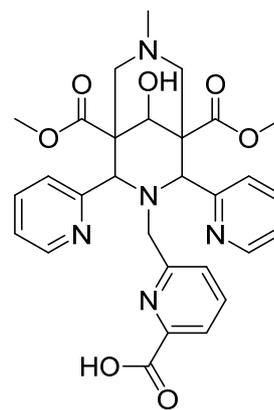
N₂py₃^u



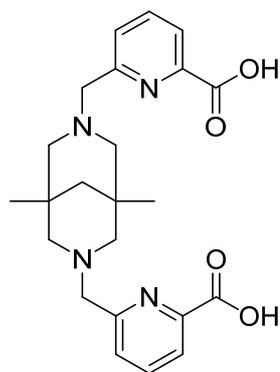
HbispaN⁷H^{1b}



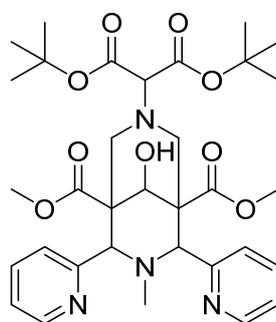
Hbispa^{1a}



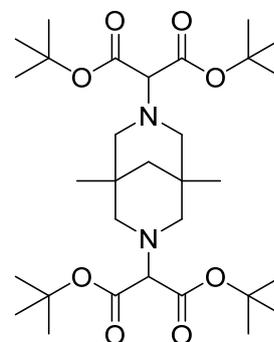
Hbispa^{1b}



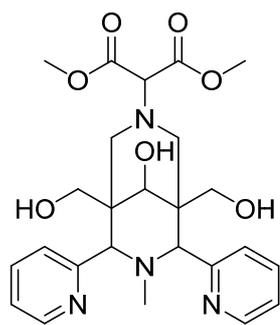
H₂bispa



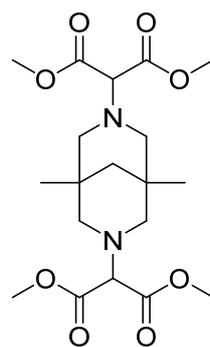
N₂py₂-ol(Mal-^tBu)



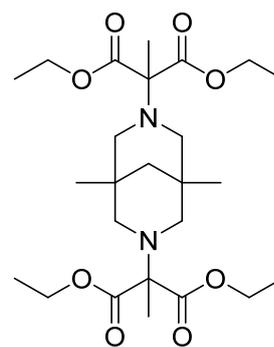
bisp(Mal-^tBu)



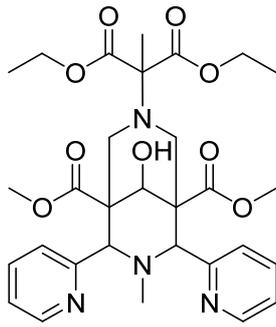
N₂py₂-triol(Mal-Me)



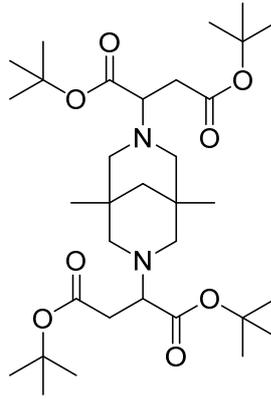
bisp(Mal-Me)



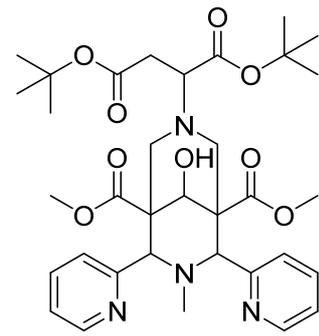
bisp-Me(Mal-Et)



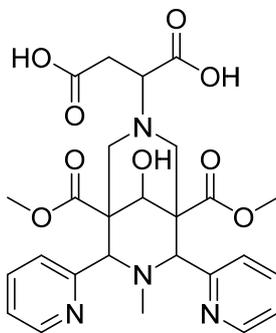
N_2py_2 -ol-Me(Mal-Et)



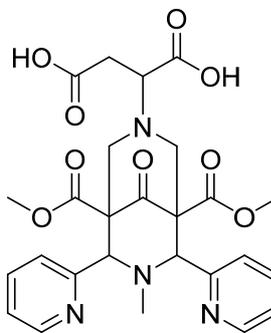
bisp(Suc-^tBu)



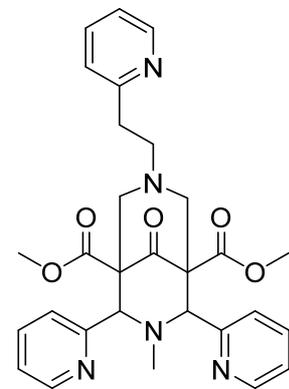
N_2py_2 -ol(Suc-^tBu)



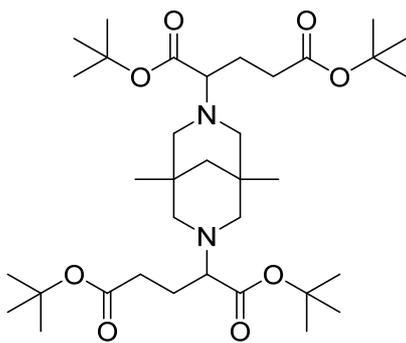
N_2py_2 -ol-H₂Suc



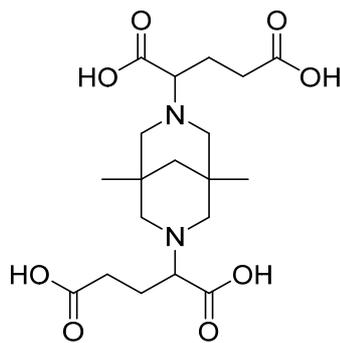
N_2py_2 -H₂Suc



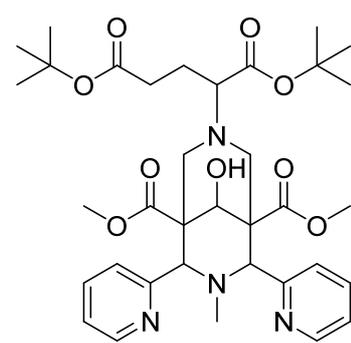
N_2py_2 -N⁷(CH₂)₂py



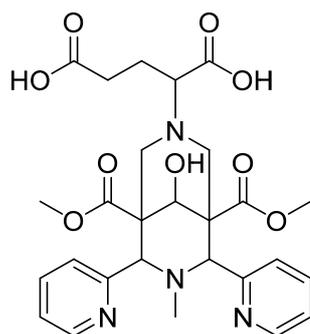
bisp(Glu-^tBu)



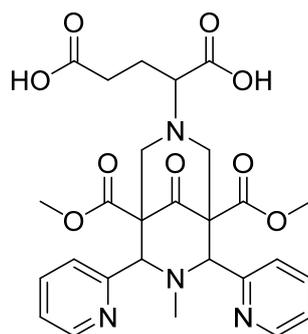
bisp-H₄Glu



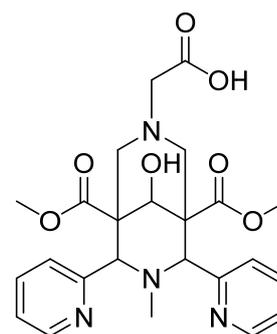
N_2py_2 -ol(Glu-^tBu)



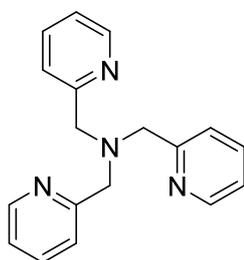
N₂py₂-ol-H₂Glu



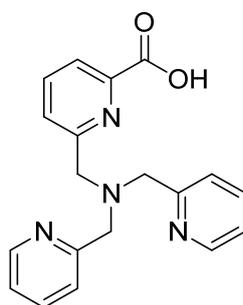
N₂py₂-H₂Glu



N₂py₂-ol-H₂OAc



tpa



tpa-COOH

In Komplexen der nicht reduzierten Bispidylinliganden liegt die Ketogruppe an C9 meist als hydratisierte Form vor. Dies ist gekennzeichnet als (LxOH₂).

Abstract

The overall topic of this work is the synthesis, experimental and theoretical investigation of various metal bispidine complexes.

In the first part of this thesis (chap. 3) the synthesis of several cobalt(II) bispidine complexes and their oxidation with molecular oxygen is described. The formation of a species with a deprotonated nitrogen donor was characterized by X-ray crystallography. Furthermore, magnetic properties of cobalt(II) bispidine complexes were studied.

The aerobic methanogenesis of different iron(IV) oxido compounds supported by bispidine ligands is demonstrated in the second part (chap. 4). Moreover, a previously postulated reaction mechanism was substantiated by several techniques.

The synthesis and characterization of ruthenium(II) complexes with a range of bispidine ligands is presented in the third part of this thesis (chap. 5). Within this series, one complex was outstanding due to an unexpected color change in solution and was studied in depth. Additionally, a ruthenium(II) half-sandwich complex was used to expand the family of bispidine complexes by introducing an additional coordination sphere.

Chapter six focuses on the synthesis of bispidine ligands containing dicarboxylic acids as donor functionalities. The preparation of ligand scaffolds which incorporate malonic acid was examined and this procedure was expanded to the corresponding ligands featuring succinic and glutaric acid.

A detailed DFT study investigating the correlation of the pK_a values of various donors in the bispidine ligand scaffold and their effect on the spin state of octahedral iron(IV) oxido complexes is described in the fifth and final part of this thesis (chap. 7). Further DFT calculations were conducted to design of a seven-coordinate bispidine ligand system, which is highly promising to promote the formation of low-spin iron(IV) and ruthenium(IV) oxido compounds.

Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese sowie experimentellen und theoretischen Untersuchungen verschiedener Metall-Bispidinkomplexe.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kap. 3) wird die Synthese mehrerer Kobalt(II)-Bispidin-komplexe beschrieben und deren Oxidation mit molekularem Sauerstoff behandelt. Es konnte röntgenkristallographisch die Bildung einer Spezies mit einem deprotonierten Stickstoff-Donor charakterisiert werden. Weiterhin werden magnetische Eigenschaften von Kobalt(II)-Bispidinkomplexen diskutiert.

Der zweite Teil (Kap. 4) beschäftigt sich mit der aeroben Methanogenese verschiedener Eisen(IV)-Oxidoverbindungen mit Bispidinliganden. Darüber hinaus wurde ein zuvor postulierter Reaktionsmechanismus durch verschiedene Methoden bestätigt.

Im dritten Teil dieser Arbeit (Kap. 5) wird die Synthese und Charakterisierung von Ruthenium(II)-Komplexen mit einer Reihe von Bispidinliganden vorgestellt. Bei einem dieser Komplexe kam es zu einer unerwarteten Farbänderung in Lösung, welche genau untersucht wurde. Zusätzlich konnte mit einer Ruthenium(II)-Halbsandwichverbindung die Familie von Bispidinkomplexen durch Einführung einer zusätzlichen Koordinationssphäre erweitert werden.

Kapitel sechs beschreibt die Synthese von Bispidinliganden, die Dicarbonsäuren als Donorfunktionen enthalten. Es wird die Herstellung von Bispidinen mit einem Malonsäure-Donor beschrieben und dieses Verfahren auf entsprechende Liganden mit Bernsteinsäure- und Glutarsäure-Substituenten erweitert.

Eine ausführliche DFT-Studie zur Korrelation der pK_s -Werte verschiedener Donoren am Bispidinligandengerüst und deren Auswirkung auf den Spinzustand von oktaedrischen Eisen(IV)-Oxidokomplexe wird im fünften und letzten Teil dieser Arbeit (Kap. 7) beschrieben. Weitere DFT-Rechnungen wurden durchgeführt, um ein siebenfach-koordinierendes Bispidinliganden-System zu entwerfen, welches vielversprechend für die Bildung von *low-spin*-Eisen(IV)- und Ruthenium(IV)-Oxidoverbindung ist.

1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Bispidine

1.1.1 Allgemeines über Bispidine

Namentlich leitet sich das Bispidin von Bis-Piperidin (systematischer Name 3,7-Diaza-bicyclo[3.3.1]nonan) ab. Derivate, die an C9 (siehe Abbildung 1.1) eine Carbonyl- oder eine Alkohol-Funktion besitzen, werden dementsprechend als Bispidone bzw. Bispidole bezeichnet. Das Grundgerüst ist in vielen Naturstoffen enthalten, wie z. B. im Alkaloid Spartein (Abbildung 1.1), welches aus Lupinen isoliert werden kann und antiarrhythmische und antimikrobielle Aktivität zeigt.^[1-3] Spartein kann unter anderem als chirale Base^[4] und als chiraler Ligand in asymmetrischen Katalysen^[5] verwendet werden.

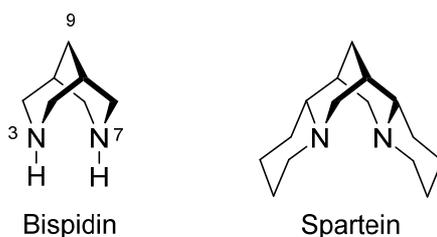


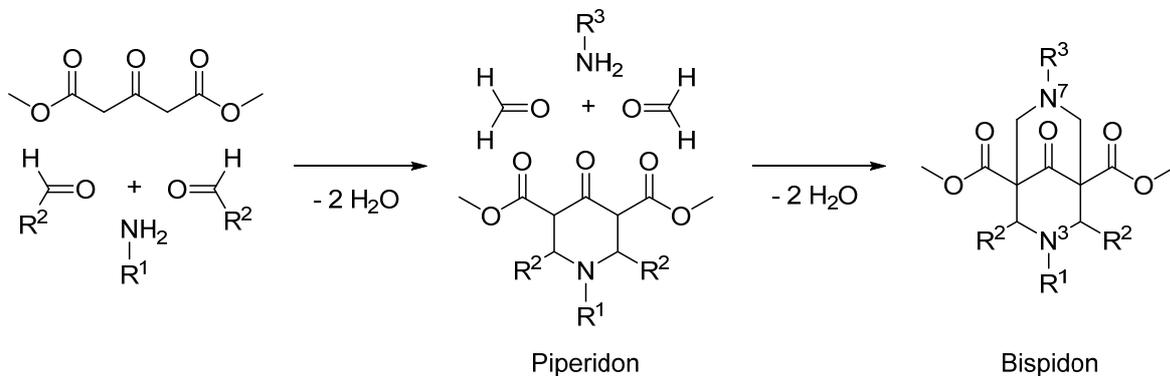
Abbildung 1.1: Struktur von Bispidin und Spartein.^[1,6]

1.1.2 Bispidinsynthese

Mannich und Mohs haben 1930 die ersten Bispidon-Derivate synthetisiert.^[7] Durch zwei aufeinanderfolgende, doppelte Mannich-Reaktionen können die Bispidonliganden aufgebaut werden (Schema 1.1). Auf diese Art und Weise werden auch heute noch Bispidone synthetisiert, die an C2 und C4 bzw. an N3 und / oder N7 substituiert sind.

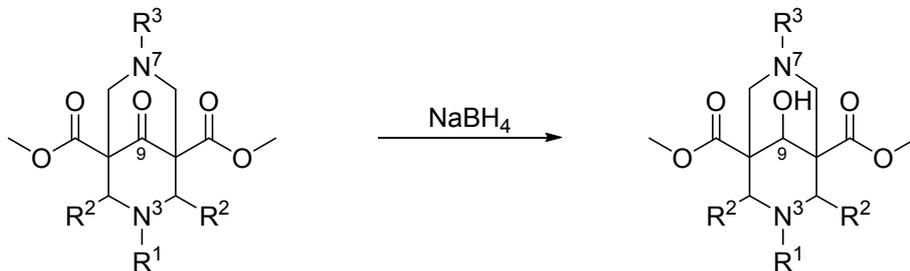
Durch die Umsetzung eines Aldehyds mit einem Amin bildet sich ein Iminiumion, welches mit einer CH-aziden Verbindung (meist Dimethyl-1,3-aceton-dicarboxylat) zum Piperidon reagiert – einer isolierbaren Zwischenstufe. Durch Zugabe zweier weiterer Äquivalente Formaldehyd und einem Äquivalent eines Amins erfolgt anschließend der Ringschluss vom Piperidon zum Bispidon. Durch die Wahl

geeigneter Reste (R^1 – R^3) lässt sich eine große Bandbreite substituierter Bispidone herstellen.^[6,8-10]



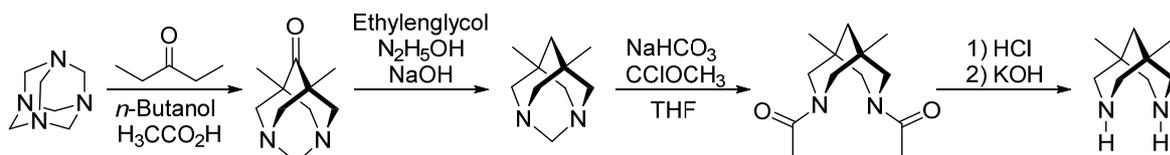
Schema 1.1: Allgemeine Bispidonsynthese nach Mannich und Mohs.^[7]

Um eine Retro-Mannich-Reaktion zu unterdrücken, können Bispidone durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Bispidole umgewandelt werden. Hierbei wird das Keton an C9 zum Alkohol reduziert – es entsteht ein Bispidol (Schema 1.2).^[6]



Schema 1.2: Allgemeine Reduktion vom Bispidon zum Bispidol mit Natriumborhydrid.^[6]

Unsubstituierte Bispidine können ausgehend von Urotropin synthetisiert werden (Schema 1.3).



Schema 1.3: Synthese des unsubstituierten Bispidins.^[11-13]

Durch Umsetzung von Urotropin mit 3-Pentanon entsteht ein 3,7-Diazaadamantan-9-on, welches anschließend durch eine Wolff-Kishner-Reduktion an C9 reduziert wird. Um die Methylenbrücke zwischen N3 und N7 zu entfernen, werden die Stickstoffe acyliert. Das freie Bispidin wird durch Abspaltung der Acetylgruppen mit Salzsäure erhalten.^[11-13]

1.1.3 Stereochemie der Bispidine

Prinzipiell sind für unsubstituierte Bispidine drei Konformationen (alle entsprechen einem Minimum der Energie auf den Potentialhyperflächen) denkbar (Abbildung 1.2) – allerdings sind nicht alle in der Lage, mit Metall-Kationen Koordinationsverbindungen zu bilden.^[6]

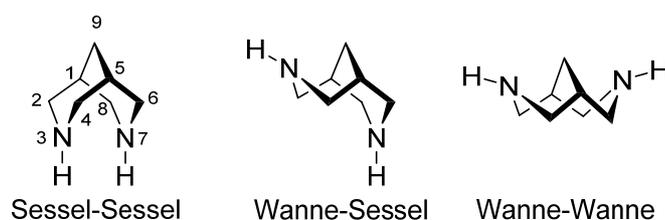


Abbildung 1.2: Konformations-Isomere des unsubstituierten Bispidins.^[6]

Trotz der van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an N3 und N7, stellt die Sessel-Sessel-Konformation die stabilste Konformation dar.^[6,14,15] Diese muss auch zur chelatisierenden Koordination mit einem Metallion vorliegen, da nur so eine Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem Zentralion stattfinden kann. Die Wanne-Sessel-Konformation wird durch die Einführung größerer Substituenten an den Stickstoffatomen favorisiert, jedoch kann diese bei Koordination an ein Metallion wieder in die Sessel-Sessel-Konformation übergehen.^[16] Energetisch am instabilsten ist die Wanne-Wanne-Konformation, von deren Existenz bei Bispidinen erst vor kurzem berichtet wurde.^[14,17]

In der Sessel-Sessel-Konformation, welche für die Koordination an ein Metallion bevorzugt ist, können Substituenten an C2 und C4 (meist substituierte oder unsubstituierte Pyridine) äquatorial oder axial orientiert sein (Abbildung 1.3).

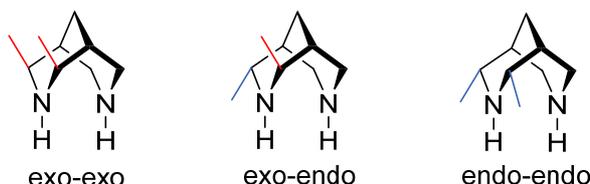


Abbildung 1.3: Mögliche Konfigurations-Isomere eines an C2 und C4 substituierten Bispidins (rot: **axiale** und blau: **äquatoriale** Substituenten).^[6]

Stehen beide Substituenten äquatorial, liegt die bevorzugte endo-endo-Orientierung vor. Die exo-exo-Konformation ist energetisch am instabilsten und wurde bisher nicht beobachtet. Durch Erhitzen in einem protischen Lösungsmittel können die anderen Konfigurationen oft in die endo-endo-Konfiguration umgewandelt werden. Dies gelingt jedoch gerade bei großen Resten oft nicht.^[6]

Abbildung 1.4 zeigt die allgemeine, oktaedrische Geometrie eines an ein Metallzentrum koordinierenden Bispidinliganden. Intensiv untersucht wurden insbesondere die Metallkomplexe der Bispidinliganden N_2py_2 , $N_2py_3^o$ und $N_2py_3^u$. Der tetradentate Ligand N_2py_2 besitzt an R^1 und R^3 eine Methylgruppe sowie zwei Pyridyl-Donoren an R^2 und verfügt somit insgesamt über zwei Amin- und zwei Pyridin-Donoren. Wird für R^1 oder R^3 ein Methylen-Pyridyl-Rest bzw. eine Methylgruppe eingeführt, entstehen die pentadentaten Liganden $N_2py_3^o$ und $N_2py_3^u$ mit je zwei Amin- und drei Pyridin-Donoren.^[6]

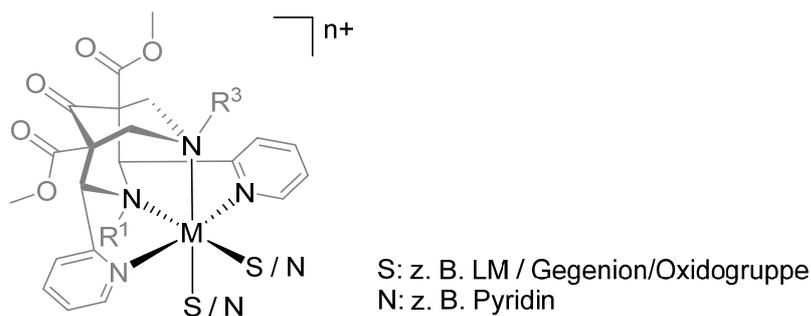


Abbildung 1.4: Allgemeine oktaedrische Koordination eines Bispidonliganden mit einem Metallion M.

Die sehr starre Struktur des Grundgerüsts der Bispidine zeigt sich in der Tatsache, dass der Abstand zwischen N3 und N7 über eine große Bandbreite an Verbindungen hinweg bei circa 2.9 Å liegt.^[18] Auch in unterschiedlichen Übergangsmetallkomplexen der Bispidone ändert sich dieser Abstand kaum.^[6] Selbst eine Änderung der Oxidationsstufe des Metallzentrums geht nur mit einer kleinen

Änderung des Abstandes einher.^[19] Die Bildung von Jahn-Teller-Isomeren und die Komplexierung einer Reihe verschiedener Metallionen zeigt jedoch, dass Bispidinliganden eine recht elastische Koordinationssphäre besitzen.^[20-25]

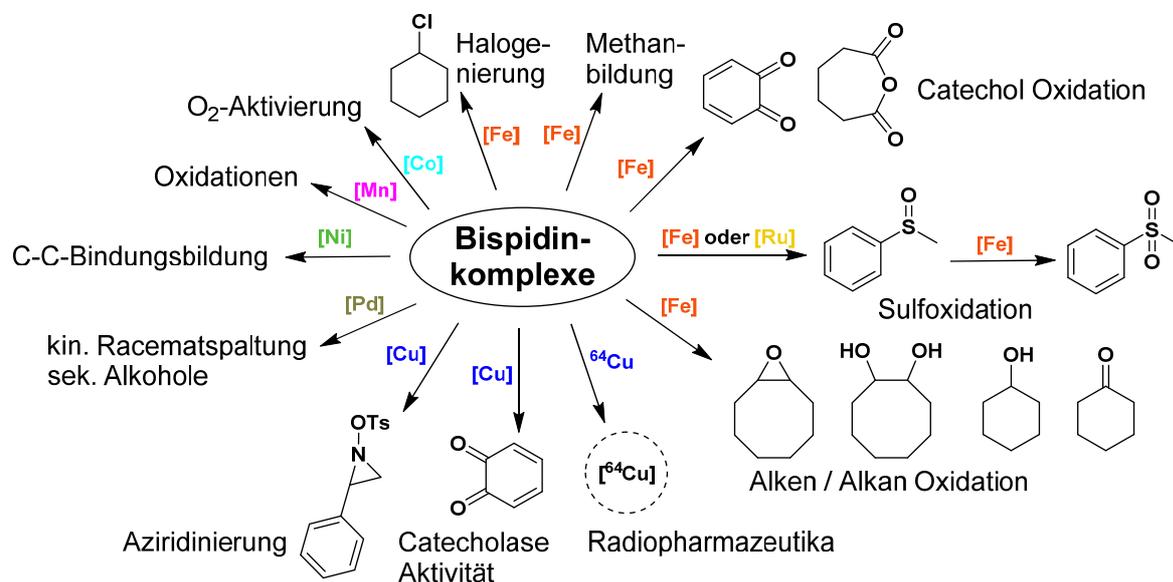
1.1.4 Anwendung der Bispidinkomplexe

Seit der ersten Synthese von Übergangsmetall-Bispidinkomplexen von Stetter^[26] und Haller^[27] werden diese intensiv erforscht und ständig neue Systeme entwickelt. Die breite Palette von Koordinationszahlen (von vier bis acht), Geometrien (trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal, *cis*-oktaedrisch und trigonal-prismatisch) und Donor-Sets erlaubt es, die rigiden und präorganisierten Bispidinliganden für viele spezifische Metallionen und Anwendungen einzusetzen.^[6,8] Fast alle 3d-Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen und Spinzuständen wurden als Zentralatom mit Bispidinliganden untersucht. Von Vanadium(IV/V)^[28], Chrom(III)^[18], Mangan(II)^[29,30], über Eisen(II/III/IV)^[31,32], Kobalt(II/III)^[19,33,34], Nickel(II)^[35] bis Kupfer(I/II)^[36-38] und Zink(II)^[39] wurden die entsprechenden Bispidinkomplexe hergestellt und intensiv untersucht. Bisher wurde aber verhältnismäßig wenig über Übergangsmetallkomplexe mit 4d (Ruthenium(II)-, Palladium(II))^[40,41] bzw. 5d (Platin(II))^[42-44]-Elementen sowie Lanthanoiden und Actinoiden^[45-47] berichtet.

Eine Übersicht der Anwendungen von Bispidinkomplexen ist in Schema 1.4 gezeigt. Im Bereich der homogenen Katalyse erwiesen sich vor allem die Koordinationsverbindungen mit Eisen bzw. Kupfer als herausragend.^[6,8] Kupfer-Bispidinkomplexe haben eine sehr hohe Stabilität und eignen sich daher als Radiopharmazeutika auf Basis von Kupfer-64.^[8,38,48-50] In der Aziridierungskatalyse^[22,51,52] besitzen Kupfer-Bispidinkomplexe eine ausgezeichnete Aktivität, weisen eine Catecholase-Aktivität^[53-55] auf und werden in der enantioselektiven Henry-Reaktion^[56-58] eingesetzt.

Mithilfe der Eisen-Koordinationsverbindungen kann die Katalyse-Aktivität von Nicht-Häm-Enzymen nachgestellt werden.^[59] Eisen-Bispidinkomplexe katalysieren die Oxidation von Alkanen^[60-62] und Alkenen,^[40,60,63-65] die Catechol-Oxidation,^[66] Sulfoxidationen,^[60,63,67] Halogenierungsreaktionen^[68] und die aerobe Methanbildung.^[69,70] Dabei konnte eine Eisen(IV)-Oxidospezies als reaktives Intermediat nachgewiesen werden.^[61,65] Bei einem Vergleich verschiedener pentadentater

Liganden mit fünf koordinierenden Stickstoffatomen zeigte die Korrelation des Reduktionspotentials mit der oxidativen Reaktivität, dass die Bispidinkomplexe mit die reaktionsfähigsten sind.^[63]



Schema 1.4: Eine Übersicht der Anwendung von Bispidinkomplexen.

Weitere Anwendungen finden die Bispidinkomplexe in der Sauerstoff-Aktivierung durch Kobalt,^[19,33] in der Nickel-katalysierten C-C-Bindungsbildung,^[71] in Oxidations-Reaktionen durch hochvalente Mangankomplexe^[72], bei der Olefin-Oxidation und Thioanisol-Sulfoxidation durch Ruthenium^[40,73] und als chirale Liganden in der Palladium-katalysierten oxidativen kinetischen Racematspaltung sekundärer Alkohole^[41].

Angemeldete Patente für die kommerzielle Anwendung gibt es für Bispidinkomplexe als Bleichmittel^[74,75], als nuklearmedizinische Diagnostika und Therapeutika^[76] und als Katalysator für das Trocknen von Ölfarben^[77].

1.2 Die Dichtefunktionaltheorie

1.2.1 Allgemeines

Eine grundlegende Gleichung der Quantenmechanik ist die Schrödingergleichung:

$$H \Psi = E \Psi \quad \text{Gleichung 1.1}$$

H ist der Hamilton-Operator, Ψ die Wellenfunktion und E die Gesamtenergie. Durch Lösen der Schrödingergleichung mit einem gegebenen Hamilton-Operator, lassen sich alle Eigenschaften eines molekularen Systems durch die Wellenfunktion ausdrücken.^[78]

Um die Gleichung auf komplexere Mehrelektronen-Systeme anwenden zu können, sind Näherungen und Vereinfachungen unverzichtbar.^[79]

Die Hartree-Fock-Theorie (HF) (Wellenfunktionsansatz) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) (Elektronendichte) sind zwei unterschiedliche Ausgangspunkte zur Lösung der Schrödingergleichung, die sich konzeptionell und rechnerisch recht ähnlich sind und im Folgenden kurz vorgestellt werden.^[79]

Von zentraler Bedeutung für alle Näherungen zur Lösung der Wellenfunktion ist die Hartree-Fock-Methode, da sie die Grundlage der gebräuchlichsten *ab-initio*-Methoden der Quantenchemie darstellt. 1927 hat Douglas Rayner Hartree den Begriff *selfconsistent field* (SCF) geprägt – hier wird jedes Elektron in seiner Wechselwirkung mit dem Feld, welches durch die übrigen Elektronen erzeugt wird, betrachtet. Am Ende einer iterativen Berechnung stehen dann Ein-Elektronen-Wellenfunktionen, deren Feld gerade diese Wellenfunktion ergibt.^[80-82] Die ersten derartigen Berechnungen lieferten Daten mit ungenügender Übereinstimmung mit den Experimenten. Im Wesentlichen betrachtete das Hartree-Modell nur ein einfaches Orbital-Produkt:

$$\Psi^{\text{Hartree}} = \psi_1(1)\alpha(1) \psi_1(2)\beta(2)\psi_2(3)\alpha(3)\psi_2(4)\beta(4) \quad \text{Gleichung 1.2}$$

Wladimir Alexandrowitsch Fock fiel auf, dass damit das Pauli-Prinzip missachtet wurde.^[83,84] Der nun verbesserte Ansatz, das Hartree-Fock-Modell, beschreibt die Wellenfunktion als Slater-Determinante, bei der jedes Elektron jedes Orbital

besetzen kann und sich die Vorzeichen der Wellenfunktionen beim Vertauschen zweier Elektronen ändern müssen:^[81]

$$\psi^{\text{HF}} = \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad \text{Gleichung 1.3}$$

In den letzten Jahrzehnten hat sich als Alternative zum Wellenfunktionsansatz die Dichtefunktionaltheorie zu einer leistungsfähigen Methode zur Simulation „molekularer“ Systeme (Mehrelektronensysteme) entwickelt.^[85] Den Grundstein für die Dichtefunktionaltheorie (DFT), wie sie heute bekannt ist, wurde 1964 von Pierre Hohenberg und Walter Kohn mit ihrem Hohenberg-Kohn-Theorem gelegt.^[86,87] Im Jahre 1998 wurde der Nobelpreis in Chemie an Walter Kohn für seine Entwicklung quantenchemischer Methoden vergeben.^[81]

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass die elektronische Energie im Grundzustand vollständig durch die Elektronendichte ρ bestimmt wird – es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Elektronendichte ρ eines Systems und der Energie E – die Energie ist ein Funktional der Elektronendichte:^[86]

$$E = E[\rho] \quad \text{Gleichung 1.4}$$

Beim Vergleich mit dem Wellenfunktionsansatz wird die Effizienz sehr gut deutlich: während eine Wellenfunktion Ψ als zentrale Größe pro Elektron durch drei Ortsvariablen sowie durch eine Spin-Variable definiert ist, hängt die Elektronendichte ρ lediglich von drei Ortskoordinaten ab. Daher steigt die Komplexität der Wellenfunktion exponentiell mit der Anzahl der Elektronen an; die Komplexität der Elektronendichte ist jedoch unabhängig von der Elektronenanzahl.^[79] Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem beweist, dass die Funktion der wahren Grundzustandsenergie des Systems die niedrigste Energie besitzt.^[88] Der Vorteil der DFT ist die implizite Korrelationsenergie, die in der Hartree-Fock-Theorie nur teilweise (Fermi-Korrelation) enthalten ist.

Erste Modelle der DFT versuchten alle Komponenten der Energie als ein Funktional der Elektronendichte zu beschreiben. Die Ergebnisse waren jedoch unzureichend

und es wurden zeitweise Methoden mit dem Wellenfunktionsansatz präferiert.^[79] Einen Wendepunkt gab es 1965 als Walter Kohn und Lu Jeu Sham die Einführung von Orbitalen zur Berechnung der kinetischen Energie T_s vorschlugen (Kohn-Sham-Theorie, KS)^[87]. Dies führt zwingenderweise zur Erhöhung der nötigen Variablen. Sie unterteilten das Funktional der kinetischen Energie in zwei Teile – einen der genau berechnet werden kann und einen kleinen Korrekturterm:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad \text{Gleichung 1.5}$$

hierbei ist $T_s[\rho]$ das Funktional der exakten kinetischen Energie, $E_{\text{ne}}[\rho]$ der Energiebeitrag der Kern-Elektron-Wechselwirkung und $J[\rho]$ der Beitrag der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen. Die Austausch-Korrelations-Energie $E_{\text{xc}}[\rho]$, die einen ziemlich kleinen Bruchteil der Gesamtenergie darstellt, ist somit das einzige unbekannte Funktional, und selbst relativ grobe Näherungen für diesen Ausdruck liefern recht genaue Ergebnisse:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad \text{Gleichung 1.6}$$

$E_{\text{ee}}[\rho]$ steht für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Der Ausdruck in der linken Klammer kann als die kinetische Korrelationsenergie betrachtet werden, während die letzte der Korrelations-Energie und Austausch-Energie entspricht. Auch wenn die Kohn-Sham-Theorie nun wieder von mehr Variablen bzw. einem Basissatz von atombasierten Funktionen abhängt (vergleichbar mit HF-Methoden), ist sie mathematisch doch oft den HF-Methoden vorzuziehen, da sie auch Korrelationsenergie berücksichtigt.^[79]

1.2.2 Funktionale und Basissätze

Die verschiedenen Funktionale basieren auf unterschiedlichen Annahmen zur Bestimmung des Austausch-Korrelations-Funktionales $E_{\text{xc}}[\rho]$ – wobei im Normalfall das Funktional in den Austausch-Beitrag $E_x[\rho]$ (x für *exchange*) und Korrelations-Beitrag $E_c[\rho]$ (c für *correlation*) unterteilt wird und diese als voneinander unabhängig betrachtet werden:^[88]

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad \text{Gleichung 1.7}$$

Grob können die Funktionale in drei Klassen eingeteilt werden: *local density approximation* (LDA), hierbei geht die Dichte direkt ein, *generalized gradient approximation* (GGA), zusätzlich geht die lokale Änderung der Dichte ein, und Hybrid-Funktionale, bei denen ein Hartree-Fock-Austauschterm verwendet wird.

Die lokale Dichte-Näherung (*local density approximation*, LDA) hängt nur von der Dichte im Raum ab.^[89,90] Je weniger die reale Ladungsdichte variiert, desto genauer wird das Ergebnis. Daher liefert LDA z. B. für Leitungselektronen in einem Metall zufriedenstellende Ergebnisse, für Übergangsmetallkomplexe ist die LDA-Näherung allerdings oft nicht genau genug. Sie kann als die einfachste Näherung für $E_{xc}[\rho(r)]$ betrachtet werden:

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int e_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr \quad \text{Gleichung 1.8}$$

wobei $e_{xc}(\rho)$ die Austausch-Korrelations-Energie pro Teilchen eines gleichförmigen Elektronengases der Dichte ρ am Ort r ist.^[88,91] Eine allgemeinere Variante, in der die Dichten für Elektronen mit unterschiedlichem Spin α und β nicht gleich sein müssen, stellt die lokale Spindichte-Näherung (*local spin density approximation*, LSDA) dar. Systeme mit ungepaarten Elektronen können so untersucht werden.

Bei einer sogenannten verallgemeinerten Gradientennäherung (*generalized gradient approximation*, GGA) wird durch zusätzliche Berücksichtigungen der Gradienten der Elektronendichte eine Verbesserung gegenüber der LDA erreicht:

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int f^1(\rho(r), |\nabla\rho(r)|)\rho(r)dr \quad \text{Gleichung 1.9}$$

Es ist zu erkennen, dass das Austausch-Korrelations-Funktional somit nicht nur von der Elektronendichte am Ort abhängt, sondern auch von deren erster Ableitung.^[91]

1988 stellte Becke eines der ersten Funktionale (B88) für die Austausch-Wechselwirkung auf, welches sehr häufig Verwendung findet.^[92,93] Lee, Yang und Parr verfassten für die Korrelations-Wechselwirkungen gleichermaßen ein GGA-Funktional.^[94]

Als dritte Möglichkeit gibt es die sogenannten Hybrid-Funktionale. Hierbei wird die Austausch-Energie als gewichteter Anteil aus der Elektronendichte und aus der

zugehörigen Wellenfunktion – die zur Berechnung des kinetischen Terms T_s verwendet wird – berechnet. Der HF-Anteil am E_{xc} -Funktional wird auch als *exact exchange* beschrieben. Es kann als eine Weiterentwicklung der GGA-Funktionale verstanden werden, die mit der Hartree-Fock-Methode kombiniert wird. Diese Hybrid-Funktionale liefern häufig bessere Ergebnisse als LDA- und GGA-Funktionale, ihre Berechnung ist aber auch aufwendiger:

$$E_{xc}^{\text{hybrid}} = \alpha E_x^{\text{KS}} + (1 - \alpha) E_{xc}^{\text{GGA}} \quad \text{Gleichung 1.10}$$

hierbei ist E_x^{KS} die Austausch-Energie, die mit den KS(Kohn-Sham)-Wellenfunktionen berechnet wird, E_{xc}^{GGA} ist ein geeignetes GGA-Funktional und α ein gewichtender Parameter.^[91]

Das B3LYP-Funktional^[85] ist seit einigen Jahren eines der gängigsten Hybrid-Funktionale und wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Es setzt sich aus dem Austausch-Funktional von Becke (drei Parameter-Funktional, B3) und dem Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr (LYP) zusammen und kann wie folgt beschrieben werden^[95,96]:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a) E_x^{\text{LSDA}} + a E_x^{\text{HF}} + b \Delta E_x^{\text{B88}} + c E_c^{\text{LYP}} + (1 - c) E_c^{\text{VWN}} \quad \text{Gleichung 1.11}$$

wobei a , b und c empirische Parameter sind, die durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt wurden ($a \approx 0.2$, $b \approx 0.7$, $c \approx 0.8$).^[79] E_{xc}^{B3LYP} beschreibt das Austausch-Korrelations-Funktional, E_x^{HF} das Hartree-Fock-(HF)Austausch-Funktional, E_x^{LSDA} ein lokales Spindichten-Näherungs-Funktional, E_x^{B88} das Becke-Austausch-Funktional, E_c^{LYP} das Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr und E_c^{VWN} das Korrelations-Funktional von Vosko, Wilk und Nusair^[97]. Das B3LYP-Funktional zeigt in Vergleichs-Studien, dass es für Übergangsmetallkomplexe oft eine gute Wahl ist, da es einen sinnvollen Kompromiss zwischen Rechenaufwand und der Genauigkeit der Ergebnisse liefert.^[85,98]

Neben einem geeigneten Funktional ist auch die Wahl des Basissatzes für die Qualität der Berechnung entscheidend. Im Allgemeinen gibt es zwei Arten von

Basisfunktionen (auch Atom-Orbitale (*atomic orbitals*, AO) genannt): *Slater Type Orbitals* (STO)^[99] und *Gaussian Type Orbitals* (GTO)^[100]. Diese Basisfunktionen / Atom-Orbitale werden als Linearkombination zur Bildung von Molekül-Orbitalen (*molecular orbitals*, MOs) zusammengefügt und bilden den Basissatz (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO).^[79] Eine Unterscheidung findet zwischen minimalen Basissätzen und erweiterten Basissätzen statt. Der Minimal-Basissatz (*minimum basis set*) der kleinstmöglichen Anzahl an Funktionen liegt dann vor, wenn genauso viele Basisfunktionen wie Molekülorbitale verwendet werden. Zeta-Basissätze können als erweiterte Basissätze, eine Verbesserung, verstanden werden – Beispiele sind der *double-zeta*-Basissatz (DZ) (Verdopplung aller Basisfunktionen) und der *triple-zeta*-Basissatz (TZ) (Verdreifachung aller Basisfunktionen im Vergleich zum Minimal-Basissatz).^[79]

Einen guten Mittelweg zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand stellen die *split valance* Basissätze von Ahlrichs *et al.* dar. In der vorliegenden Arbeit wird solch ein Basissatz verwendet – der def2-TZVP (*triple ζ valance* mit Polarisationsfunktionen) Basissatz. Hierbei werden nur die Orbitale der Valenzschale mit ζ verschiedenen Exponenten beschrieben.^[101,102]

1.3 Grundlagen der Magnetochemie

Wird eine Probe in ein äußeres Magnetfeld der Stärke H_0 eingebracht, ändert sich die magnetische Flussdichte B – diese Änderung wird als Magnetisierung M bezeichnet:

$$M = 1/\mu_0 B - H_0 \quad \text{Gleichung 1.12}$$

Bei positiver molarer Magnetisierung wird die Probe als paramagnetisch, bei negativer als diamagnetisch bezeichnet.^[103] Im Anhang A, Tabelle A1, sind die wichtigsten atomaren Konstanten sowohl im SI- als auch im cgs-Einheitensystem angegeben (in der Magnetochemie hat sich das SI-System noch nicht vollständig durchgesetzt und stattdessen wird häufig das ältere cgs-Einheitensystem verwendet).

Werden die mikroskopischen molaren Magnetisierungen gewichtet nach der Boltzmann-Verteilung aufsummiert, wird die makroskopische molare Magnetisierung M erhalten. Diese Beziehung wird als Fundamental-Gleichung des molekularen Magnetismus bezeichnet, da sie auf keiner Näherung oder Annahme beruht:

$$M = \frac{N_A \sum_n (-\partial E_n / \partial H_0) \exp(-E_n / k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n / k_B T)} \quad \text{Gleichung 1.13}$$

Zur einfacheren Anwendung in der Praxis hat 1932 Van Vleck eine Änderung dieser Gleichung präsentiert. Mit der Annahme, dass $H_0 / k_B T$ relativ klein ist, und einigen Vereinfachungen lässt sich aus der allgemeingültigen Gleichung 1.13 die Van-Vleck-Gleichung (Gleichung 1.14) formulieren:

$$\chi = \frac{N_A \sum_n (E_n^{(1)2} / k_B T - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)} \quad \text{Gleichung 1.14}$$

Die Beziehung zwischen der molaren Magnetisierung und dem äußeren magnetischen Feld wird molare magnetische Suszeptibilität χ genannt – sie hat die Dimension $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.^[103]

$$\chi = \partial M / \partial H_0 \quad \text{Gleichung 1.15}$$

Zur Bestimmung des Spinzustands wird häufig die molare Magnetisierung gemessen, die mit der Brillouin-Funktion (Gleichung 1.16) simuliert wird:^[104,105]

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}x\right) \quad \text{Gleichung 1.16}$$

Abbildung 1.5 zeigt Simulationen der Magnetisierung, die mithilfe der Brillouin-Funktion bei $T = 2$ K, für $g = 2$ (gyromagnetischer Faktor, g -Faktor) erstellt wurden.

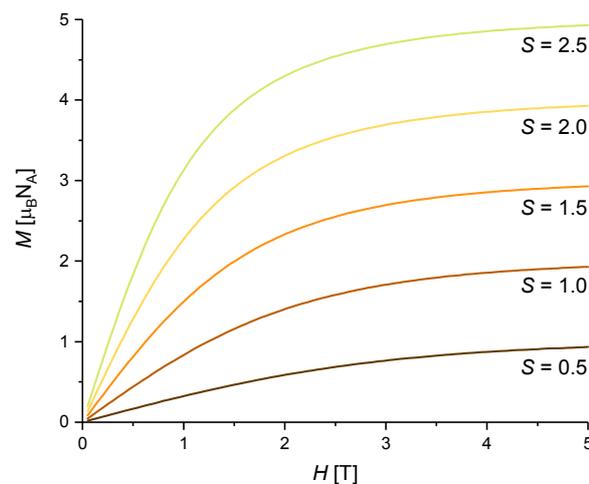


Abbildung 1.5: Simulationen der Magnetisierung mithilfe der Brillouin-Funktionen für $S = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ und 2.5 mit $g = 2.0$ und $T = 2$ K.

Pierre Curie hat empirisch gefunden, dass die Magnetisierung einer Probe (ausgedrückt durch die Suszeptibilität) temperaturabhängig ist. χT kann über folgende Beziehung in das magnetische Moment μ_{eff} umgerechnet werden:^[103]

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B \chi T}{N_A \mu_B^2}} \approx 2.82787 \sqrt{\chi T} \quad \text{Gleichung 1.17}$$

Bei schwacher Spin-Bahn-Kopplung wird das effektive magnetische Moment μ_{eff} durch folgende Gleichung definiert:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad \text{Gleichung 1.18}$$

wobei L der Bahndrehimpuls und S der Spin ist.^[106]

Bei einer starken Kopplung zwischen Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspin S , befinden sich alle Teilchen im Zustand niedrigster Energie, welcher durch die Quantenzahl J bestimmt ist:^[106]

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Gleichung 1.19}$$

$$\text{mit } g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Der sogenannte *spin-only*-Fall liegt vor, wenn der Bahndrehimpuls ganz oder teilweise unterdrückt ($L = 0$) ist und die magnetischen Eigenschaften nur durch den Spindrehimpuls der Elektronen zustandekommen – zur Berechnung des magnetischen Moments μ_{eff} kann dann die *spin-only*-Formel verwendet werden:^[106]

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{g^2 S(S+1)} = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{mit } g \approx 2) \quad \text{Gleichung 1.20}$$

Im Anhang A, Tabelle A2, werden für Ionen mit $3d^n$ -*high-spin*-Konfiguration der jeweilige Grundzustand, die berechneten χT -Werte (*spin-only*-Fall) und die experimentellen χT -Werte bei Raumtemperatur zusammengefasst.^[107] Abweichungen von den experimentellen Werten zu den berechneten Werten werden durch ungelöschte Orbitalbeiträge verursacht.^[108]

1.4 Spinzustände in Übergangsmetallkomplexen

1.4.1 Allgemeines zu Spinzuständen

Der Spinzustand ist von der Ligandenfeldaufspaltung abhängig. Neben der Art und Oxidationsstufe des Metalls sowie dem Liganden können auch unterschiedliche Spinzustände zu einer anderen Reaktivität und anderen bevorzugten Reaktionen führen.^[109,110]

1931 wurde von Cambi *et al.* das erste Mal ein *Spin-Crossover*(SCO)-Verhalten (vgl. auch nächster Abschnitt) anhand einer Reihe von Eisen(III)-Komplexen beobachtet.^[111] Erst 30 Jahre später wurde von einem Eisen(II)-Komplex berichtet, der ein SCO-Verhalten zeigt.^[112] *Spin-Crossover* kann in oktaedrischen Komplexen mit Elektronenkonfigurationen von d^4 bis d^7 auftreten, allerdings sind Eisen(II)-Verbindungen die häufigsten und am intensivsten untersuchten Vertreter dieser Verbindungsklasse.^[113,114]

Bei einem Ligandenfeld mittlerer Stärke ist es möglich, dass sowohl die *hs*- als auch *ls*-Elektronenkonfiguration stabilisiert ist. In diesem Fall liegen die niedrigsten vibronischen Energieniveaus der beiden Zustände nahe genug zusammen – das heißt die Spinpaarungs-Energie und die Größe der Ligandenfeldaufspaltung liegen in der gleichen Größenordnung. Somit kann durch einen äußeren Einfluss wie z. B. Temperaturänderung, Lichteinstrahlung, Anlegen eines externen magnetischen Feldes oder Druckänderung eine Spinzustand-Änderung eintreten – eine *Spin-Crossover*-Verbindung liegt vor (Abbildung 1.6).^[103,113,115]

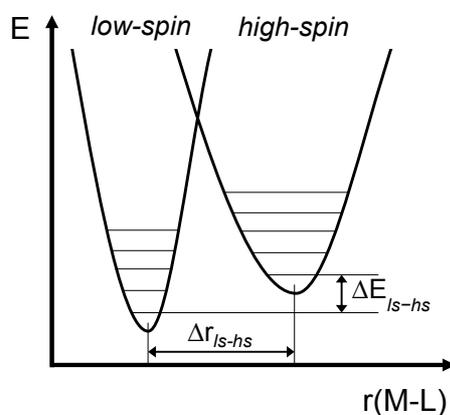


Abbildung 1.6: Allgemeine Darstellung eines adiabatischen Potentials für den *hs*- und den *ls*-Zustand in Abhängigkeit vom Abstand r zwischen Metall M und Ligand L (Abbildung in Anlehnung zur Literatur).^[113]

In der Natur, vor allem in Häm-Proteinen, spielt ein Spin-Wechsel eine Schlüsselrolle für eine Reihe biologischer Systeme.^[116] Dieses Verhalten ist wesentlich für die Funktion von verschiedenen Metalloproteinen – als Beispiel sei das Desoxy-Hämoglobin genannt. Hier hat das Eisen(II)-Zentrum einen *hs*-Zustand, welcher nach Koordination von Disauerstoff in den *ls*-Zustand (Oxy-Form) übergeht – allerdings findet hier zusätzlich auch ein Wechsel der Oxidationsstufe statt. Das Eisenion wird quasi „kleiner“ – diese Änderung der Proteinstruktur erleichtert die Aufnahme weiterer Sauerstoffmoleküle.^[117]

In den 60er Jahren gab es die erste Mitteilung über einen Kobalt(II)-*Spin-Crossover*-Komplex von Busch *et al.*^[118] Allerdings gibt es mit Kobalt(II) deutlich weniger *Spin-Crossover*-Verbindungen als mit Eisen(II) – das liegt unter anderem an der höheren Spinpaarungs-Energie.^[113]

Mit Übergangsmetallen der zweiten Reihe sind nur wenige Beispiele von SCO-Verbindungen bekannt – das ist auf die kleinere Spinpaarungs-Energie und das größere Ligandenfeld zurückzuführen.^[113]

1.4.2 Spinzustände in Kobaltkomplexen

In Verbindungen liegt Kobalt hauptsächlich in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor.^[119] Kobalt(II) (d^7) bildet fast immer *high-spin*-Komplexe,^[120] im Gegensatz dazu liegt Kobalt(III) (d^6) im Allgemeinen als *low-spin*-Komplex vor.^[121] Da Kobalt(III)-Komplexe im normalerweise vorliegenden *low-spin*-Zustand keine ungepaarten Elektronen besitzen sind sie diamagnetisch. Konträr dazu besitzt Kobalt(II) drei ungepaarte Elektronen und kann mit Elektronenspinresonanz (ESR) oder mit einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (SQUID) analysiert werden ($\chi T_{\text{ber.}} = 1.88$, $\chi T_{\text{exp.}} = 2.31\text{-}3.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, siehe Anhang A, Tabelle A2).^[107] Es ist deutlich zu erkennen, dass die experimentellen χT -Werte weit über denen der berechneten χT -Werte liegen. Dieses Verhalten entsteht dadurch, dass der Bahnmomentbeitrag relativ groß ist.

1.4.3 Spinzustände in Eisen- und Rutheniumkomplexen

Obwohl Eisen die häufigste Metallspezies unter hochvalenten Metall-Oxidokomplexen ist,^[122,123] gibt es auch Mangan^[124-127]-, Ruthenium^[128-130]- und andere Metall-Oxidokomplexe.^[131-134]

Hochvalente Metall-Oxidokomplexe sind wichtige reaktive Spezies für die Oxidation und Oxygenierung organischer Verbindungen in der Natur und im Labor.^[133,135-139] In der Natur vorkommende Eisen(IV)-Oxidokomplexe liegen normalerweise im *high-spin*-Zustand ($S = 2$) vor, wohingegen die synthetisch dargestellten Modellkomplexe meistens einen *intermediate-spin*-Zustand ($S = 1$) aufweisen.^[119,138-140] Der erste synthetisch hergestellte *high-spin*-Eisen(IV)-Oxidokomplex stammt aus dem Jahre 2005 von Bakac *et al.*^[141]

Die ersten Synthesen von Ruthenium(IV)-Oxidokomplexen ($S = 1$) gehen auf Meyer *et al.* aus dem Jahr 1978 zurück.^[142] Seit dieser Zeit wurden einige Ruthenium-Oxido-Komplexe hergestellt und intensiv untersucht.^[40,143-148] Erst im Jahr 2010 gelang es Fukuzumi *et al.*, den ersten *low-spin*-Ruthenium(IV)-Oxidokomplex ($S = 0$) zu isolieren und so direkt die Reaktivität verschiedener Spinzustände ($S = 1$ für $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa})(\text{OH}_2)]^{2+}$) und $S = 0$ für $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa-COO})]^+$) miteinander zu vergleichen. In diesem Zusammenhang beschäftigen sie sich mit der Frage, inwiefern der Spinzustand einen Einfluss auf die Reaktivität hat.^[110]

Während Eisen(IV)-Oxidokomplexe auch als Enzym-Modelle eine große Bedeutung haben,^[149] sind die entsprechenden Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe wegen ihrer hohen Stabilität für katalytische Anwendungen besser geeignet.^[150] Ein großer Unterschied zwischen den beiden Metallzentren ist das viel größere Ligandenfeld der Rutheniumverbindungen,^[119] welches es leichter macht eine *low-spin* Elektronenkonfiguration ($S = 0$) für Metall(IV)-Oxidoverbindungen zu erzwingen.

2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und experimentelle sowie theoretische Untersuchung der Eigenschaften verschiedener Kobalt-, Eisen- und Ruthenium-Bispidinkomplexe.

Es sollten unterschiedliche Kobalt(II)- und Eisen(II)-Bispidinkomplexe synthetisiert und auf ihre Stabilität unter aeroben Bedingungen untersucht werden.

Der postulierte Mechanismus der aeroben Methanogenese-Reaktion sollte mit verschiedenen Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen durch unterschiedliche Experimente weiter untersucht werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war, einen Metall(IV)-Oxidokomplex im *low-spin*-Grundzustand herzustellen. Da für ein oktaedrisches Koordinationspolyeder ein *low-spin*-Grundzustand für Eisen(IV)- und Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe aufgrund des Aufspaltungsschemas der d-Orbitale ausgeschlossen ist, sollte die Koordinationssphäre auf sieben Donoren erweitert werden. Aus diesem Grund war es ein Ziel, siebenfach-kordinierte Ruthenium-Bispidinkomplexe herzustellen und ihren Spinzustand zu bestimmen. Für eine mögliche siebenfache Koordination wurde die Synthese neuer Bispidinliganden mit Dicarbonsäure-Donoren ins Auge gefasst, mit denen eine Stabilisierung hoher Oxidationsstufen verschiedener Metallzentren zu erwarten ist.

Ergänzend dazu sollte anhand umfangreicher DFT-Rechnungen einerseits überprüft werden, mit welchen Bispidinliganden eine siebenfach-Koordination realisierbar wäre und andererseits untersucht werden, ob bei oktaedrischen Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen eine Korrelation zwischen dem pK_s -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat und dem Spinzustand des Komplexes besteht.

3 Reaktivitäten von Bispidinkomplexen

3.1 Oxidation von Kobalt-Bispidinkomplexen mit Sauerstoff

Teile dieses Unter-Kapitels wurden bereits veröffentlicht.^[19,151]

Bereits in der Vergangenheit wurden bei der Oxidation von Kobalt-Bispidin-komplexen einige interessante Reaktionen beobachtet. Ein außergewöhnliches Verhalten wurde bei der Oxidation eines Kobalt(II)-Komplexes mit dem Liganden N_2py_2 mit Wasserstoffperoxid gemacht. Hierbei kam es zur oxidativen *N*-Demethylierung an N7.^[33] Mit einem anderen Bispidinliganden ($N_2py_2-N^7(CH_2)_2py$) war es möglich, einen fünffach-koordinierten paramagnetischen Kobalt(III)-Komplex zu synthetisieren. Mit diesem Liganden fand bei der Oxidation des Kobalt(II)-Komplexes eine Abspaltung der Methylgruppe an N3 statt.^[152] Bei den Komplexen mit den starren Bispidinliganden werden vergleichsweise sehr hohe Redox-potentiale gemessen. Bevorzugt gehen sie eine Bindung mit relativ großen Metall-ionen ein (Co^{II} wird gegenüber Co^{III} präferiert).^[18,20] Kobalt(II)-Bispidinkomplexe sind daher im Allgemeinen luftstabil.^[18,33,34,49] Abbildung 3.1 zeigt die allgemeine oktaedrische Koordinationssphäre der hier behandelten Kobalt-Bispidinkomplexe. Für die genaue Struktur der Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen. Die in diesem Kapitel häufig erwähnten Stickstoffatome N3 und N7 sind rot markiert. In Komplexen der nicht reduzierten Liganden liegt die Ketogruppe an C9 meist als hydratisierte Form vor. Dies ist gekennzeichnet als $(LxOH_2)$.

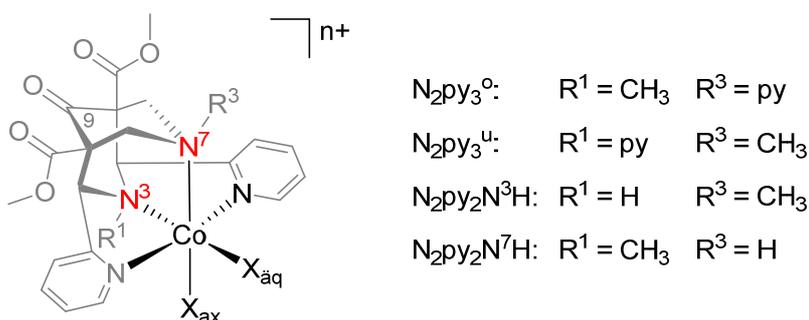


Abbildung 3.1: Allgemeine oktaedrische Koordination eines Bispidinliganden mit einem Kobaltion.

Orpen *et al.* haben eine ausführliche Tabelle mit Bindungslängen von metallorganischen Verbindungen und Koordinationskomplexen der d- und f-Block-Metalle

3 Reaktivitäten von Bispidinkomplexen

veröffentlicht. Die Daten basieren auf Röntgen- und Neutronen-Beugungsexperimenten und sind in der der CSD-Datenbank veröffentlicht.^[153] Durchschnittliche Kobalt(II)/(III)-Donor Bindungslängen sind in Tabelle 3.1 und 3.2 wiedergegeben.

Tabelle 3.1: Durchschnittliche Werte der Kobalt(II)-Donor Bindungslängen [Å].^[153-155]

	Co ^{II} -N _{py}	Co ^{II} -N _{tertiär}	Co ^{II} -Cl	Co ^{II} -OH ₂
Durchschnittswert [Å]	2.185	2.216	2.414	2.085

	Co ^{II} -OAc terminal	Co ^{II} -OAc chelatisierend	Co ^{II} -NCMe
Durchschnittswert [Å]	1.990	2.220	1.947

Tabelle 3.2: Durchschnittliche Werte der Kobalt(III)-Donor Bindungslängen [Å].^[153]

	Co ^{III} -N _{py}	Co ^{III} -N _{tertiär}
Durchschnittswert [Å]	2.034	1.961

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Kobalt(II)-Bispidinkomplexe synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurden die Komplex-Lösungen auf eine mögliche Oxidation mit Sauerstoff untersucht.

Zur Synthese des Komplexes mit dem Bispidinliganden N₂py₃^u wurden äquimolare Mengen eines Kobalt(II)-Salzes (Co^{II}Cl₂, Co^{II}(OAc)₂, Co^{II}(ClO₄)₂) mit dem Liganden in trockenem Acetonitril für eine Stunde unter Schutzgas gerührt. Durch Ether-Diffusion konnten die Kobalt(II)-Komplexe analysenrein erhalten werden. Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie (Abbildung 3.2) konnte unter anaeroben Bedingungen jeweils die Bildung des Kobalt(II)-Komplexes [Co^{II}(N₂py₃^u)(MeO)]⁺ validiert werden. Da für diese Messungen eine methanolische Lösung hergestellt wurde, konnte jeweils der Methanolatkomplex detektiert werden.^[19,151]

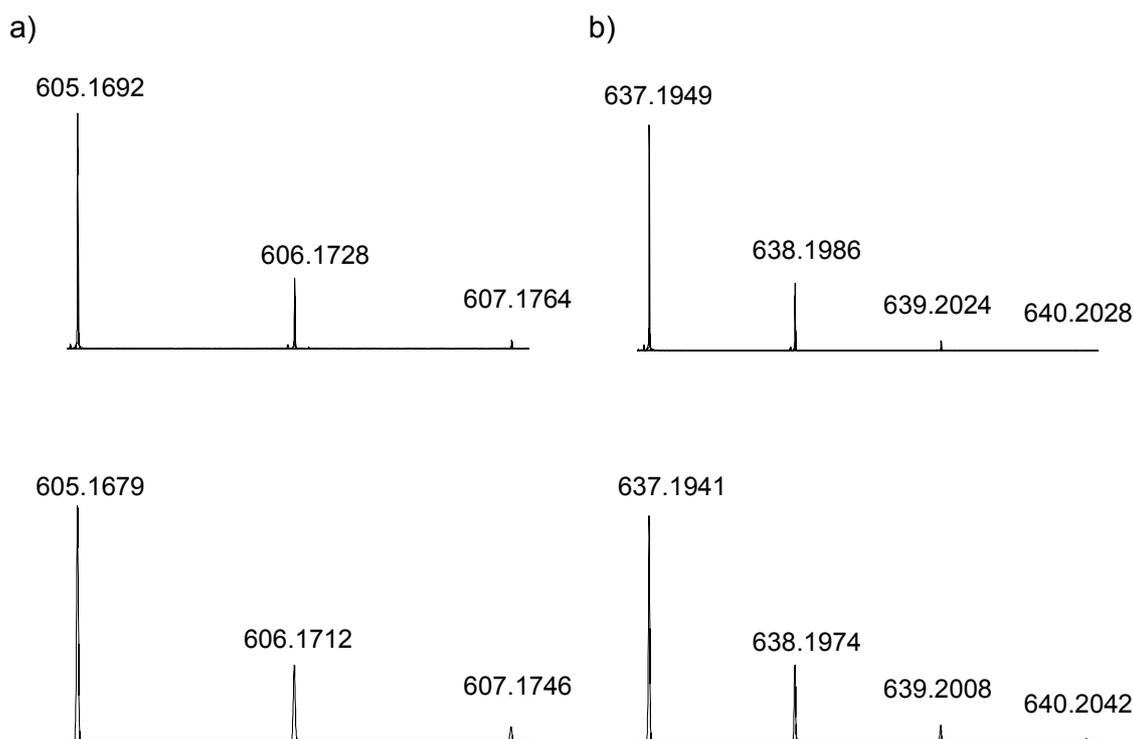


Abbildung 3.2: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) Isotopenmuster für a) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{MeO})]^+$ und b) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{MeO})(\text{MeOH})]^+$.^[151]

Eine Ether-Diffusion in eine Acetonitril-Lösung des Komplexes unter Schutzgas lies $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]\text{CoCl}_3(\text{NCMe})$ kristallisieren und dieser konnte röntgenkristallographisch vermessen werden (Abbildung 3.3). Das Kobalt(II)-Ion ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Bindungslängen um das Kobalt(II)-Zentrum sowie die Bindungswinkel (siehe Tabelle 3.3) entsprechen dem Durchschnitt anderer Kobalt(II)-Bispidinkomplexe (Anhang B2, [33], [49], [151] und [156]). Kristalle der Komplexe mit den beiden anderen Kobalt(II)-Salzen (Acetat und Perchlorat) konnten röntgenkristallographisch nicht vermessen werden. Die Bildung entsprechender Kobalt(II)-Bispidinkomplexe konnte aber mittels hochaufgelöster Massenspektren und elementaranalytischen Messungen bestätigt werden.^[19,151]

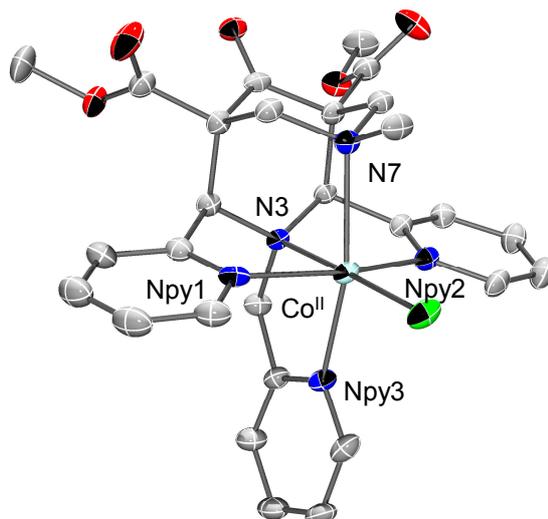


Abbildung 3.3: ORTEP-Plot von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3)(\text{Cl})]\text{CoCl}_3(\text{NCMe})$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp23_sq) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).^[19]

Unter der Annahme, dass Kobalt(II)-Bispidinkomplexe aufgrund ihrer bekannten hohen Redoxpotentiale im Normalfall luftstabil sind,^[18,33,34,49] wurde die Komplex-Lösung nach der Isolation unter aeroben Bedingungen gehandhabt. Unter diesen Konditionen ist jedoch weder in Methanol noch in Acetonitril der Kobalt(II)-Komplex stabil. Vielmehr konnte ein Farbumschlag nach braun beobachtet werden. Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie (Abbildung 3.4) der aeroben Lösung konnte eine Produktbildung verfolgt werden, wie sie in Schema 3.1 gezeigt ist. Neben einer Kobalt(II)-Spezies, bei der die 2-Methylen-Pyridin-Einheit des N-Donors N3 abgespalten wurde, bildet sich eine Kobalt(III)-Spezies. Diese ist durch oxidative Abspaltung der 2-Methylen-Pyridin-Einheit vom tertiären Amin-Donor N3 unter Bildung eines Picolinats (pic) und der Koordination einer der Picolinat-O-Donoren an das Metallzentrum entstanden. Sowohl in Methanol als auch in Acetonitril kann die Bildung dieser beiden Spezies beobachtet werden. Bei der Verwendung anderer Kobalt(II)-Salze konnte unter aeroben Bedingungen ein ähnliches Verhalten gesehen werden. Bemerkenswert ist, dass der Kobalt(II)-Komplex mit dem isomeren Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\circ}$ in Lösung luftstabil ist.^[19]

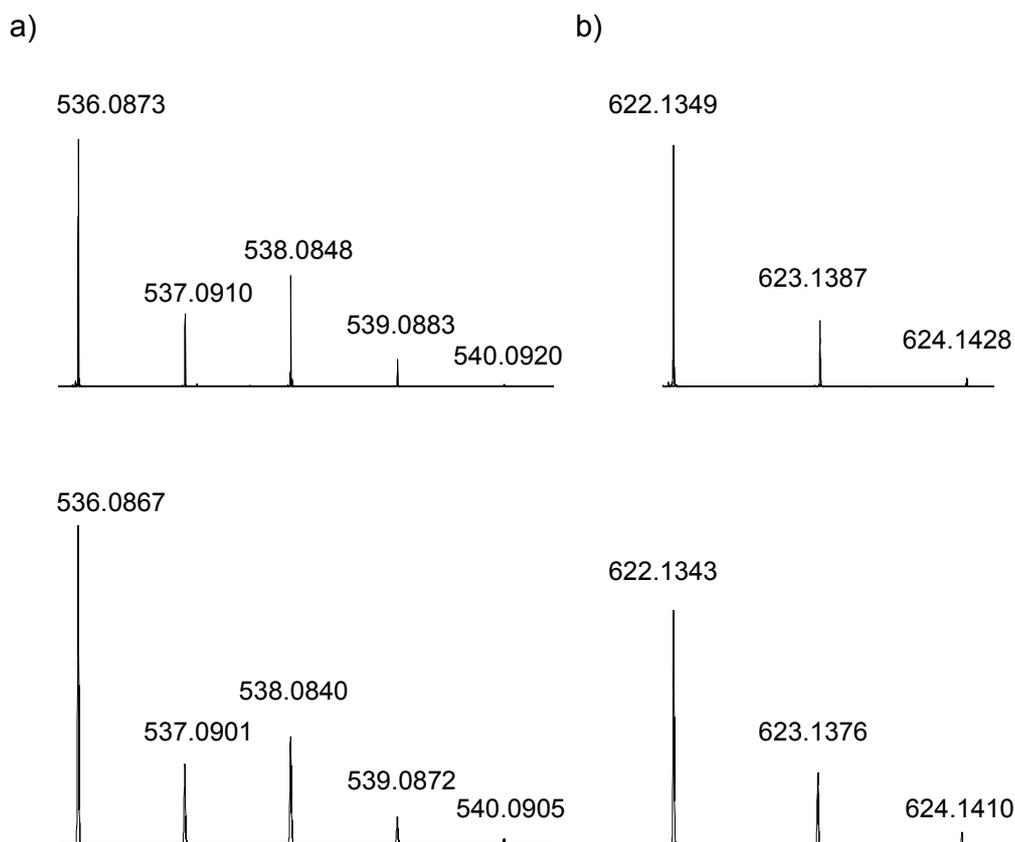
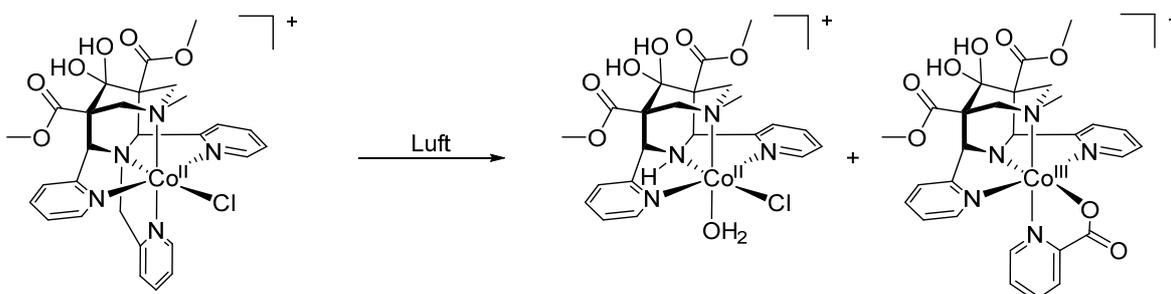


Abbildung 3.4: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) Isotopenmuster für a) $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})_x\text{OH}_2)(\text{Cl})]^+$ und b) $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})_x\text{OH}_2)(\text{pic})]^+$.^[19]



Schema 3.1: Reaktion des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{N}_2\text{py}_3^u)_x\text{OH}_2)(\text{Cl})]^+$ an Luft zu $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})_x\text{OH}_2)(\text{Cl})]^+$ und $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})_x\text{OH}_2)(\text{pic})]^+$.^[151]

Diese zwei per Massenspektrometrie beobachteten Spezies kristallisierten aus und konnten röntgenkristallographisch untersucht werden (Abbildung 3.5). Das Kobaltion ist jeweils in einer verzerrt oktaedrischen Geometrie koordiniert. Der größte Unterschied zwischen beiden Strukturen ist, dass in der Kobalt(II)-Spezies Abbildung 3.5 a) an dem Stickstoff N3 ein Proton gebunden ist – es ist der Ligand

$N_2py_2N^3H$ entstanden. Im Gegensatz dazu ist der Stickstoff N3 in der Kobalt(III)-Spezies Abbildung 3.5 b) deprotoniert und die 2-Methylen-Pyridin-Einheit ist zu einem Picolinat (pic) oxidiert worden. Die Bindungslängen des entstandenen Kobalt(II)-Komplexes entsprechen den durchschnittlichen Bindungslängen anderer Kobalt(II)-Komplexe (Tabelle 3.1, Anhang B2 und [151]), wohingegen die $Co^{III}-N_3$ -Bindungslänge der Kobalt(III)-Struktur mit nur 1.88 Å sehr kurz ist. Dies resultiert aus dem deprotonierten Stickstoff N3. Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen N3 und N7 ist für Bispidinkomplexe ebenfalls relativ klein, allerdings im Bereich anderer Kobalt(III)-Bispidinkomplexe (siehe $[Co^{III}(\text{bispa}N^7H^{1b})]^{2+}$; für weitere Co^{III} -Bispidinkomplexe siehe [152]).^[19]

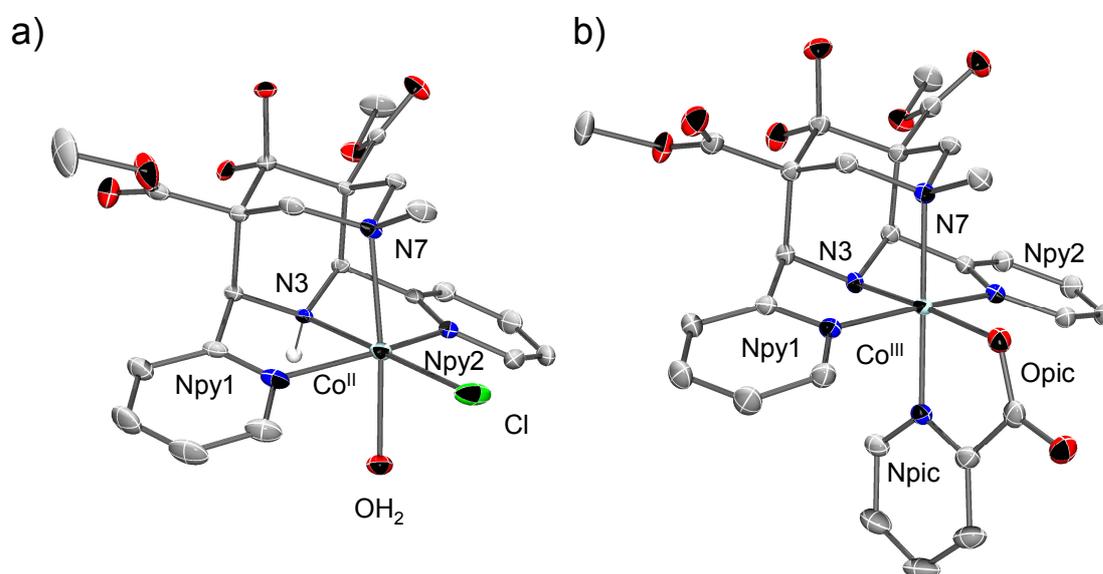


Abbildung 3.5: ORTEP-Plot von a) $[Co^{II}((N_2py_2N^3H)xOH_2)(OH_2)(Cl)]Cl \cdot 3 H_2O$, gezeigt ist nur eine der zwei unabhängigen Strukturen pro Elementarzelle (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp9); b) $[Co^{III}((N_2py_2N^{3-})xOH_2)(pic)]Cl \cdot 2 MeCN \cdot H_2O$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp12) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer an N3), Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).^[19]

Abbildung 3.6 zeigt die Überlagerung der Strukturen $[Co^{II}(N_2py_3^u)(Cl)]^+$ (orange) und $[Co^{III}((N_2py_2N^{3-})xOH_2)(pic)]Cl$ (blau). Trotz verschiedener Oxidationsstufen des Metallzentrums, unterschiedlicher $Co-N_3$ - und $Co-N_7$ -Abstände (Tabelle 3.3) und einem protonierten bzw. deprotonierten Stickstoff N3, zeigt diese Superposition eine erstaunlich gute strukturelle Übereinstimmung der beiden Strukturen im Bispidin-

rückgrat. Dies demonstriert auf eine beeindruckende Art und Weise die Starrheit und gleichzeitige Elastizität der Koordinationssphäre der Bispidinliganden.^[19,25]

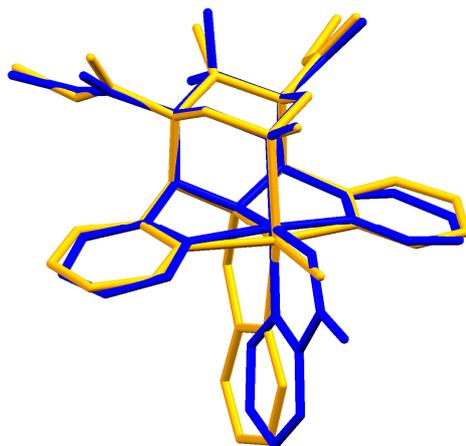


Abbildung 3.6: Überlagerung der Strukturen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{U}})(\text{Cl})]\text{CoCl}_3(\text{NCMe})$ (orange) und $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})\text{xOH}_2)(\text{pic})]\text{Cl} \cdot 2 \text{ MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (blau).^[19]

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] (X_{ax} Donor *trans* zu N7, $X_{\text{äq}}$ Donor *trans* zu N3) von: A: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{U}})(\text{Cl})]\text{CoCl}_3(\text{NCMe})$, B: $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3\text{H}})\text{xOH}_2)(\text{OH}_2)(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und C: $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})\text{xOH}_2)(\text{pic})]\text{Cl} \cdot 2 \text{ MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[19]

	A	B ^[a]		C
	Bindungslänge [Å]			
Co-N3	2.156(3)	2.117(2)	2.122(2)	1.880(2)
Co-N7	2.325(3)	2.259(2)	2.211(2)	2.034(2)
N3 ... N7	2.919(4)	2.845(3)	2.841(3)	2.737(3)
Co-Npy1	2.126(3)	2.114(2)	2.144(2)	1.932(2)
Co-Npy2	2.102(3)	2.111(2)	2.143(2)	1.936(2)
Co- X_{ax}	2.127(2)	2.206(2)	2.161(2)	1.954(2)
Co- $X_{\text{äq}}$	2.3018(9)	2.3392(8)	2.3631(7)	1.957(2)
	Winkel [°]			
N3-Co- $X_{\text{äq}}$	178.58(7)	178.34(6)	176.22(6)	175.89(7)
Npy1-Co-Npy2	158.67(11)	153.27(9)	152.48(8)	165.53(7)
N7-Co- X_{ax}	163.33(11)	171.99(8)	173.86(8)	176.84(7)
N3-Co-Npy1	79.59(11)	77.69(8)	77.41(8)	84.01(7)
N3-Co-Npy2	79.11(11)	77.84(8)	77.41(8)	83.63(7)
Npy1-Co- $X_{\text{äq}}$	100.26(8)	103.36(7)	105.16(6)	96.36(7)
Npy2-Co- $X_{\text{äq}}$	101.00(8)	100.88(6)	99.51(6)	95.43(7)

^[a] In einer Einheitszelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle.

Zur genaueren Untersuchung des Verhaltens der Kobaltkomplexe des Liganden $N_2py_3^u$ bzw. der unter aeroben Bedingungen entstandenen Komplexe wurden entsprechende Koordinationsverbindungen mit dem tetradentaten Liganden $N_2py_2N^3H$ und Picolinat als Koligand synthetisiert. Zur Komplexsynthese wurden äquimolare Mengen Kobalt(II)-Salz, Ligand und Picolinsäure (Hpic) unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser gerührt. $[Co^{II}(N_2py_2N^3H)(pic)]OAc$ konnte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels als kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Röntgenstruktur ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Aufgrund der Bindungslängen (siehe Anhang B2 für den direkten Vergleich aller Bindungslängen der Kobaltkomplexe) kann die Bildung einer Kobalt(II)-Struktur bestätigt werden. In diesem Fall ist N_3 protoniert und die Picolinsäure deprotoniert.

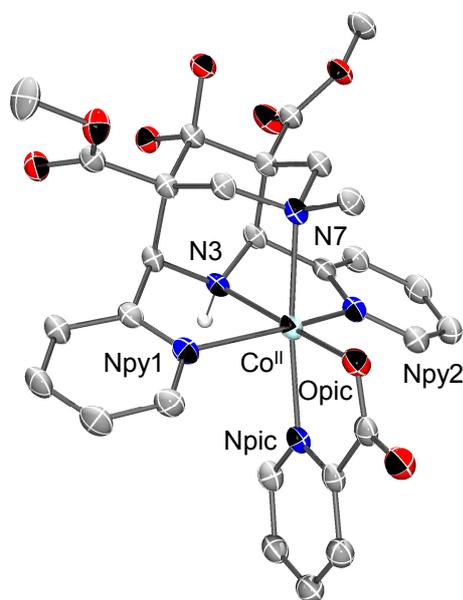


Abbildung 3.7: ORTEP-Plot von $[Co^{II}(N_2py_2N^3H)(pic)]OAc$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp21_sq) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer an N_3) und Gegenion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).^[151]

Anschließend wurde auch diese Komplex-Lösung unter aeroben Bedingungen gehandhabt. Mithilfe von hochauflöser Massenspektrometrie (siehe Abbildung 3.8) konnte festgestellt werden, dass sich auch hier eine deprotonierte Kobalt(III)-Verbindung (Abbildung rechts) bildet.

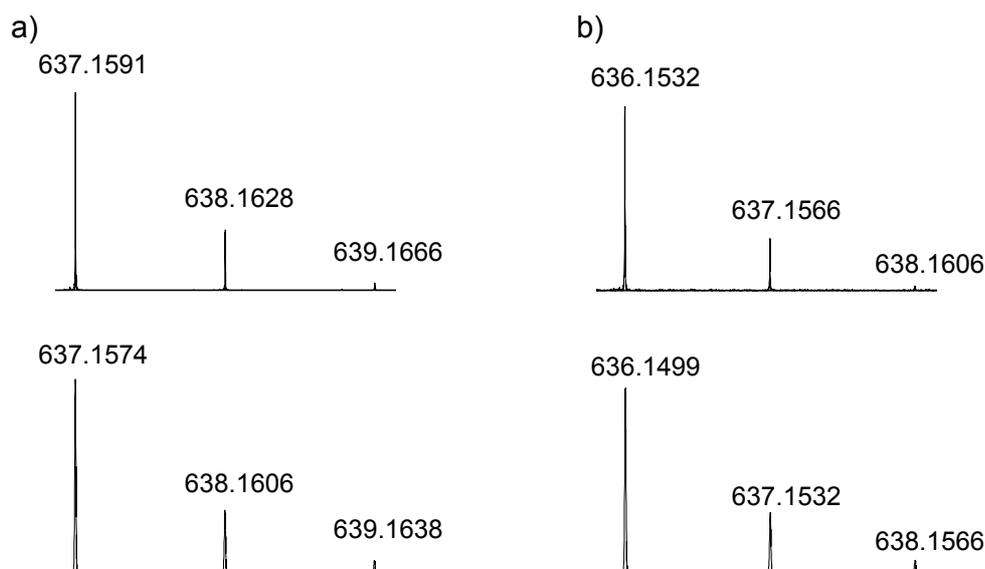


Abbildung 3.8: Experimentelles (oben) und berechnetes (unten) Isotopenmuster für a) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{pic})(\text{MeOH})]^+$ und b) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})(\text{MeOH})]^+$.

Kobalt(II)-Verbindungen mit dem isomeren Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^7\text{H}$ und Picolinat als Koligand sind dagegen luftstabil.

Um den Einfluss der Picolinsäure bzw. der 2-Methylen-Pyridingruppe im pentadentaten Liganden zu klären, wurden Kobalt(II)-Komplexe des Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$, dem analogen reduzierten Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H-ol}$ und dem isomeren Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^7\text{H}$ ohne Picolinat als Koligand synthetisiert. Abbildung 3.9 zeigt die Ergebnisse der röntgenkristallographischen Untersuchung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^7\text{H})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})(\text{NCMe})]\text{CoCl}_4$. Die Bindungslängen der Kobalt(II)-Komplexe entsprechen den durchschnittlichen Bindungslängen anderer Kobalt(II)-Komplexe (siehe Anhang B2, vgl. Tabelle 3.1, Anhang B2 und [151]). Diese Kobalt(II)-Komplexe ohne Picolinat als Koligand sind auch unter aeroben Bedingungen in Lösung stabil. Der Zusatz von Picolinsäure als Koligand bzw. das Vorhandensein der 2-Methylen-Pyridin-Einheit am Stickstoff N3 scheint die Oxidation bzw. Deprotonierung hervorzurufen.

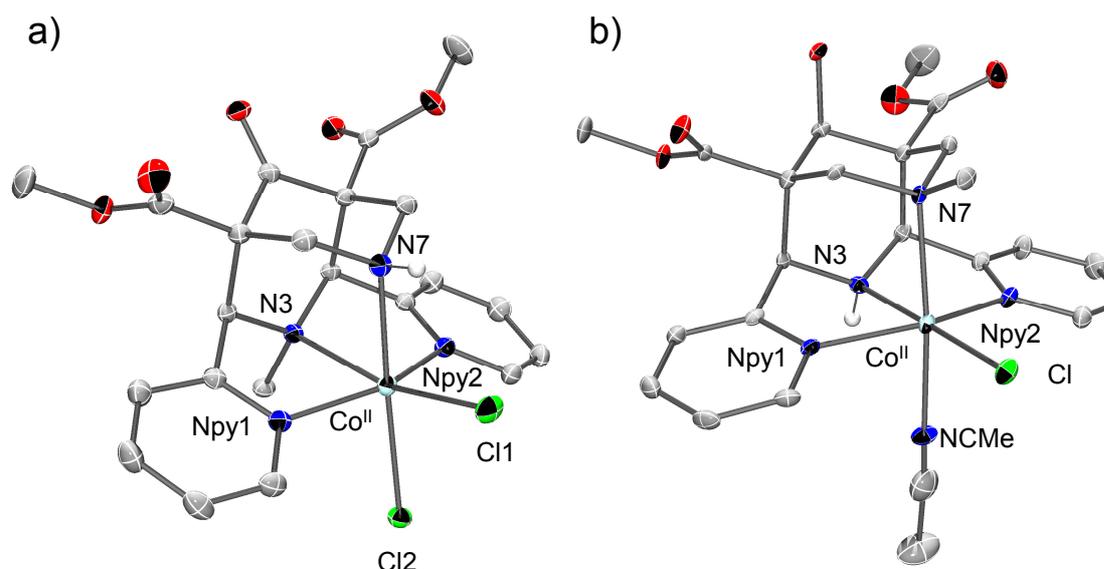


Abbildung 3.9: ORTEP-Plot von a) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^7\text{H})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeCN}$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp29) und b) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})(\text{NCMe})]\text{CoCl}_4$, gezeigt ist nur eine der zwei unabhängigen Strukturen pro Elementarzelle (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp27) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer an N3/N7), Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Eine Kombination aus einem protonierten, tertiären Stickstoff und das Vorhandensein eines Picolinats stellt der Ligand HbispaN⁷H^{1b} dar. Dieser Ligand sollte ein noch tieferes Verständnis des Einflusses der Picolinsäure bzw. eines Protons an einem der beiden tertiären Amin-Donoren ermöglichen. Die Synthese^[157] des bekannten Liganden HbispaN⁷H^{1b} konnte im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden. Auf eine detaillierte Beschreibung der Durchführung soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden. Für eine genaue Angabe der Synthese des Liganden HbispaN⁷H^{1b} und dessen Vorstufen siehe Kapitel 9. Die Synthese des isomeren Liganden HbispaN⁷H^{1a} konnte nicht realisiert werden. Es konnte zwar die Bildung des Liganden im HR-Massenspektrum nachgewiesen, aber keine geeignete Aufarbeitung gefunden werden.

Unter aeroben Bedingungen entsteht mit dem Liganden HbispaN⁷H^{1b}, anders als in früheren Arbeiten angenommen^[157], ausschließlich die Kobalt(III)-Spezies. Kristalle für röntgenkristallographische Untersuchungen konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden (Abbildung 3.10). Das Kobalt(III)-Ion wird von dem hexadentaten Liganden in einer verzerrt oktaedrischen Koordination umgeben. Tabelle 3.4 listet ausgewählte Bindungslängen und -winkel dieser Struk-

tur auf. Die $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N3}$ -Bindung ist relativ kurz verglichen mit anderen Kobalt(III)-Bispidinkomplexen^[33,152], aber länger als in der Verbindung mit dem deprotonierten Stickstoff N3 ($[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+$). Die anderen Bindungslängen um das Kobalt(III)-Zentrum liegen im Bereich anderer bekannter Verbindungen (siehe Tabelle 3.2, [33] und [152]).

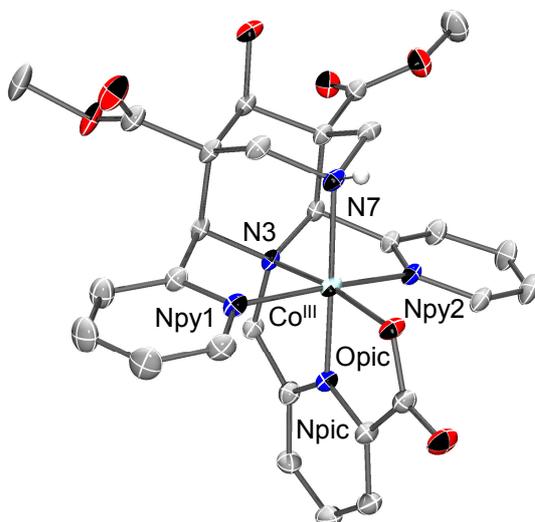


Abbildung 3.10: ORTEP-Plot von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})](\text{TFA})_2 \cdot \text{MeCN}$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp41) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer an N7), Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^{2+}$.

Bindungslänge [Å]		Winkel [°]	
Co-N3	1.9250(17)	N3-Co-Opic	171.44(7)
Co-N7	1.9876(19)	Npy1-Co-Npy2	167.70(8)
N3 ... N7	2.775	N7-Co-Npic	177.81(8)
Co-Npy1	1.9396(19)	N3-Co-Npy1	84.82(7)
Co-Npy2	1.9347(18)	N3-Co-Npy2	84.69(7)
Co-Npic	1.8472(18)	Npy1-Co-Opic	94.15(7)
Co-Opic	1.9040(15)	Npy2-Co-Opic	95.26(7)

Da das NMR-Spektrum ausschließlich diamagnetische Signale liefert, liegt ein Kobalt(III)-Komplex im *low-spin*-Zustand vor – anders als für den bereits unter-

suchten fünffach-koordinierten paramagnetischen Kobalt(III)-Bispidinkomplex mit dem Liganden $(\text{N}_2\text{py}_2\text{-N}^7(\text{CH}_2)_2\text{py})$ ^[152]. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Oxidationen, bildet sich unter aeroben Bedingungen mit dem Liganden $\text{HbispaN}^7\text{H}^{1\text{b}}$ ausschließlich eine Kobalt(III)-Verbindung. Hierbei ist der Stickstoff N7 protoniert. Eine vorläufige röntgenkristallographische Untersuchung (die Qualität des Kristalls ist nicht gut genug, um die Gegenionen eindeutig zu bestimmen) deutet aufgrund der Bindungslängen darauf hin, dass unter anaeroben Bedingungen der Kobalt(II)-Komplex synthetisiert werden kann.

Auch wenn in bisherigen Arbeiten beschrieben wurde, dass Kobalt(II)-Bispidinkomplexe im Allgemeinen luftstabil sind,^[18,33,34,49] konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass dies nicht auf alle Kobalt(II)-Bispidinkomplexe zutrifft. Komplexe der Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}}$, $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$ und Picolinat als Koligand, sowie $\text{HbispaN}^7\text{H}^{1\text{b}}$ sind unter aeroben Bedingungen in Lösung nicht stabil und werden zu Kobalt(III)-Verbindungen oxidiert.

In der Literatur wird beschrieben, dass Kobalt(II)-Koordinationsverbindungen mit anderen Liganden an Luft oxidiert werden können. Dies verläuft oft über Superoxo- und μ -Peroxo-Intermediate.^[158-161]

Um den genauen zeitlichen Verlauf der Oxidation zu untersuchen, wurden exemplarisch für die Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ in einer Sauerstoff-Atmosphäre UV-Vis-NIR-Spektren (Abbildung 3.11) über einen Zeitraum von zehn Tagen und mit Wasserstoffperoxid über einen Zeitraum von 100 Minuten gemessen. Nach dieser Zeit fand jeweils keine weitere Änderung im Spektrum mehr statt.^[19] Für oktaedrische *high-spin*-Kobalt(II)-Verbindungen sind in UV-Vis-NIR-Spektren die d-d-Übergänge $^4\text{T}_{1\text{g}} \rightarrow ^4\text{T}_{2\text{g}}$, $^4\text{T}_{1\text{g}} \rightarrow ^4\text{A}_{2\text{g}}$ und $^4\text{T}_{1\text{g}} \rightarrow ^4\text{T}_{1\text{g}}$ möglich. Die Farbe der Kobalt(III)-Komplexe geht hingegen auf die d-d-Übergänge $^1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow ^1\text{T}_{1\text{g}}$ und $^1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow ^1\text{T}_{2\text{g}}$ zurück. Vereinzelt kann auch der spinverbotene Übergang $^1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow ^3\text{T}_{1\text{g}}$ beobachtet werden.^[119]

Der Kobalt(II)-Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ zeigt drei Hauptübergänge: λ_{max} [nm] (ϵ_{λ} [L/mol·cm]) = 513 (68.7), 559 (46.1), 1028 (2.9). Zur Untersuchung der Oxidation wurde eine *in situ* hergestellte Lösung äquimolarer Mengen von $\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}}$ und CoCl_2 in Methanol mit Sauerstoff gesättigt. Nach 96 h zeigte ein hochauflösendes

Elektrospray-Ionisationsmassenspektrum, dass der ursprüngliche Komplex in der Lösung nicht mehr vorlag. Vielmehr zeigt das Massenspektrum nun als Hauptpeak den Komplex mit der oxidierten Einheit $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+$. Der zeitliche Verlauf der Reaktion ist in Abbildung 3.11 a) gezeigt. Deutlich schneller erfolgt die Oxidation des Kobalt(II)-Komplexes, wenn Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet wird (Abbildung 3.11 b) – zehn Tage gegenüber zwei Stunden bis die Reaktion abgeschlossen ist). Der isosbestische Punkt (370 nm) in der zweiten Reaktionsphase mit Wasserstoffperoxid macht deutlich, dass diese Reaktion direkt zu einer Kobalt(III)-Spezies verläuft, wohingegen in der Sauerstoffatmosphäre auch die Bildung der anderen Kobalt(II)-Verbindung stattfindet (siehe weiter oben Kristallstrukturen und Massenspektren). Die UV-Vis-NIR-Spektren mit den beiden Oxidantien weisen qualitativ auf die Bildung ähnlicher Produkte hin.^[19]

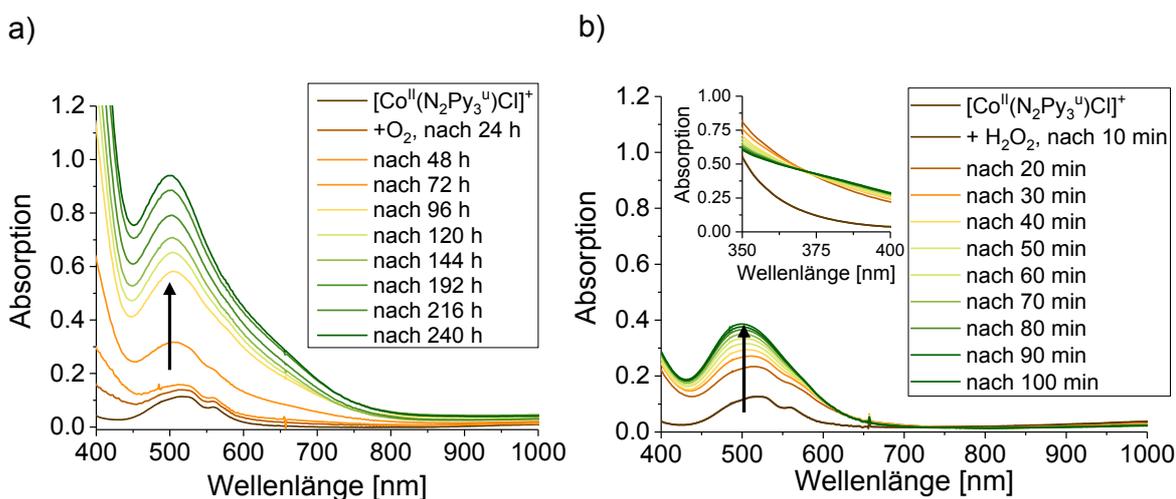
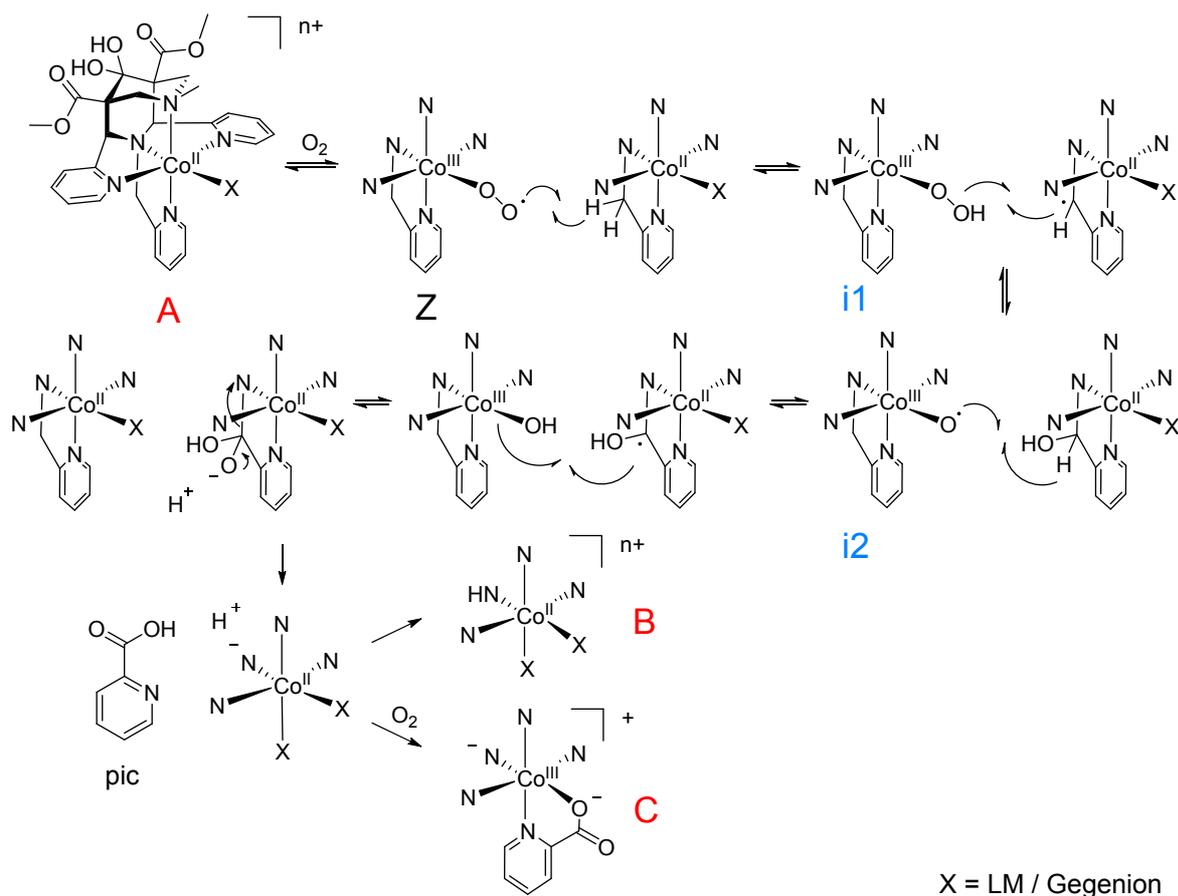


Abbildung 3.11: Spektrale Änderung des UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrums der dd-Übergangsbände der Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})\text{Cl}]^+$ (2 mM, MeOH, 20 °C) a) in einer Sauerstoff-Atmosphäre (Zeitraum von 10 d) und b) mit 8.0 Äq. H_2O_2 (Zeitraum von 100 min).^[19]

Der vorgeschlagene Mechanismus (Schema 3.2) der Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ (A) beinhaltet eine Superoxidospezies (Z). Um diesen Mechanismus zu stützen, wurden Markierungsexperimente mit $^{18}\text{O}_2$ durchgeführt. Tabelle 3.5 listet die mittels hochaufgelöster Elektrospray-Ionisationsmassenspektren gefundenen Produkte mit verschiedenen Isotopen auf (siehe Anhang C, Abbildung C1-3, für die entsprechenden Massenspektren).^[19]

3 Reaktivitäten von Bispidinkomplexen



Schema 3.2: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung der neuen Kobalt(II)-Spezies (B) ($[Co^{II}(N_2py_2N^3H)X]^{n+}$) und Kobalt(III)-Spezies (C) ($[Co^{III}(N_2py_2N^3)(pic)]^+$) aus dem Kobalt(II)-Komplex (A) ($[Co^{II}((N_2py_3^u)xOH_2)X]^{n+}$) über eine hochreaktive Superoxido-Spezies (Z).^[19]

Es wird vermutet, dass bei der Oxidation von $[Co^{II}(N_2py_3^u)(Cl)]^+$ (A) mit Sauerstoff eine hochreaktive Superoxidospezies (Z) die 2-Methylen-Einheit eines zweiten Komplex-Kations oxidiert, sodass die Reaktion intermolekular abläuft. Für diese Tatsache spricht, dass sich die Superoxidogruppe gegenüber der oxidierten Methylen-Einheit befinden muss (wenn der Picolinat-Substituent koordiniert) und aus geometrischen Gründen nicht intramolekular reagieren kann. Experimente mit einer Mischung von $^{16}O_2$ und $^{18}O_2$ (Tabelle 3.5) haben gezeigt, dass hierbei Produkte mit entweder einem oder zwei markierten Sauerstoffatomen auftreten. Diese Beobachtung spricht dafür, dass die beiden Sauerstoffatome nacheinander übertragen werden und die Intermediate i1 und i2 (Schema 3.2) nicht notwendigerweise aus demselben Komplex stammen.^[19]

Tabelle 3.5: Berechnete und gefundene Massen bei der Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ mit O_2 , Mischung $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ und reinem $^{18}\text{O}_2$. C: $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{\text{3-}})(\text{pic})]^+$, in Klammer ist angegeben, welches Sauerstoff-Isotop wie häufig gefunden wurde.^[19]

Spezies	berechnet	gefunden		
		O_2	$^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$	$^{18}\text{O}_2$
C($2\times^{16}\text{O}$)	604.1237	604.1244	604.1247	604.1239
C($1\times^{18}\text{O}$)	606.1280		606.1292	606.1281
C($2\times^{18}\text{O}$)	608.1322		608.1333	608.1323
C($2\times^{16}\text{O}$) + H_2O	622.1343	622.1351	622.1353	622.1345
C($1\times^{18}\text{O}$) + H_2O	624.1385		624.1395	624.1386
C($2\times^{18}\text{O}$) + H_2O	626.1428		626.1439	626.1429
C($2\times^{16}\text{O}$) + MeOH	636.1499	636.1505	636.1509	636.1500
C($1\times^{18}\text{O}$) + MeOH	638.1542		638.1555	638.1542
C($2\times^{18}\text{O}$) + MeOH	640.1584		640.1596	640.1584

Anhand früher durchgeführter UV-Vis-NIR-Messungen, die hier nicht weiter diskutiert werden sollen, konnte gezeigt werden, dass bei Komplexen mit dem Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{\text{3H}}$ und Picolinat als Koligand eine ähnliche Produkt-Bildung beobachtet werden kann. Diese Komplexe sind unter aeroben Bedingungen ebenfalls instabil (für ausführliche UV-Vis-NIR-Messungen siehe [151]).

Zusammenfassend haben die Experimente gezeigt, dass Kobalt(II)-Komplexe des Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}}$ unter aeroben Bedingungen in Lösung instabil sind und sich eine Kobalt(III)-Verbindung mit deprotoniertem Stickstoff N_3 bildet. Im Gegensatz dazu sind entsprechende Komplexe des isomeren Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}}$ oxidations-stabil. Weiter wurde gezeigt, dass alle Kobalt(II)-Komplexe mit tetradentaten Bispidinliganden ohne Picolinat als Koligand unter aeroben Bedingungen in Lösung stabil sind. Der Komplex mit dem Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{\text{3H}}$ und Picolinat als Koligand ist dagegen unter aeroben Bedingungen in Lösung instabil und es bildet sich ebenso eine Kobalt(III)-Verbindung mit deprotoniertem Stickstoff N_3 . Auch hier sind Komplexe des isomeren Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{\text{7H}}$ und Picolinat als Koligand luftstabil. Ist das Picolinat direkt am Liganden gebunden ($\text{HbispaN}^{\text{7H}^{\text{1b}}}$), entsteht unter aeroben

Bedingungen ausschließlich der Kobalt(III)-Komplex. Hierbei ist der Stickstoff N3 protoniert. Der Zusatz von Picolinat als Koligand (wenn am Stickstoff N3 ein Proton gebunden ist) bzw. das Vorhandensein der 2-Methylen-Pyridin-Einheit oder eines Picolinats am Stickstoff N3 scheint die Oxidation bzw. Deprotonierung zu begünstigen.

In zukünftigen Arbeiten wäre es wünschenswert mit Cyclovoltammogrammen der verschiedenen Kobaltverbindungen ihre Redoxpotentiale zu messen, um ein tieferes Verständnis für die Oxidation bzw. Deprotonierung und den Einfluss der Picolinsäure bzw. das Vorhandensein eines freien Amin-Donors zu erhalten.

3.2 Magnetismus von Kobalt(II)-Bispidinkomplexen

Die untersuchten Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ wurden von Katharina Rück im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert.^[156,162] Siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen für die Struktur der Liganden. Diese beiden Komplexe wurden bereits vollständig charakterisiert und wurden im Rahmen dieser Arbeit auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität χ wurde jeweils eine Messung bei einem magnetischen Feld von 0.05 T und 0.1 T bei schrittweiser Temperaturerhöhung von 2 K auf 300 K durchgeführt.

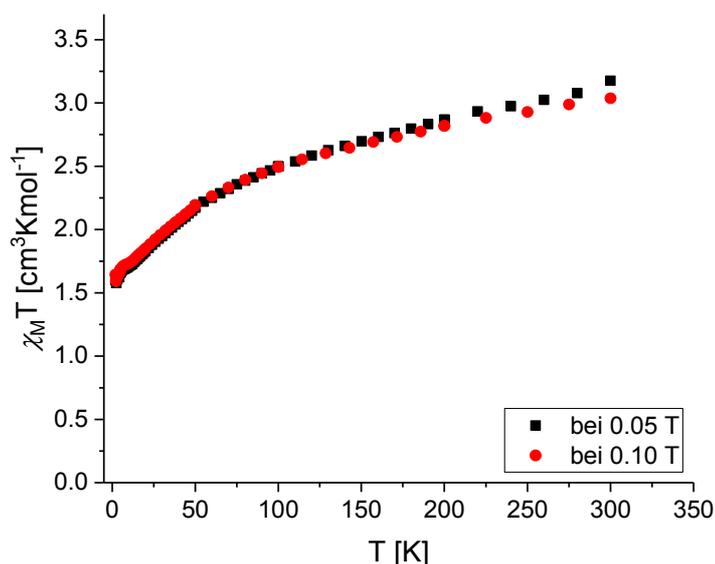


Abbildung 3.12: Magnetische Suszeptibilität $\chi_M T$ gegen die Temperatur T für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$.

In Abbildung 3.12 ist die magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ dargestellt. Der $\chi_M T$ -Wert beträgt bei 300 K $3.1 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser Wert weicht deutlich von dem für einen *spin-only*-Fall erwarteten Wert von $1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ab (siehe Anhang A, Tabelle A2), steht aber im Einklang mit den literaturbekannten $\chi_M T$ -Werten von $2.31\text{--}3.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für *high-spin* Kobalt(II)-Verbindungen.^[107] Die Abweichung der experimentellen Werte von einem *spin-only*-Fall, deuten auf eine hohe Spin-Bahn-Kopplung hin, welche im theoretischen (*spin-only*) Fall nicht berücksichtigt wird.^[163] Der Rückgang des $\chi_M T$ -Wertes mit fallender Temperatur spricht für eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung und der

daraus resultierenden Aufspaltung der Kramers-Dubletts bei einem oktaedrischen Kobalt(II)-Komplex im *high-spin*-Zustand.^[164]

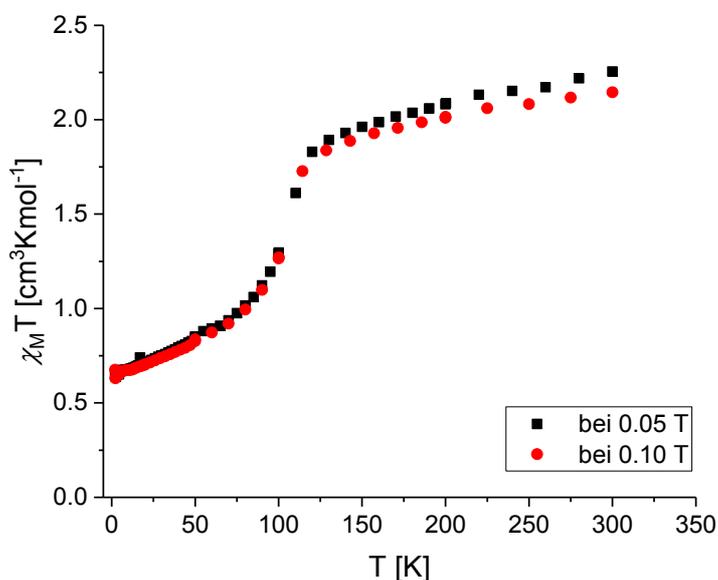


Abbildung 3.13: Magnetische Suszeptibilität $\chi_M T$ gegen die Temperatur T für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$.

Abbildung 3.13 zeigt die magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$. Der $\chi_M T$ -Wert bei 300 K beträgt $2.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und liegt somit ebenfalls leicht über dem für einen *spin-only*-Fall erwarteten Wert von $1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Tabelle A2). Beim Verringern der Temperatur fällt dieser allerdings nicht nur ab, sondern bildet beinahe ein Plateau bei tieferen Temperaturen mit einem $\chi_M T$ -Wert von $0.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K. Der theoretische $\chi_M T$ -Wert für ein ungepaartes Elektron (Kobalt(II) *low-spin*) beträgt $0.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Die magnetischen Messungen deuten darauf hin, dass es sich bei $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ um eine *Spin-Crossover*-Verbindung mit einer *Crossover*-Temperatur bei ca. 100 K handelt.

Ein Auseinanderlaufen von Isfeldlinien bei Messungen der reduzierten Magnetisierung kann im Allgemeinen einen ersten Hinweis auf das Vorhandensein von Einzelmolekülmagnetismus geben. Die reduzierte Magnetisierung, bei der die Magnetisierung M bei verschiedenen Feldern abhängig von der Temperatur aufgetragen wird, wurde für beide Kobalt(II)-Komplexe im Temperaturbereich von 2–10 K gemessen (Abbildung 3.14). Diese zeigt jeweils nur eine sehr kleine Aufspaltung der Isfeldlinien, was auf eine kleine Nullfeldaufspaltung hindeutet. Dies schließt das Vorliegen von Einzelmolekülmagneten aus.

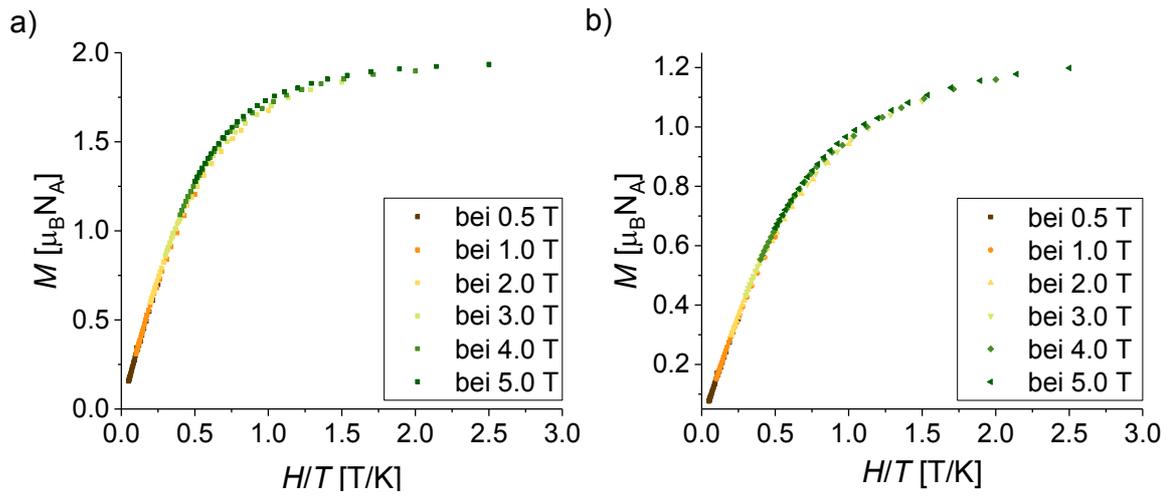


Abbildung 3.14: Reduzierte Magnetisierung gegen H/T für a) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und b) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$.

3.3 Untersuchung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})\text{X}_2]^{\text{n}+}$

Kobalt(II)-Komplexe des Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$ zeigen interessante Reaktionen (siehe Kap. 3.1). Aus diesem Grund wurden analoge Eisenkomplexe synthetisiert und charakterisiert. Für die Struktur des Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen.

Zur Komplexsynthese mit dem Bispidinliganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$ wurden äquimolare Mengen Eisen(II)-Chlorid mit dem Liganden in trockenem Acetonitril für eine Stunde unter Schutzgas gerührt. Nach Einengung des Lösungsmittels konnte der Komplex durch Ether-Diffusion kristallisiert werden. Mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie und elementaranalytischen Messungen konnte unter anaeroben Bedingungen die Bildung des Eisen(II)-Komplexes validiert werden.

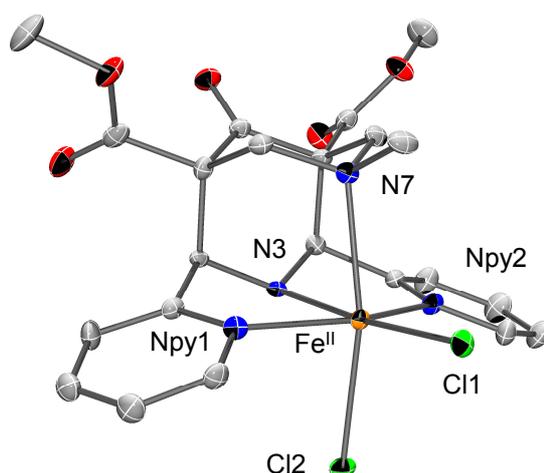


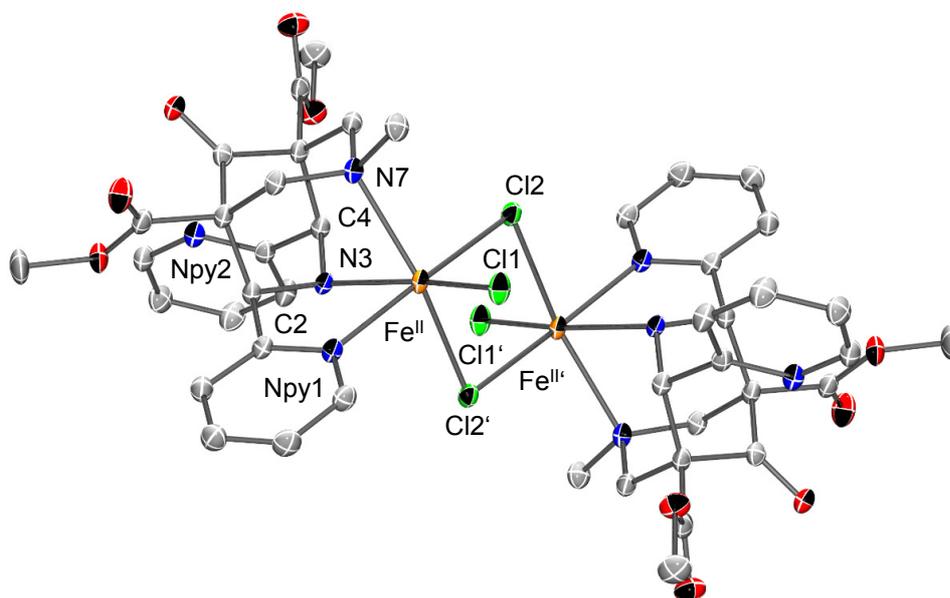
Abbildung 3.15: ORTEP-Plot von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeCN}$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp25_5) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Abbildung 3.15 zeigt das Ergebnis der röntgenkristallographischen Untersuchung und Tabelle 3.6 listet eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln dieses Komplexes auf. Die Bindung zwischen Eisen(II) und dem Stickstoff N3 ist um 0.1 Å kürzer als in einer vergleichbaren Struktur^[165], bei der an N3 eine Methylgruppe statt eines Protons gebunden ist (Ligand N_2py_2). Die übrigen Bindungslängen entsprechen im Schnitt denen der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{X}_2]^{\text{n}+}$ mit verschiedenen zusätzlichen Liganden bzw. anderen Gegenionen (X).^[165]

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe-N3	2.181(3)	N3-Fe-Cl1	174.96(7)
Fe-N7	2.410(3)	Npy1-Fe-Npy2	150.22(9)
N3 ... N7	2.836	N7-Fe-Cl2	165.22(6)
Fe-Npy1	2.194(3)	N3-Fe-Npy1	74.79(13)
Fe-Npy2	2.184(3)	N3-Fe-Npy2	75.66(13)
Fe-Cl1	2.3152(16)	Npy1-Fe-Cl1	103.23(11)
Fe-Cl2	2.516(2)	Npy2-Fe-Cl1	106.52(11)

Neben der bereits diskutierten Struktur ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$) kristallisierte eine weitere, ebenfalls gelbe Verbindung aus (Abbildung 3.16). Es handelt sich um einen zweikernigen Komplex mit zwei Eisen(II)-Zentren mit jeweils einem Bispidindiliganen, bei denen je ein Pyridin an C4 nicht koordiniert ist (exo-endo-Konfiguration siehe Kap. 1.1.3).

**Abbildung 3.16:** ORTEP-Plot der zweikernigen Verbindung $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]\}_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp24) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Der tetradentate Bispidinligand kann somit nur als tridentater Ligand koordinieren. Da $N_2py_2N^3H$ als freier Ligand in der endo-endo-Konfiguration vorlag, ist davon auszugehen, dass sich die Inversion an C4 bei der Komplexsynthese durch eine Retro-Mannich-Reaktion bildet. Zwei Komplex-Einheiten sind über zwei Chloride miteinander verbrückt. An jedes Eisen(II)-Ion koordiniert ein weiteres nicht verbrücktes Chloridion und es ergibt sich eine oktaedrische Koordinationssphäre für jedes Eisen(II)-Ion.

Tabelle 3.7 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen [Å] und –winkeln [°] der zweikernigen Verbindung $\{[Fe^{II}(N_2py_2N^3H)(Cl)_2]\}_2$. Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen N3 und N7 ist im Vergleich zu anderen Eisen(II)-Bispidinkomplexen (vgl. Tabelle 3.6 und [165]) relativ kurz. Die restlichen Bindungslängen entsprechen im Durchschnitt denen anderer Eisen(II)-Bispidinkomplexen.

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der zweikernigen Verbindung $\{[Fe^{II}(N_2py_2N^3H)(Cl)_2]\}_2$.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe-N3	2.2441(12)	N3-Fe-Cl1	165.51(3)
Fe-N7	2.3248(12)	Npy1-Fe-Cl2	171.05(3)
N3 ... N7	2.780	N7-Fe-Cl2'	160.20(3)
Fe-Npy1	2.1951(12)	N3-Fe-Npy1	74.60(4)
Fe-Cl1	2.3508(4)	N3-Fe-Cl2	98.26(3)
Fe-Cl2	2.4779(4)	Npy1-Fe-Cl1	91.68(3)
Fe-Cl2'	2.5316(4)	Cl2-Fe-Cl1	95.828(14)

Es war nicht möglich, diese beiden gelben Verbindungen ($[Fe^{II}(N_2py_2N^3H)(Cl)_2]$ und $\{[Fe^{II}(N_2py_2N^3H)(Cl)_2]\}_2$) voneinander zu trennen. Beide Strukturen zeigen dieselbe elementaranalytische Zusammensetzung und auch mithilfe von Massenspektrometrie konnte die zweikernige Verbindung nicht nachgewiesen werden (es ist anzunehmen, dass die Verbindung aufgrund der Ionisierung nicht stabil ist). Für Arbeiten in der Zukunft sollte eine gezielte Synthese dieser zweikernigen Verbindung entwickelt werden, um diesen Komplex vollständig zu charakterisieren und auf seine Eigenschaften hin zu untersuchen.

Abbildung 3.17 zeigt die UV-Vis-NIR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$ (λ_{max} [nm] (ϵ_{λ} [L/mol·cm]) = 405 (2125), 592 (400)) und der entsprechenden Verbindung mit an C9 reduziertem Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H-ol})(\text{Cl})_2]$ (λ_{max} [nm] (ϵ_{λ} [L/mol·cm]) = 317 (3025), 406 (2125), 559 (675), 672 (375)). Zu beachten ist, dass nicht sichergestellt ist, dass nur einkernige Verbindungen vorliegen (Argumentation siehe vorheriger Absatz). Die Absorptionsmaxima von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$ entsprechen in etwa denen anderer Eisen(II)-Bispidinkomplexen^[165]. Die Verbindung $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H-ol})(\text{Cl})_2]$ hat ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei 672 nm. Möglicherweise liegt bei diesem Komplex ebenfalls ein gewisser Anteil einer zweikernigen Verbindung vor.

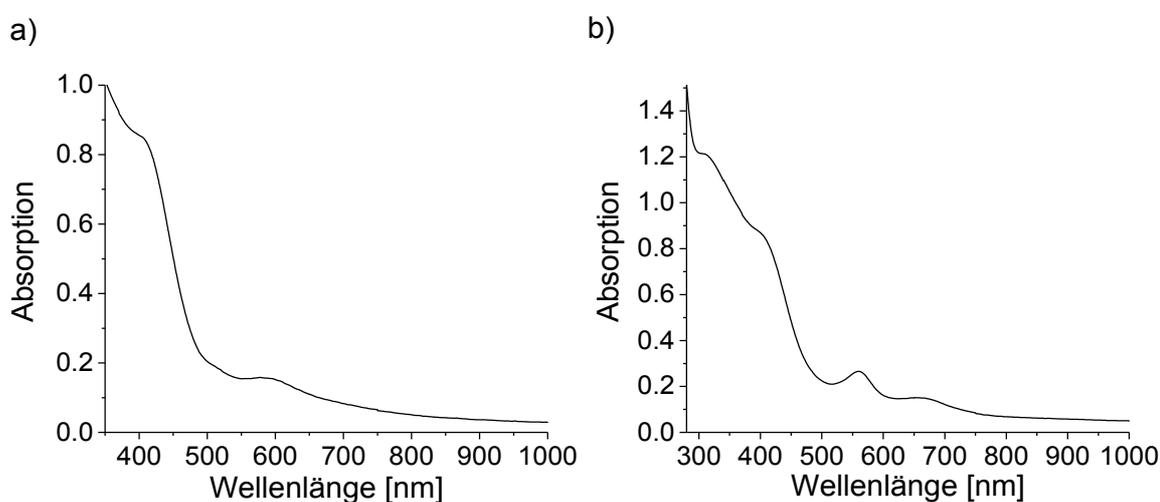


Abbildung 3.17: UV-Vis-NIR-Spektren 0.4 mM in MeOH von a) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$ und b) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H-ol})(\text{Cl})_2]$.

Beim Stehenlassen der Komplex-Lösung ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$) in Acetonitril unter aeroben Bedingungen bilden sich lilafarbene Kristalle, welche sich zur röntgenkristallographischen Untersuchung eignen (Abbildung 3.18). Aus dem Bispidinliganden ($\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$) hat sich durch Retro-Mannich-Reaktion eine Art des Vorläufer-Piperidons gebildet. Zwei dieser Piperidonliganden koordinieren hochsymmetrisch an ein Eisen(II)-Zentrum. Hierbei ist jeweils eine negative Ladung über die Atome C1, C2, N3, C4 und C5 delocalisiert. Es befindet sich kein Proton an diesen Atomen. Die Bindungslängen und -winkel des anderen Piperidonliganden sind identisch. Wie bei anderen Eisen(II)-Bispidinkomplexen liegt das Metallion in einer oktaedrischen Koordinationssphäre vor. Verglichen mit anderen Eisen(II)-Bispidinkomplexen

nen (vgl. Tabelle 3.6, 4.3 und [165]) sind die Bindungslängen aber sehr kurz. Weiterhin ist das Grundgerüst des hier entstandenen Piperidons nicht so starr wie das des ursprünglichen Bispidinliganden.

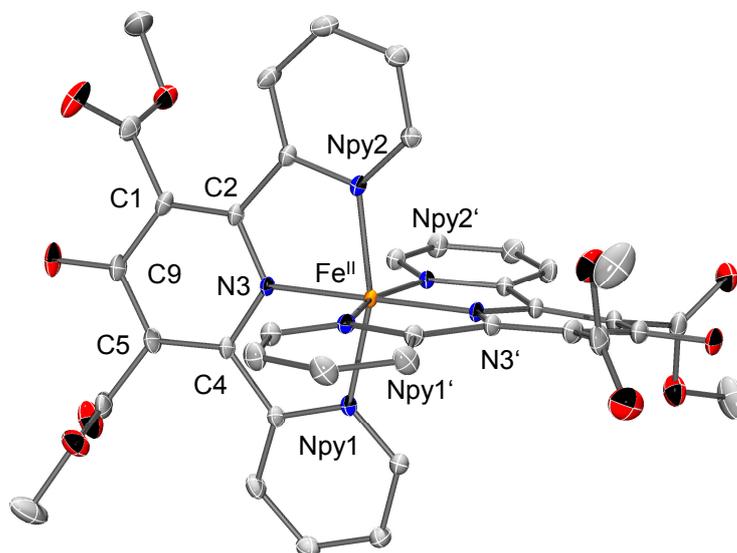


Abbildung 3.18: ORTEP-Plot der lilafarbenen Verbindung $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{Npy}_2\text{N}^3\text{H}-\text{H})^-)_2] \cdot \text{MeCN}$, entstanden aus $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp26) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] der lilafarbenen Verbindung $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{Npy}_2\text{N}^3\text{H}-\text{H})^-)_2]$, entstanden aus $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe-N3	1.899(2)	N3-Fe-N3'	180.0
Fe-Npy1	1.972(2)	Npy1-Fe-Npy2	161.83(9)
Fe-Npy2	1.972(2)	Npy1'-Fe-Npy2'i	161.83(9)
Fe-N3'	1.899(2)	N3-Fe-Npy1'i	99.09(5)
Fe-Npy1'	1.972(2)	N3-Fe-Npy2'	99.09(5)
Fe-Npy2'	1.972(2)	N3'-Fe-Npy2'	80.91(5)
N3-C2/C4	1.358(2)	N3'-Fe-Npy1'	80.91(4)
C1/C5-C2/C4	1.384(3)		
C1/C5-C9	1.445(3)		

Versuche, die lilafarbene Spezies aus dem Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]$ in größerem Maßstab herzustellen, gelangen nicht. Aus diesem Grund war es nicht

möglich, die Verbindung vollständig zu charakterisieren. Für zukünftige Arbeiten wäre es wünschenswert, einen Syntheseweg zur Herstellung dieser Verbindung in größeren Mengen zu entwickeln. Eine Möglichkeit wäre, das aus dem Bispidinliganden entstandene Piperidon direkt mit Eisen(II)-Chlorid, im Verhältnis 2 : 1 und einer Base zur Deprotonierung umzusetzen.

3.4 Fazit

Kapitel 3.1 beschäftigt sich mit verschiedenen Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Bispidin-komplexen, die mittels Elementaranalyse, hochaufgelöster Massenspektrometrie und teilweise durch röntgenkristallographische Untersuchungen charakterisiert wurden. Unter anaeroben Bedingungen konnte die Synthese aller Kobalt(II)-Verbindungen erfolgreich durchgeführt werden. Sämtliche Kobalt(II)-Verbindungen der Liganden mit verschiedenen Donorfunktionen am Stickstoffatom N7 sind luftstabil, auch mit Picolinat als Koligand. Komplexe mit isomeren pentadentaten Liganden (verschiedene Substituenten an N3) werden an Luft zu Kobalt(III)-Spezies oxidiert. Mit einem Picolinat-Koliganden werden die Kobalt(II)-Komplexe des tetradentaten Liganden $N_2py_2N^3H$ ebenso unter aeroben Bedingungen oxidiert. Eine ausführliche Studie dieser Oxidation wurde am Beispiel von $[Co^{II}(N_2py_3^u)(Cl)]^+$ durchgeführt. Hierbei bildet sich neben einer Kobalt(III)-Spezies, eine neue Kobalt(II)-Spezies bei der der 2-Methylen-Pyridin-Substituent von N3 abgespalten wurde. Die Kobalt(III)-Spezies entsteht durch die oxidative Abspaltung der 2-Methylen-Pyridin-Einheit vom tertiären Amin-Donor N3 unter Bildung eines Picolinats (pic) und der Koordination von Picolinat an das Metallzentrum. Für die Oxidation mit Sauerstoff wurde ein Mechanismus postuliert, welcher durch UV-Vis-NIR-Messungen und Markierungsexperimente mit $^{18}O_2$ gestützt wird. Zusammenfassend scheint ein Picolinat als Koligand (wenn am Stickstoff N3 ein Proton gebunden ist) bzw. das Vorhandensein der 2-Methylen-Pyridin-Einheit oder eines Picolinats am Stickstoff N3 die Oxidation bzw. Deprotonierung hervorzurufen. Allerdings konnte nicht vollständig geklärt werden, unter welchen Bedingungen das Stickstoffatom N3 protoniert oder deprotoniert vorliegt. Um dieses Verhalten genauer zu verstehen, sollten in Zukunft Cyclovoltammogramme der verschiedenen Kobaltverbindungen aufgenommen und ihre Redoxpotentiale bestimmt werden.

In Kapitel 3.2 wurden die beiden isomeren Komplexe $[Co^{II}(\text{bispa}^{1a})]^+$ und $[Co^{II}(\text{bispa}^{1b})]^+$ auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Die magnetischen Messungen des Komplexes $[Co^{II}(\text{bispa}^{1b})]^+$ sprechen für eine *Spin-Cross-over*-Verbindung. Um diese Vermutung zu untermauern, sollten weitere Methoden wie z. B. temperaturabhängige Evans-NMR-Messungen zur weiteren Bestimmung des Spinzustands angewendet werden. Ferner sollte eine Hystereseschleife gemessen, ESR-Messungen durchgeführt und hierbei der *g*-Wert bestimmt werden.

In Kapitel 3.3 wurden entsprechende Eisenkomplexe des Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$ synthetisiert und charakterisiert. Bei der Komplexsynthese mit dem Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$ entsteht neben der einkernigen Koordinationsverbindung auch eine zweikernige $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2]\}_2$. Außerdem entsteht unter aeroben Bedingungen eine lilafarbene Verbindung, bei der das Eisen(II)-Zentrum von zwei Piperidonliganden umgeben wird, die eine delokalisierte negative Ladung tragen.

4 Methanogenese

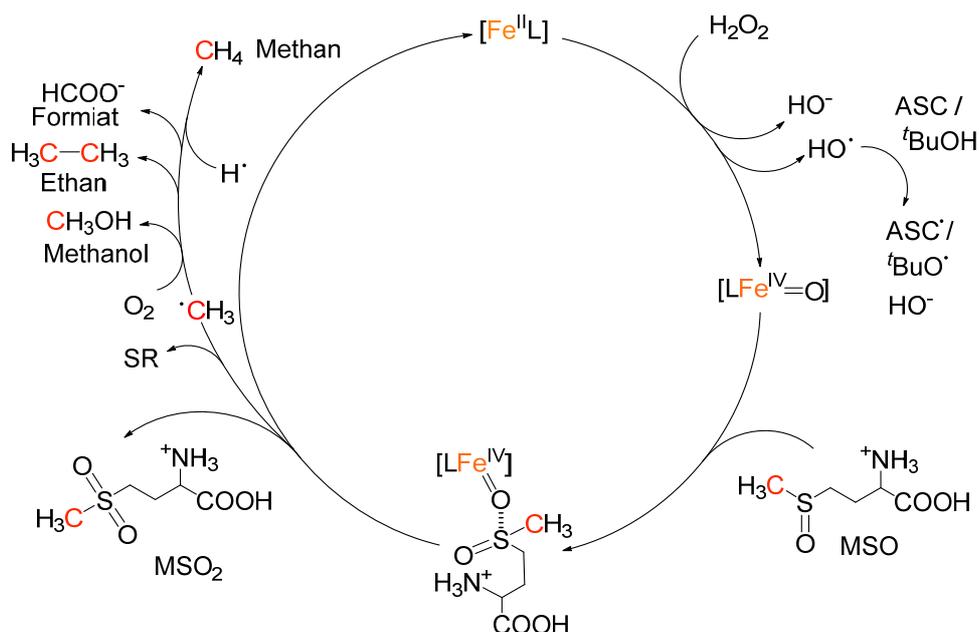
4.1 Einleitung

Methan (CH_4) ist als einfachstes Alkan ein wichtiges Treibhausgas^[166], welches größtenteils von Mikroben (Archaea) unter anaeroben Bedingungen^[167], wie z. B. der Bodenformation und Verbrennung organischer Substanzen, gebildet wird^[168]. Jüngste Untersuchungen zeigten die Bildung von Methan in Eukaryoten auch unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre.^[169-171] Vor kurzem wurde davon berichtet, dass durch eine Eisen(IV)-Oxidokatalysierte Spaltung aus Essigsäure Kohlenstoffdioxid und Methyl-Radikale entstehen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff und Hydroxyl-Radikalen erzeugen die gebildeten Methyl-Radikale Methanol und Formiat, wohingegen unter sauerstofffreien Bedingungen und ohne Hydroxyl-Radikale hauptsächlich Methan gebildet wird.^[172] Erst kürzlich wurde eine Langzeitüberwachung der Methan-Produktion im menschlichen Atem durchgeführt. Diese Experimente untermauern die erst vor kurzem getroffene Annahme, dass Menschen auch ohne Mikroben Methan produzieren können (nicht-archaeale Quelle).^[166] Die Tatsache, dass Pflanzen und Menschen als Methan-Emitter fungieren, ist eine wichtige Erkenntnis, um zu verstehen wo das Treibhausgas herkommt. Der Zwischenstaatliche Ausschuss für Klimaänderungen (IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) veröffentlichte erst kürzlich neue Zahlen über den Anstieg von Treibhausgasen.^[173] Die Konzentration an Methan in der Atmosphäre hat sich demnach seit der vorindustriellen Zeit fast verdreifacht.^[173,174] Es wird angenommen, dass Biomoleküle, die eine direkte Bindung zwischen einem Heteroatom und einer terminalen Methylgruppe aufweisen, wie z. B. die schwefelhaltige Aminosäure Methionin, als Vorläuferverbindung von Methan angesehen werden können.^[169,171,175-178]

4.2 Methanogenese mit Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen

Teile dieses Unter-Kapitels wurden bereits veröffentlicht.^[70]

Während Proteinstrukturen in der Natur sehr komplex sind, bieten relativ kleine und einfach herzustellende Modellverbindungen die Möglichkeit, der natürlichen Geometrie nahe zu kommen und so mechanistische Fragestellungen in der Natur ablaufender Reaktionen zu beantworten. Die Methanogenese wurde in Bezug auf ihre Produkte auch mit dem Mineral Ferrihydrit untersucht – hier ist aber nicht bekannt, an welcher Stelle des Eisenzentrums Reaktionen ablaufen.^[69] Aus diesem Grund wurden verschiedene Eisen(II)-Bispidinkomplexe als Modell-System für die Bildung von Methan untersucht. Schema 4.1 zeigt den postulierten Mechanismus der Bildung von Methan ausgehend von Methionin-Sulfoxid (MSO). Der erste Schritt ist die Oxidation des Eisen(II)-Bispidinkomplexes mit Wasserstoffperoxid. An dieser Stelle ist es wichtig, einen Radikalfänger einzusetzen, um sicherzustellen, dass hierbei produzierte Hydroxyl-Radikale keine unerwünschten Reaktionen eingehen und effektiv beseitigt werden. In früheren Arbeiten^[179] wurde Ascorbinsäure (ASC) hierfür verwendet. In dieser Arbeit wird hauptsächlich *tert*-Butanol (*t*BuOH) – welches ebenso als Hydroxyl-Radikalfänger bekannt ist – da bekannt ist, dass Eisen(IV)-Oxidoverbindungen mit Ascorbinsäure reagieren.^[180-184] Der durch Oxidation entstandene Eisen(IV)-Oxidokomplex kann durch einen nukleophilen Angriff an das Schwefelzentrum einen Eisen(IV)-O-S-Übergangszustand bilden. Anschließend sind zwei Wege denkbar: Zum einen kann durch Sulfoxidation Methionin-Sulfon entstehen. Zum anderen kann durch homolytische Spaltung der Schwefel-Methyl-Bindung ein Methyl-Radikal gebildet werden. Es wird erwartet, dass unter aeroben Bedingungen die Methyl-Radikale durch Sauerstoff gequencht werden und Methanol entsteht. Wenn kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, bildet sich durch Abstraktion eines Protons von einem Reaktanten oder dem Lösungsmittel, Methan.^[70]



Schema 4.1: Postulierter Mechanismus der Eisen(IV)-Oxido-basierten Methanogenese am Beispiel des Substrats Methionin-Sulfoxid (MSO). Rot markiert sind die ^{13}C -Isotope. ASC: Ascorbinsäure, $^t\text{BuOH}$: *tert*-Butanol, MSO_2 : Methionin-Sulfon, SR: demethyliertes Intermediat.^[70]

Der Mechanismus dieser Methanogenese-Reaktion wurde bereits basierend auf einer detaillierten DFT-Studie genau untersucht. Außerdem konnte ^{13}C -markiertes Methanol in der Reaktionslösung nachgewiesen und auch quantifiziert werden. Daneben konnten auch geringe Mengen an ^{13}C -markiertem Ethan in der Gasphase nachgewiesen werden. Dies gibt einen weiteren Hinweis auf die Bildung von Methyl-Radikalen.^[70,179]

Da in früheren Arbeiten^[179] gezeigt werden konnte, dass Methionin in Gegenwart von Wasserstoffperoxid bzw. Eisen(IV)-Oxidoverbindungen sofort zu Methionin-Sulfoxid oxidiert wird, wurde Methionin-Sulfoxid direkt als Substrat verwendet.

Ziel dieser Arbeit war die Verwendung eines anderen Radikalfängers, da bekannt ist, dass Eisen(IV)-Oxidoverbindungen mit Ascorbinsäure reagieren.^[182-184] Es wurde *tert*-Butanol ausgewählt, welches ebenso als Hydroxyl-Radikalfänger bekannt ist.^[180,181] Außerdem wurden ergänzende Versuche durchgeführt, um den Mechanismus weiter zu stützen. Wenn nicht anders vermerkt, wurden immer die Triflate der Eisen(II)-Komplexe verwendet. Für die Struktur der Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen.

Um die Bildung von Eisen(IV)-Oxidokomplexen zu bestätigen, wurden UV-Vis-NIR-Messungen durchgeführt. Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Liganden $N_2py_3^u$ sind für diese Untersuchung besonders geeignet, da der resultierende Oxidokomplex unter den untersuchten Ferrylverbindungen der stabilste ist und seine Bildung gleichzeitig langsam genug verläuft, um sie auch ohne *stopped-flow*-Techniken zu beobachten.

Abbildung 4.1 zeigt das UV-Vis-NIR-Spektrum von $[Fe^{II}(N_2py_3^u)(X)]^{n+}$ und die spektrale Änderung des UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrums der Bildung von $[Fe^{IV}=O(N_2py_3^u)]^{2+}$ nach Zugabe von zehn Äquivalenten Wasserstoffperoxid zu $[Fe^{II}(N_2py_3^u)(X)]^{n+}$ sowie den zeitlichen Verlauf der Bildung der Absorptionsbande von $[Fe^{IV}=O(N_2py_3^u)]^{2+}$ bei 715 nm. Im Anhang D, Abbildung D2, sind die UV-Vis-NIR-Spektren mit den zeitlichen Verläufen bei 715 nm nach Zugabe von MPSO (Methylphenyl-Sulfoxid), Ascorbinsäure und *tert*-Butanol gezeigt.^[70] Es ist zu erkennen, dass die Eisen(IV)-Oxidoverbindung unter allen Bedingungen für mehrere Stunden stabil ist bzw. sich erneut bildet. Die durchgeführten UV-Vis-NIR-Messungen konnten somit bestätigen, dass sich in der Lösung unter den verwendeten Bedingungen für die Methanogenese eine Eisen(IV)-Oxidoverbindung bildet.

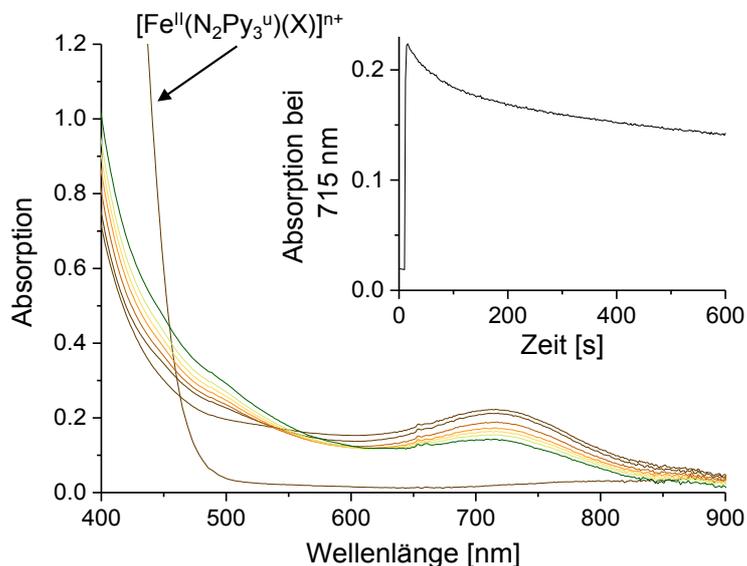
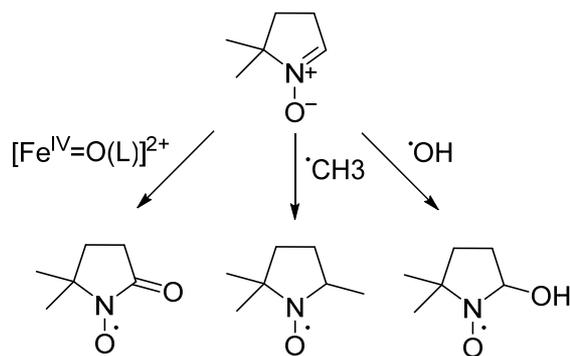


Abbildung 4.1: UV-Vis-NIR-Spektrum von $[Fe^{II}(N_2py_3^u)(X)]^{n+}$ (2 mM) in H_2O , 20 °C und spektrale Änderung des UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrums der dd-Übergangsbande der Bildung von $[Fe^{IV}=O(N_2py_3^u)]^{2+}$ und zeitlicher Verlauf der Bildung der Absorptionsbande von $[Fe^{IV}=O(N_2py_3^u)]^{2+}$ bei 715 nm während der Reaktion von $[Fe^{II}(N_2py_3^u)(X)]^{n+}$ (2 mM) mit 10 Äq. H_2O_2 in H_2O , 20 °C.^[70]

Die Bildung von Methyl-Radikalen bzw. das Quenchen der Hydroxyl-Radikale in Gegenwart des Substrats MPSO konnte auch für den Radikalfänger *tert*-Butanol bestätigt werden. Hierzu wurden Elektronenspinresonanz-Spektren (ESR) mit dem *Spin-Trap*-Reagenz DMPO (5,5-Dimethyl-pyrrolin-*N*-oxid) aufgenommen (Schema 4.2). Wichtig zu erwähnen ist hierbei, dass für die Messungen statt der Eisen(II)-Bispidinkomplexe Eisen(II)-Triflat verwendet wurde, da Vorversuche^[179] gezeigt haben, dass Bispidin-basierte Systeme DMPO und andere mögliche Radikalfänger oxidieren (Schema 4.2). Diese Versuche^[179] zeigten auch, dass DMPO eine gute Wahl als *Spin-Trap*-Reagenz ist, da sowohl mit Methyl- als auch mit Hydroxyl-Radikalen ein Radikal gebildet wird, welches relativ stabil ist, um schnell vermessen werden zu können. Außerdem weisen das Methyl- und das Hydroxyl-Radikal-Addukt jeweils ein charakteristisches ESR-Spektrum auf und unterscheiden sich dazu auch noch deutlich voneinander.^[185-188] Darüber hinaus ist dieses unter wässrigen Bedingungen stabil, kommerziell erhältlich und die radikalische Addition läuft schnell ab. Das Hyperfeinkopplungsmuster eines ESR-Spektrums entsteht durch Interaktion des ungepaarten Spins ($S = 1/2$) mit dem jeweiligen Kernspin – hier Stickstoff und Wasserstoff ($I_N = 1$, $I_H = 1/2$) – das resultierende Multipllett besteht aus $2I + 1$ Linien. Die Wechselwirkung des Stickstoffatoms mit dem ungepaarten Spin führt daher zu drei Linien im ESR-Spektrum. Da ebenso der Kernspin des Protons mit dem ungepaarten Spin wechselwirkt, werden die drei Signale in jeweils zwei Linien aufgespalten. Für das Hyperfeinkopplungsmuster des Methyl-Radikal-Addukts werden sechs Linien erwartet. Für das Hydroxyl-Radikal-Addukt werden nur vier Linien beobachtet, weil hier der Spezialfall gilt, dass zufällig $a_N = a_H$ ist und es zu einer exakten Überlappung der Linien mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 2 : 1 kommt.^[185-188] Wasser, welches das Lösungsmittel ist, hat eine recht hohe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 80.20 \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$, bei 20 °C)^[189]. Dies führt bei Mikrowellenstrahlung zu starken dielektrischen Verlusten, so dass die Mikrowellenstrahlung durch das Lösungsmittel absorbiert wird.^[189] Aus diesem Grund wurde die Reaktionslösung in einer dünnen Glaskapillare aufgenommen und so in ein ESR-Röhrchen überführt. Alle *Spin-Trap*-Experimente wurden in der Glovebox vorbereitet.



Schema 4.2: Darstellung der möglichen Radikale, die durch Reaktion des *Spin-Trap*-Reagenzes DMPO mit einem Eisen(IV)-Oxidokomplex oder Methyl- bzw. Hydroxyl-Radikalen entstehen können.

Wie angenommen, sind Methyl-Radikale (o) ohne den Einsatz eines Hydroxyl-Radikalfängers nur ein untergeordnetes Nebenprodukt (Abbildung 4.2 a). Das ESR-Spektrum zeigt ein deutliches Signal mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $a_N = a_H = 13.90 \text{ G}$ (x), welches dem DMPO-Hydroxy-Radikal zugeordnet werden kann. Um die Bildung von Hydroxyl-Radikalen zu unterbinden und die Entstehung von Methyl-Radikalen zu gewährleisten, ist der Einsatz von Hydroxyl-Radikalfängern (hier *tert*-Butanol, früher gezeigt für Ascorbinsäure^[179]) unabdingbar (Abbildung 4.2 b). Das ESR-Spektrum mit *tert*-Butanol zeigt ein deutliches Signal mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $a_N = 15.30 \text{ G}$ und $a_H = 22.40 \text{ G}$, welches dem DMPO-Methyl-Radikal (o) zuzuordnen ist. Ebenso ist ein Signal mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $a_N = a_H = 13.90 \text{ G}$ (x) zu sehen, welches zu dem DMPO-Hydroxy-Radikal gehört. Die überlagerten ESR-Spektren von den beiden DMPO-Addukten wurden einzeln simuliert (Anhang D, Abbildung D1). Der recht große Überschuss an *tert*-Butanol in diesen Experimenten ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Reaktion von *tert*-Butanol mit den Hydroxyl-Radikalen deutlich langsamer verläuft als mit dem *Spin-Trap*-Reagenz DMPO ($k_{\text{OH},t\text{BuOH}} = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[182], $k_{\text{OH},\text{DMPO}} = 3.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[190]). Aus Gründen der Löslichkeit konnte kein größerer Anteil an *tert*-Butanol verwendet werden. Ebenso wird wegen der sehr unterschiedlichen Reaktivitäten auch deutlich mehr *tert*-Butanol als Ascorbinsäure benötigt ($k_{\text{OH},\text{ASC}} = 4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[191]). Das effektive Quenchen der Hydroxyl-Radikale gewährleistet, dass die Oxidation des Substrats, also die Bildung von Methan, nicht von Hydroxyl-Radikalen bewirkt wird, sondern nachweislich auf der Bildung von Eisen(IV)-Oxidospezies beruht. Ohne Radikal-

fänger wird keine Produktion von Methan detektiert und es wird vermutlich ausschließlich Methanol gebildet. Für die Simulation der gemessenen ESR-Spektren und ESR-Spektren mit einem kleineren Anteil an *tert*-Butanol siehe Anhang D, Abbildung D1.^[70]

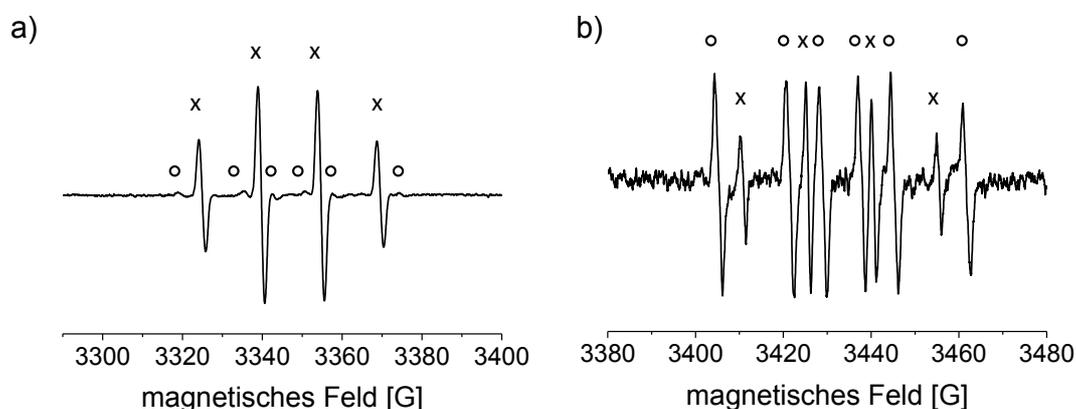


Abbildung 4.2: X-band-ESR-Spektren (H_2O , 298.15 K); a) ESR-Spektrum von DMPO-OH (x) ($g_{\text{iso}} = 2.0058$, $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 13.90$ G, $\nu = 9.396909$ GHz) (20 μmol DMPO, 0.05 μmol H_2O_2 , 0.05 μmol $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$, 0.5 μmol MPSO) und b) DMPO- CH_3 (o) ($g_{\text{iso}} = 2.0056$, $a_{\text{N}} = 15.30$ G, $a_{\text{H}} = 22.40$ G, $\nu = 9.638662$ GHz) und DMPO-OH (x) ($g_{\text{iso}} = 2.0057$, $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 13.90$ G, $\nu = 9.638662$ GHz) (5 μmol DMPO, 0.05 μmol H_2O_2 , 50 μmol $^t\text{BuOH}$, 0.05 μmol $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$, 0.5 μmol MPSO).^[70]

Um den vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 4.1) zu unterstützen, wurde die Reaktionslösung mittels Ionenchromatographie auch auf Formiat (ein weiteres mögliches Oxidationsprodukt von Methyl-Radikalen) hin untersucht. Dabei erwies sich die Quantifizierung von Formiat als schwierig, da die Formiat-Signale nicht eindeutig von denen anderer, nicht bekannter Produkte getrennt werden konnten – es fand eine Überlagerung der Signale statt. Dennoch konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Menge an gebildetem Formiat deutlich ansteigt, wenn nach 48 h (nach dieser Zeit wird ein Plateau der Methan-Konzentration erreicht, siehe [70] und [179] für zeitabhängige Messungen der Methan-Konzentration) erneut Substrat und Wasserstoffperoxid zur Reaktionsmischung gegeben wird (siehe Anhang D, Abbildung D3, für die Ionenchromatogramm-Spektren). Mit Ascorbinsäure als Radikalfänger fand eine noch stärkere Überlagerung der Signale statt und es war nicht möglich, eine Aussage bezüglich der Menge an gebildetem Formiat zu machen (Anhang D, Abbildung D3 a)^[70]. Tabelle D1 im Anhang D listet die ungefähren Mengen an gebildetem Formiat auf. Die Werte wurden durch Integration über immer denselben Bereich ermittelt. Es sei aber an dieser Stelle

nochmals angemerkt, dass die Menge an gebildetem Formiat nicht als absolute Werte verstanden werden kann. Nach erneuter Zugabe von Substrat und Oxidationsmittel bildet sich erneut die aktive Eisen(IV)-Oxidospezies. Dies führt dazu, dass neben Formiat auch erneut Methan detektiert werden kann.

Die bisher beschriebenen Experimente beziehen sich alle auf Messungen von Spezies, die in der Reaktionslösung vorliegen. Demgegenüber fanden die im Folgenden beschriebenen Messungen von Methan durch Entnahme von Proben aus dem Gasraum oberhalb der Lösung statt.

Zur zeitlichen Beobachtung der Methan-Konzentration wurde diese über einen Zeitraum von sechs Tagen verfolgt. Nach 48 h hatte die Methan-Konzentration ein Plateau erreicht (siehe [70] und [179] für den zeitabhängigen Graphen). Aus diesem Grund wurde die Methan-Konzentration in der Gasphase immer nach 48 h gemessen. Sämtliche Proben für die Messungen von Methan in der Gasphase wurden aus einem 1.5 mL Gefäß, welches sich in einem 350 mL Gefäß, gasdicht verschlossen mit einem Septum befand, entnommen.

Tabelle 4.1 listet die Ausbeute der Methan-Produktion (gemessen wurde eine Probe aus dem Gasraum mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)) aus verschiedenen Substraten, mit unterschiedlichen Radikalfängern und unterschiedlichen Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen auf. Ohne den Einsatz eines Radikalfängers, ohne Oxidationsmittel oder ohne Substrat kann Methan nur in kleinen Spuren (ca. 5 % im Vergleich zu den Werten mit allen Komponenten) detektiert werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit allen Komplexen Methan in signifikanter Ausbeute gebildet wird. Die Methan-Konzentration ist im Schnitt aus dem Substrat Methylphenyl-Sulfoxid am höchsten. Mit dem Radikalfänger *tert*-Butanol sind die Ausbeuten an Methan deutlich geringer als mit Ascorbinsäure. Dies wird auf die Tatsache zurückgeführt, dass *tert*-Butanol deutlich langsamer mit Hydroxyl-Radikalen reagiert als Ascorbinsäure ($k_{\text{OH},\text{tBuOH}} = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [182], $k_{\text{OH},\text{ASC}} = 4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [191]).[70]

4.2 Methanogenese mit Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen

Tabelle 4.1: Methan-Produktion aus verschiedenen Substraten (MSO, TAS: Thioanisol, MPSO, DMSO: Dimethylsulfoxid) mit unterschiedlichen Radikalfängern (ASC, ^tBuOH) und unterschiedlichen Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen. Reaktionszeit: 48 h, 5 μmol $[\text{Fe}(\text{L}^n)]^{2+}$, 100 μmol H_2O_2 , 50 μmol ^tBuOH, 0.5 μmol Substrat in H_2O , die Prozent an Methan beziehen sich auf die eingesetzte Substratmenge.^[70]

Komplex	Substrat	Radikalfänger	Ausbeute [nmol]	CH ₄ [%]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-triol})]^{2+}$	MSO	ASC	17.86 \pm 2.37 ^[a]	3.6 \pm 0.5
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-triol})]^{2+}$	TAS	ASC	25.13 \pm 2.36 ^[a]	5.0 \pm 0.5
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-triol})]^{2+}$	MPSO	ASC	43.43 \pm 4.91 ^[a]	8.6 \pm 1.0
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$	MSO	ASC	11.60 \pm 0.74 ^[a]	2.3 \pm 0.1
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$	TAS	ASC	16.75 \pm 0.80 ^[a]	3.4 \pm 0.2
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$	MPSO	ASC	40.07 \pm 3.41 ^[a]	8.0 \pm 0.7
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})]^{2+}$	MPSO	ASC	43.14 \pm 0.61	8.6 \pm 0.1
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})](\text{BF}_4)_2$	MPSO	ASC	41.25 \pm 1.06	8.3 \pm 0.2
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$	MPSO	^t BuOH	14.39 \pm 0.20	2.9 \pm 0.0
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$	MPSO	^t BuOH	26.97 \pm 0.64 ^[b]	5.4 \pm 0.1
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$	MSO	^t BuOH	9.31 \pm 0.41	1.9 \pm 0.1
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$	DMSO	^t BuOH	37.63 \pm 0.17	7.5 \pm 0.0
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})]^{2+}$	MPSO	^t BuOH	5.95 \pm 0.17	1.2 \pm 0.0
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})](\text{BF}_4)_2$	MPSO	^t BuOH	15.89 \pm 0.35	3.2 \pm 0.1

^[a] Einträge von Kathrin Benzing^[179] gemessen, ^[b] Reaktion wurde statt in H_2O in MeCN durchgeführt.

Darüber hinaus wurde der Einfluss des Gegenions des Eisen(II)-Komplexes untersucht. Mit dem Radikalfänger Ascorbinsäure ändert sich die Ausbeute an Methan beim Wechsel des Gegenions von Triflat zu Tetrafluoroborat quasi nicht. Wird allerdings *tert*-Butanol verwendet, verdreifacht sich die Methan-Ausbeute bei Verwendung des Tetrafluoroboratkompleses im Vergleich zur Triflatverbindung. Es konnte nicht abschließend erklärt werden, welchen Einfluss das Gegenion hat, aber eine Beteiligung des Gegenions an der Reaktion kann nicht ausgeschlossen werden. Außerdem wurde die Reaktion auch in Acetonitril durchgeführt. Hierbei ist die Ausbeute an Methan fast doppelt so hoch wie in Wasser. In einer früheren Arbeit^[179] konnte gezeigt werden, dass die Menge an gelöstem Sauerstoff in der Reaktionslösung bis zu 52 % der gebildeten Methyl-Radikale quenchen kann. Da entgastes Acetonitril verwendet wurde, wird angenommen, dass nicht als erstes Methanol, sondern direkt Methan gebildet werden kann. Darüber hinaus sollte

ebenso die Methan-Bildung (Reaktion unter Argon-Atmosphäre) quantifiziert werden. Dies war allerdings nicht möglich, da sich herausstellte, dass das erhältliche Argon-Gas bereits Methan enthält, welches eine Quantifizierung der Methan-Konzentration des Hintergrunds erheblich störte, da hierbei schon große Schwankungen auftraten. Für die Menge an gebildetem Methan für weitere nicht Bispidinliganden siehe [70].

Um sicherzustellen, dass das gebildete Methan aus dem Substrat stammt, wurde am terminalen Kohlenstoff isotope markiertes ^{13}C -Methionin-Sulfoxid verwendet. In einer früheren Arbeit^[70,179] konnte unter Verwendung von Ascorbinsäure für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-trio})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})]^{2+}$ gefunden werden, dass 80 % des gebildeten Methans aus der terminalen Methylgruppe des Methionin-Sulfoxides entstehen. Mit *tert*-Butanol als Radikalfänger und dem Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})]^{2+}$ konnte berechnet werden, dass 65 % des Methans aus der terminalen Methylgruppe stammen. Es ist davon auszugehen, dass die restliche Menge an gebildetem Methan z. B. aus den Radikalfängern entsteht.^[70]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der vorgeschlagene Mechanismus der Methan-Bildung aus Thioethern durch zusätzliche Experimente und darüber hinaus durch den Einsatz eines alternativen Radikalfängers weiter unterstützt werden.

4.3 Fazit

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Methanogenese durch Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexe. Der postulierte Mechanismus^[69] konnte durch zusätzliche Messungen bestätigt werden. Die Bildung einer Eisen(IV)-Oxidoverbindung in der Methanogenese-Reaktionslösung, konnte exemplarisch mit dem Liganden $N_2py_3^u$ mithilfe von UV-Vis-NIR-Messungen gezeigt werden. Außerdem wurde statt Ascorbinsäure nun auch *tert*-Butanol als Radikalfänger eingesetzt, da Eisen(IV)-Oxidoverbindungen, wie erwähnt, mit Ascorbinsäure störende Nebenreaktionen eingehen können. Mit *Spin-Trap*-Experimenten konnte die Bildung von Methyl-Radikalen in Lösung nachgewiesen werden. Hierbei ist ein deutlicher Überschuss an *tert*-Butanol notwendig, da die Reaktion von Hydroxyl-Radikalen mit *tert*-Butanol deutlich langsamer verläuft als mit dem *Spin-Trap*-Reagenz DMPO ($k_{OH,tBuOH} = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[182], $k_{OH,DMPO} = 3.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[190]). Auch unter Einsatz von *tert*-Butanol wird in der Gasphase Methan gebildet. Deutlich unterscheiden tun sich die Geschwindigkeitskonstanten von *tert*-Butanol bzw. Ascorbinsäure mit Hydroxyl-Radikalen ($k_{OH,tBuOH} = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[182], $k_{OH,ASC} = 4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[191]), was dazu führt, dass die Menge an gebildetem Methan mit *tert*-Butanol geringer ausfällt. Die Bildung von Formiat in der Reaktionslösung konnte ebenfalls bestätigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Eisen(IV)-Oxido-katalysierte Bildung von Methyl-Radikalen aus verschiedenen Thioethern eine effiziente Reaktion darstellt und ein elementarer Weg für die natürliche, aerobe Methan-Produktion sein könnte. Diese Erkenntnisse der Modell-Reaktion der Methan-Bildung können dazu beitragen, die Methan-Produktion in der Umwelt genauer zu verstehen. Die experimentellen Daten verschiedener Nicht-Häm-Eisen(IV)-Oxido-komplexe, die durch eine bereits früher durchgeführte DFT-Studie unterstützt wurden, bestätigen den vorgeschlagenen Mechanismus: Die Methyl-Radikale bilden sich durch die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung des Thioethers, nachdem der in der wässrigen Lösung vorhandene Sauerstoff aufgebraucht ist und keine weitere Methanol-Bildung mehr stattfinden kann. Die restlichen Methyl-Radikale reagieren dann zu Methan.

5 Ruthenium-Bispidinkomplexe

5.1 Einleitung

2009 wurden von Comba *et al.* die ersten Ruthenium-Bispidinkomplexe synthetisiert und charakterisiert.^[40,192] Es handelte sich dabei um $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{Cl})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{OH}_2)]^{2+}$. Für die Struktur der Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen. Der unreaktive Chloridokomplex wurde durch Liganden-Austausch mit AgClO_4 in die aktive Aquaspezies umgewandelt. Dieser Komplex ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{OH}_2)]^{2+}$) erwies sich nach Oxidation mit Iodosobenzol als effektiver Katalysator ($[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})]^{2+}$) für die Olefin-Epoxidierung. Darüber hinaus wurde der Komplex auf seine Stereoselektivität bei der Epoxidierung untersucht. Anhand von *cis*- und *trans*- β -Methylstyrol wurde beobachtet, dass die Epoxidierung mit dem Ruthenium-Katalysator stereoselektiv für beide Konfigurationen abläuft.^[40] Die theoretischen sowie experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichen genauere Aussagen zur reaktiven Spezies, wie im Folgenden diskutiert wird.

5.2 Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})\text{X}]^{n+}$

Als erstes wurden DFT-Rechnungen der Ruthenium(II)-Spezies des Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\circ}$ und des isomeren Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}}$ durchgeführt. Ruthenium(II)-Komplexe sind in der Regel oktaedrische *low-spin*-Komplexe und daher diamagnetisch.^[106]

Tabelle 5.1: Relative (freie) Enthalpien ΔG , ΔH und SCF-Energien (in kJ/mol) verschiedener Ru^{II} -Komplexe. Als Referenz wurde $S = 0$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Komplex	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{Cl})]^+$	$S = 1$	133.77	144.37	146.66
	$S = 2$	187.47	208.13	211.44
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{OH}_2)]^{2+}$	$S = 1$	114.04	130.48	134.45
	$S = 2$	208.70	229.99	234.36
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$	$S = 1$	136.54	153.73	156.63
	$S = 2$	193.45	216.14	219.87

DFT-Rechnungen haben den *low-spin*-Zustand als Grundzustand der Ruthenium(II)-Komplexe bestätigt (Tabelle 5.1). Für Details zu den Rechnungen siehe Kap. 9. Der diamagnetische *low-spin*-Zustand wurde experimentell auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komplexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{Cl})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ nachgewiesen (siehe Kap. 9).

Die Ruthenium(II)-Komplexe des Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\text{U}}$ wurden nur theoretisch behandelt, da eine Komplexierungs-Reaktion mit verschiedenen Ruthenium(II)-Salzen ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(p\text{-Cymol})(\text{Cl})_2]_2$) weder in Methanol noch in Ethanol zum gewünschten Komplex führten. Mittels HR-Massenspektrometrie konnte zwar die Bildung einer Ruthenium(II)-Spezies nachgewiesen werden, aber die hierbei gefundenen Massen sind deutlich kleiner als die des erwarteten Komplexes. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist ein Gemisch verschiedener, unbekannter Spezies auf. Der Ligand scheint sich bei der Komplexierung zu zersetzen.

Zur Synthese von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{Cl})]^+$ wurden äquimolare Mengen des Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}}$ und Dichlorotetrakis-(dimethylsulfoxid)-Ruthenium(II) für 16 h in Methanol unter Rückfluss gerührt. Durch Zugabe von Natriumperchlorat und Kristallisation aus Methanol konnte der Komplex erhalten werden. Bei der Synthese ist zu beachten, dass der Komplex nur sauber synthetisiert werden kann, wenn viel Lösungsmittel verwendet wird (ca. 200 mL MeOH für 250 mg Ligand). Wird weniger Methanol verwendet, kann kein reiner Komplex erhalten werden. Es entsteht zusätzlich $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})\text{DMSO}]^{2+}$. Außerdem ist eine relativ lange Reaktionszeit von ca. 20 h notwendig. Anschließend wurde der Chloridkomplex zum Aquakomplex umgesetzt. Hierzu wurden äquimolare Mengen des Chloridkomplexes und Silberperchlorat in einer Wasser-Aceton-Mischung (1/1) im Dunklen gerührt. Nach Entfernen des entstandenen Silberchlorids, Zugabe von Natriumperchlorat und Lagerung bei 4 °C konnte der Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ gewonnen werden. Bei der Aufarbeitung muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht über 30 °C steigt, da sonst eine Dimerisierung zu einer Ru-O-Ru-Spezies eintritt, welche an ihrer grünen Farbe erkannt wird.^[192]

Um einen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Redoxpotential des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ herzustellen, wurde ein Pourbaix-Diagramm in Britton-Robinson-Puffer bei Raumtemperatur (RT) angefertigt

(Abbildung 5.2). Dazu wurden Cyclovoltammogramme bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. Die Abhängigkeit des Potentials E vom pH-Wert ist linear (Steigung von etwa -59 mV pro pH-Einheit). Dies weist auf die Übertragung einer äquivalenten Anzahl von Protonen und Elektronen hin. Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft das Cyclovoltammogramm der Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{OH}_2)]^{2+}$ bei pH 1.8. Das $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Redoxpotential liegt bei pH 1.8 bei 616 mV (vs. SCE).

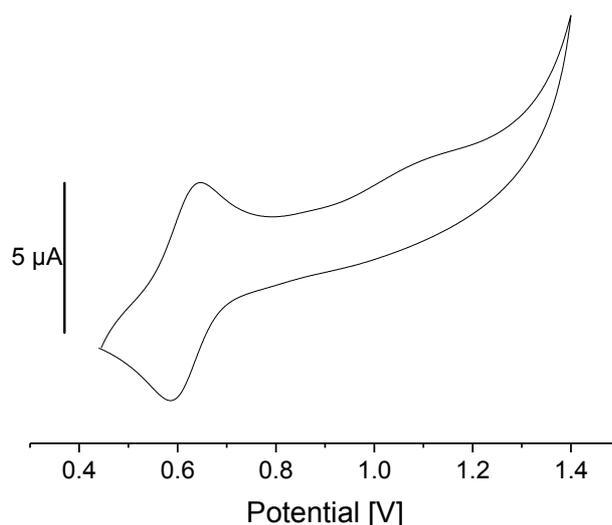
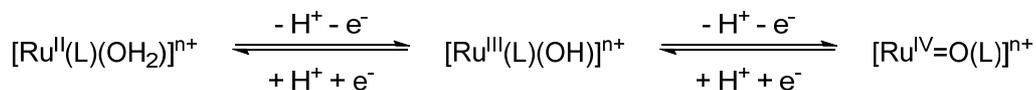


Abbildung 5.1: Cyclovoltammogramm von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{OH}_2)]^{2+}$ 0.99 mM in Britton-Robinson-Puffer bei pH 1.8, RT. *Glassy Carbon*-Arbeits-, Pt-Gegen- und SCE-Referenzelektrode.

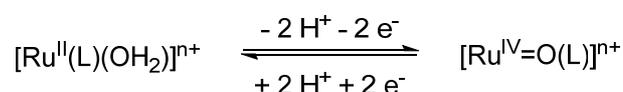
Allerdings weisen die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Cyclovoltammogramme bei allen pH-Werten jeweils nur einen reversiblen Redoxschritt auf. In einer früheren Arbeit^[192] wurde für denselben Komplex ein zweiter Redoxschritt beschrieben und dies auf einen schrittweisen protonengekoppelten Elektronentransfer, wie in Schema 5.1 dargestellt, zurückgeführt.^[40]



Schema 5.1: Allgemeine Darstellung des protonengekoppelten Elektronentransfer für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)]^{2+}$.

Da der zweite Redoxschritt nur mit einer sehr langsamen Vorschubgeschwindigkeit (2 mV/s) beobachtet werden konnte und in den zuvor beschriebenen CV-Experimenten wahrscheinlich kein Puffer verwendet wurde, wird aus heutiger Sicht angenommen, dass der zweite Redoxschritt der Bildung einer weiteren Spezies

zugeordnet werden müsste.^[40] In den hier durchgeführten Experimenten (mit Britton-Robinson-Puffer) konnte weder durch die deutliche Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit noch durch die Verwendung anderer Elektroden ein zweiter Redoxschritt beobachtet werden. Somit ergibt sich für das Pourbaix-Diagramm nur eine und nicht zwei Geraden. Demnach ist davon auszugehen, dass die direkte Oxidation von Ruthenium(II) zu Ruthenium(IV) erfolgt – also eine Zwei-Elektronen-Oxidation ohne das Auftreten einer Ruthenium(III)-Zwischenstufe, wie in Schema 5.2 dargestellt. Von solch einem Verhalten von Ruthenium(II)-Komplexen mit anderen Ligandensystemen wurde bereits in der Literatur berichtet.^[193,194]



Schema 5.2: Allgemeine Darstellung des protonengekoppelten Elektronentransfer für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ohne die Zwischenstufe $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})(\text{OH})]^{2+}$.

Ein zusätzliches Indiz hierfür ist der Vergleich des Spitzenstromes von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (Abbildung 5.1) mit dem von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ (Abbildung 5.5). Für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ist dieser bei gleicher Konzentration ca. doppelt so groß ist wie für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$, bei dem nur eine Oxidation von Ruthenium(II) zu Ruthenium(III) stattfindet.

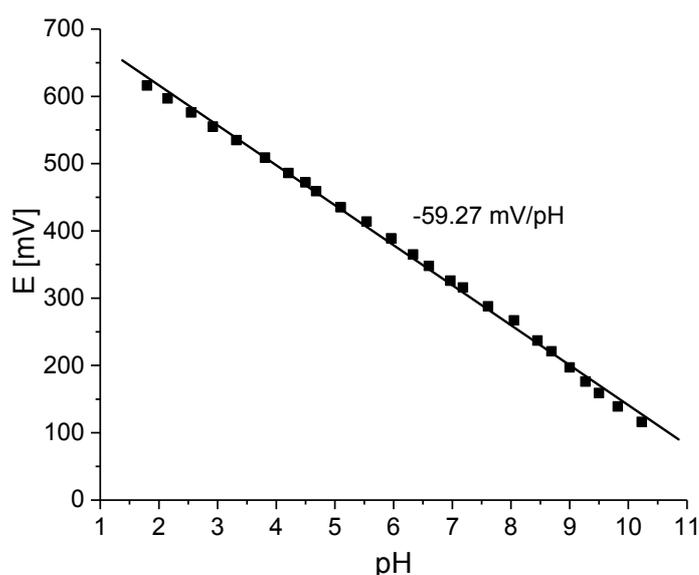


Abbildung 5.2: Pourbaix-Diagramm von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ 0.99 mM in Britton-Robinson-Puffer bei RT, pH-Wert-Einstellung mit NaOH, GC-Arbeits-, Pt-Gegen- und SCE-Referenzelektrode.

Um die Bildung einer Ruthenium(IV)-Spezies nachzuweisen, wurde eine UV-Vis-NIR-Titration mit dem wasserlöslichen, starken Ein-Elektronen-Oxidationsmittel Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) in Wasser bei pH 1.45 (eingestellt durch Zugabe von konz. HClO_4) durchgeführt (Abbildung 5.3 a)). Das saure Medium ist zur Stabilisierung des Cer(IV)-Komplexes notwendig. Bei Zugabe von mehr als zwei Äquivalenten Cer(IV)-ammoniumnitrat ändert sich das Spektrum nicht mehr. Das Auftreten von zwei isosbestischen Punkten (241 nm und 341 nm) und einem quasi-isosbestischen Punkt (257 nm) während der gesamten Titration, weist auf eine direkte Zwei-Elektronen-Umwandlung von Ruthenium(II) zu Ruthenium(IV) hin, wie in Schema 5.2 dargestellt. Hochvalente Rutheniumspezies weisen keine charakteristischen elektronischen Übergänge auf und daher kann anhand der UV-Vis-NIR-Spektren keine Zuordnung der Oxidationsstufe erfolgen.^[110,150,193,195-198]

Eine Rück-Titration mit dem Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel Hydrochinon (Abbildung 5.3 b)) bestätigt das Vorhandensein einer Ruthenium(IV)-Spezies. Mithilfe von einem Äquivalent Hydrochinon kann die zuvor mit zwei Äquivalenten Cer(IV)-ammoniumnitrat erzeugte Ruthenium(IV)-Spezies wieder in den ursprünglichen Ruthenium(II)-Komplex umgewandelt werden.

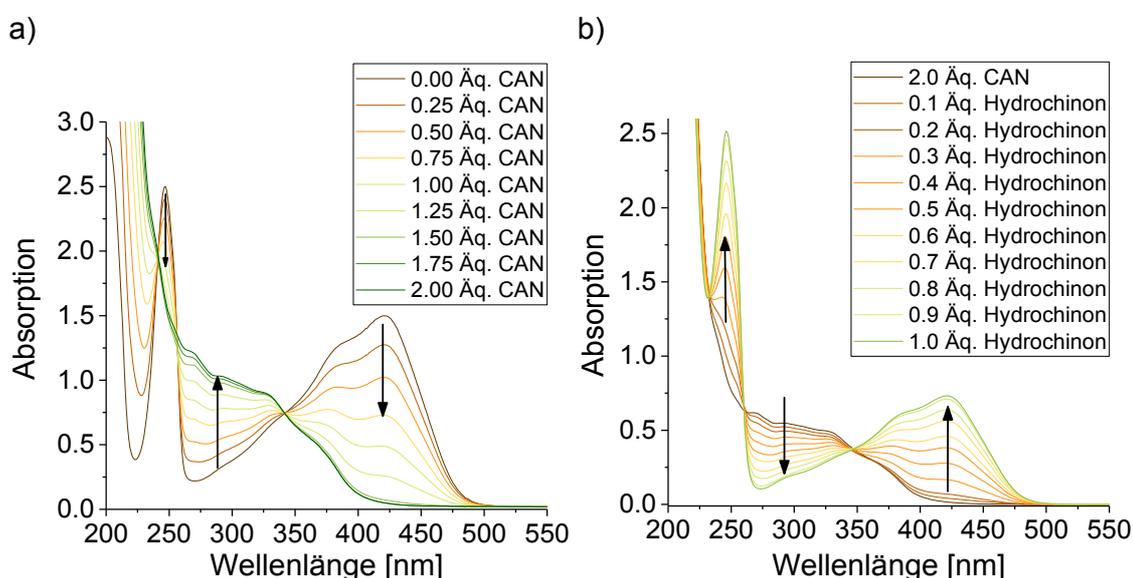


Abbildung 5.3: a) UV-Vis-NIR-Titration von $0.12 \text{ mM } [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ in H_2O , pH 1.45 (HClO_4), RT, mit CAN und b) UV-Vis-NIR-Titration von $0.06 \text{ mM } [\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})]^{2+}$ in H_2O , pH 1.45 (HClO_4), RT, (Oxidation von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ mit 2.0 Äq. CAN) mit Hydrochinon.

5.3 Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$

Für die Struktur der Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen. Die Motivation zur Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$) war die Synthese eines Ruthenium(IV)-Oxidokomplexes im *low-spin*-Grundzustand. Auch wenn Ruthenium(II)-Komplexe im Normalfall in einem elektronischen *low-spin*-Zustand vorliegen, gilt dies nicht unbedingt für die entsprechenden Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe. In Anlehnung an den ersten *low-spin*-Ruthenium(IV)-Oxidokomplex von Fukuzumi *et al.*^[110], sollte dies durch den Austausch eines Pyridin-Donors mit einem Picolinat erreicht werden. Durch diese Veränderung (tpa-COOH statt tpa, für die Struktur der Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen) änderte sich für das dort verwendete Ligandensystem der Spinzustand von $S = 1$ (für $[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa})(\text{OH}_2)]^{2+}$) auf $S = 0$ (für $[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa-COO})]^+$). DFT-Rechnungen mit dem Komplex $[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa-COO})]^+$ haben gezeigt, dass der Singlet-Zustand nur durch Anlagerung eines Wassermoleküls und damit einer pentagonal-bipyramidalen Geometrie um das Metallzentrum stabilisiert wird.

Wie in der Literatur beschrieben konnten DFT-Rechnungen den *low-spin*-Zustand als Grundzustand^[106] für die Ruthenium(II)-Komplexe korrekt beschreiben (siehe Anhang F, Tabelle F2, für die Energien und Kap. 9 für Details zu den Rechnungen). Durch den *low-spin*-Zustand liegt ein diamagnetischer Zustand vor, welcher auch im NMR-Experiment nachgewiesen werden kann (siehe Kap. 9).

Zur Synthese der beiden isomeren Ruthenium(II)-Komplexe ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$) wurden die Liganden in einem Wasser-Methanol-Gemisch (1/2) gelöst und jeweils eine äquimolare Menge $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ zugegeben. Nachdem der pH-Wert auf 5 eingestellt und die Lösung für 24 h bei 60 °C gerührt wurde, konnte der jeweilige Komplex durch Zugabe von Natriumperchlorat und Umkristallisieren aus Methanol liefert die Produkte als orangefarbene, kristalline Feststoffe. ORTEP-Plots der Röntgen-Kristallstruktur-Analysen sind in Abbildung 5.4 gezeigt.

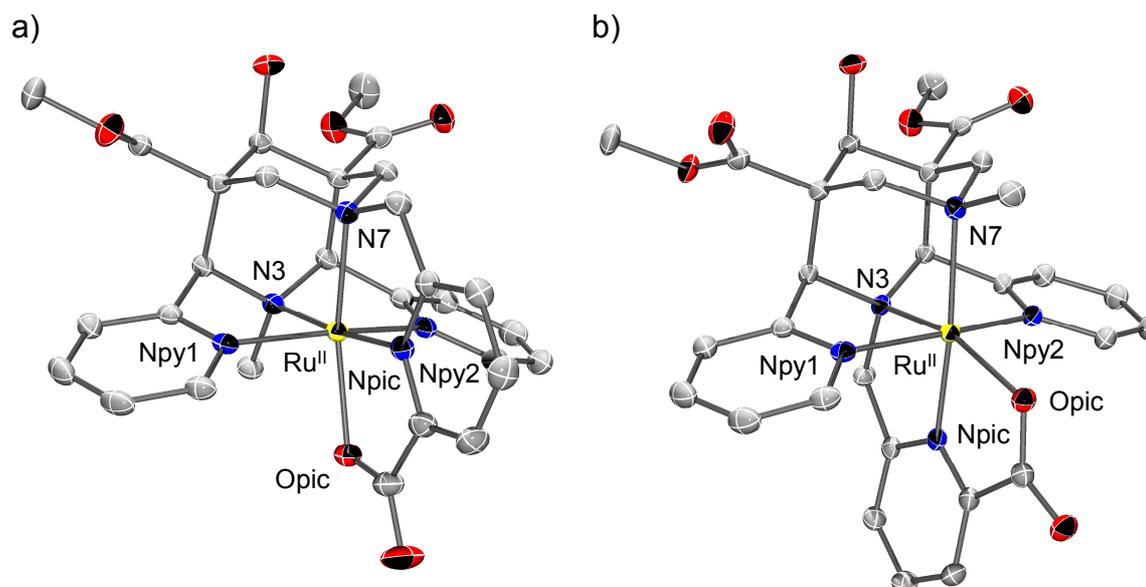


Abbildung 5.4: ORTEP-Plots von a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]\text{ClO}_4$ und b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot \text{NaClO}_4$ (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, Lösungsmittel-moleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Tabelle 5.2 und 5.3 zeigen eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ und zum Vergleich die Werte aus der jeweils mit DFT optimierten Struktur. Für die berechneten relativen freien Enthalpien ΔG , Enthalpien ΔH und SCF-Energien von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ siehe Anhang F, Tabelle F2.

Die mit DFT optimierten Strukturen sind im Einklang mit den Kristallstrukturen. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen im Mittel denen von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{Cl})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ^[40] und liegen im Bereich anderer Ruthenium(II)-Komplexe^[153,199]. Die Koordinationsgeometrie der beiden isomeren Komplexe lässt sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben. Da der Winkel zwischen dem Stickstoffatom N3 bzw. N7 und der Ru-Opic-Bindung jeweils über 100 ° liegt, sollte hier im Prinzip genug Platz für einen zusätzlich koordinierenden Wasserliganden sein. Mit diesem zusätzlichen Liganden könnten sich nach der Oxidation Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe mit einer pentagonal-bipyramidalen Geometrie im *low-spin*-Zustand bilden. Röntgenkristallographische Untersuchungen ergaben im Festkörper jeweils einen oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplex ohne einen zusätzlichen Wasserliganden. Hier könnte sich die Methylgruppe an dem Stickstoff N3 bzw. N7 sterisch

störend auf einen potenziellen Liganden auswirken. Eine Koordination eines Wasserliganden im Festkörper kann somit ausgeschlossen werden. Die sehr starre Struktur des Grundgerüsts der Bispidinliganden zeigt sich am Abstand zwischen den Stickstoffatomen N3 und N7, der hier – wie auch bei anderen Übergangsmetallen – bei circa 2.9 Å liegt.^[6]

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ und zum Vergleich die Werte aus der mit DFT optimierten Strukturen für $S = 0$ (UB3LYP/def2-TZVP).

Bindungslänge [Å]	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$		$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$	
	DFT	Kristall	DFT	Kristall
Ru-N3	2.13	2.084(2)	2.06	2.023(2)
Ru-N7	2.17	2.112(2)	2.24	2.176(2)
N3 ... N7	3.00	2.9520(2)	2.99	2.9267(2)
Ru-Npy1	2.08	2.057(2)	2.08	2.071(2)
Ru-Npy2	2.08	2.049(2)	2.08	2.052(2)
Ru-Npic	1.97	1.947(2)	1.96	1.957(2)
Ru-Opic	2.11	2.143(2)	2.14	2.182(1)

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ und zum Vergleich die Werte aus der mit DFT optimierten Strukturen für $S = 0$ (UB3LYP/def2-TZVP).

Winkel [°]	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$		$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$	
	DFT	Kristall	DFT	Kristall
N3-Ru-Npic/Opic	172.5	174.11(7)	164.1	163.36(6)
Npy1-Ru-Npy2	159.3	162.29(7)	164.2	164.89(7)
N7-Ru-Opic/Npic	163.2	163.34(6)	173.3	173.81(6)
N3-Ru-Npy1	81.0	81.87(7)	82.5	83.04(6)
N3-Ru-Npy2	80.9	82.22(7)	82.5	82.48(6)
Npy1-Ru-Npic/Opic	99.3	98.74(7)	96.5	95.01(6)
Npy2-Ru-Npic/Opic	100.0	97.89(7)	96.5	97.63(6)
N3/N7-Ru-Opic	108.2	107.23(6)	107.9	108.33(6)

Ebenso wie für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ wurde für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ ein Pourbaix-Diagramm erstellt. Es wird vermutet, dass sich die isomeren Komplexe bzgl. Koordination eines zusätzlichen Wasserliganden und Oxidationsverhalten aufgrund der ähnlichen Struktur gleich verhalten. Die Cyclovoltammogramme bei verschiedenen pH-Werten von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ zeigten jedoch, anders als die Cyclovoltammogramme von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$, keine pH-Abhängigkeit. Abbildung 5.5 zeigt das Cyclovoltammogramm von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ bei pH 2.0.

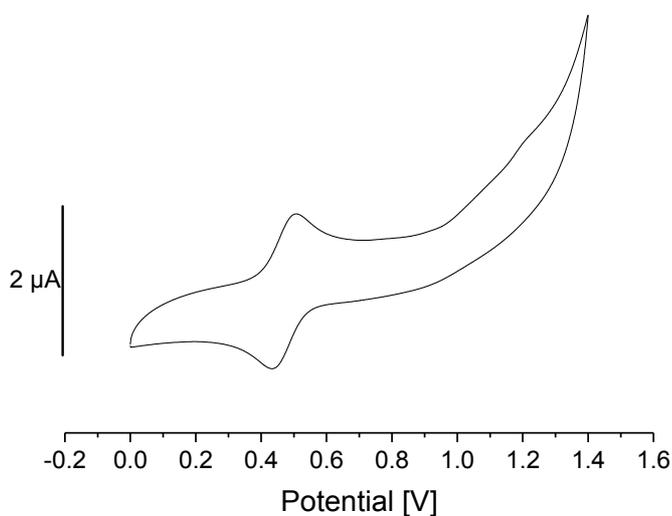


Abbildung 5.5: Cyclovoltammogramm von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ 0.94 mM in Britton-Robinson-Puffer bei pH 2.0, RT. Glassy Carbon-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Ebenso wie bei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ kann nur ein Redoxschritt gemessen werden. Allerdings wird bei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ davon ausgegangen, dass es sich nur um eine Oxidation zu Ruthenium(III) handelt. Dies wird auch beim Vergleich des Spitzenstroms von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ mit dem von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ deutlich, welcher bei gleicher Konzentration beim letztgenannten ca. doppelt so groß ist. Bei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ handelt es sich um einen Ein-Elektronen-Prozess. Das pH-unabhängige $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ Redoxpotential von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ liegt bei 473 mV (vs. Ag/AgCl).

Ob sich $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ nur zu Ruthenium(III) oxidieren lässt, wurde mithilfe einer UV-Vis-NIR-Titration mit Cer(IV)-ammoniumnitrat überprüft (Abbildung 5.6). Es fällt auf, dass nach der Zugabe von mehr als einem Äquivalent Cer(IV)-ammoniumnitrat keine weitere Änderung im UV-Spektrum auftritt.

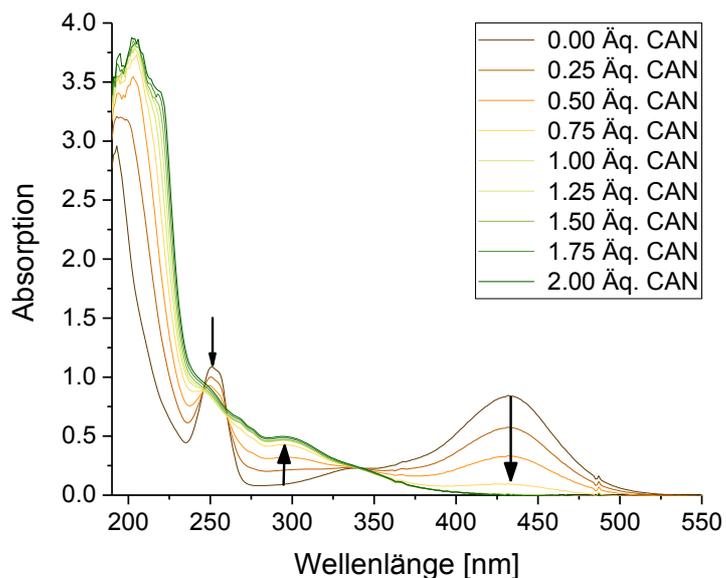


Abbildung 5.6: UV-Vis-NIR-Titration von 0.08 mM [Ru^{II}(bispa^{1b})]⁺ in H₂O, pH 1.45 (HClO₄), RT, mit CAN.

Die Höhe des Spitzenstroms im Cyclovoltammogramm, das Fehlen des zweiten Redoxschrittes und die UV-Vis-NIR-Titration mit Cer(IV)-ammoniumnitrat sprechen dafür, dass [Ru^{II}(bispa^{1b})]⁺ nicht zu Ruthenium(IV) oxidiert werden kann. Die Koordination eines Wassermoleküls an das Ruthenium(II)- oder Ruthenium(III)-Zentrum wird aufgrund der fehlenden pH-Abhängigkeit in Lösung sowie im Festkörper durch die röntgenkristallographische Untersuchungen ausgeschlossen.

5.4 Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$

In Kapitel 5.3 wurde vermutet, dass die Methylgruppe am Stickstoff N3 bzw. N7 aus sterischen Gründen eine Koordination eines Wassermoleküls verhindert. Durch Substitution der Methylgruppe am Stickstoff N3 durch ein Proton wird erwartet, dass Platz für die Koordination eines Wassermoleküls geschaffen werden kann und so eine siebenfache Koordination am Ruthenium(II)-Zentrum erreicht wird. Diese sollte zu einer pentagonal-bipyramidalen Aufspaltung führen und so möglicherweise zu einem Ruthenium(IV)-Oxidokomplex im *low-spin*-Zustand.

Ruthenium(II)-Komplexe liegen als oktaedrische *low-spin*-Komplexe vor.^[106] Dies konnte durch DFT-Rechnungen für die Ruthenium(II)-Verbindung bestätigt werden (siehe Anhang F, Tabelle F2, für die berechneten relativen freien Enthalpien ΔG , Enthalpien ΔH und SCF-Energien von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ und Kap. 9 für Details zu den Rechnungen). Durch den *low-spin*-Zustand liegt ein diamagnetischer Zustand vor, welcher auch im NMR-Experiment nachgewiesen werden kann (siehe Kap. 9).

Die bekannte Synthese^[157] des Liganden $\text{HbispaN}^7\text{H}^{1\text{b}}$ konnte im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden. Für die Struktur des Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen. Auf die genaue Durchführung soll hier nicht weiter eingegangen werden. Für eine detaillierte Angabe der Synthese des Liganden $\text{HbispaN}^7\text{H}^{1\text{b}}$ und dessen Vorstufen siehe Kapitel 9. Experimentelle Untersuchungen wurden nur mit $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ durchgeführt, da es bisher nicht gelang, den reinen isomeren Liganden $\text{HbispaN}^7\text{H}^{1\text{a}}$ herzustellen.

Zur Synthese des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ wurde der Ligand in Wasser/Methanol (2/1) vorgelegt und eine äquimolare Menge $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ zugegeben. Nachdem der pH-Wert auf 5 eingestellt und die Lösung für 3 Tage bei 60 °C gerührt wurde, konnte der Komplex durch Ether-Diffusion in eine methanolische Lösung als oranger, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Beim Stehenlassen der methanolischen orangefarbenen Lösung an Luft verfärbt sich diese dunkelgrün. Dieses Verhalten wird auch in Dimethylsulfoxid und Wasser beobachtet. Am schnellsten ist der Farbumschlag in einer wässrigen Lösung. Unter Ausschluss von Sauerstoff werden Lösungen des grünen Feststoffes in Methanol

und in Dimethylsulfoxid orange. Lösungen des orangefarbenen Feststoffes in Methanol und in Dimethylsulfoxid bleiben unter sauerstofffreien Bedingungen orange. In Deuteriumoxid werden beide Lösungen unter anaeroben Bedingungen tiefgrün. Bei einer Ether-Diffusion in die tiefgrüne Lösung wechselt diese wieder ihre Farbe zu orange. Das NMR-Spektrum des orangenen kristallinen Feststoffes zeigt die Bildung des oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplexes ohne Koordination eines zusätzlichen Wassermoleküls. Bei dem grünen Feststoff liegt allerdings nach dem NMR-Spektrum eine Mischung von verschiedenen Spezies vor. Die NMR-Spektren der orangenen und grünen Verbindung zeigen beide keine paramagnetischen Signale. Aus diesem Grund wird ausgeschlossen, dass die beiden Spezies einen anderen Spinzustand oder eine andere Oxidationsstufe aufweisen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass in Lösung eine andere Verbindung vorliegt als im Feststoff (siehe weiter unten UV-Vis-NIR-Spektren in Lösung im Vergleich zu Festkörper-UV-Vis-NIR-Spektren). Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Spektren der orangenen und grünen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ sind im Anhang E, Abbildung E1, gezeigt. Das Spektrum der grünen Spezies zeigt keine scharfen Signale und nicht die Signale der orangenen Verbindung. Anhand der Spektren ist nur die Aussage möglich, dass es sich bei dem orangenen und grünen Feststoff nicht um dieselbe Spezies handelt. Zusätzlich wurden Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen (siehe Anhang E, Abbildung E3, für die ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren). Das Spektrum der orangenen Spezies weist überwiegend die gleichen Signale auf wie das Spektrum der grünen Spezies. Aus diesem Grund wird von einer kleinen Änderung in der Koordinationssphäre des Ruthenium(II)-Zentrums ausgegangen. Die HR-ESI-Massenspektren zeigen bei orangem und grünem Feststoff alleinig das Signal des Kations $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ ($m/z = 648.1031$ (grün), $m/z = 648.1039$ (orange), berechnet: $m/z = 648.1027$). Einleiten von Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid in die methanolische Lösung führt zu keiner Farbveränderung. Abbildung 5.7 zeigt den deutlichen Farbunterschied der grünen bzw. orangenen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.



Abbildung 5.7: Aufnahme der grünen (oben, in D_2O) und orangefarbenen (unten, in MeOD) Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.

Um das Verhalten des Farbwechsels genauer zu untersuchen wurden UV-Vis-NIR-Messungen durchgeführt. Die UV-Vis-NIR-Spektren in methanolischer Lösung der beiden Spezies (orange und grün) sehen bei ähnlicher Konzentration nahezu identisch aus. Allerdings unterscheiden sich die Extinktionskoeffizienten deutlich. Orange: λ_{max} [nm] (ϵ_{λ} [L/mol·cm]) = 205 (26183), 252 (19666), 342 (5302), 442 (17092); grün: λ_{max} [nm] = 204, 251, 341, 440 (siehe Abbildung 5.8). Dabei ist aber anzumerken, dass von der grünen Spezies, da keine exakte Struktur bekannt ist, keine molare Masse bestimmt werden konnte und daher mit der molaren Masse der orangenen Spezies gerechnet wurde um eine ungefähre Konzentration zu berechnen. Aus diesem Grund sind die Extinktionskoeffizienten nur für die orangene Spezies bestimmbar.

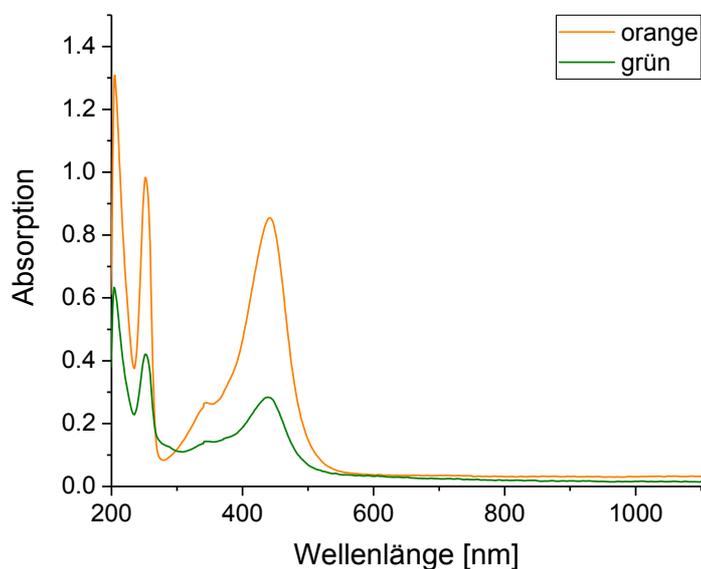


Abbildung 5.8: UV-Vis-NIR-Spektren des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ in MeOH bei 20 °C; orangene Spezies 0.05 mM, grüne Spezies ca. 0.03 mM.

Wird ein UV-Vis-NIR-Spektrum in Lösung deutlich konzentrierter (Lambert-Beer-Gesetz gilt nicht mehr streng) der grünen Spezies aufgenommen, kommt eine zusätzliche Bande bei ca. 600 nm dazu (Abbildung 5.9).

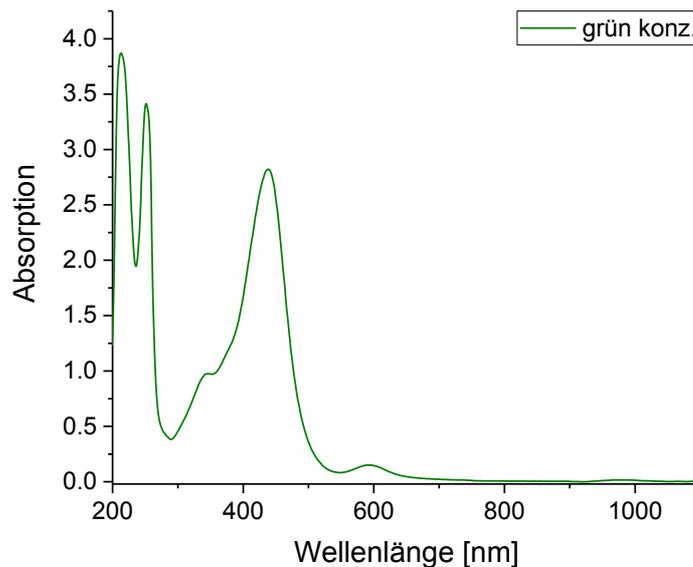


Abbildung 5.9: UV-Vis-NIR-Spektrum der grünen Spezies des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ ca. 0.2 mM in MeOH bei 20 °C.

Da das Vorhandensein der Übergänge konzentrationsabhängig zu sein scheint, bzw. die Bande bei ca. 600 nm nur eine schwache Intensität aufweist, wurden Festkörper-UV-Vis-NIR-Spektren der beiden Spezies, gemörsert mit Titandioxid, aufgenommen (Abbildung 5.10, durchgezogene Linien). Hierbei ist die Bande bei ca. 600 nm der grünen Spezies deutlich zu erkennen. Da bereits mit bloßem Auge eine Veränderung der Farbe der Proben beobachtet werden konnte, wurden die exakt selben Proben nach drei Wochen erneut vermessen (Abbildung 5.10, gestrichelte Linien). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die orangene Probe nicht verändert hat, bei der grünen Probe ist allerdings die Bande bei ca. 600 nm verschwunden und die Bande bei ca. 450 nm hat deutlich an Intensität zugenommen. Die Intensitäten der grünen und orangenen Spezies untereinander können bei dem Festkörper-UV-Vis-NIR-Spektren nicht miteinander verglichen werden, da hierfür keine exakte Menge bestimmt wird, sondern jeweils so viel Probe mit Titandioxid gemörsert wird, bis genug Intensität in den Spektren vorhanden ist. Die Umwandlung in die grüne Spezies findet also nicht nur in Lösung statt, sondern auch von grün zu orange als Feststoff.

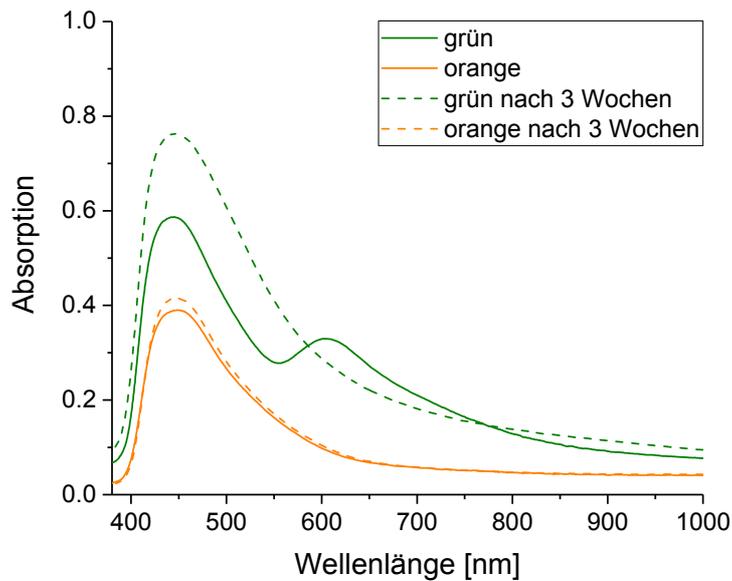


Abbildung 5.10: Festkörper-UV-Vis-NIR-Spektren des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ mit TiO_2 : orangene und grüne Spezies. Wiederholung der Messung nach drei Wochen.

Um den zeitlichen Verlauf zu beobachten, wurde eine Lösung des Komplexes in Methanol/Wasser (1/1) offen stehen gelassen und jede Stunde ein UV-Vis-NIR-Spektrum aufgenommen. Hierbei ist zu beachten, dass die Anfangskonzentration nicht der Endkonzentration entspricht, da in dem offenen Gefäß Lösungsmittel verdunstet und sich so die Konzentration erhöht. Nach längerer Zeit als hier dargestellt, war so viel Lösungsmittel verdunstet, dass kein weiteres Spektrum, ohne Zugabe von Lösungsmittel, mehr aufgenommen werden kann. Die ersten Stunden (bis nach 11 h) nimmt die Intensität der Bande bei ca. 440 nm ein wenig zu – dies ist auf eine Erhöhung der Konzentration durch Verdampfen des Lösungsmittels zurückzuführen. Nach 12 h ist deutlich zu erkennen, dass die Bande bei ca. 440 nm stetig abnimmt (Abbildung 5.11) und sich eine andere Spezies bildet, auch wenn aufgrund der Verdampfung eine Konzentrationserhöhung und somit ein Ansteigen der Bande bei gleichbleibender Spezies erwartet wird. Eine Bande bei ca. 600 nm kann nicht beobachtet werden, da diese in Lösung eine zu geringe Intensität aufweist (siehe Abbildung 5.8). Werden das Anfangs-Spektrum und das Spektrum nach 38 h miteinander verglichen, dass dieses aussieht wie das Spektrum der orangefarbenen und grünen Spezies in Abbildung 5.8.

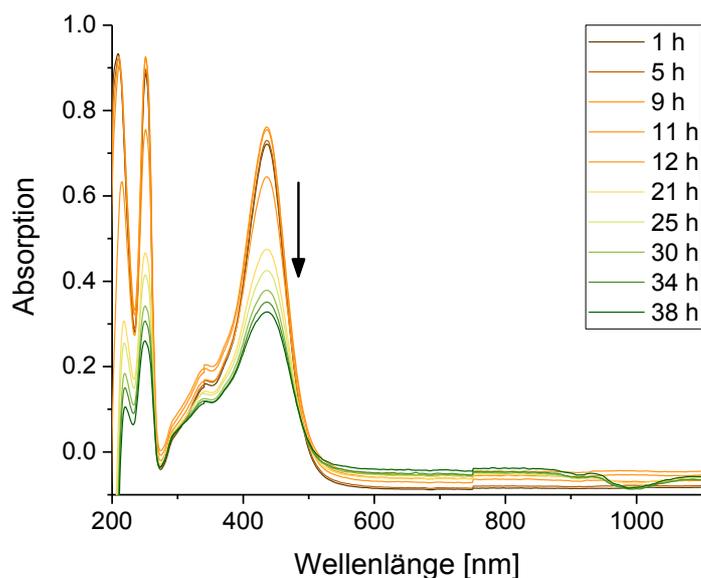


Abbildung 5.11: Zeitlicher Verlauf der Bildung der grünen Spezies aus $45 \mu\text{M}$ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ orange in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1/1) bei 20°C über eine Zeit von insgesamt 38 h.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurden Infrarot-Spektren der beiden Spezies aufgenommen. Der orangefarbene Feststoff wurde zusätzlich in deuteriertem Wasser gelöst, gewartet bis die Lösung grün ist und im Hochvakuum getrocknet. Abbildung 5.12 zeigt einen Ausschnitt der Infrarot-Spektren bei niedrigeren Wellenzahlen und Abbildung 5.13 stellt einen Ausschnitt bei hohen Wellenzahlen dar (siehe Anhang E, Abbildung E2, für die IR-Spektren über den gesamten gemessenen Bereich).

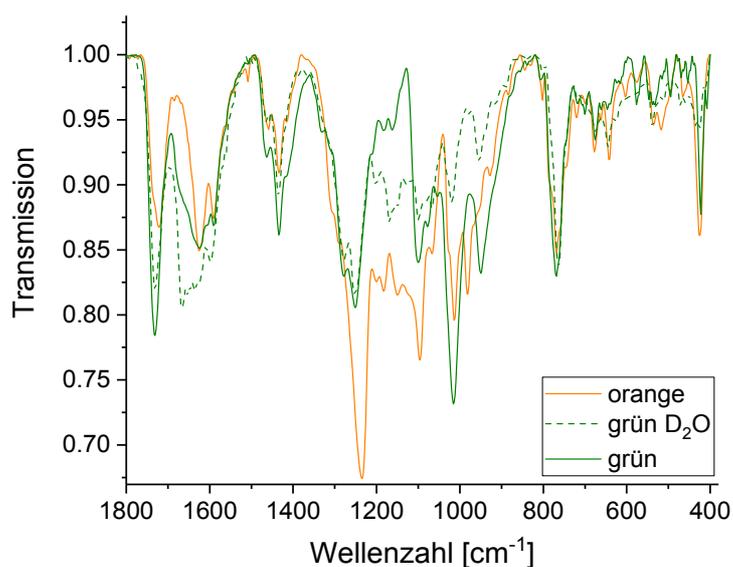


Abbildung 5.12: Ausschnitt der IR-Spektren der orangenen, grünen und durch D_2O grün gewordenen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.

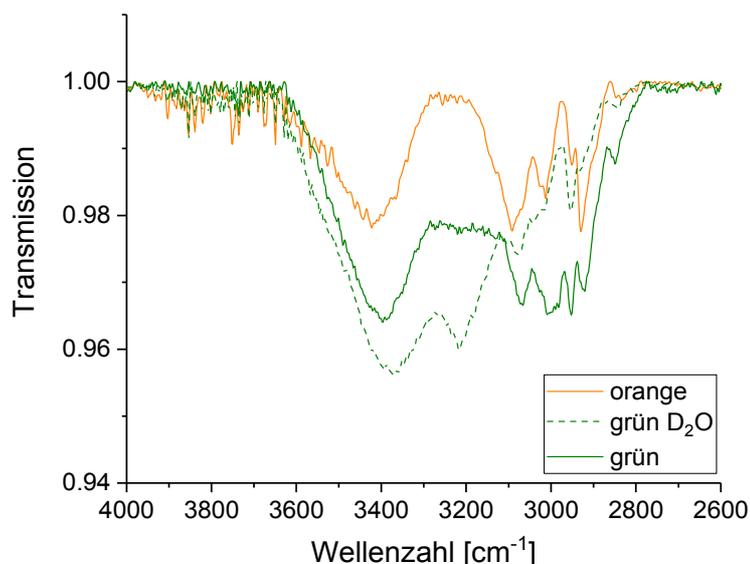


Abbildung 5.13: Ausschnitt der IR-Spektren der orangenen, grünen und durch D_2O grün gewordenen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.

Tabelle 5.4 listet ausgewählte Banden der orangefarbenen, grünen und durch Deuteriumoxid grün gewordenen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ auf. Von 1020–1300 cm^{-1} befinden sich Schwingungen von Estern. Hier kommt es zu einer Änderung der Schwingung 1013 cm^{-1} (orange) zu 1015 cm^{-1} (H_2O) zu 1020 cm^{-1} (grün, D_2O). Die Schwingungsbande bei 1237 cm^{-1} der orangefarbenen Verbindung verschiebt sich zu 1052 cm^{-1} für die beiden grünen Spezies. Im Bereich von 1600–1850 cm^{-1} treten die für Carbonylverbindungen charakteristischen Schwingungen auf. Für die D_2O -Spezies bilden sich vier neue Banden im Bereich von 1635–1667 cm^{-1} . Die Schwingung bei 1590 cm^{-1} verschiebt auf 1598 cm^{-1} für die grüne D_2O -Spezies. Die Bande bei 1720 cm^{-1} für die orangene Verbindung ändert sich auf 1732 cm^{-1} für beide grüne Spezies. Eine klare Änderung der Banden wird auch im Bereich von 2400 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} beobachtet – dies ist der Bereich in dem typischerweise Schwingungen von Carbonsäuren auftreten. Für die grüne D_2O -Spezies kommt eine neue Schwingung bei 3214 cm^{-1} hinzu. Die Auswertung der Infrarot-Spektren ergibt, dass es sich bei den verschiedenen Spezies um eine strukturelle Änderung vor allem im Bereich der Carbonyle bzw. der Carbonsäure handelt. Allerdings kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, um welche Änderung es sich genau handelt. Es könnte z. B. eine fünffach-kordinerte Verbindung, bei der das Sauerstoffatom des Picolinats nicht gebunden ist, eine

siebenfach-koordinierte Verbindung mit einem Wassermolekül als zusätzlichen Liganden vorliegen.

Tabelle 5.4: Auflistung ausgewählter Banden [cm^{-1}] der orangenen, grünen und durch D_2O grün gewordenen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.

orange [cm^{-1}]	grün [cm^{-1}]	grün D_2O [cm^{-1}]
1013	1015	1020
1237	1252	1252
1590	1590	1598
1720	1732	1732
2930	2920	2932
2951	2951	2953
3093	3070	3081
3422	3398	3379

Ob eine Oxidation stattfindet, sollte durch Cyclovoltammogramme geprüft werden. Abbildung 5.14 zeigt das Cyclovoltammogramm der orangenen Spezies. Das Redoxpotential $E_{1/2}$ der orangefarbenen Verbindung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ liegt bei einem pH-Wert von 1.82 bei 600 mV und ist somit höher als das pH-unabhängige $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpotential von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ (473 mV). Im Vergleich dazu liegt es in der gleichen Größenordnung wie das pH-abhängige $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Redoxpotential von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (616 mV) bei diesem pH-Wert. Der Vergleich des Spitzenstromes mit der Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ lässt die Vermutung zu, dass auch bei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ eine Oxidation zu Ruthenium(IV) möglich ist, da dieser jeweils ungefähr die gleiche Höhe bei vergleichbarer Konzentration aufweist. Allerdings muss diese Aussage vorsichtig betrachtet werden, da die Messungen nicht unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Wahrscheinlich findet auch bei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ eine direkte Oxidation zu Ruthenium(IV) statt, weshalb kein zweiter Redoxschritt gesehen werden kann. Das Ausbleiben der Ruthenium(III)-Zwischenstufe wurde für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ beobachtet (Kap. 5.2). Um eine definitive Aussage tätigen zu können, ob sich $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ zu einer Ruthenium(IV)-Verbindung oxidieren lässt, müsste z. B. eine UV-Vis-NIR-Titration mit Cer(IV)-ammoniumnitrat durchgeführt werden.

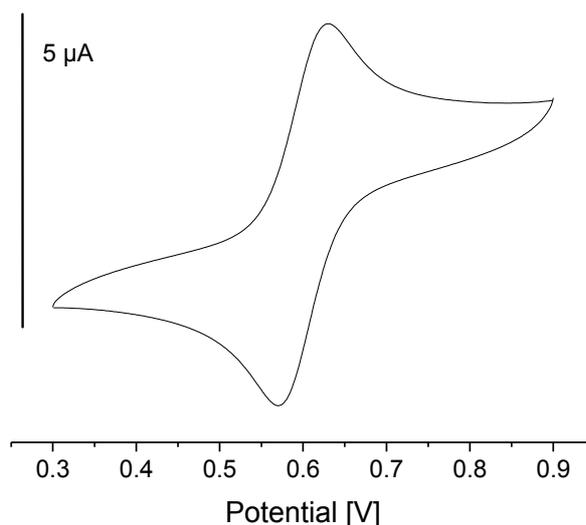


Abbildung 5.14: Cyclovoltammogramm von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ (orange) bei pH 1.82 1.1 mM in Britton-Robinson-Puffer, RT. Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode.

In Abbildung 5.15 sind Cyclovoltammogramme der grünen Spezies bei verschiedenen Konzentrationen gezeigt. Für die 1.2 mM Lösung liegt das Redoxpotential $E_{1/2}$ bei 600 mV – identisch mit der orangenen Verbindung bei ähnlicher Konzentration. Wichtig dabei ist, dass die Struktur der grünen Spezies nicht bekannt ist und daher keine molare Masse bestimmt werden konnte. Aus diesem Grund wurde mit der molaren Masse der orangenen Spezies gerechnet, um eine ungefähre Konzentration berechnen zu können. Wird die Konzentration allerdings verfünffacht, verschiebt sich das Redoxpotential $E_{1/2}$ zu 626 mV. Solch eine Konzentrationsabhängigkeit konnte für die grüne Spezies auch bei den UV-Vis-NIR-Messungen gesehen werden. Im Vergleich dazu konnte das Redoxpotential bei diesem pH-Wert auf 616 mV für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$) und auf 473 mV für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) bestimmt werden.

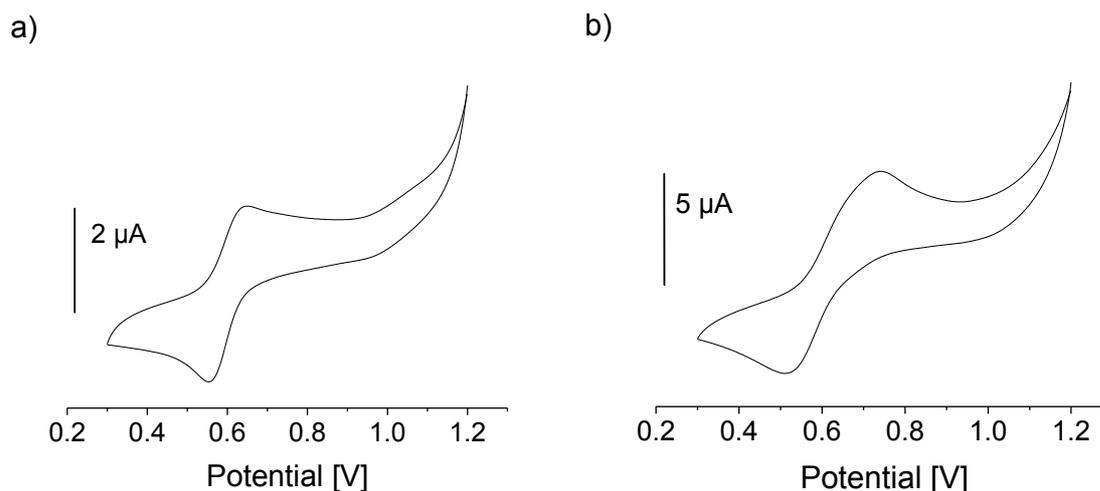


Abbildung 5.15: Cyclovoltammogramme von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ (grün) a) 1.2 mM und b) 5.9 mM in Britton-Robinson-Puffer bei pH 1.82, RT. Pt-Arbeits-, Pt-Gegen- und Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Die verschiedenen durchgeführten Analysemethoden sprechen dafür, dass in Lösung eine andere Koordination an das Metallzentrum vorliegt als im Feststoff. Es könnte zu der Bildung einer zweikernigen Verbindung kommen, wie gesehen für einen Eisen(II)-Komplex (siehe Kap. 4.2). Die Dimerisierung zu einer Ru-O-Ru-Spezies wurde in einer früheren Arbeit für den Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{OH}_2)]^{2+}$ durch Grünwerden der Lösung beobachtet, wenn bei der Aufarbeitung die Temperatur über $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt. Allerdings wurde dort nicht beschrieben, dass die Dimerisierung rückgängig gemacht werden kann.^[192] Alternativ kann es sich bei der grünen Spezies um eine fünffach- oder siebenfach-koordinierte Verbindung mit Wasser als zusätzlichen Liganden handeln.

Von der Möglichkeit einer Oxidation oder eines Spin-Wechsels wird abgesehen, da in diesem Fall eine Änderung im paramagnetischen Bereich des NMR-Spektrums bzw. ein anderes Redoxpotential erwartet wird. Ebenso die Tatsache, dass eine Farbänderung zurück zu orange bei Ether-Diffusion erhalten wird, unterstützt den Ausschluss einer Oxidation, da es als eher ausgeschlossen betrachtet wird, dass dabei eine Reduktion stattfinden könnte.

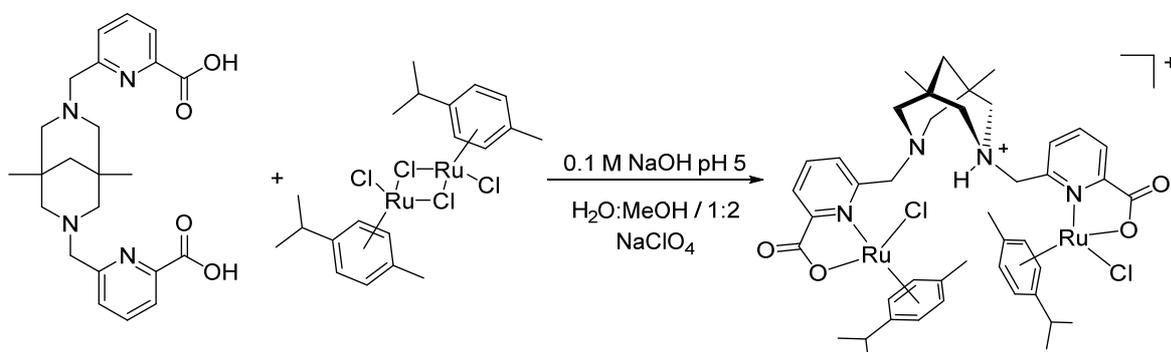
Die Beobachtungen des Farbwechsels lassen am ehesten auf die Koordination eines Wassermoleküls schließen, da Lösungen unter anaeroben Bedingungen in Methanol und Dimethylsulfoxid orange bleiben und in Deuteriumoxid grün. Unter aeroben Bedingungen findet jedoch ein Farbwechsel hin zu grün auch in Methanol

und Dimethylsulfoxid statt. Hierbei wird angenommen, dass dies auf die Koordination eines Wassers aus der Luft zurückzuführen ist. Die Anlagerung eines zusätzlichen Wassermoleküls würde zu einer siebenfach-koordinierter Verbindung führen. Da die Höhe des Spitzenstromes mit der Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ vergleichbar ist, sollte sich auch bei $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ zu Ruthenium(IV) oxidieren lassen. All diese Beobachtungen sprechen dafür, dass es sich bei der grünen Verbindung am ehesten um die zusätzliche Koordination eines Wassermoleküls handelt und somit um einen siebenfach-koordinierten Ruthenium(II)-Komplex. Bei der Oxidation könnte dies zu einem Ruthenium(IV)-Oxidokomplex mit einem elektronischen *low-spin*-Grundzustand führen. Genauere Auskunft über die Oxidationsstufe bzw. den Spinzustand sollte mithilfe von magnetischen SQUID-Messungen möglich sein. Allerdings ist hierbei zwingend notwendig, dass die molare Masse bekannt ist. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, pH-abhängige Cyclovoltammogramme und UV-Vis-NIR-Titrationen mit Cer(IV)-ammoniumnitrat der beiden Spezies anzufertigen. Für solch eine Titration ist allerdings die Kenntnis der molaren Masse ebenso notwendig. Spektroelektrochemische Untersuchungen könnten ebenfalls helfen, eine genauere Einsicht in die Farbänderung bzw. die Struktur der beiden Verbindungen zu bekommen.

5.5 Untersuchung von $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4$

In diesem Kapitel wird die Synthese eines weiteren Picolinsäure-basierten Bispidinliganden behandelt. Dabei wurde eine für Bispidinkomplexe bisher noch nicht erschlossene Geometrie erreicht. Halbsandwichverbindungen mit Ruthenium(II)-Zentren werden als Katalysatoren für Wasserstoffübertragungs-Reaktionen untersucht.^[200,201] Diese Komplexe weisen einen Arenliganden auf, der fest gebunden ist und das Metall vor Oxidation zu Ruthenium(III) schützt. Daneben wird daran geforscht, solche Verbindungen als Krebsmedikament einzusetzen – die Effektivität dieser Komplexe liegt im Bereich von Cisplatin.^[202-204]

Zur Synthese des zweikernigen Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4$ wurde der Ligand H_2bispa in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1/2) vorgelegt und eine halbe äquimolare Menge Dichlor-(*p*-Cymol)-Ruthenium(II)-Dimer zugegeben. Nachdem der pH-Wert auf 5 eingestellt und die Lösung für 42 h bei 60 °C gerührt wurde, konnte der Komplex durch Ether-Diffusion in eine methanolische Lösung als gelber, kristalliner Feststoff erhalten werden (Schema 5.3).



Schema 5.3: Synthese des Halbsandwichkomplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4$.

Die gelben Nadeln des Komplexes konnten röntgenkristallographisch untersucht werden (Abbildung 5.16). Die Verbindung beinhaltet zweimal die bekannte Halbsandwich „Klavier-Hocker“-Geometrie mit einem $\eta^6\text{-}\pi$ -gebundenen Aren-Ring. Die Ruthenium(II)-Atome weisen jeweils eine *pseudo*-oktaedrische Koordinationsgeometrie auf, wobei das Aren formal drei *faciale* Koordinationsstellen einnimmt. Jedoch kann die Geometrie um das Metallatom auch als ein Tetraeder mit trigonaler Verzerrung angesehen werden. Die Bindungslängen liegen im Bereich bekannter

Ruthenium(II)-Halbsandwichkomplexe mit einer ähnlichen Struktur^[201,205,206] (Tabelle 5.5).

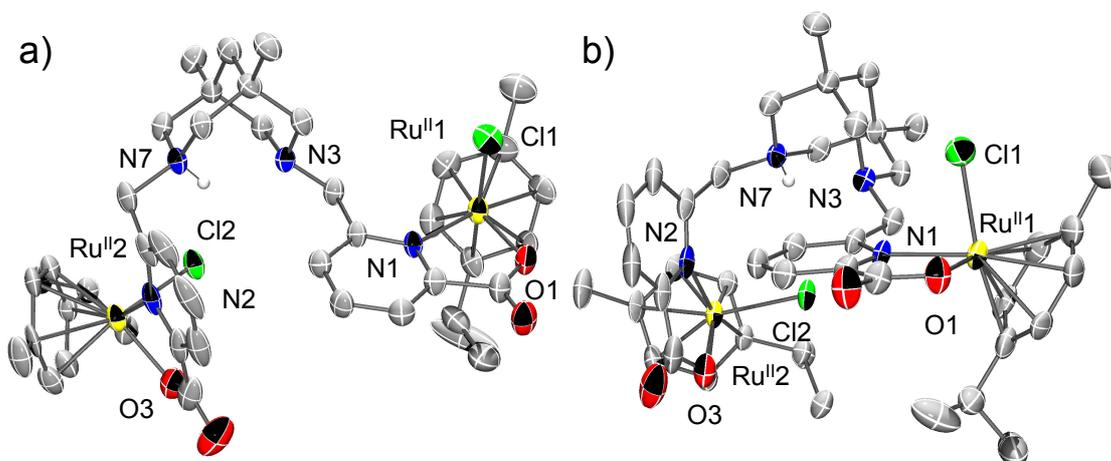


Abbildung 5.16: ORTEP-Plots von $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4$ a) und b) zeigen unterschiedliche Blickwinkel (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp43) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome (außer an N7), Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4$.

Bindungslänge [Å]		Winkel [°]			
Ru1-N1	2.173(5)	Ru2-N2	2.113(5)	Cl1-Ru1-O1	85.00(16)
Ru1-O1	2.061(5)	Ru2-O3	2.069(5)	O1-Ru1-N1	77.91(18)
Ru1-Cl1	2.3861(19)	Ru2-Cl2	2.4129(15)	N1-Ru1-Cl1	84.24(15)
Ru1-C31	2.196(7)	Ru2-C41	2.203(6)	Cl1-Ru1-Zt ^[a]	129.23
Ru1-C32	2.145(7)	Ru2-C42	2.203(7)	N1-Ru1-Zt ^[a]	136.06
Ru1-C33	2.194(7)	Ru2-C43	2.158(7)	O1-Ru1-Zt ^[a]	125.77
Ru1-C34	2.243(7)	Ru2-C44	2.189(6)	Cl2-Ru2-O3	87.36(15)
Ru1-C35	2.212(7)	Ru2-C45	2.187(6)	O3-Ru2-N2	77.7(2)
Ru1-C36	2.155(7)	Ru2-C46	2.185(6)	N2-Ru2-Cl2	83.96(14)
Ru1-Zt ^[a]	1.671(3)	Ru2-Zt ^[a]	1.665(2)	Cl2-Ru2-Zt ^[a]	131.96
N3 ... N7	2.700(7)			N2-Ru2-Zt ^[a]	131.35
				O3-Ru2-Zt ^[a]	126.36

^[a] Zt bedeutet Zentrum des Aren-Ringes.

Der Winkel zwischen den beiden „Aren-Ebenen“ beträgt 87° und entspricht somit fast einem rechten Winkel. Der Abstand zwischen den Stickstoffen N3 und N7 ist für Bispidinkomplexe mit 2.7 \AA relativ kurz (im Durchschnitt 2.9 \AA)^[6]. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass am Stickstoffatom N7 ein Proton gebunden ist und somit eine Wasserstoffbrückenbindung zu N3 eingeht. Der Komplex ist somit insgesamt einfach positiv geladen.

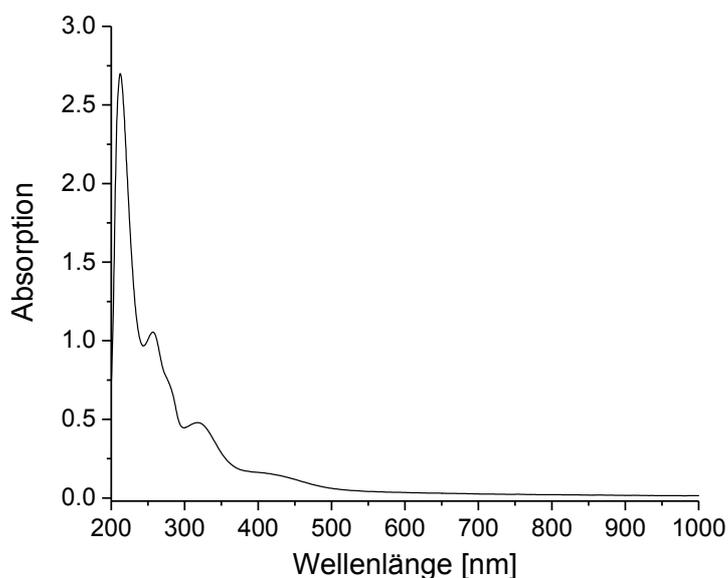


Abbildung 5.17: UV-Vis-NIR-Spektrum des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]^+$ 0.05 mM in MeOH bei 20°C .

Abbildung 5.17 stellt ein UV-Vis-NIR-Spektrum in Methanol (0.05 mM) des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]^+$ dar. Die Verbindung zeigt folgende Absorptionsmaxima: λ_{max} [nm] (ϵ_λ [L/mol·cm]) = 211 (54000 (Wert ist mit Vorsicht zu genießen, da in diesem Bereich das Lambert-Beer-Gesetz nicht mehr streng gilt)), 256 (21200), 280 (14400), 320 (9400), 422 (3000). Die Verbindung zeigt vergleichbare Banden mit ähnlichen einkernigen Ruthenium(II)-Halbsandwichkomplexen^[207]. Zum Vergleich werden hier nochmal die UV-Vis-NIR-Banden der orangefarbenen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$ aufgelistet: λ_{max} [nm] (ϵ_λ [L/mol·cm]) = 205 (26183), 252 (19666), 342 (5302), 442 (17092). Die UV-Vis-NIR-Spektren zeigen ähnlich Banden.

In zukünftigen Arbeiten sollte der Komplex mittels Cyclovoltammogrammen weiter charakterisiert werden. Weiterhin sollte die Chloridverbindung in eine Hydridverbindung überführt werden und auf ihre Reaktivität untersucht werden.

5.6 Fazit

Dieses Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung verschiedener Ruthenium(II)-Bispidinkomplexe.

Das Oxidationsverhalten des bekannten Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\circ})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ^[40] wurde durch Anfertigung eines Pourbaix-Diagrammes und Durchführung einer Titration mit Cer(IV)-ammoniumnitrat eingehend untersucht. Diese Versuche haben zu einem vertieften Verständnis des Oxidations-Prozesses beigetragen. Es ist davon auszugehen, dass eine direkte Zwei-Elektronen-Oxidation von Ruthenium(II) zu Ruthenium(IV) ohne das Auftreten einer Ruthenium(III)-Zwischenstufe erfolgt.

Bei dem von Fukuzumi *et al.*^[110] verwendeten Ligandensystem gelang es durch Austausch eines Pyridin-Donors (tpa) durch ein Picolinat (tpa-COOH) und einer daraus resultierenden, siebenfachen Koordination den ersten Ruthenium(IV)-Oxidokomplex mit einem elektronischen *low-spin*-Grundzustand herzustellen. Hbipa^{1a} und Hbipa^{1b} sind Bispidinliganden mit einem Picolinat. Die isomeren Komplexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipa}^{1a})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipa}^{1b})]^+$ konnten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Cyclovoltammogramme von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipa}^{1b})]^+$ zeigen keine pH-Abhängigkeit. Das heißt, dass bei der Oxidation nur ein Elektron und kein Proton übertragen wird. Außerdem lässt sich dieser Komplex im Gegensatz zu dem mit dem Liganden $\text{N}_2\text{py}_3^{\circ}$ nur zu Ruthenium(III) oxidieren. Die Kristallstrukturanalyse und Cyclovoltammogramme lassen die Schlussfolgerung zu, dass in der Koordinationssphäre sowohl im Festkörper als auch in Lösung kein Platz für die Anlagerung eines Wassermoleküls als siebten Liganden zur Verfügung steht. Die Methylgruppe an den Stickstoffen N3 bzw. N7 scheint dies aus sterischen Gründen zu verhindern.

Um eine Koordination eines siebten Donors zu realisieren, wurde der Ligand HbipaN⁷H^{1b}, in Anlehnung an die Literatur, synthetisiert. Bei dem Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipaN}^7\text{H}^{1b})]^+$ kam es zu einer Farbänderung von orange zu grün in Lösung unter aeroben Bedingungen. Der orangefarbene Komplex konnte vollständig charakterisiert werden, jedoch gelang es nicht, diesen zu kristallisieren, um Aussagen über die tatsächliche Koordinationssphäre im Festkörper zu machen. Zur Kristallisation wurden eine Ether-Diffusion, umgekehrte Diffusion mit THP und

Salzmetathese versucht. Mit nicht-kristallographischen Methoden war zur definitiven Feststellung der Koordinationssphäre im Festkörper keine eindeutige Aussage möglich. Es wurden NMR-, UV-Vis-NIR- und CV-Messungen der grünen und orangenen Spezies durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse lassen die Vermutung zu, dass bei der grünen Verbindung im Festkörper eine andere Spezies vorliegt als in Lösung. Dass die Farbänderung auf eine Oxidation oder einen Spin-Wechsel zurückzuführen ist, wird als unwahrscheinlich betrachtet, da in diesem Fall eine Änderung im paramagnetischen Bereich des NMR-Spektrums bzw. ein anderes Redoxpotential zu erwarten wäre. Diese Vermutung wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass bei der Ether-Diffusion eine Farbänderung zurück zu orange zu beobachten ist. Das Feststoff-Infrarotspektrum konnte eine erste Erklärung für eine unterschiedliche Koordination der Picolinsäure bzw. der Anlagerung eines Wassermoleküls liefern. Insgesamt lässt der aktuelle Stand der Untersuchungen am ehesten auf die Koordination eines zusätzlichen Wassermoleküls im Falle der grünen Spezies schließen. Diese Koordinationssphäre könnte dann bei der Oxidation zu einem Ruthenium(IV)-Oxidokomplex mit einem elektronischen *low-spin*-Grundzustand führen. In aufbauenden Arbeiten kann an diesem Problem angeknüpft werden, um den Mechanismus der Farbänderung zu verstehen. Dazu können weitere Methoden angewandt werden, um die Kristallisationstendenz zu erhöhen: z. B. eine Ionen-Austauschsäule. Ebenso sollten Titrationen mit Cer(IV)-ammoniumnitrat durchgeführt werden, um eindeutig zu klären, ob der Komplex bis zur Ruthenium(IV)-Verbindung oxidiert werden kann. Magnetische SQUID-Messungen sollten Aufschluss über die genaue Oxidationsstufe und den Spinzustand liefern.

Mit der Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4$ konnte eine gänzlich neue Koordinationssphäre für Bispidinkomplexe etabliert werden. Diese wurde durch verschiedene analytische Methoden vollständig charakterisiert. In zukünftigen Arbeiten sollte dieser Komplex auf katalytische und zytotoxische Aktivität untersucht werden, da Ruthenium(II)-Halbsandwichkomplexe für diese Eigenschaften bekannt sind.

6 Synthese der Dicarbonsäureliganden

6.1 Ligandensynthese mit Malonsäure-Substituent

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von hexadentaten Bispidinliganden mit einem bzw. zwei Malonsäure-Substituenten (Abbildung 6.1). Durch die negativen Ladungen der Liganden sollte nach der Komplexbildung eine Stabilisierung der hohen Oxidationsstufen verschiedener Metallzentren erreicht werden. Durch zusätzliche Koordination eines Wasserliganden bzw. noch Oxidation eines Oxidoliganden würde zusammen mit dem hexadentaten Liganden eine siebenfache Koordinationsgeometrie um das Metallion entstehen. Mit sieben Donoren könnte dies zu Metall(IV)-Oxidokomplex im *low-spin*-Zustand führen. Außerdem konnte bei dem von Fukuzumi *et al.*^[110] verwendeten System durch Koordination einer Säure ein Ruthenium(IV)-Oxidokomplex mit elektronischem *low-spin*-Grundzustand erhalten werden. Durch die Koordination einer zusätzlichen Säure (tpa-COOH statt tpa, für die Struktur dieser Liganden siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen) änderte sich für das dort verwendete Ligandensystem der Spinzustand von $S = 1$ (für $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa})(\text{OH}_2)]^{2+}$) zu $S = 0$ (für $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa-COO})]^{+}$).

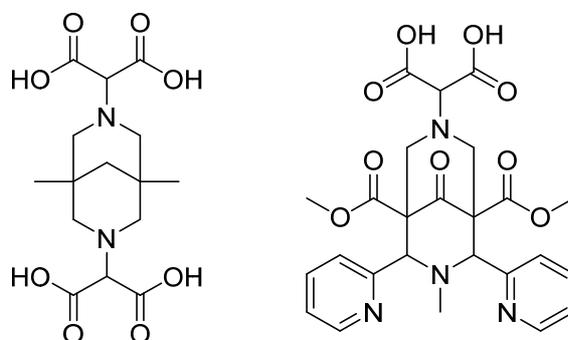
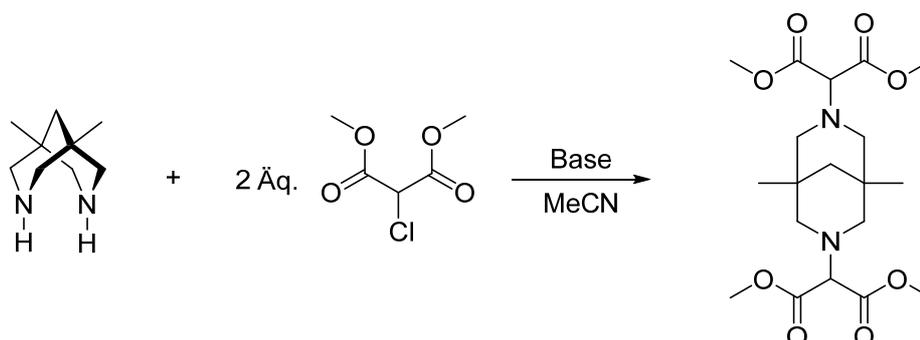


Abbildung 6.1: Struktur der Zielliganden mit Malonsäure-Substituent (links: bisp-H₄Mal und rechts: N₂py₂-H₂Mal).

Zur Synthese des potenziell sechszähligen Malonsäureliganden (bisp-H₄Mal) wurde versucht, bisp (Synthese von bisp siehe [11-13]) direkt mit 2-Chlormalonsäure zu kuppeln. Dies führte allerdings zu Produkten, die nicht voneinander getrennt und nicht identifiziert werden konnten. Wahrscheinlich haben sich verschiedene Amide gebildet. Deshalb wurde der Weg über den Methylester-geschützten Liganden bisp(Mal-Me) gewählt. Dieser sollte durch eine Kupplungsreaktion von

bisp und zwei Äquivalenten Dimethyl-2-chlormalonat unter Einsatz einer Base in Acetonitril synthetisiert werden (Schema 6.1).



Schema 6.1: Synthese von bisp(Mal-Me).

Hierzu wurden zwei bis sechs Äquivalente Natriumcarbonat als Base eingesetzt, da dies die Menge und Art an Base ist, die für die Kupplung anderer Bispidinliganden^[30,46,156] bereits bekannt war. Eine anschließende Hydrolyse-Reaktion sollte dann den Liganden mit Säure-Donorfunktionen liefern.

Trotz Variation der Reaktionszeit, -temperatur, des Lösungsmittels und der Äquivalente an Base konnte immer ausschließlich eine Verbindung erhalten werden, bei der nach Kupplung an einer Seite ein intramolekularer Ringschluss stattgefunden hat. Diese Verbindung konnte aus heißem Essigsäureethylester kristallisiert werden (Abbildung 6.2).

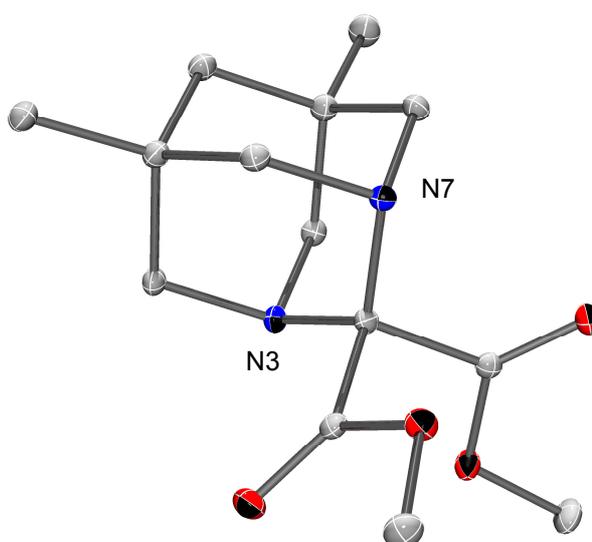


Abbildung 6.2: ORTEP-Plot des zugegangenen Liganden bei dem Synthese-Versuch von bisp(Mal-Me) (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp33) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Der Versuch, die Kupplung ohne Base durchzuführen – die Verbindung bisp selbst ist schon recht basisch und sollte reaktiv genug sein – ergab lediglich die Edukte. Durch Verwendung von zwei Äquivalenten der schwächeren Base Natriumhydrogencarbonat konnte der Methyl-geschützte Ligand bisp(Mal-Me) (Schema 6.1) erhalten werden. Die Reaktion konnte mithilfe von UPLC verfolgt werden. Die Bildung des Produkts konnte neben UPLC auch als Natrium-Addukt mit HR-ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden (gef.: 437.1893, ber.: 437.1894 ($C_{19}H_{30}N_2O_8Na \triangleq [M+Na]^+$)). Aufreinigungsversuche durch Säulenchromatographie waren nicht erfolgreich, da sich das Produkt nicht mittels Dünnschichtchromatographie anfärben lässt. Ebenso konnte der geschützte Ligand nicht durch Kristallisation (EtOH, MeOH, EtOAc, DCM, MeCN, THF, *i*-PrOH) aufgereinigt werden. Auch eine Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln führte nicht zum analysenreinen geschützten Liganden. Die NMR-Spektren deuten darauf hin, dass die Methylestergruppen teilweise schon hydrolysiert vorliegen. Die Synthese eines Ester-geschützten Liganden wurde ebenso mit Diethyl-2-chlormalonat, Diethyl-2-brommalonat und Di-*tert*-butyl-2-brommalonat durchgeführt. Die Variation an eingesetzten Estern führte allerdings auch nicht zum analysenreinen Produkt und es konnte ebenso keine geeignete Aufreinigung gefunden werden. Aus diesem Grund wurde versucht, den geschützten Liganden ohne Aufreinigung direkt zu hydrolysieren. Dazu wurden bekannte Hydrolyse-Bedingungen verwendet,^[208-213] die bei ähnlichen Systemen erfolgreich zu den freien Säuren führten. Die Verwendung von Aluminium(III)-chlorid wurde allerdings bisher nicht für Malonsäurespezies beschrieben (siehe Bemerkung unter der Tabelle 6.1). Tabelle 6.1 listet die getesteten Hydrolyse-Bedingungen mit den zugehörigen Beobachtungen (mittels UPLC) auf. Die Beobachtung „Gemisch“ bedeutet, dass weder Produkt, Edukt noch decarboxyliertes Produkt detektiert werden und die entstandenen Spezies nicht identifiziert werden konnten.

6 Synthese der Dicarbonsäureliganden

Tabelle 6.1: Übersicht über die getesteten Hydrolyse-Bedingungen für bisp(Mal-Me) und die zugehörigen Beobachtungen.

Bedingung	Beobachtung
2 M wässrige NaOH, MeOH, RT ^[208]	keine Reaktion
2.2 Äq. NaOH, DCM/MeOH (9/1), RT ^[209]	keine Reaktion
4.4 Äq. NaOH, MeOH/H ₂ O (9/1), Rückfluss ^[210]	Decarboxylierung / keine Reaktion
6 Äq. 5 M wässrige KOH-Lsg., MeOH, Rückfluss ^[211]	Decarboxylierung
15 %-ige wässrige NaOH in DMF/H ₂ O (1/2), RT ^[212]	Decarboxylierung / keine Reaktion
AlCl ₃ /DMA, DCM, RT ^{[213]*}	Gemisch

* In der angegebenen Literatur ist nicht explizit die Hydrolyse zu einem Malonsäure-Produkt beschrieben.

In der Literatur^[214-216] wird allgemein beschrieben, dass Malonsäure-diester mit Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure) hydrolysiert werden können, jedoch häufig gleichzeitig eine Decarboxylierung eintritt. Eine Decarboxylierung der Malonsäure ist wegen einem sechsgliedrigen Übergangszustand (Abbildung 6.3, links) stark begünstigt. Allerdings wird dort auch allgemein beschrieben^[214-216], dass Malonsäure-diester mit Alkalimetalllaugen hydrolysiert werden können, ohne dass eine Decarboxylierung stattfindet und sie je nach Substituenten erst bei Temperaturen ab ca. 100 °C decarboxyliert werden können^[215]. Trotz der Variation der Bedingungen konnte keine Hydrolyse-Methode gefunden werden, bei der für das Bispidin-System keine Decarboxylierung eintrat. Der decarboxylierte Ligand bisp-H₂OAc ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Das NMR-Spektrum (Abbildung 6.4) des decarboxylierten Liganden bisp-H₂OAc zeigt bei 3.54 ppm ein Signal mit einem Integral von vier, welches eindeutig den Methylengruppen, die durch die Decarboxylierung entstanden sind, zuzuordnen ist. Dieser Ligand wurde bereits auf einem anderen Weg synthetisiert.^[12]



Abbildung 6.3: links: sechsgliedriger Übergangszustand der Decarboxylierung, rechts: decarboxylierter Ligand bisp-H₂OAc.

Eine Decarboxylierung konnte ebenso bei verschiedenen Methoden der Hydrolyse mit Methyl-, Ethyl- und *tert*-Butyl-Ester- Substituenten beobachtet werden.

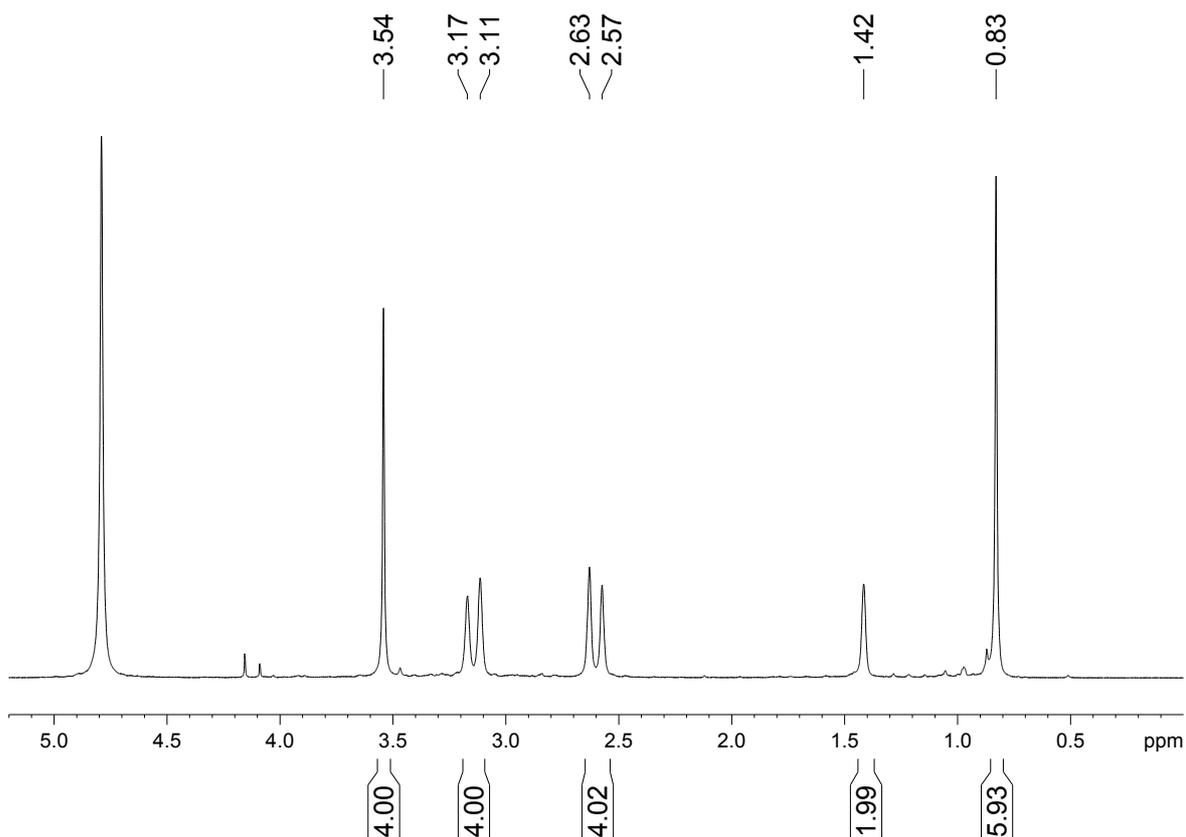
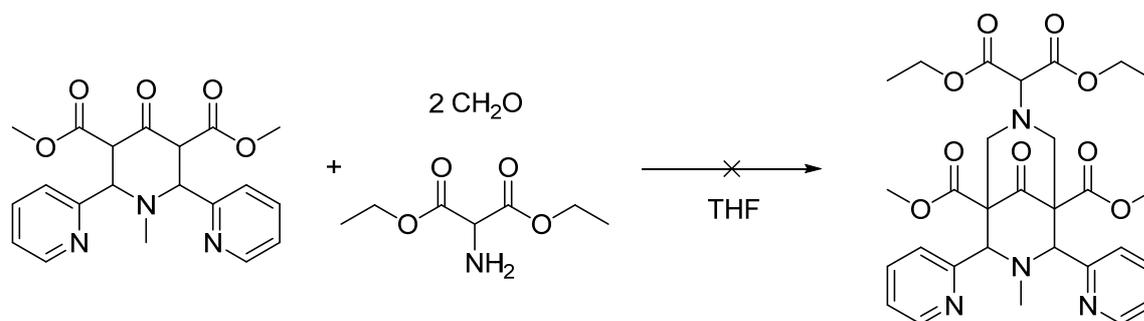


Abbildung 6.4: NMR-Spektrum von bisp-HOAc.

Der substituierte Malonsäure-Bispidinligand ($N_2py_2-H_2Mal$) sollte durch eine Mannich-Reaktion zugänglich sein. Allerdings führte eine Reaktion mit der freien Säure (2-Aminomalonsäure) ausschließlich zu dem Liganden N_2py_2 . Der Ringschluss vom Piperidon zum Bispidon war somit erfolgreich, aber lieferte nicht dem Malonsäure-Bispidinliganden. Aus diesem Grund sollte auch hier erst der Ester-geschützte Ligand (Schema 6.2) synthetisiert werden, der dann anschließend nach der Hydrolyse den Liganden liefert. Bei dieser Reaktion konnten zwei verschiedene Arten an Kristallen isoliert werden. Die eine Spezies ist der Ligand N_2py_2 (wie bei der Verwendung der freien Säure). Die andere Verbindung ist ein Produkt, welches nach einer Ringöffnung des Piperidons, Abspaltung von Methylamin und anschließendem Ringschluss auf beiden Seiten mit Formaldehyd und Diethyl-2-amino-malonat entstanden ist (Abbildung 6.5).



Schema 6.2: Mannich-Reaktion zum Ethylester geschützten Liganden von $N_2py_2-H_2Mal$.

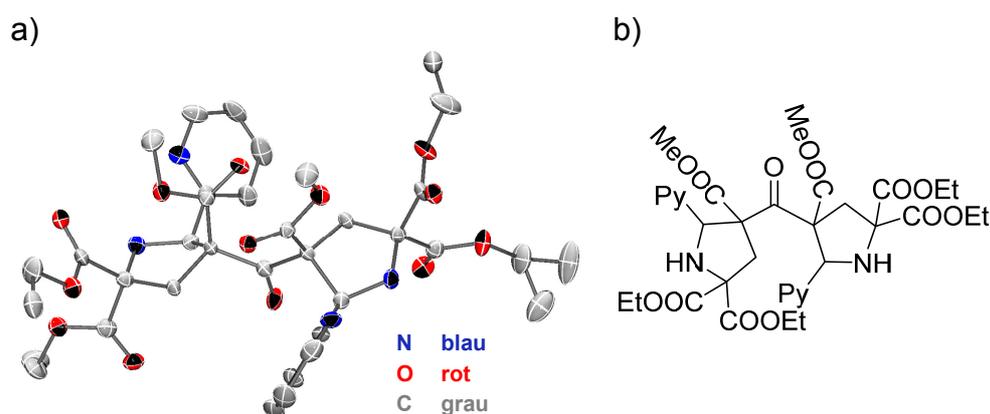


Abbildung 6.5: a) ORTEP-Plots eines der Produkte bei der Mannich-Reaktion siehe Schema 6.2 (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp42) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt) und b) zum besseren Verständnis eine mit ChemDraw gezeichnete Struktur dieser Verbindung.

Statt über eine Mannich-Reaktion wurde nun die Synthese über eine Kupplungsreaktion mit einem Ester durchgeführt. Da die Hydrolyse von *tert*-Butylestergruppen für andere Bispidinliganden erfolgreich durchgeführt werden kann, ohne eine Hydrolyse der Methylester, wurde der *tert*-Butyl-geschützte Ligand über eine Kupplungsreaktion von $N_2py_2N^3H$ -ol und Di-*tert*-butyl-2-brommalonat hergestellt. Der *tert*-Butylester-geschützte Ligand konnte analysenrein erhalten und röntgenkristallographisch vermessen werden (Abbildung 6.6). Der Abstand zwischen den Stickstoffatomen N3 und N7 beträgt 2.956 Å. Dieser Abstand ist ein Maß für die Rigidität von Bispidinliganden und entspricht im Durchschnitt ca. 2.9 Å^[6].

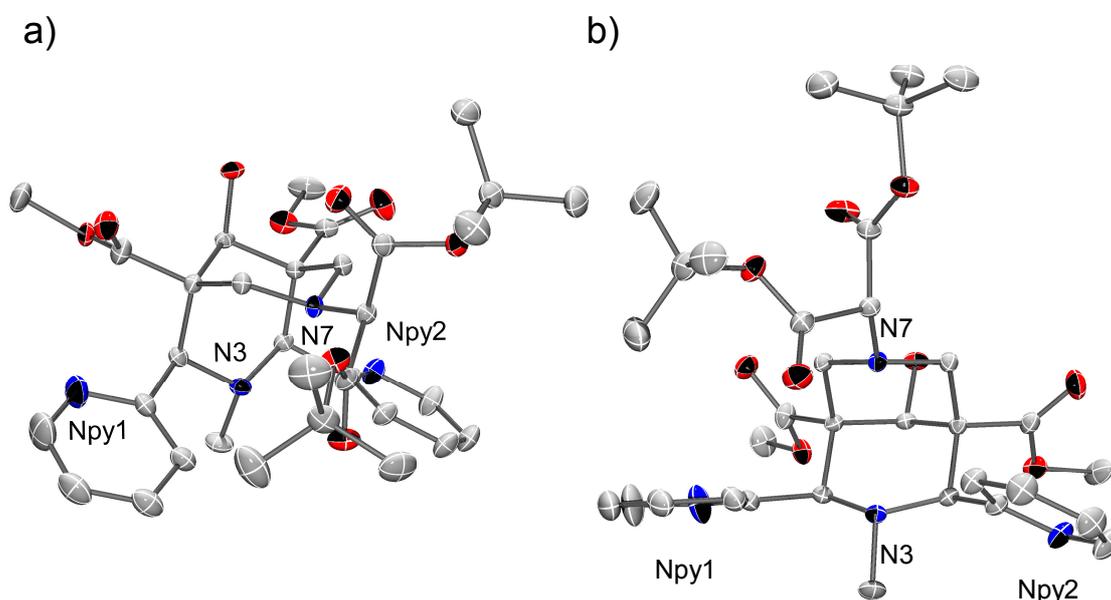


Abbildung 6.6: ORTEP-Plots von N_2py_2 -ol(Mal-*t*Bu) a) und b) zeigen die Struktur aus unterschiedlichen Blickwinkeln (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp40) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und ein fehlgeordneter Ester wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Bei der anschließenden Hydrolyse mit Zink(II)-Bromid^[217] bildete sich der Zink(II)-Komplex des literaturbekannten^[36], decarboxylierten Liganden N_2py_2 -ol-HOAc, welcher röntgenkristallographisch untersucht werden konnte (Abbildung 6.7). Die Bindungslängen und -winkel (Tabelle 6.2) entsprechen im Schnitt denen von anderen Zink(II)-Bispidinkomplexen^[18,39,49,218].

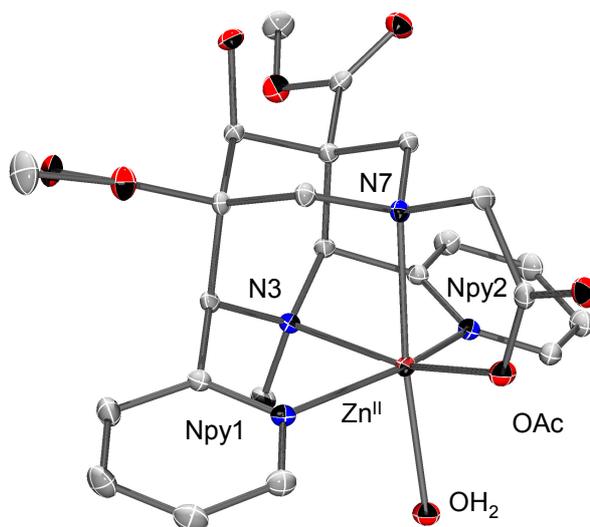


Abbildung 6.7: ORTEP-Plot von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-ol-OAc})(\text{OH}_2)]\text{ZnBr}_3(\text{OH}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp44) (Ellipsoide repräsentieren 50 % der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt).

Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-ol-OAc})(\text{OH}_2)]\text{ZnBr}_3(\text{OH}_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Bindungslänge [Å]		Winkel [°]	
Zn-N3	2.1631(14)	N3-Zn-OAc	160.94(5)
Zn-N7	2.2711(14)	Npy1-Zn-Npy2	152.85(6)
N3 ... N7	2.930	N7-Zn-OH ₂	172.88(5)
Zn-Npy1	2.1579(14)	N3-Zn-Npy1	78.28(5)
Zn-Npy2	2.1289(15)	N3-Zn-Npy2	77.14(5)
Zn-OH ₂	2.1793(13)	Npy1-Zn-OAc	94.63(5)
Zn-OAc	2.0077(12)	Npy2-Zn-OAc	112.27(5)

Durch eine Hydrolyse mit Trifluoressigsäure^[219] konnte ebenso ausschließlich der decarboxylierte Ligand $\text{N}_2\text{py}_2\text{-ol-HOAc}$ erhalten werden. Auch eine Hydrolyse mit Aluminium(III)-Chlorid in Nitromethan^[220] führte zur Decarboxylierung.

Die Synthese eines Ester-geschützten Liganden wurde ebenso mit Diethyl-2-chlor-malonat und Diethyl-2-brommalonat durchgeführt. Die Variation an eingesetzten Estern führte allerdings nicht zum analysenreinen Produkt und es konnte keine geeignete Aufreinigung gefunden werden. Aus diesem Grund wurde versucht,

diesen direkt zu hydrolysieren. Allerdings konnte auch bei der Hydrolyse mit einem Ethylester-Substituent ausschließlich eine Decarboxylierung beobachtet werden, wie auch schon beim ohne Pyridin-substituierten bisp-Liganden gesehen wurde.

Um eine Decarboxylierung möglicherweise verhindern zu können, wurden die Ethylester-geschützten Liganden N_2py_2 -ol-Me(Mal-Et) und bisp-Me(Mal-Et) hergestellt (Abbildung 6.8). In der Literatur^[221-224] wird für andere Systeme beschrieben, dass eine Hydrolyse mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran/Wasser (10/1) bei 0 °C keine Methylester hydrolysiert, sondern ausschließlich den Ethylester und keine Decarboxylierung stattfindet. Allerdings konnte mittels HR-ESI-Massenspektrum auch bei diesen Reaktionen mit einer zusätzlichen Methylgruppe zwischen den beiden Säuregruppen eine Decarboxylierung beobachtet werden. Die Methylester sind unter dieser Bedingung stabil.

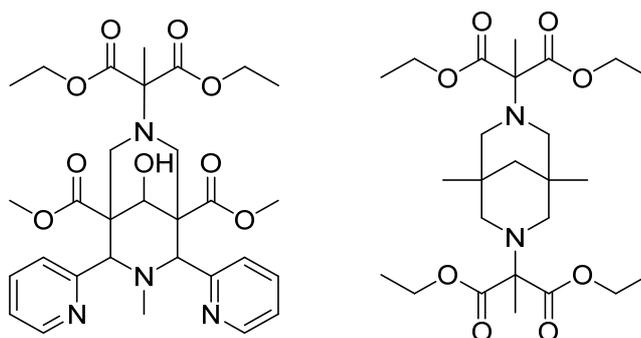
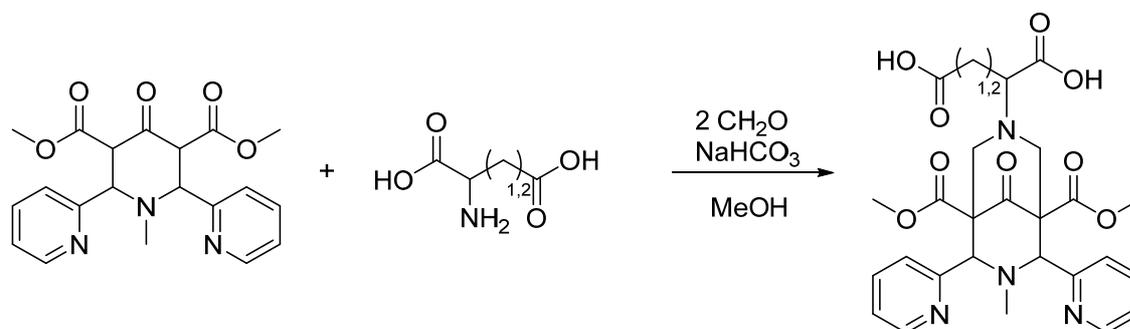


Abbildung 6.8: Struktur der Ethylester-geschützten Liganden N_2py_2 -ol-Me(Mal-Et) (links) und bisp-Me(Mal-Et) (rechts).

Eine Synthese von Bispidinliganden mit Malonsäure-Substituent wird nach den durchgeführten Experimenten als sehr schwierig angesehen, da es bei der Hydrolyse meist zur Decarboxylierung kommt und sich somit statt des hexadentaten ein pentadentater Ligand bildet. Es ist auch anzunehmen, dass die Bispidinliganden mit Malonsäure-Donorfunktionen bei der Kompleksynthese decarboxylieren könnten. Bei der Hydrolyse mit Zink-Bromid entsteht der Zink(II)-Komplex des decarboxylierten Liganden. Eventuell könnte es helfen, einen größeren Rest als eine Methylgruppe zwischen den beiden Säuregruppen einzuführen.

6.2 Ligandensynthese mit Bernsteinsäure-/Glutarsäure-Donor

In Kapitel 6.1 wurde der Versuch der Synthese von Bispidinliganden mit einem Malonsäure-Substituenten beschrieben. Da es hierbei häufig zur Decarboxylierung bei der Hydrolyse kam und somit statt eines hexadentaten Liganden ein pentadentater entstanden ist, wurde nun die Synthese von Bispidinliganden mit Bernsteinsäure- bzw. Glutarsäure-Donor ins Auge gefasst, da es hierbei nicht zu einem sechsgliedrigen Übergangszustand kommen kann. Wie bei den Malonsäure-basierten Liganden sollte auch hier durch die negativen Ladungen der Liganden nach der Komplexierung eine Stabilisierung der hohen Oxidationsstufen verschiedener Metallzentren erreicht werden. Außerdem besitzen sie ebenso wie das von Fukuzumi *et al.*^[110] verwendete System eine Säure (tpa-COOH, siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen für die Struktur des Liganden), die zu einem Ruthenium(IV)-Oxidokomplex mit elektronischem *low-spin*-Grundzustand führte. Eine Mannich-Reaktion mit dem Piperidon Npy₂ und Asparagin- bzw. Glutaminsäure sollte zu den Liganden N₂py₂-H₂Suc bzw. N₂py₂-H₂Glu (Schema 6.3) führen. Der Fortschritt der Reaktionen konnte mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Als auf diese Weise kein Piperidon mehr in der Reaktionsmischung detektiert werden konnte, wurde die Reaktion beendet.



Schema 6.3: Mannich-Reaktion zwischen Npy₂ und Asparagin- bzw. Glutaminsäure zu den Liganden N₂py₂-H₂Suc (n = 1) bzw. N₂py₂-H₂Glu (n = 2).

Die Bildung beider Liganden konnte auf diesem Weg durch HR-ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Der Ligand N₂py₂-H₂Glu konnte in geringer Ausbeute analysenrein durch Kristallisation aus heißem Ethanol erhalten werden. Der Ligand lag allerdings ausschließlich in der exo-endo-Konformation vor und konnte auch nicht durch Erhitzen in protischen Lösungsmitteln in die endo-endo-Orientierung,

die zur Koordination des kompletten Donorsets an ein Metallion benötigt wird, umgewandelt werden. Diese exo-endo-Konformation ist im NMR-Spektrum deutlich durch das Vorhandensein von zwei Signalen bei 3.54 und 3.60 ppm für die Methylestergruppen zu erkennen (Abbildung 6.9). Ein großes Problem bei der Aufreinigung dieser Verbindungen ist die Tatsache, dass die beiden Liganden ($N_2py_2-H_2Suc$ und $N_2py_2-H_2Glu$) ebenso wie die Verunreinigungen wasserlöslich sind. Als Nebenprodukt konnte stets der Ligand N_2py_2 gefunden werden. Eine Aufreinigung der Liganden durch Säulenchromatographie war aufgrund der Zersetzung des Produkts in beiden Fällen nicht möglich.

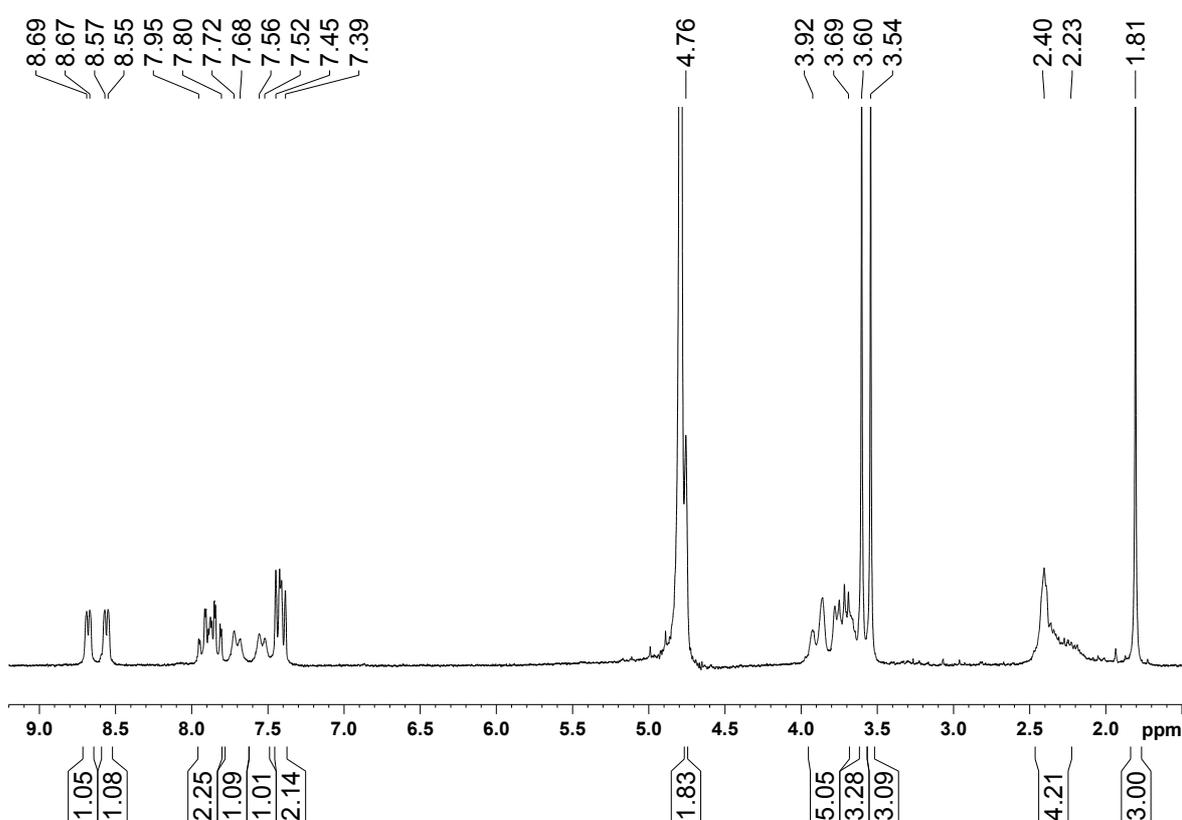


Abbildung 6.9: NMR-Spektrum des Liganden $N_2py_2-H_2Glu$ in der exo-endo-Konformation.

Die Basizität der Amin-Stickstoffe sowie das Vorhandensein von freien Carbonsäuren, die teilweise protoniert und ebenfalls deprotoniert vorliegen können und sich Zwitterionen bilden, führt dazu, dass die Zielliganden nicht durch Extraktion von den Nebenprodukten abgetrennt werden konnten. Auch eine Extraktion bei verschiedenen pH-Werten, eine Ausfällung als Perchlorat-Salz, sowie Kristallisation aus ver-

schiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Methanol, Ethanol, 1,4-Dioxan, *iso*-Propanol) und Waschen mit Aceton und Essigsäureethylester war nicht erfolgreich.

Statt über eine Mannich-Reaktion wurde nun die Synthese der Liganden (siehe Abbildung 6.10) über eine Kupplung mit dem entsprechenden *tert*-Butyl-Bromid durchgeführt. Die *tert*-Butylgruppe sollte anschließend mit Trifluoressigsäure unter Bildung gut isolierbarer Salze entfernt werden.

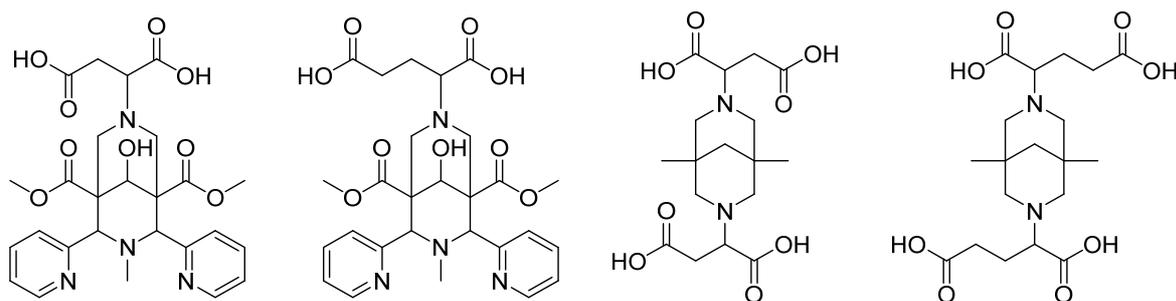
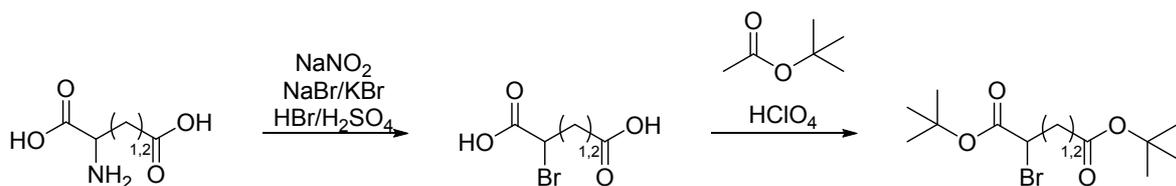


Abbildung 6.10: Struktur der Zielliganden mit Bernsteinsäure- bzw. Glutarsäure-Donor (von links nach rechts: N₂py₂-ol-H₂Suc, N₂py₂-ol-H₂Glu, bisp-H₄Suc, bisp-H₄Glu).

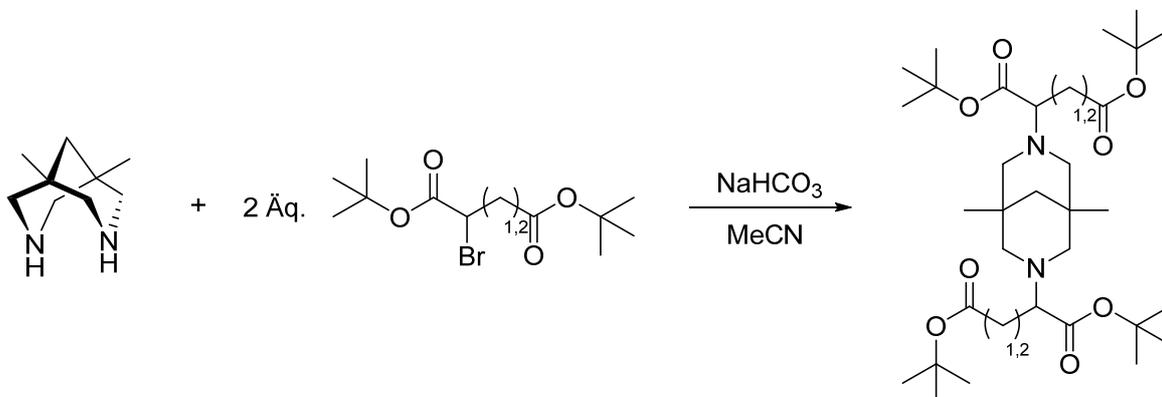
Als erstes mussten hierzu die *tert*-Butylester-bromide Di-*tert*-butyl-2-bromsuccinat ($n = 1$) und Di-*tert*-butyl-2-brom-glutarat synthetisiert werden (Schema 6.4). Hierzu wurde im ersten Schritt in einer Diazotierungsreaktion die Amino-Funktion von Asparaginsäure ($n = 1$) bzw. Glutaminsäure ($n = 2$) in eine Bromid-Abgangsgruppe umgewandelt.



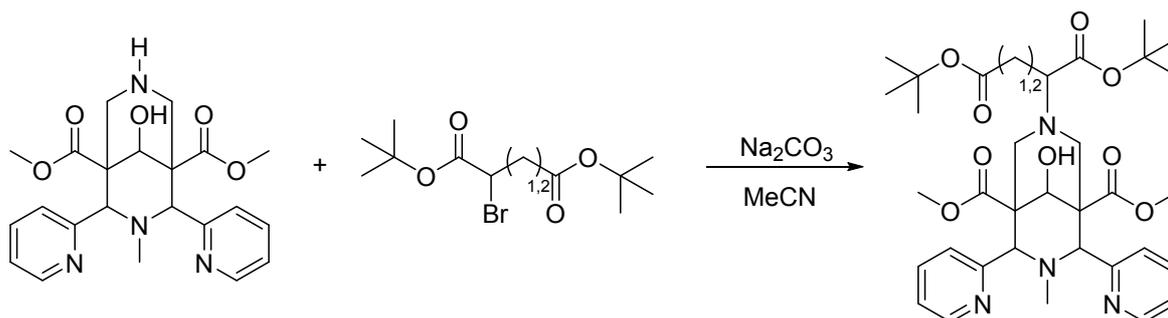
Schema 6.4: Synthese der *tert*-Butylester-bromide Di-*tert*-butyl-2-bromsuccinat ($n = 1$) und Di-*tert*-butyl-2-brom-glutarat ($n = 2$).

Um die Reaktionsmischung auf Vorhandensein von noch nicht umgesetzter Aminosäure zu überprüfen, wurde etwas Lösung entnommen, auf eine DC-Platte aufgetragen und mit einer Ninhydrin-Tauchlösung angefärbt. In einem zweiten Schritt konnte die jeweilige freie Säure zu einem *tert*-Butylester mithilfe von

Perchlorsäure und *tert*-Butyl-Acetat umgesetzt werden. Die entstandenen *tert*-Butylester-bromide wurden dann mit bisp (Schema 6.5) bzw. $N_2py_2N^7H$ -ol (Schema 6.6) und dem Zusatz einer Base gekuppelt.



Schema 6.5: Synthese von bisp(Suc-^{tert}Bu) ($n = 1$) bzw. bisp(Glu-^{tert}Bu) ($n = 2$).



Schema 6.6: Synthese von N_2py_2 -ol(Suc-^{tert}Bu) ($n = 1$) bzw. N_2py_2 -ol(Glu-^{tert}Bu) ($n = 2$).

Da die geschützten Liganden zwar alle vier in den HR-ESI-Massenspektren nachgewiesen werden konnten, jedoch keine geeignete Aufarbeitung gefunden werden konnte, wurden die Rohprodukte direkt mit Trifluoressigsäure hydrolysiert. Die Liganden N_2py_2 -ol- H_2 Suc, N_2py_2 -ol- H_2 Glu und bisp- H_4 Glu konnten so erfolgreich in den HR-ESI-Massenspektren nachgewiesen werden. Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit keine geeignete Aufarbeitung gefunden werden. Diese neuen hexadentaten Dicarbonsäureliganden sollten nach der Komplexierung zu einer Stabilisierung der hohen Oxidationsstufen verschiedener Metallzentren führen. Die Koordination eines zusätzlichen Donors führt zu einer siebenfach-koordinierten Verbindung, welche möglicherweise einen *low-spin*-Grundzustand aufweist.

6.3 Fazit

Dieses Kapitel beschäftigt sich im ersten Teil mit der Synthese von Bispidinliganden mit einem bzw. zwei Malonsäure- Substituenten. Die Synthese der Liganden mit bisp ist durch die Tatsache, dass diese nicht mit Dünnschichtchromatographie angefärbt werden können, schwierig zu verfolgen und die Aufreinigung der Produkte problematisch. Es wurde festgestellt, dass Bispidinliganden mit Malonsäure-Donorfunktionen unter verschiedensten Bedingungen und ebenso bei Verwendung unterschiedlicher Malonsäure-Ester zur Decarboxylierung neigen. Aus diesem Grund war es nicht möglich Bispidinliganden mit Malonsäure-Donorfunktionen zu synthetisieren. Der *tert*-Butylester-geschützte Ligand $N_2py_2\text{-ol}(\text{Mal-}^t\text{Bu})$ konnte allerdings erfolgreich analysenrein erhalten und kristallisiert werden. Da ein Hydrolyse-Versuch dieses geschützten Liganden mit Zink-Bromid zu dem Zink(II)-Komplex des decarboxylierten Liganden führte, ist davon auszugehen, dass Bispidinliganden mit Malonsäure-Substituenten ohnehin bei der Komplexsynthese decarboxylieren würden. Um die Bildung von Bispidinliganden mit Malonsäure-Donorfunktionen zu realisieren, könnte es von Vorteil sein, die extrem CH-acide Gruppe zwischen den beiden Carbonsäuren, mit einem größeren Rest als einer Methylgruppe zu stabilisieren.

Für die Bildung der Bispidinliganden mit Bernsteinsäure- bzw. Glutarsäure-Donor konnte zwar keine geeignete Aufarbeitung gefunden werden, jedoch konnten die Liganden $N_2py_2\text{-ol-H}_2\text{Suc}$, $N_2py_2\text{-ol-H}_2\text{Glu}$ und $\text{bisp-H}_4\text{Glu}$ in den HR-ESI-Massenspektren nachgewiesen werden. Für zukünftige Arbeiten scheint allgemein die Synthese über *tert*-Butylester-geschützte Liganden am sinnvollsten, da diese aufgrund der relativ großen *tert*-Butylgruppe am besten kristallisieren sollten und diese Ester unter milderer Bedingungen als entsprechende Methylester hydrolysiert werden können. Außerdem wäre es wünschenswert, eine Aufreinigung der Liganden mit Bernsteinsäure- bzw. Glutarsäure-Substituent zu finden. Anschließend sollten die entsprechenden Komplexe verschiedener Metallzentren mit diesen Liganden auf ihre Eigenschaften hin untersucht und überprüft werden, ob die entsprechenden Oxidokomplexe einen elektronischem *low-spin*-Grundzustand aufweisen.

7 Theoretische Betrachtung zum Spinzustand von Bispidinkomplexen

7.1 Allgemeines

Sämtliche Strukturen wurden mit der *unrestricted* Kohn-Sham (*open shell*) Methode als Gasphasen-Rechnungen mit dem Programm Gaussian09 (Rev. D.01)^[225] auf dem Rechencluster bwForCluster JUSTUS^[226] der Universität Ulm geometrie-optimiert. Verwendet wurde der Basissatz def2-TZVP^[102,227] und das Funktional B3LYP^[94,96], eine Kombination die sich für ähnliche Systeme als sehr gut geeignet erwiesen hat.^[228] Hierbei ist aber zu beachten, dass auch das Hybrid-Funktional B3LYP oft die Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung nicht ausreichend beschreibt.^[88]

Eine Berechnung zur Stabilität der Wellenfunktion (*stable*-Rechnung) stellt sicher, dass tatsächlich der elektronische Grundzustand für die gegebene Multiplizität gerechnet wurde. Abschließend wurde für jede Struktur noch eine Schwingungsfrequenzanalyse durchgeführt, die sicher stellte, dass die optimierte Struktur auch einem energetischen (lokalen) Minimum entspricht. Es wurden immer alle möglichen Spinzustände der Eisen(IV)- und Ruthenium(IV)-Systeme betrachtet: *low-spin*- ($S = 0$), *intermediate-spin*- ($S = 1$) und *high-spin*-Zustand ($S = 2$). Wurde nur eine Geometrieoptimierung durchgeführt ist dies explizit angegeben.

Mit Eisen(IV)-Oxidokomplexen der tetradentaten Bispidinliganden besteht die Möglichkeit, den Spinzustand durch die Koliganden zu steuern.^[65,229] Synthetisch dargestellte Modellkomplexe weisen meistens einen *intermediate-spin*-Zustand ($S = 1$) auf, wohingegen in der Natur vorkommende Eisen(IV)-Oxidokomplexe normalerweise im *high-spin*-Zustand ($S = 2$) vorliegen.^[119,138-140] Aufgrund des zu schwachen Ligandenfeldes von Eisenverbindungen, sind Eisen(IV)-Oxidokomplexe mit einem elektronischen *low-spin*-Grundzustand noch nicht bekannt, aber es wurde im Jahr 2010 von dem ersten *low-spin*-Ruthenium(IV)-Oxidokomplex berichtet.^[110] Eisen(IV)-Oxidokomplexe haben als biomimetische Enzym-Modelle eine große Bedeutung,^[149] während entsprechende Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe wegen ihrer Stabilität generell für katalytische Anwendungen besser geeignet sind.^[150] Offen bleibt bisher die Frage, ob und warum *high-spin*-Verbindungen, so wie sie in Enzymen auftreten, normalerweise viel reaktiver sind. Mit entsprechenden *high-*

spin- und *low-spin*-Eisen(IV)-Oxidoverbindungen könnte der Zusammenhang zwischen Spinzustand und Reaktivität weiter verstanden werden.

Auf Basis von DFT-Berechnungen sollten Bispidinliganden, die unterschiedlich starke Ligandenfelder erzeugen, untersucht werden, um Eisen(IV)- bzw. Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe mit einem niedrigen Spin-Grundzustand zu erzeugen. In diesem Zusammenhang sollte analysiert werden, ob der pK_s -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat und damit die Donorstärke der Donorfunktionen einen Einfluss auf den Spinzustand hat. Die Untersuchung von solchen Spezies könnte wichtige Aspekte für die Interpretation des Einflusses von Spinzustand auf die Reaktivität und die Redoxpotentiale liefern.

7.2 Oktaedrische Eisen(IV)-Oxidokomplexe

Im ersten Teil der umfangreichen DFT-Studie sollte der Einfluss des pK_s -Wertes der Donoren am Bispidinrückgrat auf den Spinzustand für verschiedene Eisen(IV)-Oxidokomplexe untersucht werden. Um die Bezeichnung der gerechneten Komplexe kurz zu halten, werden Abkürzungen verwendet: Der erste Teil bezeichnet den Substituenten R^1 (an C2/C4), der zweite Teil die Variation R^2 . Danach folgt entweder Lu oder Lo – hierbei indiziert Lu unterschiedliche Substituenten (R^2) an N3 und entsprechend Lo an N7. 11-Lu bedeutet demnach (siehe Tabelle 7.1) einen Pyridin-Substituenten R^1 an C2 und C4 und ebenso an N3. Dieses Beispiel entspricht dem Liganden $N_2py_3^u$. Siehe Abbildung 7.1 für die allgemeine Nummerierung des Bispidin-Grundgerüsts und Tabelle 7.1 für die verwendeten Substituenten mit den zugehörigen pK_s -Werten.

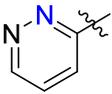
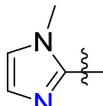
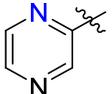
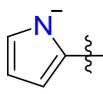
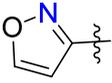
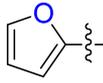


Abbildung 7.1: Darstellung des Bispidin-Grundgerüsts, bei dem R^1 (erstes Kürzel in der Liganden-Bezeichnung) bzw. R^2 (zweites Kürzel) variiert wurde (links) und allgemeine Darstellung eines oktaedrischen Fe^{IV} -Oxidokomplexes mit Substituent $R^1 = 1$ (rechts).

Tabelle 7.1: Verwendete Substituenten mit den verwendeten Kürzeln (und ihrem Namen) und dem zugehörigen pK_s -Wert^[189]. Blau markiert sind die koordinierenden Atome.

Bezeichnung	Substituent	pK_s -Wert	Bezeichnung	Substituent	pK_s -Wert
1	Pyridin	5.23	5	Oxazol (koord. über N)	0.8
1a	4-Cl-Pyridin	3.83	5O	Oxazol (koord. über O)	0.8
1b	4-NO ₂ -Pyridin	1.61	5a	Thiazol	2.52

7 Theoretische Betrachtung zum Spinzustand von Bispidinkomplexen

Bezeichnung	Substituent	pK _s -Wert	Bezeichnung	Substituent	pK _s -Wert		
2	Pyridazin		2.24	5b	Imidazol		6.99
3	Pyrazin		0.65	6	Pyrrol		-3.8
4	Isoxazol		-2.0	6O	Furan		-

Durch die Abfolge der Energie-Eigenwerte der d-Orbitale aus den DFT-Rechnungen ergibt sich ein qualitatives MO (*molecular orbital*)-Diagramm, welches exemplarisch für [Fe^{IV}=O(11-Lo)] (*S* = 1) in Abbildung 7.2 gezeigt ist. Um ein besseres Verständnis für die Form der Orbitale zu erhalten, wurde eine NBO-Analyse^[230,231] (*natural bond orbital*) mit NBO 6.0^[232,233] durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass diese Orbitale nur zur vereinfachten Veranschaulichung dienen, da sie sich wesentlich von den kanonischen MOs der DFT-Rechnungen unterscheiden.

Werden die Energie-Eigenwerte der Orbitale nach steigender Energie in ein MO-Diagramm eingetragen, ergibt sich für alle betrachteten oktaedrischen Eisen(IV)-Oxidokomplexe folgende Reihenfolge: ein nicht-bindendes d_{xy}-Orbital, zwei fast entartete anti-bindende Orbitale (d_{xz} und d_{yz}) und zwei anti-bindende Orbitale (d_{x²-y²} und d_{z²}), siehe Abbildung 7.2.

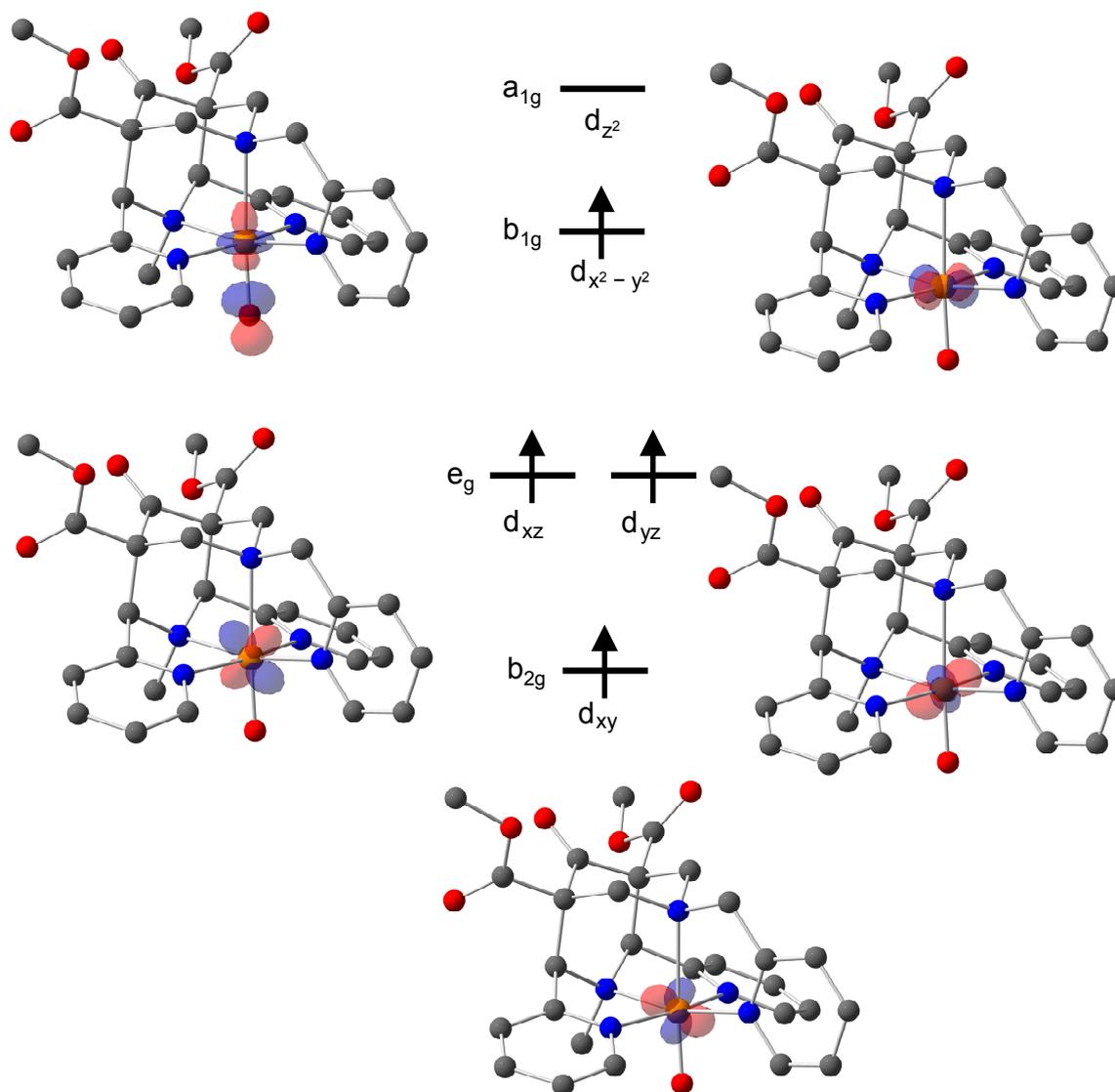


Abbildung 7.2: Qualitatives Orbitalschema der Valenz-d-Orbitale von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(11\text{-Lo})]$ ($S = 1$) und Abbildungen der NBOs^[230,231] (UB3LYP/def2-TZVP, NBO 6.0^[232,233]); nach aufsteigender Energie geordnet. Die Fe^{IV} -Oxidogruppe liegt auf der z-Achse.

Die Energien für $S = 1$ wurden als Referenz-Wert auf null gesetzt, da dies meist der berechnete Grundzustand ist. Wie für diese sechsfach-koodinierten, oktaedrischen Eisen(IV)-Oxidokomplexe zu erwarten ist, kann der *low-spin*-Zustand als ausgeschlossen angesehen werden, da eine zu hohe Spinpaarungsenergie vorliegt und die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale fast entartet sind. Aus Gründen der Vollständigkeit wurde dieser trotzdem für alle betrachteten Systeme (Tabelle 7.1) berechnet (vgl. dazu die Energiewerte aus Tabelle 7.2 und 7.3).

Tabelle 7.2 listet die in dieser Arbeit berechneten relativen freien Enthalpien ΔG , Enthalpien ΔH und SCF-Energien verschiedener Eisen(IV)-Oxidokomplexe mit Variation am Stickstoff N3 (Bezeichnung: Lu) auf. Es ist keine Korrelation zum pK_s -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat (für die pK_s -Werte siehe Tabelle 7.1) zu erkennen. Für den Komplex 16-Lu mit einem deprotonierten Pyrrol-Substituenten am Stickstoff N3 unterscheiden sich die SCF-Energien des *intermediate-spin*-Zustands und des *high-spin*-Zustands nur um ca. 4 kJ/mol. Dieser geringe Energieunterschied liegt im Fehlerbereich der DFT-Rechnungen. Hier könnte ein Zustandswechsel durch z. B. Temperaturänderung möglich sein. Deprotonierte Pyrrol-Donoren an C2 und C4 (61-Lu) führen zu einem um ca. 10 kJ/mol bevorzugten *high-spin*-Zustand (gegenüber dem $S = 1$).

Die Koordination von Oxazol-Donoren (5O1-Lu) an C2 und C4 über die Sauerstoffatome (und nicht über die Stickstoffatome) führt zu der klaren Bevorzugung des *high-spin*- gegenüber dem *intermediate-spin*-Zustand von ca. 50 kJ/mol. Eine Bindung über die Stickstoffatome führt stets zum *intermediate-spin*-Zustand als elektronischen Grundzustand. Im Falle des Ligandensystems Lu erzeugen also offenbar die Sauerstoff-Donoren (der Oxazole) ein ausreichend schwaches Ligandenfeld, um den *high-spin*- gegenüber dem *intermediate-spin*-Zustand zu favorisieren.

Tabelle 7.2: Berechnete relative (freie) Enthalpien ΔG , ΔH und SCF-Energien (in kJ/mol) verschiedener Fe^{IV}-Oxidokomplexe mit Variation an N3 (Lu). Als Referenz wurde $S = 1$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Ligand	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
11-Lu	S = 0	37.58	40.28	37.61
	S = 2	14.21	23.36	26.06
12-Lu	S = 0	39.72	37.01	37.16
	S = 2	15.49	24.67	27.43
13-Lu	S = 0	40.28	37.59	37.61
	S = 2	14.20	23.68	26.39
14-Lu	S = 0	39.57	36.92	37.09
	S = 2	6.77	15.54	18.21

Ligand	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
15-Lu	S = 0	39.90	37.24	37.32
	S = 2	9.26	18.82	21.88
16-Lu	S = 0	42.67	39.38	39.06
	S = 2	-3.68	2.30	4.41
21-Lu	S = 0	40.04	37.35	37.36
	S = 2	15.83	25.15	28.03
31-Lu	S = 0	40.33	37.63	37.65
	S = 2	23.51	14.52	26.20
41-Lu	S = 0	39.72	37.02	37.08
	S = 2	6.81	-1.66	9.58
51-Lu	S = 0	40.07	37.36	37.36
	S = 2	2.72	12.44	15.17
5O1-Lu	S = 0	38.20	36.29	36.44
	S = 2	-59.60	-50.17	-49.63
5a1-Lu	S = 0	40.16	37.46	37.47
	S = 2	7.91	17.78	20.42
61-Lu	S = 0	39.56	37.01	37.14
	S = 2	-11.49	-18.22	-9.25

In Tabelle 7.3 sind die relativen freien Enthalpien ΔG , Enthalpien ΔH und SCF-Energien verschiedener Eisen(IV)-Oxidokomplexe mit Variation am Stickstoff N7 (Lo) gezeigt. In den Ergebnissen für alle Lo-Strukturen lässt sich keine klare Korrelation zwischen den freien Energien bzw. Spinzuständen und den entsprechenden pK_s -Werten der Donoren am Bispidinrückgrat (für pK_s -Werte siehe Tabelle 7.1) beobachten. Allerdings wird bei den Komplexen mit *para*-substituierten Pyridinen an C2 und C4 (1a1-Lo und 1b1-Lo im Vergleich zu 11-Lo) beim Vergleich der SCF-Energien eine Tendenz zum *high-spin*-Grundzustand bei kleiner werdenden pK_s -Werten sichtbar. Ebenso kann ein Trend bei Variation der Fünfringe, die an N7 gebunden sind (14-, 15-, und 16-Lo) gesehen werden und für den Komplex des Liganden, an dem an N7 ein deprotoniertes Pyrrol gebunden ist (16-Lo), wird

schließlich der *high-spin*-Grundzustand um ca. 12 kJ/mol bei Betrachtung der SCF-Energie gegenüber dem *intermediate-spin*-Zustand bevorzugt. Wie für die Liganden, bei denen die Variation an N3 (Lu weiter oben) vorgenommen wurde, führt auch für die Liganden, die verschiedene Substituenten an N7 tragen, die Koordination eines Sauerstoffatoms an C2 und C4 (5O1-, 6O1-Lo) zu einem *high-spin*-Grundzustand der um ca. 40 kJ/mol (SCF-Energie) energetisch ärmer ist, als der *intermediate-spin*-Zustand.

Tabelle 7.3: Berechnete relative (freie) Enthalpien ΔG , ΔH und SCF-Energien (in kJ/mol) verschiedener Fe^{IV}-Oxidokomplexe mit Variation an N7 (Lo). Als Referenz wurde $S = 1$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Ligand	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
11-Lo	S = 0	39.79	37.14	37.30
	S = 2	5.44	19.97	19.41
1a1-Lo	S = 0	39.79	37.19	37.33
	S = 2	10.54	16.72	19.06
1a1a-Lo	S = 0	39.45	37.18	37.37
	S = 2	10.45	15.58	17.98
1b1-Lo	S = 0	39.61	37.06	37.25
	S = 2	6.68	13.53	16.00
1b1b-Lo	S = 0	39.67	37.06	37.28
	S = 2	8.74	15.74	17.92
12-Lo	S = 0	39.81	37.22	37.30
	S = 2	14.19	18.97	21.34
13-Lo	S = 0	39.67	37.16	37.33
	S = 2	21.30	16.72	23.32
14-Lo	S = 0	37.17	39.80	37.25
	S = 2	8.62	16.28	18.59
15-Lo	S = 0	39.70	37.05	37.18
	S = 2	7.64	18.84	21.14
16-Lo	S = 0	40.04	37.38	37.51
	S = 2	-21.78	-13.85	-11.88

Ligand	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
21-Lo	S = 0	39.83	37.20	37.35
	S = 2	15.78	19.34	22.11
31-Lo	S = 0	39.66	37.01	37.22
	S = 2	2.10	17.04	16.68
41-Lo	S = 0	39.64	36.97	37.18
	S = 2	0.41	7.65	10.14
51-Lo	S = 0	39.72	36.93	37.12
	S = 2	-1.70	4.92	7.22
5O1-Lo	S = 0	38.59	36.14	36.21
	S = 2	-53.07	-45.84	-45.01
5a1-Lo	S = 0	39.80	37.09	37.25
	S = 2	5.35	11.78	14.37
5b1-Lo	S = 0	39.67	37.20	37.27
	S = 2	2.92	9.10	11.47
5b5b-Lo	S = 0	39.62	37.05	37.13
	S = 2	0.15	8.32	10.01
61-Lo	S = 0	40.21	37.60	37.70
	S = 2	-8.85	0.07	2.97
6O1-Lo	S = 0	38.82	36.55	36.62
	S = 2	-43.47	-37.86	-36.25

Im Rahmen der Masterarbeit von Saskia Krieg^[234] wurden Liganden mit elektronenziehenden Substituenten, Chlor- und Nitrogruppen in *para*-Stellung an den Pyridinen an C2 bzw. C4, hergestellt. Die pK_s -Werte der substituierten Pyridine sind deutlich verschieden: Pyridin ($pK_s = 5.23^{[189]}$), 4-Chlor-Pyridin ($pK_s = 3.83^{[189]}$) und 4-Nitro-Pyridin ($pK_s = 1.61^{[189]}$). Aus diesem Grund wurde davon ausgegangen, dass der nitro-substituierte Ligand zur schwächsten Ligandenfeld-Aufspaltung führt, und somit die Wahrscheinlichkeit einen *high-spin*-Komplex zu erhalten am höchsten sein sollte. Die ersten UV-Vis-NIR-Spektren der Eisen(IV)-Oxidokomplexe dieser beiden (Chlor- und Nitro-substituierten) Liganden zeigen eine reversible spektrale

Änderung der Absorption beim Abkühlen der Komplexlösung von 20 °C auf –35 °C. Dies wurde bei beiden Liganden durch ein *Spin-Crossover*-Verhalten der Komplexe erklärt. Aus dieser Überlegung heraus sollte ein hoher pK_s -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat zu einer großen Ligandenfeld-Aufspaltung führen und somit den *high-spin*-Zustand destabilisieren und den *low-spin*-Zustand stabilisieren.

Tabelle 7.4 zeigt die in dieser Arbeit berechneten, relativen freien Enthalpien ΔG und Enthalpien ΔH in kJ/mol für 1b1-Lo (*para*-Substitution mit Nitrogruppen an den Pyridinen an C2 und C4 und an N7 ein Pyridin) bei verschiedenen Temperaturen. Die Energien für $S = 1$ wurden als Referenz-Wert auf null gesetzt. Auch bei Änderung der Temperatur schließen die DFT-Rechnungen einen Komplex im *low-spin*-Zustand für eine oktaedrische Koordinationssphäre mit einem pentadentaten Liganden aus. Eine Veränderung der Temperatur in einem Bereich von 5 °C bis 55 °C zeigt keine signifikanten Änderungen der Spinzustände für die untersuchten Komplexe. Beim Abkühlen von 25 °C auf –5 °C wird der *high-spin*-Zustand aufgrund der abnehmenden Enthalpie lediglich um 0.16 kJ/mol stabilisiert, allerdings durch eine steigende freie Enthalpie um 0.68 kJ/mol destabilisiert. Beim Erwärmen auf 55 °C steigt die Enthalpie um 0.14 kJ/mol an und die freie Enthalpie sinkt um 0.7 kJ/mol. Diese sehr kleinen Änderungen lassen keine klare Aussage über den Spinzustand zu, da der Fehlerbereich für DFT-Rechnungen auf ungefähr 10 kJ/mol abgeschätzt wird.

Tabelle 7.4: Berechnete relative (freie) Enthalpien ΔG und ΔH (in kJ/mol) für Fe^{IV} -Oxidokomplexe des Liganden 1b1-Lo bei verschiedenen Temperaturen. Als Referenz wurde $S = 1$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Temperatur [K] (°C)	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]
268 (–5)	$S = 0$	39.35	37.05
	$S = 2$	7.36	13.37
298 (25)	$S = 0$	39.61	37.06
	$S = 2$	6.68	13.53
328 (55)	$S = 0$	39.86	37.07
	$S = 2$	5.98	13.67

Tabelle 7.5 zeigt entsprechend die berechneten, relativen freien Enthalpie ΔG und Enthalpien ΔH in kJ/mol für 1a1-Lo (*para*-Substitution an den Pyridinen an C2 und C4 mit Chlorgruppen und an N7 ein Pyridin) bei -5 , 25 und 55 °C. Wie oben erwähnt, sollte in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit eines *high-spin*-Komplexes wegen der erwarteten, schwächsten Ligandenfeld-Aufspaltung des Nitro-substituierten Liganden am höchsten sein. Die beobachteten Tendenzen der DFT-Rechnungen sind in diesem Fall identisch mit denen von 1b1-Lo (Tabelle 7.4): Ein *low-spin*-Zustand kann ausgeschlossen werden. Bei Betrachtung der Enthalpien ΔH , werden ungefähr dieselben Differenzen wie beim Nitro-substituierten Liganden gefunden und die freien Enthalpien ΔG zeigen den gleichen, gegensätzlichen Trend. Anhand der durchgeführten DFT-Rechnungen ist bei dem Nitro-substituierten Liganden (kleinster pK_s -Wert) die Energie zwischen *high-spin*-Zustand und *intermediate-spin*-Zustand kleiner als bei dem Chlor-substituierten Liganden. Dies entspricht der Erwartung, dass ein kleinerer pK_s -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat zu einer kleineren Ligandenfeld-Aufspaltung führt, und somit die Wahrscheinlichkeit einen *high-spin*-Komplex zu erhalten am höchsten sein sollte. Jedoch sagen die DFT-Rechnungen für beide Systeme auch bei Veränderung der Temperatur einen *intermediate-spin*-Grundzustand voraus.

Tabelle 7.5: Berechnete relative (freie) Enthalpien ΔG und ΔH (in kJ/mol) für Fe^{IV}-Oxidokomplexe des Liganden 1a1-Lo bei verschiedenen Temperaturen. Als Referenz wurde $S = 1$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Temperatur [K] (°C)	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]
268 (-5)	S = 0	39.53	37.18
	S = 2	11.16	16.57
298 (25)	S = 0	39.79	37.19
	S = 2	10.54	16.72
328 (55)	S = 0	40.05	37.20
	S = 2	9.91	16.85

Damit kann anhand der durchgeführten DFT-Rechnungen für diese beiden Systeme kein *Spin-Crossover*-Verhalten der Komplexe bei Temperaturänderung erklärt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich anhand der durchgeführten, ausführlichen Studie kein klarer Einfluss des pK_s -Wertes der Donoren am Bispidinrückgrat auf den Spinzustand zeigen lässt. Allerdings ergaben die DFT-Rechnungen, wie erwartet, dass mit einer oktaedrischen Geometrie kein *low-spin*-Grundzustand erreicht werden kann.

Um die Synthese eines Eisen(IV)-Oxidokomplexes im *high-spin*-Grundzustand bzw. eine durch z. B. Temperaturänderung hervorgerufene *Spin-Crossover*-Verbindung zu realisieren, ergibt sich aus den hier durchgeführten DFT-Rechnungen, dass Liganden mit deprotonierbaren Substituenten, oder solchen, bei denen ein Sauerstoffatom koordiniert, verwendet werden sollten.

7.3 Siebenfach-koordinierte Metallkomplexe

Wie im vorherigen Kapitel gesehen, ist für ein oktaedrisches Koordinationspolyeder ein *low-spin*-Grundzustand ausgeschlossen. Um dennoch einen *low-spin*-Grundzustand zu ermöglichen, ist eine Veränderung der Koordinationsgeometrie nötig, z. B. eine Erweiterung auf sieben Donoren. Um sieben Liganden, mit maximalem Abstand voneinander, auf einer Kugeloberfläche anzuordnen, gibt es drei Möglichkeiten und es ergeben sich somit für einen siebenfach-koordinierten Metallkomplex folgende Koordinationspolyeder: pentagonale Bipyramide (D_{5h}), überkappter Oktaeder (C_{3v}) und überkapptes trigonales Prisma (C_{2v}) (Abbildung 7.3).^[235]

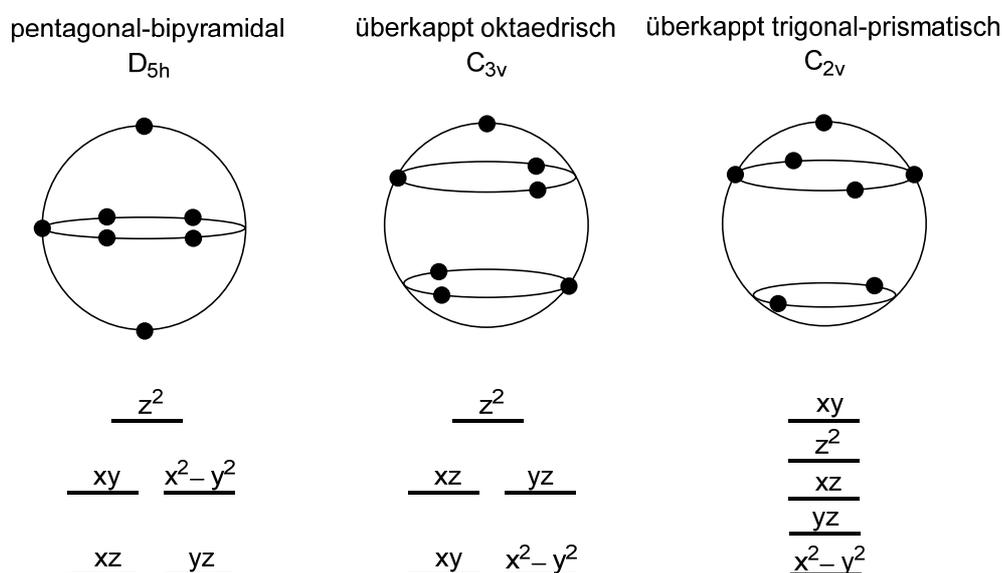


Abbildung 7.3: Mögliche Koordinationspolyeder für siebenfach-koordinierte Metallkomplexe (Liganden sind als Kreise auf der Kugeloberfläche dargestellt) mit dazugehöriger Punktgruppe und der Ligandenfeldaufspaltung (nur qualitativ nicht quantitativ). (Teile der Abbildung in Anlehnung zur Literatur.)^[235]

Für die Benennung der Liganden wird das Schema aus dem vorangegangenen Kapitel verwendet: Der erste Teil bezeichnet den Substituenten R^1 ($C2/C4$, für die verwendeten Abkürzungen siehe Tabelle 7.1, für die allgemeine Nummerierung des Bispidin-Grundgerüsts Abbildung 7.4), der zweite Teil die Variation von R^2 . L4 wurde an beiden Stickstoff-Donoren substituiert und deshalb ist in der Bezeichnung zweimal dasselbe Kürzel genannt, gefolgt von L4. Siehe Tabelle 7.6 für die verwendeten Substituenten und Tabelle 7.1 für die Donoren an $C2/C4$ bei Lo. In

diesem Kapitel werden zusätzlich Rutheniumkomplexe und nicht nur die entsprechenden Oxido-, sondern auch Aqua- und Chloridokomplexe betrachtet.

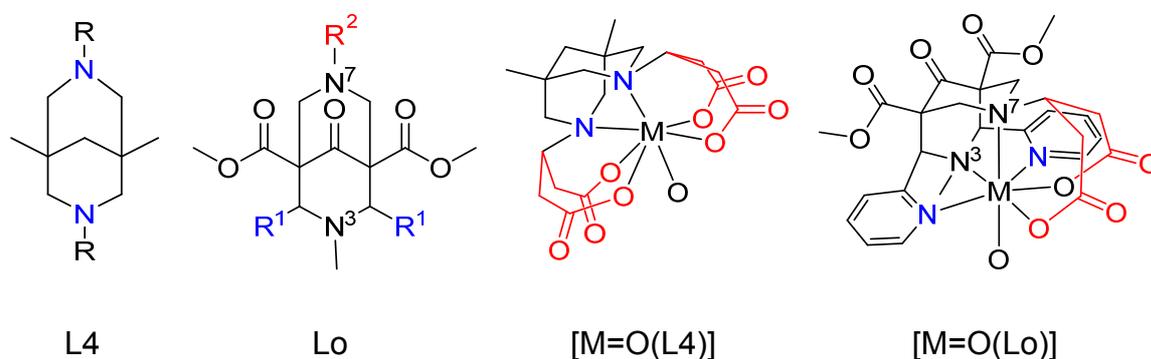


Abbildung 7.4: Darstellung des Bispidin-Grundgerüsts L4 und Lo (links). Lo wurde an R¹ (erster Teil der Bezeichnung) bzw. R² (zweiter Teil der Bezeichnung) variiert; L4 symmetrisch oben und unten mit dem Substituent R. Allgemeine Darstellungen der Metall(IV)-Oxidokomplexe; als Beispiel dargestellt mit dem Substituent R und R² = 8Carb und R¹ = 1 (rechts).

Tabelle 7.6: Verwendete Substituenten mit der entsprechenden Abkürzung. Blau markiert sind die koordinierenden Atome.

Bezeichnung	Substituent	Bezeichnung	Substituent
7		7Carb	
8		8Carb	
9		asp	
1pic		glu	
7Amin			

Ein qualitatives MO-Diagramm ergibt sich durch die Abfolge der Energie-Eigenwerte der kanonischen d-Orbitale der DFT-Rechnungen, exemplarisch gezeigt für [Fe^{IV}=O(59-Lo)] (S = 2) (Abbildung 7.5). Es wurde eine NBO-Analyse^[230,231]

mit NBO 6.0^[232,233] durchgeführt, um ein einfacheres Verständnis der Orbitalabfolge zu erhalten. Allerdings ist bei diesen Orbitalen zu beachten, dass sie sich wesentlich von den kanonischen MOs der DFT-Rechnungen unterscheiden und somit nur der vereinfachten Darstellung dienen.

Werden die Energie-Eigenwerte der Orbitale für eine pentagonal-bipyramidale Geometrie mit steigender Energie in ein MO-Diagramm eingetragen, ergibt sich folgende Reihenfolge: zwei fast entartete Orbitale (d_{xz} und d_{yz}), darauf folgend zwei fast entartete Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}) und das d_{z^2} -Orbital mit höchster Energie (siehe Abbildung 7.5) und entspricht somit dem erwarteten Schema in Abbildung 7.3.

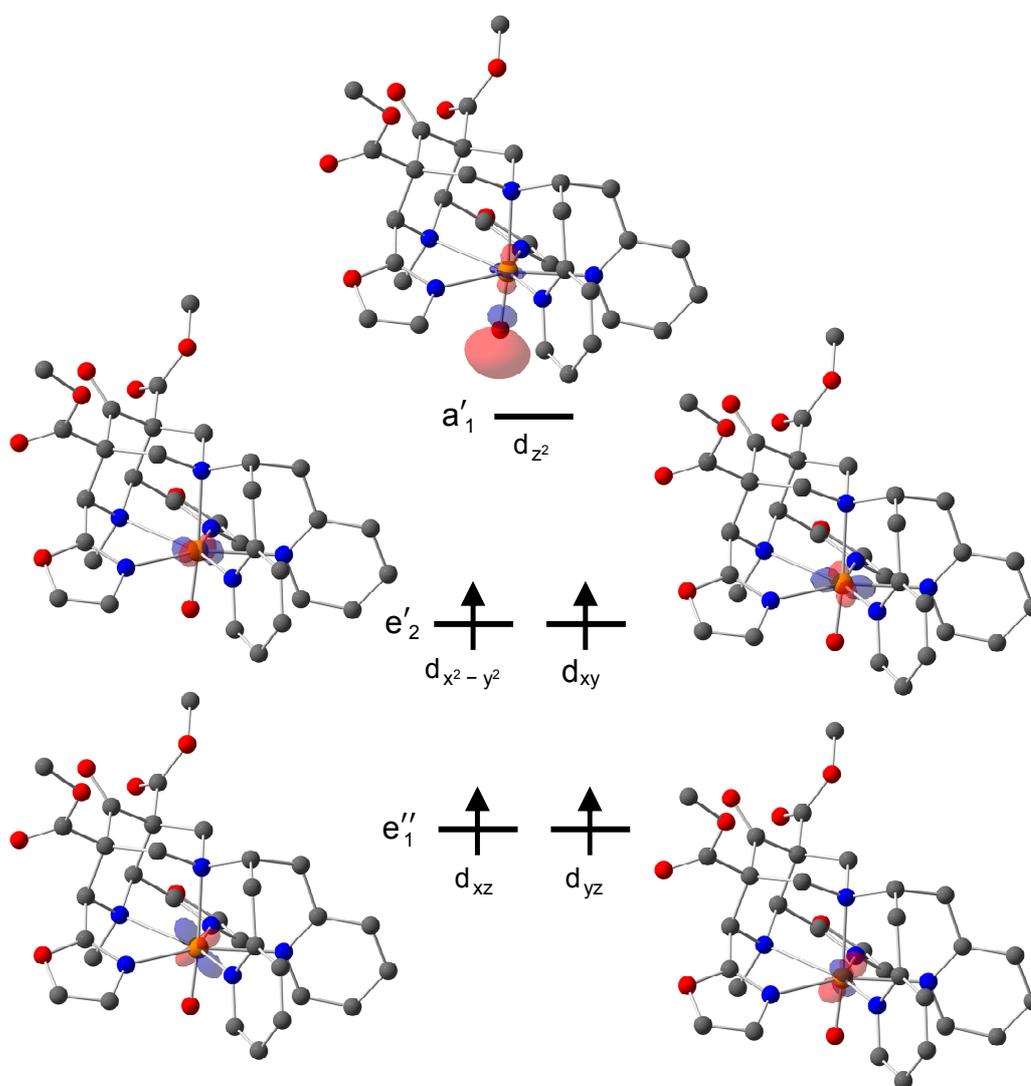


Abbildung 7.5: Qualitatives Orbitalschema der Valenz-d-Orbitale von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(59\text{-Lo})]$ ($S = 2$) und Abbildungen der NBOs^[230,231] (UB3LYP/def2-TZVP, NBO 6.0^[232,233]); nach aufsteigender Energie geordnet. Die Fe^{IV} -Oxidogruppe liegt auf der z-Achse.

Zusätzlich wurde mit dem Programm SHAPE 2.1^[236] eine *continuous shape*-Analyse der Koordinationssphäre des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{59-Lo})]$ ($S = 2$) durchgeführt. Die dabei erhaltenen *continuous shape measures* (CShM) sind dimensionslose Werte, die von 0 bis 100 reichen, wobei 0 das perfekte Polyeder wiedergibt.^[237-239] Die errechneten Werte sind in Tabelle 7.7 aufgelistet und zeigen, dass die Koordinationssphäre dieses Komplexes wie erwartet einer pentagonal-bipyramidalen Struktur mit D_{5h} Symmetrie entspricht.

Tabelle 7.7: CShM-Werte und zugehörige Punktgruppen für $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{59-Lo})]$ ($S = 2$) der *continuous shape*-Analyse. Es wurden folgende Polyeder betrachtet: pentagonal-bipyramidal (PBPY-7), überkappt-oktaedrisch (COC-7), überkappt-trigonal-prismatisch (CTPR-7) und J-pentagonal-bipyramidal (JPBPY-7).

Polyeder	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7 ^[a]
CShM	1.564	6.827	5.653	1.797
Punktgruppe	D_{5h}	C_{3v}	C_{2v}	D_{5h}

^[a] J bedeutet ein Johnson-Polyeder, d. h. mit regelmäßigen Flächen und alle Kanten sind gleich lang.

Die siebenfach-kordinierten Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Di-Pyridin-Donor 9 an N7 mit Lo sind alle spiegelsymmetrisch (C_s). Sie bilden die stabilsten Komplexe im elektronischen *high-spin*-Zustand (siehe Anhang F, Tabelle F4). Die Energien zwischen den Orbitalen $a'_1 - e'_2$ und $e'_2 - e''_1$ (vgl. Abbildung 7.5) sind zu klein, um *low-spin*-Komplexe zu bilden (Tabelle 7.8). Innerhalb der 6-Ringe (Substituent 1–3 an C2/C4) wird die Aufspaltung zwischen den Orbitalen ($e'_2 - e''_1$) mit einem kleineren pK_s -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat größer (für pK_s -Werte siehe Tabelle 7.1). Die 5-Ringe (Substituent 4 und 5 an C2/C4) scheinen für einen *low-spin*-Zustand nicht geeignet zu sein.

Tabelle 7.8: Berechnete Energien [cm^{-1}] ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexe verschiedener Liganden) zwischen $a'_1 - e'_2$ und $e'_2 - e''_1$ für den *high-spin*-Zustand $S = 2$.

	19-Lo	29-Lo	39-Lo	49-Lo	59-Lo
$\Delta E = a'_1 - e'_2$ [cm^{-1}]	30298	27336	23605	29750	31023
$\Delta E = e'_2 - e''_1$ [cm^{-1}]	4488	9152	12784	6178	4258

Neben der siebenfach-Koordination bei der alle Donoren koordiniert sind, können diese Verbindungen auch als eine sechsfach-Koordination geometrie-optimiert werden. Die oktaedrische Koordination resultiert daraus, dass sich z. B. ein Pyridin-Arm aus der Koordinationssphäre dreht (siehe Abbildung 7.6 für solch ein Verhalten mit einem anderen Substituenten). Die SCF-Energien der siebenfach-Koordination liegen allerdings alle über denen einer sechsfach-Koordination. In anderen Worten ergeben die DFT-Rechnungen bei einer siebenfach-Koordination zwar einen elektronischen *high-spin*-Grundzustand, sprechen aber tendenziell eher dafür, dass eine sechsfach-Koordination energetisch günstiger ist (siehe Anhang F, Tabelle F3, für den Vergleich der SCF-Energien). Mit dem Liganden 29-Lo konvergiert die Wellenfunktion des Eisen(IV)-Oxidokomplexes nicht für eine sechsfach-Koordination. Dies deutet darauf hin, dass auch experimentelle Studien zeigen könnten, dass dieser Komplex als siebenfach-koordinierter Eisen(IV)-Oxidokomplex im elektronischen *high-spin*-Grundzustand vorliegt. Allerdings muss beachtet werden, dass sämtliche DFT-Rechnungen in der Gasphase durchgeführt wurden und ein Nicht-konvergieren der Wellenfunktion nicht zwingend bedeutet, dass die Struktur nicht existiert. Bei dem Eisen(IV)-Oxidokomplex mit dem Liganden 49-Lo beträgt der energetische Unterschied zwischen sechsfach- und siebenfach-Koordination nicht einmal 2 kJ/mol. Für diesen Komplex wird die Wahrscheinlichkeit einer siebenfach-Koordination ebenfalls als recht hoch angesehen. Die Eisen(IV)-Oxidokomplexe der Liganden 19-, 39-, 49-, und 59-Lo haben als oktaedrische Komplexe zwischen dem *intermediate*- und *high-spin*-Zustand jeweils nur einen Energieunterschied von ca. 10 kJ/mol. Diese können daher als potenzielle *Spin-Crossover*-Verbindungen angesehen werden. Allerdings liegt die Barriere im Bereich des Fehler bei DFT-Rechnungen.

Die Wellenfunktionen der siebenfach-koordinierten Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Di-Pyridin-Donor 7 an N7 konvergierten alle nicht. In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DFT-Geometrieoptimierungen drehte sich einer der beiden Pyridin-Donoren an N7 aus der ersten Koordinationssphäre heraus – es resultiert ein oktaedrischer Komplex. Abbildung 7.6 zeigt exemplarisch dieses Verhalten für $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{17-Lo})]^{2+}$ ($S = 1$).

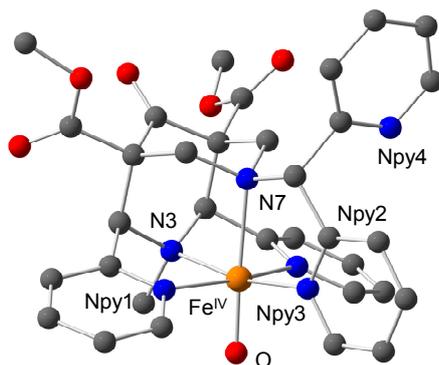


Abbildung 7.6: DFT-optimierte Struktur von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{17-Lo})]^{2+}$ ($S = 1$) (UB3LYP/def2-TZVP).

Für die Komplexe der Liganden 57-, und 67-Lo konvergierte die Wellenfunktion ($S = 0$) nicht für einen oktaedrischen Komplex. Im Anhang F, Tabelle F5, sind die relativen freien Enthalpien ΔG , Enthalpien ΔH und SCF-Energien der oktaedrischen Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Di-Pyridin-Donor 7 an N7 und Variation an den Kohlenstoffatomen C2 und C4 aufgelistet. Vor allem für den oktaedrischen Eisen(IV)-Oxidokomplex des Liganden 57-Lo sind die Energien zwischen *intermediate*- und *high-spin*-Zustand recht gering, hier sollte die Wahrscheinlichkeit eines z. B. durch Temperaturänderung hervorgerufenen *Spin-Crossover*-Komplexes recht hoch sein. Auch die Wellenfunktionen der siebenfach-kordinierten Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Di-Pyridin-Donor 8 (der Abstand zwischen dem Di-Pyridin-Donor und N7 ist um eine Methylen-Einheit länger als bei dem Di-Pyridin-Donor 7) an N7 konvergierten nicht. Für $S = 1$ und $S = 2$ konvergierten die Wellenfunktionen für einen oktaedrischen Komplex, bei dem sich einer der beiden Pyridine an N7 aus der ersten Koordinationssphäre herausgedreht hat (wie für den Di-Pyridin-Donor 7). Dadurch, dass der Substituent nun um eine Methylengruppe länger ist, kann der koordinierende Pyridin-Donor mehr in die Ebene kommen und es resultiert ein Eisen(IV)-Oxidokomplex, welcher im Vergleich zum *intermediate-spin*-Zustand um ca. 73 kJ/mol bevorzugt im elektronischen *high-spin*-Grundzustand vorliegt (Tabelle 7.9). Dabei handelt es sich dann im Wesentlichen um die Koordination des Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{-N}^7(\text{CH}_2)_2\text{py}$ (siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen).

Tabelle 7.9: Berechnete relative (freie) Enthalpie ΔG , ΔH und SCF-Energie (in kJ/mol) für $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{18-Lo})]^{2+}$ (oktaedrisch mit einem Pyridin an N7 aus der Koordinationssphäre gedreht). Als Referenz wurde $S = 1$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
$S = 2$	-72.39	-72.60	-73.71

Mit dem Di-Aminliganden 17Amin-Lo konnte ein siebenfach-koordinierter Eisen(IV)-Oxidokomplex gefunden werden (Abbildung 7.7), bei dem die Bindungslängen im erwarteten Bereich liegen und nicht, wie weiter unten für andere Donoren gesehen, sehr lang sind. Die Wellenfunktion für $S = 0$ konvergierte nicht und es wurden die Energien für $S = 1$ auf null gesetzt. Die Energien in Tabelle 7.10 zeigen, dass der elektronische *high-spin*-Grundzustand im Vergleich zu dem *intermediate-spin*-Zustand um über 100 kJ/mol niedriger liegt und somit deutlich favorisiert ist.

Tabelle 7.10: Berechnete relative (freie) Enthalpie ΔG , ΔH und SCF-Energie (in kJ/mol) für $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{17Amin-Lo})]^{2+}$. Als Referenz wurde $S = 1$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
$S = 2$	-102.65	-102.19	-102.62

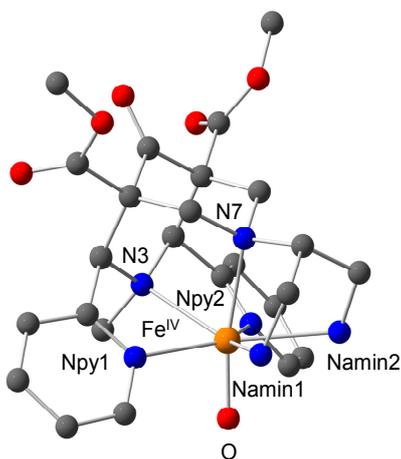


Abbildung 7.7: DFT-optimierte Struktur von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{17Amin-Lo})]^{2+}$ ($S = 2$) (UB3LYP/def2-TZVP).

Bisher wurde ausschließlich der Spinzustand von Eisen(IV)-Oxidokomplexen behandelt. Im Folgenden werden nun auch Rutheniumkomplexe betrachtet.

Da es Fukuzumi *et al.* im Jahr 2010 gelang den ersten *low-spin*-Ruthenium(IV)-Oxidokomplex^[110] zu isolieren ($[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa}-\text{COO})]^+$, siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen für die Struktur des Liganden) und von entsprechenden Eisen(IV)-Komplexen bisher noch nicht berichtet wurde, sollten nun neben den Eisen(IV)- auch Ruthenium(IV)-Komplexe betrachtet werden.

Die Geometrieoptimierungen der Eisen(IV)- und Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe der Dicarbonsäureliganden 17Carb-Lo, 18-Carb-Lo, 1asp-Lo und 1glu-Lo führten zu Komplexen bei denen der Stickstoff N3 nach hinten aus der Koordinationssphäre verschoben wird. Dies führt zu einem Abstand zwischen N3 und dem Metall(IV)-Zentrum von bis zu 3.15 Å. Teilweise wurde auch ein Pyridin an C2/C4 aus der Koordinationssphäre herausgedreht und somit sind ebenso nicht alle sieben Donoren koordiniert. Mit den Liganden, bei denen an beiden Stickstoffatomen eine Dicarbonsäure gebunden ist (7Carb7Carb-L4, 8Carb8Carb-L4 und 1pic1pic-L4) resultierten nach den Geometrieoptimierungen der Eisen(IV)- und Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe, Verbindungen, bei denen der Abstand des Metall(IV)-Zentrums zu den Stickstoffatomen des Bispidinrückgrats teilweise fast 4 Å betrug. Es resultierten statt siebenfach-koordinierter Spezies fünffach-koordinierte Verbindungen, bei denen beide Stickstoffatome des Bispidinrückgrats aus der Koordinationssphäre herausgeschoben sind oder sechs-fach-koordinierte Verbindungen bei denen sich einer der beiden Stickstoffatome des Bispidinrückgrats nicht mehr in der Koordinationssphäre befindet. Aufgrund dieser Verzerrung wird ausgeschlossen, dass diese so tatsächlich vorliegen können. Die Wellenfunktionen dieser Liganden (17Carb-Lo, 18-Carb-Lo, 1asp-Lo, 1glu-Lo, 7Carb7Carb-L4, 8Carb8Carb-L4 und 1pic1pic-L4) konvergierten nicht als siebenfach-koordinierte Eisen(IV)-Oxidokomplexe.

In den Kapiteln 5.2 und 5.3 wird die Synthese siebenfach-koordinierter Rutheniumkomplexe beschrieben. Die Wellenfunktionen der Ruthenium(II)-Komplexe mit einem zusätzlichen Chloridoliganden für die Liganden Hbisp^{1a} (11pic-Lo) und Hbisp^{1b} (11pic-Lu) konvergierten nicht und dies steht im Einklang mit den Experimenten, bei denen eine siebenfach-Koordination ebenso ausgeschlossen

wurde. Aufgrund der durchgeführten Experimente wurde davon ausgegangen, dass die Methylgruppe an N3 bzw. N7 aus sterischen Gründen eine Koordination eines zusätzlichen Liganden verhindert. Darauf aufbauend wurde der Ligand HbispaN⁷H^{1b} zur Komplexsynthese herangezogen. Hier deuten erste Versuche darauf hin, dass es zu einem siebenfach-kordinierten Komplex kommen könnte. Allerdings konvergierten die Wellenfunktionen der Ruthenium(II)-Komplexe mit einem zusätzlichen Chloridoliganden des Liganden HbispaN⁷H^{1b} und des isomeren Liganden HbispaN⁷H^{1a} ebenfalls nicht. Auch die Wellenfunktionen für Ruthenium(IV)-Oxidokomplexe dieser Liganden konvergierten nicht. Es kann also abschließend weder durch die Experimente noch durch die durchgeführten DFT-Rechnungen eine siebenfache Koordination dieser Liganden verifiziert oder falsifiziert werden.

Die Wellenfunktionen der Eisen(IV)- und Ruthenium(IV)-Komplexe des hexadentaten Di-Picolinatliganden 1pic1pic-L4 (entspricht dem Liganden bispa aus Kap. 5.4) konvergierten nicht für eine sechsfache Koordination ohne zusätzlichen Liganden, sondern ausschließlich für eine siebenfach-Koordination mit einem zusätzlichen Wasserliganden, aber nur für $S = 0$. Bei den anderen Spinzuständen entfernt sich der Aqualigand im Laufe der Geometrieoptimierung. Bisher gelang es nicht, die Wellenfunktionen für die Oxidokomplexe zu konvergieren. Um einen detaillierteren Einblick in die elektronische Struktur und verlässlichere Aussagen über die energetische Abfolge der Spinzustände zu erhalten sollten für die Komplexe zusätzliche Methoden wie z. B. Multireferenzmethoden wie CASSCF angewendet werden. Zur Strukturaufklärung wurde wieder mit dem Programm SHAPE 2.1^[236] eine *continuous shape* Analyse des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{1pic1pic-L4})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($S = 0$) durchgeführt. Die errechneten Werte sind in Tabelle 7.11 aufgelistet und zeigen, dass die Koordinationssphäre dieses Komplexes am ehesten einer überkappt-oktaedrischen Struktur entspricht. Abbildung 7.8 zeigt die mit DFT optimierte Struktur von $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{1pic1pic-L4})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($S = 0$).

Tabelle 7.11: CShM-Werte und zugehörige Punktgruppen für $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{1pic1pic-L4})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($S = 0$) der *continuous shape* Analyse. Es wurden folgende Polyeder betrachtet: pentagonal-bipyramidal (PBPY-7), überkappt-oktaedrisch (COC-7) und überkappt-trigonal-prismatisch (CTPR-7).

Polyeder	PBPY-7	COC-7	CTPR-7
CShM	4.852	1.471	1.529
Punktgruppe	D _{5h}	C _{3v}	C _{2v}

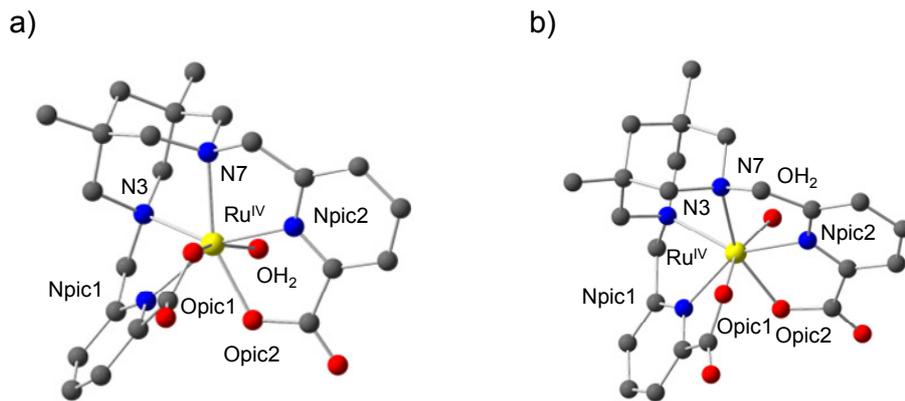


Abbildung 7.8: DFT-optimierte Struktur von $[\text{Ru}^{\text{IV}}(1\text{pic}1\text{pic-L}4)(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($S = 0$) (UB3LYP/def2-TZVP), die linke und rechte Abbildung stellen den Blick aus zwei unterschiedlichen Perspektiven dar.

Es ist daher davon auszugehen, dass die Koordinationssphäre der siebenfach-kooordinierten Komplexe des Liganden Lo einer pentagonal-bipyramidalen Struktur entspricht (siehe oben Tabelle 7.7), wohingegen für die Komplexe des Liganden L4 eher eine überkappt-oktaedrische Struktur erwartet wird. Beide können tendenziell zu einem elektronischen *high-spin*- und *low-spin*-Grundzustand führen (siehe Abbildung 7.3).

7.4 Fazit

Im ersten Teil der ausführlichen DFT-Studie wurden verschiedene oktaedrische Eisen(IV)-Oxidokomplexe untersucht. Es sollte ermittelt werden, ob der pK_s -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat und damit die Donor-Stärke der Donorfunktionen einen Einfluss auf den Spinzustand aufweist bzw. eine Korrelation zu erkennen ist. Anhand der durchgeführten Studie kann gezeigt werden, dass kein deutlicher Einfluss des pK_s -wertes auf den Spinzustand besteht. Jedoch konnte bei den Komplexen mit *para*-substituierten Pyridinen an C2 und C4 (1a1-Lo und 1b1-Lo im Vergleich zu 11-Lo) beim Vergleich der SCF-Energien eine Tendenz zum *high-spin*-Grundzustand bei kleiner werdenden pK_s -Werten beobachtet werden. Ebenso wurde dieser Trend bei Variation der Fünfringe, die an N7 gebunden sind (14-, 15-, und 16-Lo) festgestellt. Für den Komplex des Liganden, an dem an N7 ein deprotoniertes Pyrrol gebunden ist (16-Lo), wird schließlich sogar der *high-spin*-Grundzustand gegenüber dem *intermediate-spin*-Zustand bevorzugt. Allgemein konnte festgestellt werden, dass für die Herstellung eines Eisen(IV)-Oxidokomplexes im *high-spin*-Grundzustand bzw. einer durch z. B. Temperaturänderung hervorgerufenen *Spin-Crossover*-Verbindung, Liganden mit deprotonierbaren Substituenten, oder Donoren, bei denen ein Sauerstoffatom koordiniert, verwendet werden sollten.

In der Masterarbeit von Saskia Krieg^[234] zeigten erste UV-Vis-NIR-Spektren von Eisen(IV)-Oxidokomplexen, deren Bispidinliganden an den Pyridinen an C2 bzw. C4 in *para*-Stellung mit einer Chlor- bzw. Nitrogruppe substituiert sind, eine reversible spektrale Änderung der Absorption beim Abkühlen der Komplexlösung von 20 °C auf -35 °C. Dies wurde in beiden Fällen durch ein *Spin-Crossover*-Verhalten der Komplexe erklärt. Um dieses Verhalten näher zu untersuchen wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Es konnte allerdings anhand der DFT-Rechnungen für diese beiden Verbindungen bei Veränderung der Temperatur kein *Spin-Crossover*-Verhalten der Komplexe gefunden werden. Diese Systeme sollten mit zusätzlichen Methoden wie z. B. Multireferenzmethoden/CASSCF untersucht werden, um einen detaillierteren Einblick in die elektronische Struktur und verlässlichere Aussagen über die energetische Abfolge der Spinzustände zu erhalten.

Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem Spinzustand siebenfach-koordinierter Metall-Bispidinkomplexe. Für die Eisen(IV)-Oxidokomplexe der Liganden 29-Lo und 49-Lo zeigen die DFT-Rechnungen, dass sie mit hoher Wahrscheinlichkeit jeweils als siebenfach-koordinierter Eisen(IV)-Oxidokomplex im elektronischen *high-spin*-Grundzustand vorliegen. Da die Eisen(IV)-Oxidokomplexe der Liganden 19-, 39-, 49-, und 59-Lo als oktaedrische Komplexe zwischen dem *intermediate*- und *high-spin*-Zustand jeweils nur eine Energiebarriere von ca. 10 kJ/mol besitzen, könnten diese als potenzielle *Spin-Crossover*-Verbindung betrachtet werden. Für den oktaedrischen Eisen(IV)-Oxidokomplex mit dem Liganden 18-Lo, bei der sich ein Pyridin aus der ersten Koordinationssphäre herausdreht (es resultiert die Koordination des Liganden $N_2py_2-N^7(CH_2)_2py$), wird durch die durchgeführten DFT-Rechnungen ein *high-spin*-Grundzustand vorhergesagt. Einen nach den DFT-Rechnungen hingegen eindeutigen siebenfach-koordinierten Eisen(IV)-Oxidokomplex konnte mit dem Liganden 17Amin-Lo berechnet werden. Hierbei wird der elektronische *high-spin*- gegenüber dem *intermediate-spin*-Grundzustand bevorzugt. Nach den durchgeführten DFT-Rechnungen ist davon auszugehen, dass die Koordinationssphäre der siebenfach-koordinierten Komplexe des Liganden Lo einer pentagonal-bipyramidalen Struktur entspricht, wohingegen für die Komplexe des Liganden L4 eher eine überkappt-oktaedrische Struktur angenommen wird. Beide Koordinationsgeometrien können zu einem elektronischen *high-spin*- bzw. *low-spin*-Grundzustand führen.

Im Rahmen der umfangreichen DFT-Studie konnten einige Eisen(IV)-Oxidokomplexe gefunden werden, bei denen der elektronische *high-spin*-Grundzustand klar bevorzugt wird. Bei einem Eisen(IV)- bzw. Ruthenium(IV)-Aquakomplex konnte nur die Konvergenz der Wellenfunktion einer siebenfachen Koordination für den *low-spin*-Grundzustand realisiert werden. Dieser Ligand (1pic1pic-L4 \triangleq H₂bispa) scheint damit ein guter Kandidat zu sein, um einen Eisen(IV)- bzw. Ruthenium(IV)-Oxidokomplex mit elektronischem *low-spin*-Grundzustand realisieren zu können. Für zukünftige Arbeiten wäre es wünschenswert diese Komplexe zu synthetisieren und experimentell zu überprüfen, ob diese in einem elektronischen *high-spin*-Grundzustand bzw. mit dem Liganden 1pic1pic-L4 (H₂bispa) in einem elektronischen *low-spin*-Grundzustand vorliegen. Da selbst das Hybrid-Funktional B3LYP oft die Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung nicht ausreichend beschreibt, sollten die

untersuchten Systeme weiter mit zusätzlichen Methoden wie z. B. Multireferenzmethoden/CASSCF untersucht werden, um einen detaillierteren Einblick in die elektronische Struktur und verlässlichere Aussagen über die energetische Abfolge der Spinzustände zu erhalten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Metall-Bispidinkomplexe experimentell sowie theoretisch auf ihre Koordinationssphäre und ihren Spinzustand hin untersucht.

In Kapitel 3 wird die Untersuchung verschiedener Reaktivitäten von Bispidinkomplexen diskutiert. Als Erstes wird die Herstellung einer Serie von mononuklearen Kobalt(II)-Bispidinkomplexen unter anaeroben Bedingungen beschrieben. Diese Verbindungen wurden elementaranalytisch, röntgenkristallographisch und durch hochaufgelöste Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Die dargestellten Verbindungen wurden anschließend auf die Fähigkeit einer Oxidation zu Kobalt(III) mit Sauerstoff hin untersucht. Mit verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom N7 sind alle untersuchten Verbindungen luftstabil. Dagegen findet bei den Komplexen der isomeren Liganden (substituiert an N3) bzw. mit Picolinat als Kolidand eine Oxidation mit Sauerstoff statt. Eine ausführliche Studie dieser Oxidation am Beispiel von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ zeigt, dass es zu einer oxidativen Abspaltung der 2-Methylen-Pyridin-Einheit und zur Bildung eines Picolinats kommt. Die so entstandene Kobalt(III)-Verbindung ist am Stickstoff N3 deprotoniert. Mithilfe von UV-Vis-NIR-Messungen und Markierungsexperimenten mit $^{18}\text{O}_2$ konnte ein Mechanismus für die Oxidation postuliert werden. Außerdem konnte anhand erster magnetischer Messungen mit dem Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ eine mögliche *Spin-Crossover*-Verbindung identifiziert werden. Für zukünftige Arbeiten wäre es wünschenswert, alle synthetisierten Kobalt(II)-Bispidinkomplexe mittels ESR, NMR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie weiter zu untersuchen und dabei eine Erklärung zu finden, unter welchen Bedingungen der Stickstoff N3 protoniert bzw. deprotoniert vorliegt. Interessant wäre darüber hinaus die Überprüfung des Verhaltens anderer Übergangsmetallkomplexe der hier untersuchten Bispidinliganden gegenüber Sauerstoff. Um den Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ als *Spin-Crossover*-Verbindung zu verifizieren, sollten weitere Methoden wie z. B. das Messen einer Hystereseschleife in Kombination mit temperaturabhängigen Evans-NMR-Messungen angewandt werden. Mit dem Liganden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$ und Eisen als Metallion konnte eine zweikernige Verbindung sowie eine Spezies mit einer delokalisierten, negativen Ladung gefunden werden. Diese Verbindungen sollten in

zukünftigen Arbeiten weiter charakterisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden.

Im vierten Kapitel wurde die aerobe Methanogenese von hochvalenten Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen untersucht. Diese Ferrylverbindungen sind in der Lage die Bildung von Methan aus Methionin und anderen Thioetherverbindungen zu katalysieren. Der zuvor postulierte Mechanismus,^[69,70] der über eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung des Methionins unter Bildung von Methyl-Radikalen abläuft, konnte durch Verwendung eines alternativen Radikalfängers (*tert*-Butanol) bestätigt werden. Hierbei konnte Formiat als ein weiteres Oxidationsprodukt von Methyl-Radikalen detektiert werden. Da Thioetherverbindungen wie Methionin und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid in der Umwelt allgegenwärtig sind, tragen die durchgeführten Experimente dazu bei, die natürliche aerobe Methanogenese-Reaktion und somit die Mechanismen der Bildung des Treibhausgases Methan besser zu verstehen.

Das fünfte Kapitel beschreibt die Eigenschaften verschiedener Ruthenium(II)-Bispidinkomplexe. Das Oxidationsverhalten des bekannten Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ konnte durch verschiedene Experimente umfassender verstanden werden. Fukuzumi *et al.*^[110] konnten durch Austausch eines Pyridin-Donors durch ein Picolinat den ersten Ruthenium(IV)-Oxidokomplex in einem *low-spin*-Grundzustand synthetisieren ($[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa}-\text{COO})]^+$). Diese Beobachtung sollte mithilfe der bispa-Liganden auf Bispidin-Systeme übertragen werden. Dazu wurden die isomeren Komplexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]^+$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]^+$ vollständig charakterisiert. Sie lassen sich im Gegensatz zu $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})(\text{OH}_2)]^{2+}$ nur zu den entsprechenden Ruthenium(III)-Verbindungen oxidieren. Röntgenkristallographische Untersuchungen schließen die Koordination eines siebten Donors im Festkörper aus. Aus diesem Grund wurde eine Komplexsynthese mit dem Liganden $\text{HbispaN}^7\text{H}^{1\text{b}}$ durchgeführt. Hier befindet sich statt der Methylgruppe (wie bei den Liganden $\text{Hbispa}^{1\text{a}}$ und $\text{Hbispa}^{1\text{b}}$) nur ein Proton am Stickstoff N7. Dadurch sollte die zusätzliche Koordination, beispielsweise eines Wassermoleküls, ermöglicht werden. Erste Messungen deuten darauf hin, dass in Lösung tatsächlich ein zusätzlicher Wasserligand gebunden ist. Ein weiterer Picolinsäure-basierter Bispidinligand wurde bei der Synthese des Komplexes $[\text{Ru}_2(\text{bispa})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]$

verwendet. Hierbei bildet sich eine vollkommen neue Struktur für Bispidinkomplexe – ein Halbsandwichkomplex. In der Zukunft sollten weitere Ruthenium(II)-Bispidin-komplexe synthetisiert und auf eine siebenfach-Koordination hin untersucht werden. Im nächsten Schritt kann dann getestet werden, ob durch Oxidation tatsächlich ein Ruthenium(IV)-Oxidokomplex im *low-spin*-Grundzustand gebildet wird. Weiter sollte die katalytische und zytotoxische Aktivität der Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{bispa})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]$ erschlossen werden.

Das sechste Kapitel befasst sich mit der Synthese von Bispidinliganden, die eine Dicarbonsäure-Donorfunktion beinhalten. Die negativen Ladungen der Liganden sollten nach der Komplexbildung zu einer Stabilisierung der hohen Oxidationsstufen verschiedener Metallzentren führen. Außerdem konnte durch Koordination einer Säure bei dem von Fukuzumi *et al.*^[110] verwendeten System ein Ruthenium(IV)-Oxidokomplex im elektronischem *low-spin*-Grundzustand synthetisiert werden ($\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{tpa-COO})^+$). Mit dem Malonsäure-Donor wurde unter verschiedensten Bedingungen eine Decarboxylierung beobachtet. Ein Hydrolyse-Versuch eines geschützten Liganden mit Zink-Bromid führte zu dem Zink(II)-Komplex des hydrolysierten, jedoch decarboxylierten Liganden. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass Bispidinliganden mit Malonsäure spätestens bei der Komplexbildung decarboxylieren. Die Bildung verschiedener Bispidinliganden mit Bernsteinsäure- bzw. Glutarsäure-Donorfunktionen konnte in den HR-ESI-Massenspektren nachgewiesen werden. Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit keine geeignete Aufarbeitung gefunden werden. Das Ziel zukünftiger Arbeiten könnte daher die Ausarbeitung einer Aufreinigungsmethode für diese Liganden sein. Diese sollten anschließend mit verschiedenen Metallen koordiniert und die entsprechenden Komplexe auf ihren Spinzustand hin untersucht werden.

Im ersten Teil des siebten Kapitels wurde durch eine umfangreiche DFT-Studie untersucht, ob der $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat und damit die Donorstärke der Donorfunktion einen Einfluss auf den Spinzustand verschiedener oktaedrischer Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexe hat. Auch wenn Trends innerhalb verwandter Donorfunktionen erkannt werden konnten, wurde keine klare Korrelation von $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert der Donoren am Bispidinrückgrat und Spinzustand gefunden. Allerdings gelang es, einige Verbindungen zu identifizieren, die sich für die

Herstellung eines Eisen(IV)-Oxidokomplexes mit elektronischem *high-spin*-Grundzustand bzw. einer *Spin-Crossover*-Verbindung eignen könnten. Anhand einer ausführlichen DFT-Studie wurde anschließend diskutiert, welche der untersuchten Verbindungen sich zur Synthese einer siebenfach-koordinierenden Spezies eignen. Hier wurden verschiedene *high-spin*-Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexe gefunden. Zudem deuten erste Rechnungen darauf hin, dass mit dem Liganden H₂bispa ein Eisen(IV)- bzw. Ruthenium(IV)-Oxidokomplex mit elektronischem *low-spin*-Grundzustand realisierbar ist. Zu den DFT-Rechnungen ist anzumerken, dass selbst bei Verwendung eines Hybrid-Funktionalen wie B3LYP oft die Kovalenz der Metall-Ligand-Bindung nicht ausreichend beschrieben werden. Daher sollten die untersuchten Systeme weiter mit genaueren Methoden wie z. B. Multireferenzmethoden/CASSCF untersucht werden, um einen detaillierteren Einblick in die elektronische Struktur und verlässlichere Aussagen über die energetische Abfolge der Spinzustände zu erhalten. Außerdem wäre es für zukünftige Arbeiten wünschenswert, diese Komplexe zu synthetisieren und ihren Spinzustand experimentell zu überprüfen.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

9.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

WARNUNG! Auch wenn bei den hier beschriebenen Synthesen keine Probleme mit den Perchlorat-Salzen auftraten, so sind diese doch potenziell explosiv und sollten daher nur in kleinen Mengen, ohne starkes Erhitzen und vorsichtig gehandhabt werden.

Arbeiten unter Schutzgas wurden mit Argonatmosphäre durchgeführt, wobei Standard-Schlenktechniken angewendet wurden. Luftempfindliche Substanzen wurden in einer Glovebox (Labmaster 130 (1250/780)) der Firma M. Braun (Garching, Deutschland) gehandhabt.

Die verwendeten Chemikalien wurden über die Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts beziehungsweise über das Theoretikum der Universität Heidelberg bezogen, oder bei den Firmen Sigma-Aldrich (München, Deutschland), ABCR (Karlsruhe, Deutschland), Fisher Scientific (Schwerte, Deutschland), VWR (Darmstadt, Deutschland), ACROS (Geel, Belgien) und TCI (Eschborn, Deutschland) kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung verwendet. Von der Firma Deutero (Kastellaun, Deutschland) wurden deuterierte Lösungsmittel bezogen.

Experimente in Wasser wurden in Milli-Q Reinstwasser ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) durchgeführt.

Anstatt der genauen IUPAC-Namen wurden die Namen der Liganden zur einfacheren Übersicht (siehe Verzeichnis der Liganden und Vorstufen) abgekürzt.

9.1.2 Methoden und Charakterisierung

Für die Auswertung und Darstellung wurden die Programme Topspin 3.0 (NMR-Spektren) und OriginPro 2017G (OriginLab, Northampton, MA) verwendet (UV-Vis-NIR-, IR-, ESR-, CV-Spektren und magnetischen Messungen). Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen ORTEP-3^[240] und POV Ray (Version 3.7)^[241].

NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden entweder mithilfe eines Avance Bruker 200 MHz, eines Avance Bruker 400 MHz oder eines Avance Bruker 600 MHz aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ Skala in ppm. Als interner Standard dienen bei den ^1H -NMR-Spektren die Restprotonensignale des jeweils angegebenen deuterierten Lösungsmittels^[242] (^1H : CDCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm), MeOD ($\delta = 3.31$ ppm), D_2O ($\delta = 4.79$ ppm), DMSO ($\delta = 2.50$ ppm), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ($\delta = 2.05$ ppm); ^{13}C : CDCl_3 ($\delta = 77.16$ ppm)), externer Standard ist Tetramethylsilan ($\delta = 0$). ^{13}C -Spektren in D_2O wurden durch Zugabe von DSS ($\delta = 0$) kalibriert. Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden mithilfe von H,H-COSY- und HSQC-Spektren ausgewertet. Die geminalen (2J) und vicinalen (3J) Kopplungskonstanten sowie Fernkopplungskonstanten (4J) werden in Hertz (Hz) angegeben. Für die Beschreibung der Multiplizität der Signale werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, dd = Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, m = Multiplett, bs = breites Signal.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter der Leitung von Herrn Dr. Gross an einem Bruker ApexQe 9.4 T FT-ICR-Massenspektrometer (ESI) oder einem JEOL AccuTOF GCx-Massenspektrometer (EI) aufgenommen: Angegeben werden die Ionisierungsmethode (ESI oder EI) und die Molpeaks bzw. die charakteristischen Fragmentpeaks.

UPLC-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie (Waters Acquity + SQD2 single quadrupole) aufgenommen.

Elementaranalysen

Alle Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg mithilfe eines CHN-Analysators vario MIKRO cube der Firma Elementar durchgeführt. Die Berichtsnummern der Analysen sind in

Klammern angegeben Die angegebenen Summenformeln und molaren Massen beziehen sich auf die Elementaranalyse.

ESR-Spektroskopie

ESR-Spektren wurden an einem Bruker Eleksys E500-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Zur Simulation der experimentellen Spektren wurde die Simulationssoftware XSophe-Sophe-XeprView® (Version 1.1.4)^[243] verwendet. Die Visualisierung der Spektren fand mit Xepr^[243] der Firma Bruker statt.

***Spin-Trap*-Experimente**

Die Proben wurden in der Glovebox präpariert. Die wässrige entgaste 0.2 M DMPO-Lösung (5,5-Dimethyl-pyrrolin-*N*-oxid) wurde unter Schutzgas mit Aktivkohle (gewaschen mit DCM, EtOH, MeOH) gereinigt, abfiltriert und auf die Abwesenheit von ESR-Signalen überprüft. Zu den Reaktionslösungen wurde die DMPO-Lösung gegeben, das Gemisch mit einer Glaskapillare aufgenommen, am oberen Ende mit Wachs verschlossen, in ein Quarzglasröhrchen überführt und gasdicht verschlossen.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalyse wurde im strukturanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg entweder mit einem Bruker AXS Smart 1000 CCD-Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung) oder einem Agilent Technologies SuperNova-E CCD-Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung oder Cu- K_{α} -Strahlung) durchgeführt. Die so erhaltenen Daten wurden für Lorentz, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert.^[244] Die Messungen sowie das Lösen und Verfeinern der jeweiligen Strukturen wurden von Prof. Dr. Hubert Wadepohl durchgeführt. Die Kristallstrukturen ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{a}})]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispa}^{1\text{b}})]\text{ClO}_4$) wurden in Japan von Dr. Tomoya Ishizuka (University of Tsukuba) an einem Bruker APEXII Ultra-

Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung) aufgenommen und gelöst. Die Aufnahmen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Spektren wurden von Anna Widera (Ak Himmel, Universität Heidelberg) an einem STOE STADI 611KLS/N 61263 Instrument durchgeführt.

UV-Vis-NIR-Spektroskopie

UV-Vis-NIR-Spektren von Lösungen wurden entweder mit einem Agilent 8453 mit einer Kühleinheit von Unisoku, mit einem TIDASII der Firma J&M Analytik oder einem V-570 Spektrophotometer der Firma Jasco in Quarzküvetten mit einem Strahldurchgang von einem Zentimeter aufgenommen. Die Festkörper-UV-Vis-NIR-Spektren wurden als Pulverspektrum mit Titandioxid mit einem V-570 Spektrophotometer der Firma Jasco aufgenommen.

Infrarotspektroskopie

Die Schwingungsspektren wurden mithilfe eines ALPHA Platinum-ATR-IR-Spektrometers der Firma Bruker aufgenommen. Dabei wurden die Substanzen direkt als Feststoff vermessen.

Cyclovoltammetrie (CV)

Elektrochemische Messungen wurden entweder auf einer CH Instruments 660D Electrochemical Workstation oder einem BAS Electrochemical Analyzer Modell 619EZ mit einem 3-Elektroden-Aufbau bestehend aus einer Arbeitselektrode, einer Platin-Hilfselektrode und einer Referenzelektrode durchgeführt (siehe Messungen für genauere Details).

Um den pH-Wert während den CV-Messungen konstant zu halten, wurden diese in Britton-Robinson-Puffer^[245] (wässrige 0.04 M Lösung aus Phosphorsäure, Essigsäure und Borsäure) durchgeführt.

Magnetische Messungen

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Komplexe wurde die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Suszeptibilität (χ) in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K und einem Feldbereich von 0 bis 5 T gemessen. Die Messungen fanden mit einem MPMS-XL 5T SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design statt. Die gepulverten Proben wurden in PTFE-Band eingepresst, um eine feldinduzierte Ausrichtung des Pulvers zu vermeiden, und in einem Probenhalter befestigt. Zur Korrektur wurde der Diamagnetismus des Probenhalters gemessen und von den gemessenen Spektren abgezogen. Der probeneigene Diamagnetismus wurde mithilfe der Pascal-Konstanten korrigiert.^[246] Für die Simulationen der Magnetisierung wurde die Brillouin-Funktion (Kap. 1.3, Gleichung 1.16) verwendet.

Säulenchromatographie / Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (60 Å Porengröße, 70 – 230 mesh Partikelgröße, 63 – 200 µm Korngröße) der Firma Sigma-Aldrich sowie ein PuriFlash® XS 420, V 1.00 Gerät mit UV-Detektor der Firma Interchim verwendet.

Dünnschichtchromatographie wurde mit Polygram® Sil G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel) beschichteten Fertigplatten (Schichtdicke 0.20 mm Kieselgel) mit Fluoreszenzindikator durchgeführt. Die Detektion der Verbindungen auf den DC-Platten erfolgte mit einer UV-Lampe bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 254$ nm. Zur Detektion von Aminosäuren wurde eine Ninhydrin-Tauchlösung, hergestellt aus Ninhydrin in Aceton mit einer Spatelspitze 2,4,6-Collidin^[247], verwendet.

Gaschromatographie

Methan in der Gasphase wurde am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg in der Gruppe von Prof. Dr. Keppler mithilfe eines Shimadzu GC-14B Gaschromatographen mit einer Molekularsieb-Säule (5Å 60/80 mesh, Supleco) und einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) bestimmt. Sämtliche Messungen von

Methan in der Gasphase wurden aus einem 1.5 mL Gefäß, welches sich in einem 350 mL Gefäß, gasdicht verschlossen mit einem Septum befand, entnommen.

Die Quantifizierung von Methan erfolgte durch direkten Vergleich der erhaltenen Peakfläche mit zwei Referenzstandards (8.905 ppm und 1.835 ppm). Es wurden jeweils leere Gläschen nach dem gleichen Vorgehen vorbereitet, um die natürliche Konzentration von Methan in der Laborluft (2.0-2.2 ppm) zu bestimmen. Alle Proben wurden als Triplikate angesetzt und nach 48 h vermessen.

Die Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan wurden am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg von Dr. M. Greule mit einem GC-C-IRMS-System durchgeführt. Das GC-C-IRMS-System besteht aus einer kryogenen Anreicherungs-einheit, welche direkt mit einem HP 6890_N Gaschromatographen (Agilent Technologies) verbunden ist. Der Gaschromatograph ist an ein Delta^{PLUS}XL Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (ThermoQuest) gekoppelt.

Ionenchromatographie

Ein Ionenchromatograph DX ICS 1100 der Firma Dionex wurde für die Bestimmung von Formiat verwendet. Die Trennung erfolgte auf einer AS9-HC-Säule (4 mm x 250 mm), eine AG9-HC-Vorsäule (4 mm x 50 mm) wurde vor die Hauptsäule geschaltet. Die mobile Phase (Eluent) war eine 0.45 mM Na₂CO₃ Lösung mit einer Pumpgeschwindigkeit von 0.7 mL/min. Alle Proben wurden als Duplikate angesetzt und nach 48 h vermessen.

9.2 DFT-Rechnungen

Alle Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen wurden auf dem Rechencluster bwForCluster JUSTUS^[226] der Universität Ulm mit dem Softwarepaket Gaussian09 (Rev. D.01)^[225] durchgeführt. Alle Strukturen wurden als *open shell*-Systeme in der Gasphase unter Verwendung des Funktionales B3LYP^[94,96] und des Basissatzes def2-TZVP^[102,227] optimiert. Zur Validierung der Wellenfunktion und Bestätigung der Minima auf der Potentialhyperfläche wurden für alle Strukturen *stable*-Rechnungen und anschließend Frequenzanalysen durchgeführt. Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich die Nullpunktsenergie (SCF-Energie) und (freie) Enthalpie (ΔG und ΔH) auf 298 K. Zur Überprüfung des Grundzustands wurden immer der *low-spin*- ($S = 0$), *intermediate-spin*- ($S = 1$) und *high-spin*-Zustand ($S = 2$) gerechnet.

Im Folgenden sind beispielhafte Input-Zeilen der verschiedenen Rechnungsarten gegeben:

Geometrieoptimierung:

```
#p opt=tight ub3lyp def2tzvp 5d 7f gfinput gfoldprint scf=(tight,xqc)
```

stable-Rechnung:

```
#p stable=opt ub3lyp def2tzvp 5d 7f gfinput gfoldprint scf=(tight,xqc) guess=check
```

Frequenzanalyse:

```
#p freq ub3lyp def2tzvp 5d 7f gfinput gfoldprint scf=(tight,xqc) guess=check
```

Variation der Temperatur (Beispiel bei 268 K):

```
#p freq=ReadFC Temperature=268 ub3lyp 5d 7f def2tzvp gfinput gfoldprint  
scf=(tight,xqc) guess=check
```

9.3 Synthese der Liganden

9.3.1 Literaturbekannte Synthesen

Die Piperidone Npy₂^[248,249] und Npy₂N³H^[250] und die Liganden N₂py₂^[248,251], N₂py₃^o^[165], N₂py₃^u^[165], Hbispa^{1a}^[156], Hbispa^{1b}^[156], H₂bispa^[252], N₂py₂N⁷H-ol^[156,252], bisp^[11-13] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. [Ru^{II}(Cl)₂(DMSO)₄] (Dichlorotetrakis-(dimethylsulfoxid)-Ruthenium(II))^[253] und *tert*-Butyl-6-(Bromomethyl)picolinat^[252,254] wurden wie in der Literatur beschrieben hergestellt. Die Reinheit der Substanzen wurden vor Verwendung durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse überprüft.

9.3.2 Allgemeine Synthesevorschriften

Allgemeine Synthesevorschrift (ASV1) zur Kopplung von bisp mit zwei Bromiden

Bisp (1.0 Äq.) und NaHCO₃ (3.0 Äq.) wurden in MeCN suspendiert, 2.0–3.1 Äq. des Bromids zugetropft und die Mischung unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels UPLC verfolgt. Nach Abkühlen auf RT wurde überschüssiges NaHCO₃ abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet und der Rückstand in DCM und H₂O aufgenommen. Nach Extraktion mit DCM wurden die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das LM unter vermindertem Druck entfernt.

Allgemeine Synthesevorschrift (ASV2) zur Kopplung von N₂py₂N⁷H-ol mit einem Bromid

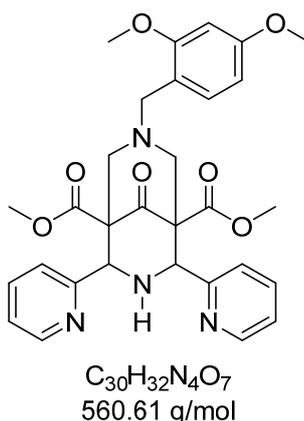
N₂py₂N⁷H-ol (1.0 Äq.) und Na₂CO₃ (6.0 Äq.) wurden in MeCN suspendiert, das Bromid (1.1–1.2 Äq.) zugetropft und die Mischung unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels UPLC verfolgt. Nach Abkühlen auf RT wurde überschüssiges Na₂CO₃ abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum getrocknet und der Rückstand in DCM und H₂O aufgenommen. Nach Extraktion mit DCM wurden die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das LM unter vermindertem Druck entfernt.

Allgemeine Synthesevorschrift (ASV3) zur Entfernung der *tert*-Butylester-Schutzgruppe

Der *tert*-Butylester-geschützte Vorläuferligand wurde in DCM gelöst und dasselbe Volumen Trifluoressigsäure (HTFA) zugetropft. Die Reaktion wurde mittels UPLC verfolgt. Nach 24 h wurde H₂O zum Stoppen der Reaktion zugegeben und nach 20 min Rühren bei RT das LM im HV entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals in EtOAc aufgenommen und das LM im HV entfernt.

9.3.3 Synthese Picolinsäure-basierter Liganden

Dimethyl-7-(2,4-dimethoxybenzyl)-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (N₂py₂N³H-Methoxy)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.^[157] Das Piperidon N₂py₂N³H (20.0 g, 54.1 mmol, 1.0 Äq.) wurde in EtOH (380 mL) vorgelegt und die Suspension auf 50 °C erhitzt. 2,4-Dimethoxybenzylamin (9.38 mL, 62.3 mmol, 1.2 Äq.) und wässrige Formaldehyd-Lösung (37%, 9.27 mL, 124 mmol, 2.3 Äq.) wurden nacheinander zugetropft. Die Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des LMs im HV, Waschen des entstandenen Feststoffes mit kaltem MeOH und Filtration konnte das Produkt isoliert werden. Die experimentellen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[157]

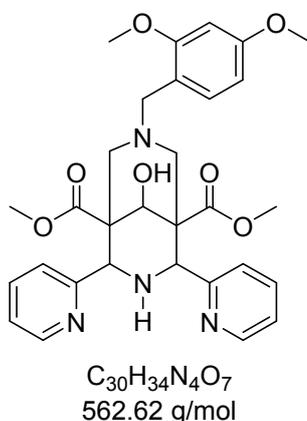
Ausbeute: 18.2 g (32.5 mmol, 60 %).

Habitus: Farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 200.18 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.91 (d, $^2J_{H-H} = 12.0$ Hz, 2H, CH₂), 3.30 (bs, 2H, CH₂), 3.57–3.67 (m, 5H, NCH₂C_{Arom}, C_{Arom}OCH₃), 3.73 (s, 6H, COOCH₃), 3.78 (s, 3H, C_{Arom}OCH₃), 5.13 (bs, 2H, pyCH), 6.25–6.29 (m, 2H, CH_{Arom}), 6.96 (d, $^3J_{H-H} = 12.0$ Hz, 1H, CH_{Arom}), 7.09–7.15 (m, 2H, CH_{py}), 7.50–7.65 (m, 4H, CH_{py}), 8.34–8.38 (m, 2H, CH_{py}).

Dimethyl-7-(2,4-dimethoxybenzyl)-9-hydroxy-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (N₂py₂N³H-ol-Methoxy)



Das Bispidin wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[157] N₂py₂N³H-Methoxy (3.50 g, 6.24 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 120 mL eines Dioxan/H₂O-Gemisches (3/1) suspendiert, auf –6 °C gekühlt und eine Lösung aus NaBH₄ (120 mg, 3.12 mmol, 0.5 Äq.) in einem Dioxan/H₂O-Gemisch (3/1, 40 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei –2 °C gerührt. Der pH-Wert wurde mit konz. H₂SO₄ auf 2 eingestellt. Nach 1 h Rühren bei RT wurde der pH-Wert mit 20 %-iger wässriger NaOH auf 11 eingestellt, die entstandene Suspension filtriert und das Rohprodukt mittels DCM (2x100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des LMs unter vermindertem Druck konnte das Produkt erhalten werden. Die experimentellen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[157]

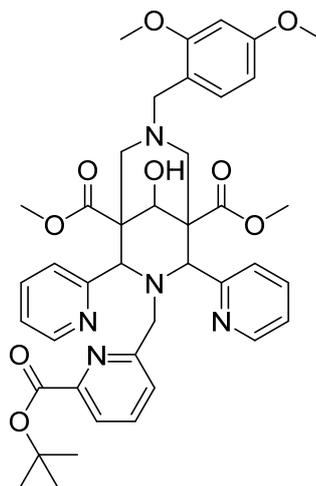
Ausbeute: 2.63 g (4.67 mmol, 75 %).

Habitus: Farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 200.18 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.59 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 11.1$ Hz, 2H, CCH_2), 2.87 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz, 2H, CCH_2), 3.35 (bs, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Arom}}$), 3.63 (s, 6H, COOCH_3), 3.86 (s, 3H, $\text{C}_{\text{Arom}}\text{OCH}_3$), 3.40 (s, 3H, $\text{C}_{\text{Arom}}\text{OCH}_3$), 4.52 (s, 2H, pyCH), 4.82 (s, 1H, HOCH), 6.48 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz, 1H, CH_{Arom}), 6.69 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz, 1H, CH_{Arom}), 7.09–7.31 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{Arom}}/\text{CH}_{\text{py}}$), 7.65 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, 2H, CH_{py}), 8.36–8.41 (m, 2H, CH_{py}).

Dimethyl-3-((6-(*tert*-butoxycarbonyl)pyridin-2-yl)methyl)-7-(2,4-dimethoxybenzyl)-9-hydroxy-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (HbispaN⁷H^{1b}-gesch.)

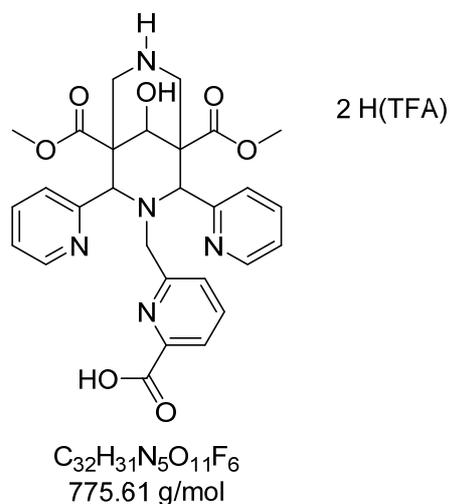


$\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{O}_9$
753.85 g/mol

Das Bispidin wurde in Anlehnung an die Literatur hergestellt.^[157] Dazu wurde $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H-ol-Methoxy}$ (1.50 g, 2.67 mmol, 1.0 Äq.) in MeCN (74 mL) suspendiert. Nach Zugabe von *tert*-Butyl-6-(bromomethyl)picolinat (0.73 g, 2.67 mmol, 1.0 Äq.) und Na_2CO_3 (1.70 g, 16.0 mmol, 6.0 Äq.) wurde die Suspension über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde das LM unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O und anschließend mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das LM im HV entfernt und der Rückstand mit Et_2O gewaschen. Das Produkt wurde ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Habitus: Beigefarbener Feststoff.

6-((9-Hydroxy-1,5-bis(methoxycarbonyl)-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo-[3.3.1]nonan-3-yl)methyl)picolinsäure (HbispaN⁷H^{1b})



Der Ligand (HbispaN⁷H^{1b}) wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[157] Dazu wurde der geschützte Ligand (HbispaN⁷H^{1b}-gesch.) (1.0 g, 1.3 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (30 mL) gelöst. Über 90 Minuten wurde die gleiche Menge HTFA (30 mL) zugegeben. Nach 60 h Rühren unter Rückfluss wurde die Reaktionsmischung mit Wasser (15 mL) gequenchet. Das LM wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in EtOAc (75 mL) suspendiert und das LM unter vermindertem Druck entfernt. Nach wiederholtem Suspendieren in EtOAc, wurde die Suspension filtriert und der Rückstand mehrmals mit Et₂O gewaschen. Durch Waschen mit kaltem EtOAc konnte der Ligand als farbloses TFA-Salz erhalten werden.

Ausbeute: 740 mg (1.12 mmol, 86 %).

Habitus: Farbloser kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (D₂O, 200.18 MHz, 300 K):

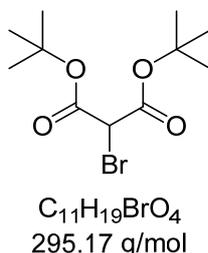
δ [ppm] = 3.46 (d, ²J_{H-H} = 13.6 Hz, 2H, CCH₂), 3.72 (s, 6H, COOCH₃), 3.74–3.81 (m, 2H, CCH₂), 3.91 (s, 2H, NCH₂C_{pic}), 5.07 (s, 2H, pyCH), 5.11 (s, 1H, HOCH), 6.79 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 1H, CH_{pic}), 7.26–7.36 (m, 2H, CH_{py}), 7.39 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, CH_{py}), 7.78–7.91 (m, 2H, CH_{py}), 7.97–8.16 (m, 2H, CH_{pic}), 8.36 (d, ⁴J_{H-H} = 3.9 Hz, 2H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 586.1617 [M+K]⁺

berechnet: 586.1699 (C₂₈H₂₉N₅O₇K $\hat{=}$ [M+K]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 49.38 % H 4.34 % N 9.12 %
(42168) berechnet: C 49.55 % H 4.03 % N 9.03 %.

9.3.4 Synthese Malonsäure-basierter Liganden

Di-*tert*-butyl-2-brommalonat

Nach einer abgewandelten Synthesevorschrift^[255-257] wurde Di-*tert*-butyl-malonat (98 %, 3.00 g, 13.6 mmol, 1.0 Äq.) in 200 mL trockenem THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst und bei 0 °C DBU (98 %, 2.14 g, 13.6 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach Rühren bei RT für 1 h, auf -78 °C gekühlt und CBr₄ (4.55 g, 99 %, 13.6 mmol, 1.0 Äq.) zugefügt. Nach 3 h wurde die Mischung mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (150 mL) gequenchet und anschließend 2 h bei RT gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des LMs wurde das Rohprodukt in Et₂O aufgenommen, über Silica filtriert und das LM im HV entfernt.

Ausbeute: 3.85 g (13.0 mmol, 96 %).

Habitus: Farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 200.18 MHz, 300 K):

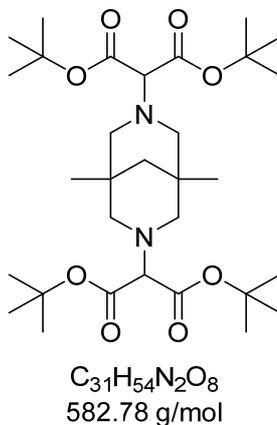
δ [ppm] = 1.45 (s, 18H, CH₃), 4.66 (s, 1H, CH).

HR-MS (ESI): m/z: 613.0809 [2M+Na]⁺

berechnet: 613.0805 (C₂₂H₃₈NaO₈⁷⁹Br⁸¹Br ≙ [2M+Na]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 44.47 % H 6.36 %

(42344) berechnet: C 44.76 % H 6.49 %.

Tetra-*tert*-butyl-2,2'-(1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-diyl)di-malonat (bisp(Mal-'Bu))

Nach ASV1 wurden bisp (238 mg, 1.54 mmol, 1.0 Äq.) und $NaHCO_3$ (388 mg, 4.62 mmol, 3.0 Äq.) in 20 mL MeCN suspendiert, Di-*tert*-butyl-2-brommalonat (1.0 g, 3.39 mmol, 2.2 Äq.) zugetropft und die Mischung für 25 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wurde ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt.

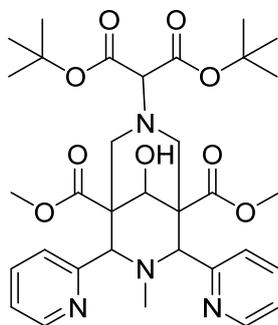
Habitus: Gelbliches Öl.

HR-MS (ESI): m/z: 583.3956 $[M+H]^+$

berechnet: 583.3953 ($C_{31}H_{55}N_2O_8 \hat{=} [M+H]^+$).

Dimethyl-7-(1,3-di-*tert*-butoxy-1,3-dioxopropan-2-yl)-9-hydroxy-3-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat

(N₂py₂-ol(Mal-^tBu))



C₃₃H₄₄N₄O₉
640.73 g/mol

Nach ASV2 wurden N₂py₂N⁷H-ol (1.3 g, 3.08 mmol, 1.0 Äq.), Na₂CO₃ (1.96 g, 18.5 mmol, 6.0 Äq.) und eine katalytische Menge NaI in 50 mL MeCN suspendiert, Di-*tert*-butyl-2-brommalonat (1.0 g, 3.39 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft und die Mischung für 25 h unter Rückfluss gerührt. Durch Umkristallisation des beigefarbenen Rohprodukts aus heißem EtOH konnte das Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 965 mg (1.51 mmol, 49 %).

Habitus: Farbloser kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 600.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 1.45 (s, 18H, OCCH₃), 1.90 (s, 3H, NCH₃), 2.81 (d, ²J_{H-H} = 11.2 Hz, 2H, CH₂), 3.22 (d, ²J_{H-H} = 12.1 Hz, 2H, CH₂), 3.67 (s, 6H, OCH₃), 3.76 (s, 1H, NCH), 4.06 (s, 2H, pyCH), 4.84 (d, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 1H, HOCH), 7.16 (t, ³J_{H-H} = 6.1 Hz, 2H, CH_{py}), 7.72 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, CH_{py}), 7.99 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, CH_{py}), 8.44 (d, ³J_{H-H} = 4.7 Hz, 2H, CH_{py}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 150.90 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 28.1 (OCCH₃), 43.5 (NCH₃), 45.5 (CH₂), 52.4 (OCH₃), 53.1 (HOCH), 72.2 (NCH), 73.3 (HOCH), 75.16 (pyCH), 82.3 (OCCH₃), 122.8 (CH_{py}), 123.8 (CH_{py}), 136.6 (CH_{py}), 148.6 (CH_{py}), 159.4 (C_{qpy}), 166.4 (COO^tBu), 172.5 (COOMe).

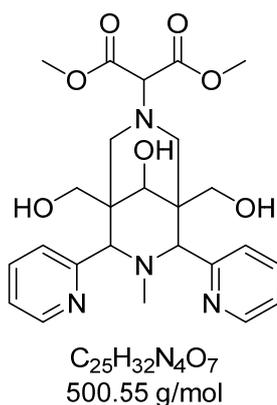
HR-MS (ESI): m/z: 663.3007 [M+Na]⁺

berechnet: 663.3001 (C₃₃H₄₄N₄O₉ ≅ [M+Na]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 61.62 % H 6.83 % N 8.74 %
(42430) berechnet: C 61.86 % H 6.92 % N 8.74 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp40

Dimethyl-2-(9-hydroxy-1,5-bis(hydroxymethyl)-7-methyl-6,8-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-yl)malonat (N₂py₂-triol-(Mal-Me))



N₂py₂N⁷H-triol (158 mg, 0.43 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 10 mL MeCN gelöst und Dimethyl-2-chlormalonat (80 mg, 94 %, 0.43 mmol, 1.0 Äq.) und Na₂CO₃ (390 mg, 2.58 mmol, 6.0 Äq.) zugegeben. Nach 20 h Rückfluss, Abkühlen auf RT und Abfiltrieren des überschüssigen Na₂CO₃ wurde das LM unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in H₂O und DCM (je 10 mL) aufgenommen, mit 2x10 mL DCM extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des LMs und Umkristallisieren aus heißem EtOH konnte das Produkt erhalten werden. Ein NMR-Spektrum ist nicht verfügbar, da kein LM gefunden wurde, in dem sich das Produkt vollständig löst.

Ausbeute: 120 mg (0.24 mmol, 56 %).

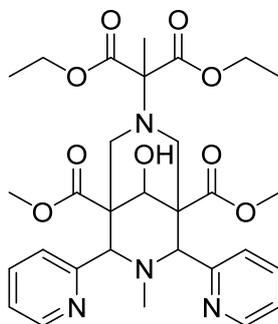
Habitus: Beigefarbener Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 501.2345 [M+H]⁺

berechnet: 501.2344 (C₂₅H₃₃N₄O₇ ≙ [M+H]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 59.65 % H 6.62 % N 11.47 %
(42628) berechnet: C 59.99 % H 6.44 % N 11.19 %.

**Dimethyl-7-(1,3-diethoxy-2-methyl-1,3-dioxopropan-2-yl)-9-hydroxy-3-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
(N₂py₂-ol-Me(Mal-Et))**



C₃₀H₃₈N₄O₉
598.65 g/mol

Nach ASV2 wurden N₂py₂N⁷H-ol (1.30 g, 3.08 mmol, 1.0 Äq.) und Na₂CO₃ (1.96 g, 18.5 mmol, 6.0 Äq.) in 50 mL MeCN suspendiert und Diethyl-2-brom-2-methylmalonat (876 mg, 3.38 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Nach 2 h bei RT wurde die Reaktionsmischung für 21 h unter Rückfluss gerührt. Da Versuche das Produkt aufzureinigen nicht gelangen, wurde es ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt, auch wenn im Roh-NMR-Spektrum noch die Signale von Diethyl-2-brom-2-methylmalonat zu sehen sind, welche nicht mit aufgelistet sind.

Habitus: Farbloser Feststoff.

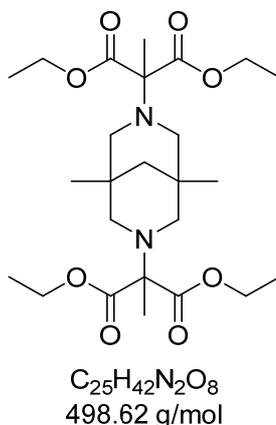
¹H-NMR (CDCl₃, 200.18 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 1.18 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.57 (s, 3H, N⁷CCH₃), 1.94 (s, 3H, N³CH₃), 2.98 (d, ²J_{H-H} = 12.2 Hz, 2H, NCH₂), 3.33 (d, ²J_{H-H} = 12.2 Hz, 2H, NCH₂), 3.74 (s, 6H, COOCH₃), 4.06–4.20 (m, 6H, OCH₂, pyCH), 4.76 (d, ³J_{H-H} = 9.3 Hz, 1H, HOCH), 7.13–7.20 (m, 2H, CH_{py}), 7.69 (d, ³J_{H-H} = 3.3 Hz, 4H, CH_{py}), 8.47 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 621.2535 [M+Na]⁺

berechnet: 621.2531 (C₃₀H₃₈N₄O₉Na ≐ [M+Na]⁺).

Tetraethyl-2,2'-(1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-3,7-diyl)bis(2-methyl-malonat) (bisp-Me(Mal-Et))



Nach ASV1 wurden bisp (238 mg, 1.54 mmol, 1.0 Äq.) und $NaHCO_3$ (388 mg, 4.62 mmol, 3.0 Äq.) in 20 mL MeCN suspendiert und Diethyl-2-brom-2-methylmalonat (876 mg, 3.38 mmol, 2.2 Äq.) zugetropft. Nach 2 h bei RT wurde die Reaktionsmischung für 21 h unter Rückfluss gerührt. Da Versuche, das Produkt aufzureinigen, nicht erfolgreich waren, wurde es ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt, auch wenn im Roh-NMR-Spektrum noch die Signale von Diethyl-2-brom-2-methylmalonat zu sehen sind, welche hier nicht mit aufgelistet sind.

Habitus: Farbloser Feststoff.

1H -NMR ($CDCl_3$, 200.18 MHz, 300 K):

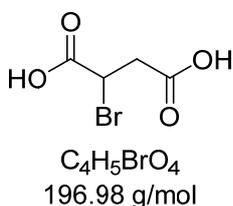
δ [ppm] = 0.81 (s, 6H, CH_2CCH_3), 1.22–1.31 (m, 14H, CH_3CCH_2 , OCH_2CH_3), 1.60 (s, 6H, $NCCH_3$), 2.26 (d, $^2J_{H-H} = 10.3$ Hz, 4H, NCH_2), 2.67 (d, $^2J_{H-H} = 10.5$ Hz, 4H, NCH_2), 4.21 (q, $^3J_{H-H} = 7.1$ Hz, 8H, OCH_2).

HR-MS (ESI): m/z: 499.3014 $[M+H]^+$

berechnet: 499.3014 ($C_{25}H_{42}N_2O_8 \hat{=} [M+H]^+$).

9.3.5 Synthese Bernsteinsäure-basierter Liganden

2-Brom-bernsteinsäure



Nach einer abgewandelten Synthesevorschrift^[258,259] wurde L-Asparaginsäure (7.5 g, 56.3 mmol, 1.0 Äq.) in einer Mischung aus 19.25 mL konz. H_2SO_4 und 150 mL H_2O gelöst und bei $-5\text{ }^\circ C$ KBr (30.2 g, 253.6 mmol, 4.5 Äq.) zugegeben. $NaNO_2$ wurde in 15.0 mL H_2O gelöst und langsam zu der Reaktionsmischung getropft. Zur Reaktionskontrolle wurde die Reaktionsmischung auf eine DC-Platte aufgetragen und mit Ninhydrin-Lösung angefärbt. Nach 2 h war keine Aminosäure (Edukt) mehr in der Reaktionslösung vorhanden und diese wurde auf RT gebracht. Anschließend wurde mit 4 x 100 mL EtOAc extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das LM im HV entfernt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 9.7 g (49.2 mmol, 87 %).

Habitus: Farbloser Feststoff.

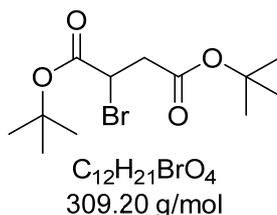
1H -NMR (MeOD, 200.18 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.95 (dd, $^2J_{H-H} = 17.2$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.2$ Hz, 1H, CH_2), 3.19 (dd, $^2J_{H-H} = 17.1$ Hz, $^3J_{H-H} = 8.6$ Hz, 1H, CH_2), 4.56 (dd, $^3J_{H-H} = 8.6$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.4$ Hz, 1H, CH), 5.55 (bs, 2H, OH).

HR-MS (EI): m/z: 177.9251 $[M-H_2O]^+$

berechnet: 177.9260 ($C_4H_3O_3Br \triangleq [M-H_2O]^+$).

Elementaranalyse: gefunden: C 24.38 % H 2.75 %
(42349) berechnet: C 24.39 % H 2.56 %.

Di-*tert*-butyl-2-bromsuccinat

In Anlehnung an eine vergleichbare Reaktion^[260] wurde 2-Brom-bernsteinsäure (3.00 g) in *tert*-Butyl-Acetat (75.0 mL) gelöst und $HClO_4$ (500 μ L) zugefügt. Nach 18 h Rühren bei RT wurden 35 mL H_2O zugegeben und die Phasen separiert. Die organische Phase wurde erst mit 25 mL H_2O , dann mit 5 %-iger wässriger $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, bis diese nach der Extraktion einen pH-Wert von 7 hatte. Das Rohprodukt wurde in PE/EE (9/1) aufgenommen und über Silica filtriert. Nach Entfernen des LMs im HV konnte das Roh-Produkt erhalten werden, welches säulenchromatographisch (PE/EE; 9/1) aufgereinigt wurde, jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte und daher ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde.

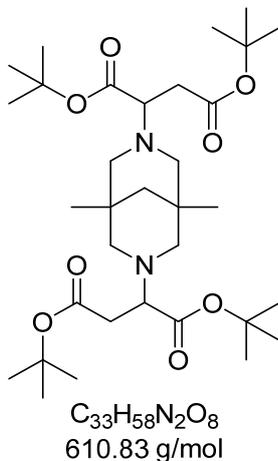
Habitus: Farbloses Öl.

1H -NMR ($CDCl_3$, 200.18 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 1.45 (s, 9H, CH_3), 1.48 (s, 9H, CH_3), 2.86 (dd, $^2J_{H-H} = 17.0$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.1$ Hz, 1H, CH_2), 3.06 (dd, $^2J_{H-H} = 16.9$ Hz, $^3J_{H-H} = 9.1$ Hz, 1H, CH_2), 4.44 (dd, $^3J_{H-H} = 9.2$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.2$ Hz, 1H, CH).

HR-MS (ESI): m/z: 333.0495 [$M+Na$]⁺

berechnet: 333.0495 ($C_{12}H_{21}NaO_4^{81}Br \triangleq [M+Na]^+$).

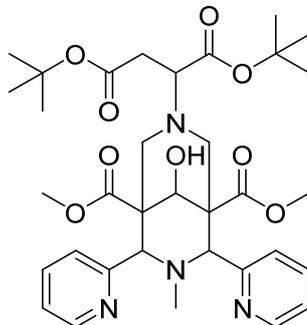
Tetra-*tert*-butyl-2,2'-(1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-diyl)di-succinat (bisp(Suc-^tBu))

Nach ASV1 wurden bisp (441 mg, 2.86 mmol, 1.0 Äq.) und $NaHCO_3$ (720 mg, 8.57 mmol, 3.0 Äq.) in 50 mL MeCN suspendiert und Di-*tert*-butyl-2-bromsuccinat (876 mg, 8.96 mmol, 3.1 Äq.) zugetropft. Nach 2 h bei RT wurde die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wurde ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt.

Habitus: Farbloses Öl.

HR-MS (ESI): m/z: 611.4281 $[M+H]^+$
berechnet: 611.4266 ($C_{33}H_{59}N_2O_8 \hat{=} [M+H]^+$).

**Dimethyl-7-(1,4-di-*tert*-butoxy-1,4-dioxobutan-2-yl)-9-hydroxy-3-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
(N₂py₂-ol-(Suc-^tBu))**



C₃₄H₄₆N₄O₉
654.76 g/mol

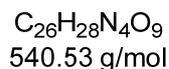
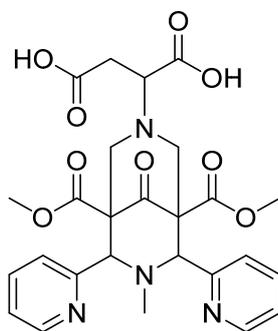
Nach ASV2 wurden N₂py₂N⁷H-ol (653 mg, 2.58 mmol, 1.0 Äq.) und Na₂CO₃ (1.64 g, 15.5 mmol, 6.0 Äq.) in 50 mL MeCN suspendiert und Di-*tert*-butyl-2-bromsuccinat (917 mg, 2.96 mmol, 1.2 Äq.) zugetropft. Nach 2 h bei RT wurde die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wurde ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt.

Habitus: Farbloser Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 655.3344 [M+H]⁺

berechnet: 655.3338 (C₃₄H₄₇N₄O₉ ≙ [M+H]⁺).

2-(1,5-Bis(methoxycarbonyl)-7-methyl-9-oxo-6,8-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-yl)bernsteinsäure (N₂py₂-H₂Suc)



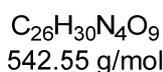
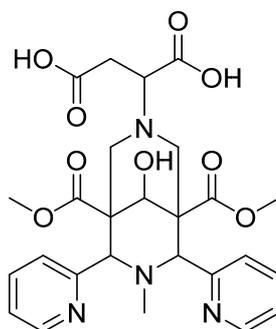
Asparaginsäure (655 mg, 7.17 mmol, 1.1 Äq.) und NaHCO₃ (602 mg, 7.17 mmol, 1.1 Äq.) wurden in 120 mL MeOH für 30 min bei RT gerührt. Npy₂ (2.50 g, 6.52 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 120 mL MeOH gelöst und wässrige Formaldehyd-Lösung (36.5 %, 1.48 mL, 3.0 Äq.) zugetropft. Zu dieser Lösung wurde langsam die Asparaginsäure- / NaHCO₃-Mischung gegeben und für 5 h bei 55 °C gerührt. Mithilfe von DC (DCM/MeOH, 9/1) wurde auf das Vorhandensein des Piperidons Npy₂ überprüft und die Reaktionsmischung auf RT gebracht, als kein Piperidon mehr vorhanden war. Nach dem Entfernen des LMs wurde der Rückstand in je 120 mL DCM und H₂O aufgenommen und mit 2 x 120 mL H₂O extrahiert. Nach dem Entfernen des LMs konnte das Roh-Produkt erhalten werden.

Habitus: Beigefarbener Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 539.1784 [M-H]⁻

berechnet: 539.1784 (C₂₆H₂₇N₄O₉ ≙ [M-H]⁻).

2-(9-Hydroxy-1,5-bis(methoxycarbonyl)-7-methyl-6,8-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-yl)-bernsteinsäure (N₂py₂-ol-H₂Suc)



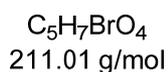
Nach ASV3 wurde der *tert*-Butylester geschützte Vorläuferligand (N₂py₂-ol-^tBu-Glu) (350 mg, 0.53 mmol) in 10 mL DCM gelöst und dasselbe Volumen HTFA zugetropft. Nach 21 h wurde die Reaktion gestoppt.

Habitus: Farbloser Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 543.2091 [L+H]⁺
berechnet: 543.2086 (C₂₆H₃₁N₄O₉ ≙ [L+H]⁺).

9.3.6 Synthese Glutarsäure-basierter Liganden

2-Brom-glutarsäure



Nach einer abgewandelten Synthesevorschrift^[260,261] wurde eine Lösung von NaNO₂ (10.0 g, 145 mmol) bei -5 °C in 50 mL H₂O tropfenweise über 30 Minuten zu einer Mischung von L-Glutaminsäure (10.0 g, 48.0 mmol) und NaBr (40.0 g, 389 mmol) in 150 mL 1 M HBr gegeben. Die Reaktion wurde mithilfe der Ninhydrin-Probe verfolgt und die Reaktionslösung nach 4 h auf RT gebracht. Nach Extraktion

mit 3 x 300 mL Et₂O, zweimaligem Waschen der vereinten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung und Trocknen über Na₂SO₄ konnte das Produkt nach Entfernen des LMs im HV erhalten werden.

Ausbeute: 4.90 g (23.2 mmol, 34 %).

Habitus: Gelbliches Öl.

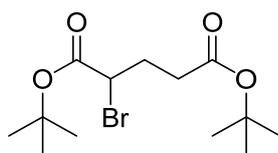
¹H-NMR (CDCl₃, 200.18 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.26–2.53 (m, 2H, CH₂), 2.60–2.68 (m, 2H, CH₂), 4.42 (dd, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ³J_{H-H} = 6.1 Hz, 1H, CH).

HR-MS (ESI): m/z: 208.9455 [M-H]⁻

berechnet: 208.9455 (C₅H₇O₄Br ≅ [M-H]⁻).

Di-*tert*-butyl-2-brom-glutarat



C₁₃H₂₃BrO₄
323.23 g/mol

Nach einer abgewandelten Synthesevorschrift^[260] wurde 2-Brom-glutarsäure (2.50 g) in *tert*-Butyl-Acetat (75.0 mL) gelöst und HClO₄ (500 µL) zugefügt. Nach 18 h Rühren bei RT wurden 35 mL H₂O zugegeben und die Phasen separiert. Die organische Phase wurde erst mit 25 mL H₂O, dann mit 5 %-iger wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen, bis diese nach der Extraktion einen pH-Wert von 7 hatte. Nach Entfernen des LMs im HV konnte das Roh-Produkt erhalten werden, welches säulenchromatographisch (PE/EE; 9/1) aufgereinigt wurde. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden und wurde daher ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Habitus: Gelbliches Öl.

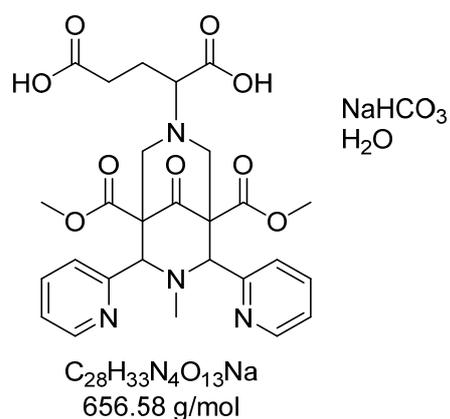
¹H-NMR (MeOD, 200.18 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 1.46 (s, 9H, CH₃), 1.48 (s, 9H, CH₃), 2.06–2.27 (m, 2H, CH₂), 2.29–2.43 (m, 2H, CH₂), 4.29 (dd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ³J_{H-H} = 6.3 Hz, 1H, CH).

HR-MS (ESI): m/z: 669.1433 [2M+Na]⁺

berechnet: 669.1431 (C₂₆H₄₆NaO₈⁷⁹Br⁸¹Br ≅ [2M+Na]⁺).

2-(1,5-bis(methoxycarbonyl)-7-methyl-9-oxo-6,8-di(pyridin-2-yl)-3,7-diaza-bicyclo-[3.3.1]nonan-3-yl)pentandisäure (N₂py₂-H₂Glu)



Glutaminsäure (1.06 g, 7.17 mmol, 1.1 Äq.) und NaHCO₃ (602 mg, 7.17 mmol, 1.1 Äq.) wurden in 14 mL MeOH für 2 h bei 45 °C gerührt. Anschließend wurden Npy₂ (2.50 g, 19.6 mmol, 3.0 Äq.) in 30 mL MeOH und Formaldehyd (1.61 g, 36.5 %, 0.43 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen des LMs und Umkristallisieren aus heißem EtOH konnte das Produkt in der exo-endo-Konfiguration erhalten werden.

Ausbeute: 1.25 g (1.90 mmol, 29 %).

Habitus: Beigefarbener Feststoff.

¹H-NMR (D₂O, 200.18 MHz, 300 K):

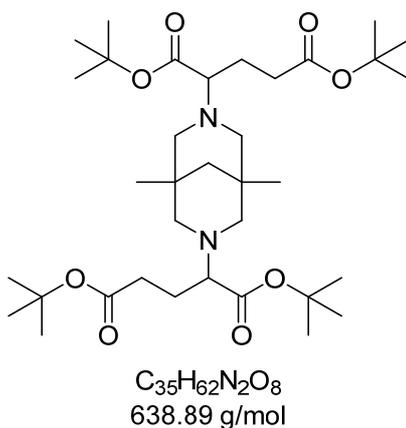
δ [ppm] = 1.81 (s, 3H, NCH₃), 2.17–2.47 (m, 4H, NCHCH₂CH₂), 3.54 (s, 3H, COOCH₃), 3.60 (s, 3H, COOCH₃), 3.67–3.96 (m, 5H, NCH₂, NCH), 4.76 (s, 2H, pyCH), 7.38–7.45 (m, 2H, CH_{py}), 7.54 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 1H, CH_{py}), 7.70 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H, CH_{py}), 7.81–7.95 (m, 2H, CH_{py}), 8.56 (d, ³J_{H-H} = 4.2 Hz, 1H, CH_{py}), 8.67 (d, ³J_{H-H} = 4.0 Hz, 1H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 571.2044 [M+OH]⁻

berechnet: 571.2046 (C₂₇H₃₁N₄O₁₀ ≅ [M+OH]⁻).

Elementaranalyse: gefunden: C 51.14 % H 5.26 % N 8.50 %
(41165) berechnet: C 51.22 % H 5.07 % N 8.53 %.

**Tetra-*tert*-butyl-2,2'-(1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-diyl)diglu-
tarat (bisp(Glu-*t*Bu))**

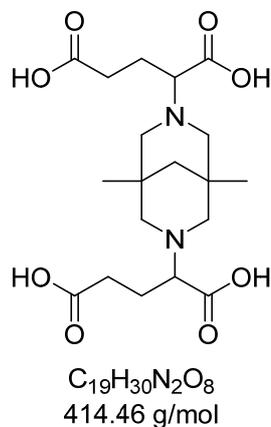


Nach ASV1 wurden bisp (79.9 mg, 0.52 mmol, 1.0 Äq.) und $NaHCO_3$ (131 mg, 1.56 mmol, 3.0 Äq.) in 10 mL MeCN suspendiert und Di-*tert*-butyl-2-Brom-Glutarat (350 mg, 1.09 mmol, 2.1 Äq.) zugetropft. Nach 2 h bei RT wurde die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wurde ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt.

Habitus: Farbloser Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 639.4585 $[L+H]^+$
berechnet: 639.4579 ($C_{35}H_{63}N_2O_8 \hat{=} [L+H]^+$).

**2,2'-(1,5-Dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3,7-diyl)diglutarsäure
(bisp-H₄Glu)**

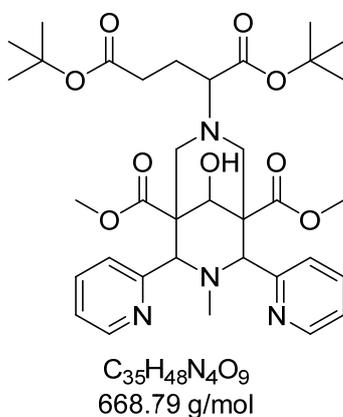


Nach ASV3 wurde der *tert*-Butylester-geschützte Vorläuferligand (bisp-^tBu-Glu) (alles) in 10 mL DCM gelöst und dasselbe Volumen HTFA zugetropft. Nach 21 h wurde die Reaktion gestoppt.

Habitus: Farbloser Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 829.4096 [2M+H]⁺
berechnet: 829.4077 (C₃₈H₆₁N₄O₁₆ ≙ [2M+H]⁺).

**Dimethyl-7-(1,5-di-*tert*-butoxy-1,5-dioxopentan-2-yl)-9-hydroxy-3-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
(N₂py₂-ol(Glu^tBu))**



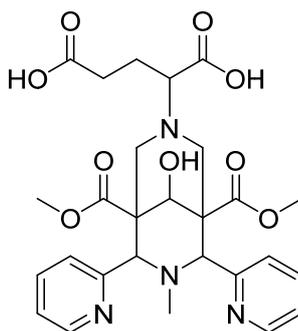
Nach ASV2 wurden $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^7\text{H-ol}$ (262 mg, 1.04 mmol, 1.0 Äq.) und Na_2CO_3 (659 mg, 6.22 mmol, 6.0 Äq.) in 20 mL MeCN suspendiert und Di-*tert*-butyl-2-Brom-Glutarat (350 mg, 1.09 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft. Nach 2 h bei RT wurde die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wurde ohne zusätzliche Aufreinigung weiter umgesetzt.

Habitus: Beigefarbener Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z : 691.3328 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

berechnet: 691.3314 ($\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_9\text{Na} \hat{=} [\text{M}+\text{Na}]^+$).

2-(9-Hydroxy-1,5-bis(methoxycarbonyl)-7-methyl-6,8-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-3-yl)pentandisäure ($\text{N}_2\text{py}_2\text{-ol-H}_2\text{Glu}$)



$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_9$
556.57 g/mol

Nach ASV3 wurde der *tert*-Butylester geschützte Vorläuferligand ($\text{N}_2\text{py}_2\text{-ol-}^t\text{Bu-Glu}$) (alles) in 10 mL DCM gelöst und dasselbe Volumen HTFA zugetropft. Nach 21 h wurde die Reaktion gestoppt.

Habitus: Beigefarbener Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z : 557.2244 $[\text{M}+\text{H}]^+$

berechnet: 557.2242 ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_9 \hat{=} [\text{M}+\text{H}]^+$).

9.4 Synthese der Komplexe

Die angegebenen Summenformeln und molaren Massen beziehen sich auf die Elementaranalyse. Falls keine Elementaranalyse vorhanden ist, beziehen sich diese auf die Kristallstruktur.

9.4.1 Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Komplexe

Die untersuchten Komplexe [Co^{II}(bispa^{1a})](TFA) und [Co^{II}(bispa^{1b})](TFA) wurden von Katharina Rück im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert.^[162]

[Co^{II}(N₂py₃^u)(Cl)]CoCl₃(NCMe) · Et₂O

C₃₄H₄₂Cl₄N₆O₆Co₂

M_w = 890.41 g/mol

50 mg N₂py₃^u (97 μmol, 1.0 Äq.) wurden in 3.00 mL trockenem MeCN in der Glovebox gelöst und CoCl₂ (35.9 mg, 97 μmol, 1.0 Äq.) in 2.00 mL trockenem MeCN zugefügt. Nach 60 min Rühren bei RT wurde das LM im HV entfernt. Kristalle konnten durch Lösen in MeCN und anschließende Ether-Diffusion erhalten werden.

Ausbeute: 42.0 mg (51.5 μmol, 53 %).

Habitus: Hellblauer, kristalliner Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 637.1951 [Co(L)(MeOH)(OMe)]⁺

berechnet: 637.1941 (C₃₀H₃₆N₅O₇Co ≅ [Co(L)(MeOH)(OMe)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 46.11 % H 4.60 % N 9.52 %

(36945) berechnet: C 45.86 % H 4.75 % N 9.44 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp23_sq

Beim Handhaben unter aeroben Bedingungen:

co_bp9 (entstandene zweite Co^{II}-Spezies)

co_bp12 (entstandene Co^{III}-Spezies)

[Co^{II}(N₂py₂N³H)(Cl)₂] · 0.5 MeCNC₂₃H_{25.5}Cl₂N_{4.5}O₅CoM_w = 574.82 g/mol

100 mg N₂py₂N³H (0.24 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 6.00 mL trockenem MeCN unter Schutzgasatmosphäre gelöst und CoCl₂ · 6 H₂O (57.0 mg, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) in 4.00 mL trockenem MeCN zugefügt. Nach 60 min Rühren bei RT und Filtration wurde das Produkt im HV getrocknet.

Ausbeute: 72.0 mg (0.13 mmol, 54 %).

Habitus: Hellblauer, kristalliner Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 518.0773 [Co(L)(Cl)]⁺

berechnet: 518.0767 (C₂₂H₂₄ClN₄O₅Co ≐ [Co(L)(Cl)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 47.76 % H 4.55 % N 10.83 %

(38582) berechnet: C 48.06 % H 4.47 % N 10.97 %.

[Co^{II}(N₂py₂N³H-ol)(Cl)₂] · 0.5 H₂OC₂₂H₂₇Cl₂N₄O_{5.5}CoM_w = 565.31 g/mol

100 mg N₂py₂N³H-ol (0.24 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 6.00 mL trockenem MeCN unter Schutzgasatmosphäre gelöst und CoCl₂ · 6 H₂O (55.8 mg, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) in 4.00 mL trockenem MeCN zugefügt. Nach 60 min Rühren bei RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im HV getrocknet. Kristalle konnten durch langsames Verdampfen des LMs gewonnen werden.

Ausbeute: 57.0 mg (0.10 mmol, 42 %).

Habitus: Türkisfarbener Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 520.0926 [Co(L)(Cl)]⁺

berechnet: 520.0918 (C₂₂H₂₆ClN₅O₄Co ≐ [Co(L)(Cl)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 46.72 % H 4.85 % N 10.25 %

(38683) berechnet: C 46.74 % H 4.81 % N 9.91 %.

Türkisfarbener Feststoff wird an Luft lila: **[Co^{II}(N₂py₂N³H-ol)(Cl)₂] · 2 H₂O**

Elementaranalyse: gefunden: C 44.93 % H 5.14 % N 9.37 %

(38684) berechnet: C 44.61 % H 5.11 % N 9.46 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp27

[Co^{II}(N₂py₂N⁷H)(Cl)₂]C₂₂H₂₄Cl₂N₄O₅CoM_w = 554.29 g/mol

100 mg N₂py₂N⁷H (0.47 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 15.0 mL trockenem MeCN unter Schutzgasatmosphäre gelöst und CoCl₂ · 6 H₂O (112 mg, 0.47 mmol, 1.0 Äq.) in 5.00 mL trockenem MeCN zugefügt. Nach 60 min Rühren bei RT und Filtration wurde das Produkt im HV getrocknet.

Ausbeute: 143 mg (0.26 mmol, 55 %).

Habitus: Lilafarbener Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 550.1033 [Co(L)(MeOH)(Cl)]⁺

berechnet: 550.1024 (C₂₃H₂₈ClN₄O₆Co ≙ [Co(L)(MeOH)(Cl)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 47.19 % H 4.52 % N 9.92 %

(38414) berechnet: C 47.67 % H 4.36 % N 10.11 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp29

[Co^{II}(N₂py₂N³HxOH₂)(pic)]OAcC₃₀H₃₃N₅O₁₀CoM_w = 682.55 g/mol

50.0 mg (0.118 mmol, 1.0 Äq.) N₂py₂N³H wurden in der Glovebox in 3.00 mL trockenem MeCN gelöst, 20.9 mg Co^{II}(OAc)₂ (0.118 mmol, 1.0 Äq.) in 1.00 mL trockenem MeCN und 14.5 mg (0.118 mmol, 1.0 Äq.) Picolinsäure (Hpic) in 1.00 mL trockenem MeCN zugegeben und für 60 min bei RT gerührt. Der reine Komplex konnte durch Einengen des LMs kristallisiert werden.

Ausbeute: 58.5 mg (76.0 μmol, 65 %).

Habitus: Rosafarbener, kristalliner Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 637.1587 [Co(L)(pic)(MeOH)]⁺

berechnet: 637.1577 (C₂₉H₃₂N₅O₈Co ≙ [Co(L)(pic)(MeOH)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 53.18 % H 5.12 % N 10.69 %

(36900) berechnet: C 52.79 % H 4.87 % N 10.26 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp21_sq

[Co^{II}(N₂py₂N⁷HxOH₂)(Cl)₂] · (Hpic) · H₂OC₂₈H₃₃N₅O₉Cl₂CoM_w = 713.43 g/mol

100 mg (0.24 mmol, 1.0 Äq.) N₂py₂N⁷H wurden unter Schutzgasatmosphäre in 7.00 mL trockenem MeCN gelöst, 57.0 mg CoCl₂ · 6 H₂O (0.24 mmol, 1.0 Äq.) in 3.00 mL trockenem MeCN und 29.0 mg (0.24 mmol, 1.0 Äq.) Picolinsäure (Hpic) in 3.00 mL trockenem MeCN zugegeben und für 60 min bei RT gerührt. Der reine Komplex konnte durch Einengen des LMs erhalten werden.

Ausbeute: 77.0 mg (0.11 mmol, 46 %).

Habitus: Lilafarbener Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 605.1317 [Co(L)(pic)]⁺

berechnet: 605.1315 (C₂₈H₂₈N₅O₇Co ≐ [Co(L)(pic)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 47.42 % H 4.40 % N 9.93 %
(38778) berechnete: C 47.14 % H 4.66 % N 9.82 %.

[Co^{III}(bispaN⁷H^{1b})](TFA)₂ · MeOHC₃₃H₃₂F₆N₅O₁₂CoM_w = 863.57 g/mol

100 mg HbispaN⁷H^{1b} (0.14 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 18 mL MeOH suspendiert und Co^{II}(OAc)₂ · 4 H₂O (35.9 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äq.) in 2 mL MeOH zugefügt. Nach 2.5 h Rühren bei RT wurde das LM im HV entfernt. Kristalle konnten durch Lösen in MeOH und anschließende Ether-Diffusion erhalten werden. Das NMR-Signal von N₃-CH₂ liegt unter dem LM-Signal und wird hier nicht aufgelistet. Es konnte kein anderes geeignetes LM gefunden werden.

Ausbeute: 58.8 mg (0.07 mmol, 50 %).

Habitus: Orange-roter, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (D₂O, 400.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.49 (d, ²J_{H-H} = 14.1 Hz, 2H, CH₂), 3.28 (d, ²J_{H-H} = 13.9 Hz, 2H, CH₂), 3.86 (s, 6H, COOCH₃), 5.15 (s, 1H, HOCH), 5.78 (s, 2H, pyCH), 7.61–7.72 (m, 5H, CH_{py}/CH_{pic}), 8.10–8.20 (m, 6H, CH_{py}/CH_{pic}).

HR-MS (ESI): m/z: 605.1319 [Co(L-H)]⁺

berechnet: 605.1315 (C₂₈H₂₈N₅O₇Co ≐ [Co(L-H)]⁺).

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp41

9.4.2 Eisen(II)-Komplexe

Die Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})](\text{OTf})_2^{[165]}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})](\text{OTf})_2^{[165]}$ wurden wie in der Literatur beschrieben synthetisiert und mittels Elementaranalyse auf ihre Reinheit überprüft.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H})(\text{Cl})_2] \cdot 0.5 \text{ MeCN}$

$\text{C}_{23}\text{H}_{25.5}\text{Cl}_2\text{N}_{4.5}\text{O}_5\text{Fe}$

$M_{\text{W}} = 571.73 \text{ g/mol}$

500 mg $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H}$ (1.18 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 15.0 mL trockenem MeCN unter Schutzgas-Atmosphäre gelöst und FeCl_2 (149 mg, 1.18 mmol, 1.0 Äq.) in 5.00 mL trockenem MeCN zugefügt. Nach 60 min Rühren bei RT wurde das entstandene Produkt unter Schutzgas filtriert und im HV getrocknet. Kristalle konnten durch Lösen in MeCN und anschließende Ether-Diffusion erhalten werden.

Ausbeute: 557 mg (0.97 mmol, 83 %).

Habitus: Gelber, kristalliner Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z : 547.1039 $[\text{Fe}(\text{L})(\text{MeOH})(\text{Cl})]^+$

berechnet: 547.1041 ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{Fe} \triangleq [\text{Fe}(\text{L})(\text{MeOH})(\text{Cl})]^+$).

Elementaranalyse: gefunden: C 48.04 % H 4.56 % N 10.99 %

(38055) berechnet: C 48.32 % H 4.50 % N 11.02 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp24 (zweikernige Verbindung)
co_bp25_5
co_bp26 (lilafarbene Fe^{II} -Spezies)

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H-ol})(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeCN}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_5\text{Fe}$

$M_{\text{W}} = 594.27 \text{ g/mol}$

100 mg $\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^3\text{H-ol}$ (0.24 mmol, 1.0 Äq.) wurden in 6.00 mL trockenem MeCN unter Schutzgas-Atmosphäre gelöst und FeCl_2 (29.8 mg, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) in 4.00 mL trockenem MeCN zugefügt. Nach 60 min Rühren bei RT wurde das entstandene Produkt unter Schutzgas filtriert und im HV getrocknet.

Ausbeute: 71 mg (0.12 mmol, 50 %).

Habitus: Gelber, kristalliner Feststoff.

HR-MS (ESI): m/z: 517.0945 [Fe(L)(Cl)]⁺

berechnet: 517.0936 (C₂₂H₂₆N₄O₅FeCl ≐ [Fe(L)(Cl)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 48.37 % H 4.99 % N 11.84 %
(38584) berechnet: C 48.51 % H 4.92 % N 11.79 %.

9.4.3 Ruthenium(II)-Komplexe

[Ru^{II}(N₂py₃^oxOH₂)(Cl)](ClO₄) · 3 H₂O

C₂₈H₃₇Cl₂N₅O₁₃Ru

M_w = 751.54 g/mol

Der Komplex wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[40] N₂py₃^o (300 mg, 0.58 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 200 mL MeOH gelöst und [Ru^{II}(Cl)₂(DMSO)₄] (281.9 mg, 0.58 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde NaClO₄ · H₂O (407 mg, 2.90 mmol, 5.0 Äq.) in wenig H₂O gelöst zugefügt und das LM unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus heißem MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 149.4 mg (0.20 mmol, 35 %).

Habitus: Orangefarbener, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 400.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.73 (s, 3H, NCH₃), 2.92 (d, ²J_{H-H} = 13.1 Hz, 2H, CH₂), 3.48 (d, ²J_{H-H} = 12.7 Hz, 2H, CH₂), 3.73 (s, 6H, COOCH₃), 4.54 (s, 2H, pyCH₂), 5.31 (s, 2H, pyCH), 7.29–7.32 (m, 2H, CH₂), 7.38 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, CH_{py}), 7.45 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 1H, CH_{py}), 7.54 (t, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{py}), 7.75 (dt, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, 2H, CH_{py}), 7.80 (dt, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, 1H, CH_{py}), 8.23 (dd, ³J_{H-H} = 5.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.8 Hz, 2H, CH_{py}), 9.70 (dd, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.8 Hz, 1H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 670.1008 [Ru(L)(OH₂)(Cl)]⁺

berechnet: 670.1001 (C₂₈H₃₁N₅O₆ClRu ≐ [Ru(L)(OH₂)(Cl)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 40.77 % H 4.21 % N 8.54 %
(42732) berechnet: C 40.83 % H 4.53 % N 8.50 %.

[Ru^{II}(N₂py₃^oxOH₂)(OH₂)](ClO₄)₂ · H₂O · MeOHC₂₉H₃₉Cl₂N₅O₁₇RuM_w = 901.62 g/mol

Der Komplex wurde in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.^[40] 70 mg [Ru^{II}(N₂py₃^o)(Cl)](ClO₄) (93.1 μmol, 1.0 Äq.) und 19.3 mg AgClO₄ (93.1 μmol, 1.0 Äq.) wurden in 50 mL H₂O/Aceton (1/1) für 29 h bei RT im Dunklen gerührt. Das entstandene AgCl wurde durch Filtration über eine Membran entfernt und daraufhin das Aceton unter vermindertem Druck bei RT entfernt. NaClO₄ · H₂O (65.4 mg, 0.47 mmol, 5.0 Äq.) wurde in wenig H₂O gelöst und der Reaktionslösung zugefügt. Nach weiterem Reduzieren des LMs wurde die Reaktionslösung bei 4 °C gelagert und die entstandenen Kristalle abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 42.0 mg (46.6 μmol, 50 %).

Habitus: Gelber, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (D₂O, 400.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.67 (s, 3H, NCH₃), 2.99 (d, ²J_{H-H} = 12.9 Hz, 2H, CH₂), 3.39 (d, ²J_{H-H} = 12.9 Hz, 2H, CH₂), 3.77 (s, 6H, COOCH₃), 4.45 (s, 2H, pyCH₂), 5.44 (s, 2H, pyCH), 7.34–7.38 (m, 2H, CH₂), 7.41 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 1H, CH_{py}), 7.49 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, CH_{py}), 7.60 (t, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 1H, CH_{py}), 7.80–7.89 (m, 3H, CH_{py}), 8.30 (d, ³J_{H-H} = 5.3 Hz, 2H, CH_{py}), 9.05 (d, ³J_{H-H} = 5.4 Hz, 1H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 652.1344 [Ru(L)(OH₂)(OH)]⁺

berechnet: 652.1340 (C₂₈H₃₂N₅O₇Ru ≅ [Ru(L)(OH₂)(OH)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 38.35 % H 4.32 % N 7.42 %

(41882) berechnet: C 38.63 % H 4.36 % N 7.77 %.

[Ru^{II}(bispa^{1a})](ClO₄) · 2 H₂O · 2 MeOH · NaClO₄C₃₁H₄₂Cl₂N₅O₁₉NaRuM_w = 983.65 g/mol

Hbispa^{1a} (100 mg, 178 μmol, 1.0 Äq.) wurde in 30 mL H₂O/MeOH (1/2) gelöst und [Ru^{II}(Cl)₂(DMSO)₄] (86.3 mg, 178 μmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Der pH-Wert wurde mithilfe von 0.1 M wässriger NaOH auf 5 eingestellt und die Lösung 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde NaClO₄ · H₂O (125 mg, 0.89 mmol, 5.0 Äq.) in

wenig H₂O gelöst zugefügt und das LM unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus heißem MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 66.4 mg (67.5 μmol, 38 %).

Habitus: Orange-roter, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (D₂O, 400.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.88 (d, ²J_{H-H} = 12.8 Hz, 2H, CH₂), 3.07 (s, 3H, NCH₃), 3.26 (d, ²J_{H-H} = 13.1 Hz, 2H, CH₂), 3.83 (s, 6H, COOCH₃), 4.66 (s, 2H, picCH₂), 4.99 (s, 1H, HOCH), 5.36 (s, 2H, pyCH), 7.30–7.34 (m, 2H, CH_{py}), 7.47 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, CH_{pic}), 7.63 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H, CH_{py}), 7.68 (d, ³J_{H-H} = 5.0 Hz, 2H, CH_{py}), 7.81 (dt, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, 2H, CH_{py}), 7.93 (t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H, CH_{pic}), 8.16 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 662.1185 [Ru(L-H)]⁺

berechnet: 662.1183 (C₂₉H₃₀N₅O₇Ru ≅ [Ru(L-H)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 38.05 % H 4.58 % N 6.93 %
(42729) berechnet: C 37.85 % H 4.30 % N 7.12 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): Bianca3

[Ru^{II}(bispa^{1b})](ClO₄) · 2 H₂O · MeOH · 2 NaClO₄

C₃₀H₃₈Cl₃N₅O₂₂Na₂Ru

M_w = 1074.05 g/mol

Hbispa^{1b} (200 mg, 356 μmol, 1.0 Äq.) wurde in 30 mL H₂O/MeOH (1/2) gelöst und [Ru^{II}(Cl)₂(DMSO)₄] (172.5 mg, 356 μmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Der pH-Wert wurde mithilfe von 0.1 M wässriger NaOH auf 5 eingestellt und die Lösung 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde NaClO₄ · H₂O (250 mg, 1.78 mmol, 5.0 Äq.) in wenig H₂O gelöst zugefügt und das LM unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus heißem MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 218.7 mg (204.0 μmol, 57 %).

Habitus: Orange-roter, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (MeOD, 400.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.88 (d, ²J_{H-H} = 12.9 Hz, 2H, CH₂), 3.11 (d, ²J_{H-H} = 13.2 Hz, 2H, CH₂), 3.36 (s, 3H, NCH₃), 3.79 (s, 6H, COOCH₃), 4.79 (s, 2H, picCH₂), 4.90 (s, 1H, HOCH), 5.47 (s, 2H, pyCH), 7.16 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 1H, CH_{py}), 7.28–7.35 (m, 4H, CH_{py}),

CH_{pic} , 7.58 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 1H, CH_{pic}), 7.75 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, 2H, CH_{py}), 7.79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 1H, CH_{py}) 8.32 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz, 2H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 662.1193 $[\text{Ru}(\text{L-H})]^+$

berechnet: 662.1183 ($\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_7\text{Ru} \hat{=} [\text{Ru}(\text{L-H})]^+$).

Elementaranalyse: gefunden: C 33.46 % H 3.56 % N 6.60 %

(41881) berechnet: C 33.55 % H 3.57 % N 6.52 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): Bianca2

$[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{bispaNH})(\text{Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_9\text{Ru}_2$

$M_w = 1082.44$ g/mol

H_2bispa (100 mg, 236 μmol , 1.0 Äq.) wurde in 30 mL $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1/2) gelöst und $[\text{Ru}^{\text{II}}(p\text{-Cymol})(\text{Cl})_2]_2$ (72.3 mg, 118 μmol , 0.5 Äq.) zugegeben. Der pH-Wert wurde mithilfe von 0.1 M wässriger NaOH auf 5 eingestellt und die Lösung 42 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (166 mg, 1.18 mmol, 5.0 Äq.) in wenig H_2O gelöst zugefügt und das LM unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus heißem MeOH umkristallisiert. Durch Ether-Diffusion in eine methanolische Lösung konnten Kristalle erhalten werden, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden.

Ausbeute: 74.8 mg (68.8 μmol , 29 %).

Habitus: Gelber, kristalliner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (MeOD, 600.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 0.97 (s, 6H, CCH_3), 1.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, $(p\text{-Cymol})\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 6H, $(p\text{-Cymol})\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (s, 2H, CH_3CCH_2), 2.17 (s, 6H, $(p\text{-Cymol})\text{CH}_3$), 2.59–2.71 (m, 6H, CCH_2), 2.82 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 11.5$ Hz, 2H, CCH_2), 3.35 (s, 2H, $(p\text{-Cymol})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.63 (s, 4H, NCH_2), 5.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Cymol}}$), 5.72 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Cymol}}$), 5.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Cymol}}$), 5.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{p\text{-Cymol}}$), 7.35 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, 2H, CH_{py}), 7.81 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, CH_{py}), 8.07 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz, 2H, CH_{py}).

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_bp43

[Ru^{II}(bispaN⁷H^{1b})](TFA) · 2 H₂OC₃₀H₃₂F₃N₅O₁₁RuM_w = 796.68 g/mol

HbispaN⁷H^{1b} (301 mg, 0.43 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 30 mL H₂O/MeOH (2/1) gelöst und eine Lösung aus [Ru^{II}(Cl)₂(DMSO)₄] (210 mg, 0.43 mmol, 1.0 Äq.) in 15 mL H₂O/MeOH (2/1) zugegeben. Der pH-Wert wurde mithilfe von 0.1 M wässriger NaOH auf 5 eingestellt und die Lösung 3 Tage bei 60 °C gerührt. Das LM wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig MeOH gelöst. Mithilfe einer Ether-Diffusion konnte der Rutheniumkomplex als orangefarbener Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 231.4 mg (0.29 mmol, 67 %).

Habitus: Orangefarbener, kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (MeOD, 600.13 MHz, 300 K):

δ [ppm] = 2.74 (d, ²J_{H-H} = 12.8 Hz, 2H, NHCH₂), 3.49 (d, ²J_{H-H} = 13.3 Hz, 2H, NHCH₂), 3.53 (s, 1H, NH), 3.78 (s, 6H, COOCH₃), 4.81 (s, 2H, CH), 4.93 (s, 1H, HOCH), 5.52 (s, 2H, picCH₂), 7.17 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, CH_{py}), 7.26 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, CH_{py}), 7.29-7.31 (m, 2H, CH_{pic}), 7.58 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, CH_{pic}), 7.73 (dt, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.5 Hz, 2H, CH_{py}), 7.80 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 1H, CH_{py}), 8.29 (dd, ³J_{H-H} = 5.5 Hz, ⁴J_{H-H} = 0.8 Hz, 2H, CH_{py}).

HR-MS (ESI): m/z: 648.1039 [Ru(L-H)]⁺

berechnet: 648.1027 (C₂₈H₂₈N₅O₇Ru ≐ [Ru(L-H)]⁺).

Elementaranalyse: gefunden: C 45.34 % H 4.61 % N 9.02 %
(42212) berechnet: C 45.23 % H 4.05 % N 8.79 %.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2282.
- [2] N. Erdemoglu, S. Ozkan, F. Tosun, *Phytochem. Rev.* **2007**, *6*, 197.
- [3] P. W. Thies, *Pharm. Unserer Zeit* **1986**, *15*, 172.
- [4] D. Hoppe, G. Christoph. "Asymmetric deprotonation with alkyllithium-(–)-sparteine." In *The Chemistry of Organolithium Compounds*, hrsg. v. Z. Rappoport, I. Marek, 1055. Chichester: Wiley, **2004**.
- [5] O. Chuzel, O. Riant. "Sparteine as a Chiral Ligand for Asymmetric Catalysis." In *Chiral Diazaligands for Asymmetric Synthesis*, hrsg. v. M. Lemaire, P. Mangeney, 59. Berlin, Heidelberg: Springer, **2005**.
- [6] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek. "Bispidine Coordination Chemistry." In *Progr. Inorg. Chem.*, hrsg. v. K. D. Karlin, 613. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- [7] C. Mannich, P. Mohs, *Chem. Ber.* **1930**, *B63*, 608.
- [8] P. Comba, M. Kerscher, K. Rück, M. Starke, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9202.
- [9] U. Holzgrabe, E. Erciyas, *Arch. Pharm.* **1992**, *325*, 657.
- [10] A. Samhammer, U. Holzgrabe, R. Haller, *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 551.
- [11] G. L. Harutyunyan, K. A. Gevorkyan, M. A. Manukyan, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, *43*, 1315.
- [12] P. Comba, L. Daumann, J. Lefebvre, G. Linti, B. Martin, J. Straub, T. Zessin, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1238.
- [13] A. I. Kuznetsov, E. B. Basargin, M. K. Ba, A. S. Moskovkin, I. V. Miroshnichenko, M. Y. Botnikov, *Khim. Getero. Soedin. Sb.* **1989**, *5*, 647.
- [14] S. K. Bhattacharjee, K. K. Chacko, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1999.
- [15] V. S. Mastryukov, E. L. Osina, O. V. Dorofeeva, M. V. Popik, L. V. Vilkov, N. A. Belikova, *J. Mol. Struct.* **1979**, *52*, 211.
- [16] V. S. Mastryukov, M. V. Popik, O. V. Dorofeeva, A. V. Golubinskii, L. V. Vilkov, N. A. Belikova, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1333.
- [17] S. Norrehed, M. Erdelyi, M. E. Light, A. Gogoll, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6292.
- [18] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750.
- [19] P. Comba, B. Pokrandt, H. Wadepohl, *Aust. J. Chem.* **2017**, *70*, 576.
- [20] P. Comba, M. Kerscher, *Cryst. Eng.* **2003**, *6*, 197.
- [21] P. Comba, A. Hauser, M. Kerscher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4536.

- [22] P. Comba, M. Merz, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 9, 1711.
- [23] P. Comba, C. Lopez de Laorden, H. Pritzkow, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 647.
- [24] A. Bentz, P. Comba, R. J. Deeth, M. Kerscher, B. Seibold, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9518.
- [25] P. Comba, W. Schiek, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 21.
- [26] H. Stetter, R. Merten, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 868.
- [27] R. Haller, *Arch. Pharm.* **1969**, 302, 113.
- [28] P. Comba, S. Kuwata, G. Linti, M. Tarnai, H. Wadepohl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 657.
- [29] P. Comba, B. Kanellakopulos, C. Katsichtis, A. Lienke, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3997.
- [30] P. Comba, H. Rudolf, H. Wadepohl, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2724.
- [31] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 407.
- [32] J. L. Kolanowski, E. Jeanneau, R. Steinhoff, J. Hasserodt, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8839.
- [33] P. Comba, S. Kuwata, G. Linti, H. Pritzkow, M. Tarnai, H. Wadepohl, *Chem. Commun.* **2006**, 2074.
- [34] P. Comba, B. Nuber, A. Ramlow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 347.
- [35] M. Atanasov, P. Comba, S. Helmle, D. Müller, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12324.
- [36] A. Roux, A. M. Nonat, J. Brandel, V. Hubscher-Bruder, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4431.
- [37] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5440.
- [38] P. Comba, M. Morgen, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6481.
- [39] K. Born, P. Comba, R. Ferrari, G. A. Lawrance, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 458.
- [40] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, H. Wadepohl, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2009**, 5910.
- [41] M. Breuning, M. Steiner, C. Mehler, A. Paasche, D. Hein, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1407.
- [42] D. Pollak, R. Goddard, K.-R. Pörschke, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9424.
- [43] H. Cui, R. Goddard, K.-R. Pörschke, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2986.
- [44] H. Cui, R. Goddard, K.-R. Pörschke, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3371.

- [45] L. Grimm: Erste Lumineszenzuntersuchungen verschiedener Lanthanoidenkomplexe des Liganden H₂bispa² und anwendungsbezogene Funktionalisierung von diesem zur Trennung von Lanthanoiden und Actinoiden. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**.
- [46] P. Comba, U. Jermilova, C. Orvig, B. O. Patrick, C. F. Ramogida, K. Rück, C. Schneider, M. Starke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15945.
- [47] F. Braun, P. Comba, L. Grimm, D.-P. Herten, B. Pokrandt, H. Wadepohl, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *484*, 464.
- [48] S. Juran, M. Walther, H. Stephan, R. Bergmann, J. Steinbach, W. Kraus, F. Emmerling, P. Comba, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 347.
- [49] C. Bleiholder, H. Börzel, P. Comba, R. Ferrari, M. Heydt, M. Kerscher, S. Kuwata, G. Laurency, G. A. Lawrance, A. Lienke, B. Martin, M. Merz, B. Nuber, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8145.
- [50] P. Comba, M. Kubeil, J. Pietzsch, H. Rudolf, H. Stephan, K. Zarschler, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6698.
- [51] P. Comba, C. Lang, C. L. de Laorden, A. Muruganatham, G. Rajaraman, H. Wadepohl, M. Zajackowski, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5313.
- [52] P. Comba, C. Haaf, A. Lienke, A. Muruganatham, H. Wadepohl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10880.
- [53] K. Born, P. Comba, A. Daubinet, A. Fuchs, H. Wadepohl, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 36.
- [54] H. Börzel, P. Comba, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2001**, 97.
- [55] P. Comba, B. Martin, A. Muruganatham, J. Straub, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9214.
- [56] D. Scharnagel, A. Müller, F. Prause, M. Eck, J. Goller, W. Milius, M. Breuning, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12488.
- [57] M. Breuning, D. Hein, M. Steiner, V. H. Gessner, C. Strohmam, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12764.
- [58] A. Rossetti, S. Landoni, F. Meneghetti, C. Castellano, M. Mori, G. Colombo Dugoni, A. Sacchetti, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 12072.
- [59] P. Comba, M. Kerscher, T. Krause, H. F. Schöler, *Environ. Chem.* **2015**, *12*, 381.
- [60] P. Comba, S. Fukuzumi, C. Koke, B. Martin, A. M. Löhr, J. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11129.
- [61] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13028.
- [62] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10389.
- [63] D. Wang, K. Ray, M. J. Collins, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, L. Gomez, T. A. Jackson, M. Kerscher, A. Waleska, P. Comba, M. Costas, L. Que Jr., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 282.

- [64] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Ballesté, M. Merz, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3446.
- [65] J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8067.
- [66] P. Comba, H. Wadepohl, S. Wunderlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5242.
- [67] M. Jaccob, P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, P. Venuvanalingam, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11276.
- [68] P. Comba, S. Wunderlich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7293.
- [69] F. Althoff, K. Benzing, P. Comba, C. McRoberts, D. R. Boyd, S. Greiner, F. Keppler, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4205.
- [70] K. Benzing, P. Comba, B. Martin, B. Pokrandt, F. Keppler, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10465.
- [71] M. Haberberger, C. I. Someya, A. Company, E. Irran, S. Enthaler, *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 557.
- [72] P. Barman, A. K. Vardhaman, B. Martin, S. J. Wörner, C. V. Sastri, P. Comba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2095.
- [73] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3315.
- [74] P. Comba, J. H. Koek, A. Lienke, M. Merz, L. Tsymbal, *Ligand and complex for catalytically bleaching a substrate*, WO/2003/104234, 18.12.2003.
- [75] H. Börzel, P. Comba, R. Hage, M. Kerscher, A. Lienke, M. Merz, *Ligand and complex for catalytically bleaching a substrate*, WO/2002/48301, 20.06.2002.
- [76] P. Comba, S. Juran, M. Kerscher, H.-J. Pietzsch, H. Spies, H. Stephan, *New radioactive metal chelate, complexes useful for nuclear medicine diagnosis and internal radionuclide therapy*, DE102004062568, 23.02.2006.
- [77] R. Hage, P. V. Wesenhagen, *Liquid Hardening*, WO/2008/003652, 10.01.2008.
- [78] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1049.
- [79] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, **2007**.
- [80] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- [81] A. Hinchliffe, *Molecular Modelling for Beginners*, Wiley, **2003**.
- [82] D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24*, 111.
- [83] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126.
- [84] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *62*, 795.
- [85] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439.
- [86] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [87] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.

- [88] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, second edition*, Wiley, **2002**.
- [89] P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A* **1929**, 123, 714.
- [90] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [91] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1253.
- [92] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040.
- [93] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [94] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [95] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [96] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [97] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [98] M. C. Holthausen, *J. Comput. Chem.* **2005**, 26, 1505.
- [99] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57.
- [100] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1950**, 200, 542.
- [101] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [102] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [103] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, korr. Nachdr., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [104] J. Ribas Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [105] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, **1993**.
- [106] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, **2007**.
- [107] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [108] L. Banci, in *Structure and bonding*; 52, Springer, Berlin; Heidelberg, **1982**.
- [109] P. Comba, S. Fukuzumi, H. Kotani, S. Wunderlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2622.
- [110] T. Kojima, Y. Hirai, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ikemura, T. Ogura, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8449.
- [111] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1931**, 64, 2591.
- [112] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184.
- [113] P. Gütllich, H. A. Goodwin, Y. Garcia, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer, **2004**.
- [114] A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 4353.
- [115] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419.
- [116] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 543.
- [117] M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan, R. C. Liddington, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 309.

- [118] R. C. Stoufer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3732.
- [119] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. u. verb. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [120] X.-C. Huang, C. Zhou, D. Shao, X.-Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12671.
- [121] C. Martín, C. J. Whiteoak, E. Martín, E. C. Escudero-Adán, J. R. Galán-Mascarós, A. W. Kleij, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11675.
- [122] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8443.
- [123] J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 720.
- [124] V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927.
- [125] S. Fukuzumi, N. Fujioka, H. Kotani, K. Ohkubo, Y.-M. Lee, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17127.
- [126] S. Kim, K.-B. Cho, Y.-M. Lee, J. Chen, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10654.
- [127] X. Wu, M. S. Seo, K. M. Davis, Y.-M. Lee, J. Chen, K.-B. Cho, Y. N. Pushkar, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20088.
- [128] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329.
- [129] M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004.
- [130] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219.
- [131] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- [132] A. Gunay, K. H. Theopold, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1060.
- [133] X. Engelmann, I. Monte-Pérez, K. Ray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7632.
- [134] K. Ray, F. Heims, F. F. Pfaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3784.
- [135] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841.
- [136] J. T. Groves, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 3569.
- [137] L. Que, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 493.
- [138] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522.
- [139] W. Rasheed, A. Draksharapu, S. Banerjee, V. G. Young, R. Fan, Y. Guo, M. Ozerov, J. Nehr Korn, J. Krzystek, J. Telsner, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9387.
- [140] A. R. McDonald, L. Que, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 414.
- [141] O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Münck, L. Que, A. Bakac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6871.
- [142] B. A. Moyer, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3601.
- [143] B. A. Moyer, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 436.
- [144] J. C. Dobson, W. K. Seok, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1513.
- [145] L. Roecker, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 746.
- [146] C. M. Che, V. W. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1262.

- [147] C. M. Che, W. T. Tang, W. T. Wong, T. F. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9048.
- [148] C.-M. Che, C. Ho, T.-C. Lau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1901.
- [149] L. H. Gade, P. Hofmann, *Molecular Catalysts: Structure and Functional Design*, Wiley, **2014**.
- [150] T. Ishizuka, H. Kotani, T. Kojima, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16727.
- [151] B. Pokrandt: Molekularer Magnetismus von mononuklearen Kobalt-Bispidin-Komplexen. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- [152] P. Comba, M. Kerscher, G. A. Lawrance, B. Martin, H. Wadepohl, S. Wunderlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4740.
- [153] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [154] J. R. Khusnutdinova, J. Luo, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3920.
- [155] B. H. Toby, J. L. Hughey, T. G. Fawcett, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 1737.
- [156] P. Comba, L. Grimm, C. Orvig, K. Rück, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12531.
- [157] C. Schneider: Synthese und Charakterisierung neuer BispidinLiganden und ihrer Metallkomplexe für die potentielle Anwendung in der Nuklearmedizin. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- [158] S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 61.
- [159] A. F. M. M. Rahman, W. G. Jackson, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7558.
- [160] S. Fallab, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 392.
- [161] M. Shibata, *Modern Syntheses of Cobalt (III) Complexes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1983**.
- [162] K. Rück: Synthesis and evaluation of novel picolinic acid-based bispidine ligands and their metal complexes for the application in nuclear medicine. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**.
- [163] T. Jurca, A. Farghal, P.-H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814.
- [164] M. Matzapetakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, N. Moon, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2000**, *5*, 469.
- [165] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407.
- [166] D. Polag, F. Keppler, *Sci. Total Environ.* **2018**, *624*, 69.

- [167] R. Conrad, *Environ. Microbiol. Rep.* **2009**, *1*, 285.
- [168] G. Etiope, B. Sherwood Lollar, *Rev. Geophys.* **2013**, *51*, 276.
- [169] F. Keppler, M. Boros, C. Frankenberg, J. Lelieveld, A. McLeod, A. M. Pirttilä, T. Röckmann, J.-P. Schnitzler, *Environ. Chem.* **2009**, *6*, 459.
- [170] J. Liu, H. Chen, Q. Zhu, Y. Shen, X. Wang, M. Wang, C. Peng, *Atmos. Environ.* **2015**, *115*, 26.
- [171] Z.-P. Wang, S. X. Chang, H. Chen, X.-G. Han, *Earth Sci. Rev.* **2013**, *127*, 193.
- [172] P. Comba, D. Faltermeier, S. Gieger, F. Keppler, H. F. Schöler, M. Schroll, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 1704.
- [173] IPCC 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Ed.: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York. **2013**.
- [174] F. Keppler, J. T. G. Hamilton, M. Braß, T. Röckmann, *Nature* **2006**, *439*, 187.
- [175] A. Rimbault, P. Niel, H. Virelizier, J. C. Darbord, G. Leluan, *Appl. Environ. Microbiol.* **1988**, *54*, 1581.
- [176] K. Lenhart, M. Bunge, S. Ratering, T. R. Neu, I. Schüttmann, M. Greule, C. Kammann, S. Schnell, C. Müller, H. Zorn, F. Keppler, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1046.
- [177] M. Ghyczy, C. Torday, M. Boros, *FASEB J.* **2003**, *17*, 1124.
- [178] D. Bruhn, I. M. Møller, T. N. Mikkelsen, P. Ambus, *Physiol. Plant.* **2012**, *144*, 201.
- [179] K. Benzing: Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Eigenschaften von hochvalenten Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- [180] J. Ma, N. J. D. Graham, *Water Res.* **2000**, *34*, 3822.
- [181] I. Stranic, G. A. Pang, R. K. Hanson, D. M. Golden, C. T. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4777.
- [182] S. V. Lymar, H. A. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1383.
- [183] H. A. Boucher, G. A. Lawrance, A. M. Sargeson, D. F. Sangster, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3482.
- [184] H. Cohen, D. Meyerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6944.
- [185] M. Brustolon, E. Giamello, *Electron paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [186] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4193.
- [187] H. Chandra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1301.
- [188] G. M. Rosen, B. A. Freeman, *Proc. Nati. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 7269.

- [189] *CRC handbook of chemistry and physics, 82nd edition*, CRC Press, **2001**.
- [190] E. Finkelstein, G. M. Rosen, E. J. Rauckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4994.
- [191] M. Schöneshöfer, in *Z. Naturforsch. B, Vol. 27*, **1972**, p. 649.
- [192] S. Wiesner: Untersuchungen zur Darstellung und Anwendung neuer Bispidin-Übergangsmetall-verbindungen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2009**.
- [193] M. Dakkach, A. Atlamsani, T. Parella, X. Fontrodona, I. Romero, M. Rodríguez, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5077.
- [194] E. Masllorens, M. Rodríguez, I. Romero, A. Roglans, T. Parella, J. Benet-Buchholz, M. Poyatos, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5306.
- [195] R. Zhang, E. Vanover, W. Luo, M. Newcomb, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8749.
- [196] J.-S. Huang, K.-M. Wong, S. L.-F. Chan, K. C.-H. Tso, T. Jiang, C.-M. Che, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 338.
- [197] C. M. Che, T. F. Lai, K. Y. Wong, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2289.
- [198] C. M. Che, V. W. W. Yam, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2284.
- [199] C. Sens, M. Rodríguez, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8385.
- [200] T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300.
- [201] O. Dayan, N. Özdemir, Z. Şerbetci, M. Dinçer, B. Çetinkaya, O. Büyükgüngör, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 246.
- [202] P. C. A. Bruijninx, P. J. Sadler. "Controlling platinum, ruthenium, and osmium reactivity for anticancer drug design." In *Adv. Inorg. Chem.*, hrsg. v. R. van Eldik, C. D. Hubbard, 1. Academic Press, **2009**.
- [203] S. J. Lucas, R. M. Lord, R. L. Wilson, R. M. Phillips, V. Sridharan, P. C. McGowan, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13800.
- [204] F. Beckford, D. Dourth, M. Shaloski, J. Didion, J. Thessing, J. Woods, V. Crowell, N. Gerasimchuk, A. Gonzalez-Sarrías, N. P. Seeram, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 1019.
- [205] D. Carmona, P. Lamata, A. Sánchez, P. Pardo, R. Rodríguez, P. Ramírez, F. J. Lahoz, P. García-Orduña, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15546.
- [206] I. Ivanović, S. Grgurić-Šipka, N. Gligorijević, S. Radulović, A. Roller, Ž. L. Tešić, B. K. Keppler, *J. Serb. Chem. Soc.* **2011**, *76*, 53.
- [207] Y. Sun, Y.-C. Dai, X. Wang, J.-M. Cheng, W.-G. Jia, *J. Coord. Chem.* **2016**, *69*, 48.
- [208] R. Talukdar, A. Saha, D. P. Tiwari, M. K. Ghorai, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 613.
- [209] V. Theodorou, K. Skobridis, A. G. Tzakos, V. Ragoussis, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8230.

- [210] K. M. Huntington, T. Yi, Y. Wei, D. Pei, *Biochemistry* **2000**, *39*, 4543.
- [211] V. S. Wills, J. I. Metzger, C. Allen, M. L. Varney, D. F. Wiemer, S. A. Holstein, *Biorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 2437.
- [212] J. M. Khurana, A. Sehgal, *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, *26*, 580.
- [213] T. Akiyama, H. Hirofuji, A. Hirose, S. Ozaki, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2179.
- [214] W. Bauer, K. H. Büchel, H. Döpp, T. Eicher, J. Falbe, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. E 5, 4th Edition Supplement: Carboxylic Acids, Carboxylic Acid Derivatives*, Thieme, **2014**.
- [215] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie, 7. vollst. Überarb. u. erw. Auflage 2012: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Synthesplanung, Nachhaltigkeit*, Thieme, **2014**.
- [216] J. March, *Advanced organic chemistry - reactions, mechanisms, and structure, 4th Edition*, Wiley, New York, **1992**.
- [217] R. Kaul, Y. Brouillette, Z. Sajjadi, K. A. Hansford, W. D. Lubell, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6131.
- [218] P. Comba, M. Morgen, H. Wadepohl, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1239.
- [219] M. Patra, T. C. Johnstone, K. Suntharalingam, S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2550.
- [220] G.-L. Chee, *Synlett.* **2001**, *2001*, 1593.
- [221] G. Milanole, F. Andriessen, G. Lemonnier, M. Sebban, G. Coadou, S. Couve-Bonnaire, J.-F. Bonfanti, P. Jubault, X. Pannecoucke, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2968.
- [222] G. Milanole, S. Couve-Bonnaire, J.-F. Bonfanti, P. Jubault, X. Pannecoucke, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 212.
- [223] G. Lemonnier, C. Lion, J.-C. Quirion, J.-P. Pin, C. Goudet, P. Jubault, *Biorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 4716.
- [224] S. Niwayama, H. Cho, C. Lin, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4434.
- [225] *Gaussian 09, Revision D.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador,

- J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, **2013**.
- [226] The author acknowledge support by the state of Baden-Württemberg through bwHPC and the German Research Foundation (DFG) through grant no INST 40/467-1 FUGG.
- [227] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [228] P. Verma, Z. Varga, J. E. M. N. Klein, C. J. Cramer, L. Que, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 13049.
- [229] A. E. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420.
- [230] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1.
- [231] F. Weinhold. "Natural bond orbital methods." In *Encyclopedia of Computational Chemistry* hrsg. v. P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, 1792. Chichester, UK: John Wiley & Sons, **1998**.
- [232] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429.
- [233] *NBO 6.0*, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, U. o. Wisconsin, Madis, **2013**.
- [234] S. Krieg: Untersuchungen des Spinzustands von Eisen(IV)oxo-Bispidin-Komplexen. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2016**.
- [235] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, R. Steudel, F. Breher, M. Finze, D. Johrendt, M. Kaupp, H. J. Lunk, U. Radius, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, **2014**.
- [236] *Shape (2.1)*, M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, **2013**.
- [237] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575.
- [238] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3162.
- [239] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755.
- [240] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849.
- [241] C. Cason, T. Froehlich, C. Lipka, *POV-Ray for Windows, Persistence of Vision Raytracer Pyt. Ltd. (Version 3.7)* **2013**.
- [242] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [243] G. R. Hanson, K. E. Gates, C. J. Noble, M. Griffin, A. Mitchell, S. Benson, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 903.

- [244] *CrysAlisPro*, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK **2011-2014** and Rigaku Oxford Diffraction, Rigaku Polska Sp.z o.o., Wrocław, Poland **2015-2018**.
- [245] H. T. S. Britton, R. A. Robinson, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1931**, 1456.
- [246] P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *C. R. Acad. Sci.* **1951**, 233, 1078.
- [247] *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papier-Chromatographie*, Merck, Darmstadt.
- [248] P. Comba, M. Jakob, M. Kerscher, *Inorg. Synth.* **2010**, 35, 70.
- [249] K. W. Merz, K. Räuchle, *Arch. Pharm.* **1960**, 293, 968.
- [250] K. W. Merz, R. Haller, *Pharm. Acta Helv.* **1963**, 38, 442.
- [251] R. Haller, H. Unholzer, *Arch. Pharm.* **1972**, 305, 855.
- [252] K. Rübenacker: Synthese neuer Bispidinliganden und ihrer Cull- und Gallii-Komplexe für die potentielle Anwendung in der Nuklearmedizin. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2014**.
- [253] I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 204.
- [254] E. W. Price, J. F. Cawthray, M. J. Adam, C. Orvig, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7176.
- [255] K. Gai, X. Fang, X. Li, J. Xu, X. Wu, A. Lin, H. Yao, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15831.
- [256] D. He, X. Du, Z. Xiao, L. Ding, *Org. Lett.* **2014**, 16, 612.
- [257] S. Perreault, C. Spino, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4385.
- [258] D. Zurwerra, F. Glaus, L. Betschart, J. Schuster, J. Gertsch, W. Ganci, K.-H. Altmann, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 16868.
- [259] J. A. Frick, J. B. Klassen, A. Bathe, J. M. Abramson, H. Rapoport, *Synthesis* **1992**, 1992, 621.
- [260] F. Kielar, L. Tei, E. Terreno, M. Botta, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7836.
- [261] J. Henig, É. Tóth, J. Engelmann, S. Gottschalk, H. A. Mayer, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6124.
- [262] E. R. Cohen, B. N. Taylor, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 1795.
- [263] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**.

Anhang

Anhang A: Magnetische Daten

Tabelle A1: Atomare Konstanten im SI und im Gauss'schen cgs-System.^[107,262]

Symbol	Name	SI	cgs
N_A	Avogadro-Konstante	$6.02213 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
k_B	Boltzmann-Konstante	$1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$1.38066 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$
μ_B	Bohr'sches Magneton	$9.27402 \times 10^{-24} \text{ A m}^{-2}$	$9.27402 \times 10^{-21} \text{ G cm}^{-3}$
μ_0	magnetische Feldkonstante	$4\pi \times 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$	

Tabelle A2: Elektronenkonfiguration, Grundzustand, berechneter χT -Wert und experimenteller χT -Wert des Grundzustands für Ionen mit $3d^n$ -*high-spin*-Konfiguration.^[107]

M^{n+}	$3d^n$	Grundzustand	$\chi T_{\text{ber.}} [\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}]$	$\chi T_{\text{exp.}} [\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}]$
Ti^{3+}	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	0.37	0.34-0.40
V^{3+}	$3d^2$	3F_2	1.00	0.95-1.02
V^{2+}	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	1.88	1.81-1.90
Cr^{3+}	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	1.88	1.71-1.90
Cr^{2+}	$3d^4$	5D_0	3.00	2.82-3.00
Mn^{3+}	$3d^4$	5D_0	3.00	3.00-3.13
Mn^{2+}	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	4.38	3.99-4.65
Fe^{3+}	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	4.38	4.06-4.50
Fe^{2+}	$3d^6$	5D_4	3.00	3.25-4.06
Co^{3+}	$3d^6$	5D_4	3.00	3.51
Co^{2+}	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	1.88	2.31-3.38
Ni^{2+}	$3d^8$	3F_4	1.00	0.98-1.53
Cu^{2+}	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	0.37	0.36-0.61

Anhang B1: Kristallographische Daten

Bezeichnung	[Co ^{II} (N ₂ py ₃ ^u)(Cl)]CoCl ₃ (NCMe) co_bp23_sq	[Co ^{II} ((N ₂ py ₂ N ³ H)xOH ₂) (OH ₂)(Cl)]Cl co_bp9
Summenformel	C ₃₀ H ₃₂ Cl ₄ Co ₂ N ₆ O ₅	C ₂₂ H ₃₄ Cl ₂ CoN ₄ O ₁₀
molare Masse [g/mol]	816.27	644.36
Messtemperatur [K]	120(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	23.3949(3)	12.6867(2)
<i>b</i> [Å]	8.04492(8)	15.1147(2)
<i>c</i> [Å]	23.0550(3)	16.2975(3)
α [°]	90	90.4533(13)
β [°]	106.8282(15)	101.4534(13)
γ [°]	90	110.3308(15)
Zellvolumen [Å ³]	4153.37(9)	2862.03(8)
Z	4	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.305	1.495
Absorptionskoeffizient [1/mm]	8.960	0.845
Absorptionskorrektur	Gaussian	Gaussian
max. und min. Transmission	0.814, 0.250	0.973, 0.926
<i>F</i> (000)	1664	1340
Kristallgröße [mm ³]	0.394×0.032×0.024	0.1474×0.1102×0.0444
Gemessener θ -Bereich [°]	3.948 bis 71.018	3.252 bis 29.010
θ vollständig [°]	67.684	25.242
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-28 ... 28, -9 ... 9, -27 ... 28	-17 ... 16, -20 ... 20, -20 ... 21
Beobachtete Reflexe	66283	67110
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	7835 [0.0635]	13984 [0.0522]
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	7543	11191
Vollständigkeit der Daten θ _{vollständig}	99.9 %	99.8 %
Strukturlösung ^[a]	iterativ	iterativ
Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares</i> on <i>F</i> ² [^b]	<i>Full-matrix least-squares</i> on <i>F</i> ² [^c]
Daten / Beschränkungen / Parameter	7835 / 1 / 429	13984 / 0 / 775
<i>Goodness of fit</i>	1.033	1.097
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0279, 0.0675	0.0526, 0.1032
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0297, 0.0685	0.0732, 0.1113
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.044, 0.342, -0.215	0.079, 0.589, -0.320
Gerätetyp	Agilent SuperNova	Agilent SuperNova

^[a] SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2016/6 ^[c] ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6.

Bezeichnung	[Co ^{III} ((N ₂ py ₂ N ³⁻) _x OH ₂)(pic)]Cl co_bp12	[Co ^{II} (N ₂ py ₂ N ³ H)(pic)]OAc co_bp21_sq
Summenformel	C ₃₂ H ₃₇ ClCoN ₇ O ₉	C ₃₄ H ₃₉ CoN ₇ O ₁₀
molare Masse [g/mol]	758.06	764.65
Messtemperatur [K]	100(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	10.418(9)	13.73800(14)
<i>b</i> [Å]	12.006(11)	18.33731(20)
<i>c</i> [Å]	14.066(12)	15.26103(16)
α [°]	91.633(16)	90
β [°]	109.991(13)	112.8077(12)
γ [°]	92.999(15)	90
Zellvolumen [Å ³]	1649(3)	3543.93(7)
Z	2	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.527	1.433
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.668	4.372
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	Gaussian
max. und min. Transmission	0.7461, 0.6621	0.753, 0.572
<i>F</i> (000)	788	1596
Kristallgröße [mm ³]	0.16×0.14×0.06	0.169×0.110×0.087
Gemessener θ -Bereich [°]	1.542 bis 30.650	3.490 bis 70.949
θ vollständig [°]	25.242	67.684
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-14 ... 14, -17 ... 17, -19 ... 20	-16 ... 16, -22 ... 22, -18 ... 18
Beobachtete Reflexe	39237	163537
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	10084 [0.0473]	6806 [0.0553]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7491	6264
Vollständigkeit der Daten θ vollständig	100.0 %	100.0 %
Strukturlösung ^[a]	iterativ	iterativ
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² ^[b]	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² ^[c]
Daten / Beschränkungen / Parameter	10084 / 0 / 470	6806 / 0 / 425
Goodness of fit	1.027	1.037
<i>R</i> -Werte ($F_o > 4\sigma(F_o)$) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0445, 0.1066	0.0388, 0.0921
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0698, 0.1192	0.0431, 0.0941
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.083, 0.690, -0.550	0.046, 0.595, -0.468
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova

^[a] SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2016/6; ^[c] ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/7.

Bezeichnung	[Co ^{II} (N ₂ py ₂ N ⁷ H)(Cl) ₂] co_bp29	[Co ^{II} (N ₂ py ₂ N ³ H)(Cl)(NCMe)]CoCl ₄ co_bp27
Summenformel	C ₂₄ H ₂₇ Cl ₂ CoN ₅ O ₅	C ₂₄ H ₂₉ Cl ₃ Co _{1.50} N ₅ O ₅
molare Masse [g/mol]	595.33	662.27
Messtemperatur [K]	120(1)	100(1)
Wellenlänge [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	7.68606(4)	9.600(6)
<i>b</i> [Å]	14.70721(9)	10.070(6)
<i>c</i> [Å]	22.80938(19)	32.67(2)
α [°]	90	85.137(7)
β [°]	92.9102(6)	82.340(12)
γ [°]	90	62.290(9)
Zellvolumen [Å ³]	2575.06(3)	2770(3)
Z	4	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.536	1.588
Absorptionskoeffizient [1/mm]	7.525	1.242
Absorptionskorrektur	Gaussian	semi-empirisch
max. und min. Transmission	0.821, 0.249	0.7454, 0.6519
<i>F</i> (000)	1228	1358
Kristallgröße [mm ³]	0.295×0.048×0.034	0.100×0.080×0.040
Gemessener θ -Bereich [°]	3.577 bis 70.818	0.629 bis 26.426
θ vollständig [°]	67.684	25.242
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-9 ... 9, -18 ... 17, -25 ... 27	-12 ... 12, -12 ... 12, -40 ... 39
Beobachtete Reflexe	100186	47790
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	4948 [0.0496]	11345 [0.0787]
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4735	7993
Vollständigkeit der Daten θ vollständig	100.0 %	100.0 %
Strukturlösung ^[a]	iterativ	iterativ
Verfeinerungsmethode ^[b]	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	4948 / 0 / 386	11345 / 0 / 710
Goodness of fit	1.067	1.020
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0268, 0.0650	0.0447, 0.0904
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0286, 0.0659	0.0798, 0.1024
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.046, 0.357, -0.465	0.096, 1.205, -0.580
Gerätetyp	Agilent SuperNova	Bruker AXS Smart 1000

^[a] SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2014/7.

Bezeichnung	[Co ^{III} (bispaN ⁷ H ^{1b})](TFA) ₂ co_bp41	[Fe ^{II} (N ₂ py ₂ N ³ H)(Cl) ₂] co_bp25_5
Summenformel	C ₃₃ H ₃₂ CoF ₆ N ₅ O ₁₂	C ₂₄ H ₂₇ Cl ₂ FeN ₅ O ₅
molare Masse [g/mol]	863.56	592.25
Messtemperatur [K]	120(1)	100(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	11.6129(4)	9.532(8)
<i>b</i> [Å]	13.1635(4)	9.579(8)
<i>c</i> [Å]	13.2667(3)	14.687(13)
α [°]	103.773(2)	81.056(11)
β [°]	99.553(2)	83.958(12)
γ [°]	113.819(3)	85.190(16)
Zellvolumen [Å ³]	1721.76(10)	1314.2(19)
Z	2	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.666	1.497
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.605	0.822
Absorptionskorrektur	Gaussian	semi-empirisch
max. und min. Transmission	1.000, 0.787	0.746073, 0.681804
<i>F</i> (000)	884	612
Kristallgröße [mm ³]	0.142×0.111×0.040	0.170×0.125×0.050
Gemessener θ -Bereich [°]	2.569 bis 34.687	2.154 bis 30.605
θ vollständig [°]	25.242	25.242
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-18 ... 18, -20 ... 20, -21 ... 20	-13 ... 13, -13 ... 13, -21 ... 21
Beobachtete Reflexe	61872	57415
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	14190 [0.0836]	9930 [0.054]
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9179	7998
Vollständigkeit der Daten θ vollständig	99.9 %	99.6 %
Strukturlösung ^[a]	iterativ	iterativ
Verfeinerungsmethode ^[b]	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Daten / Beschränkungen / Parameter	14190 / 6 / 527	9930 / 0 / 342
<i>Goodness of fit</i>	1.027	1.069
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0620, 0.1342	0.0525, 0.1072
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.1116, 0.1597	0.0723, 0.1144
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.103, 0.779, -0.647	0.104, 0.864, -0.663
Gerätetyp	Agilent SuperNova	Bruker AXS Smart 1000

^[a] SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3.

Bezeichnung	{[Fe ^{II} (N ₂ py ₂ N ³ H)(Cl) ₂] ₂ co_bp24	[Fe ^{II} ((Npy ₂ N ³ H)-H) ₂] co_bp26
Summenformel	C ₅₂ H ₆₀ Cl ₄ Fe ₂ N ₁₂ O ₁₀	C ₄₂ H ₂₈ FeN ₈ O ₁₀
molare Masse [g/mol]	1266.62	860.57
Messtemperatur [K]	120(1)	100(1)
Wellenlänge [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	triklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{4}2_1c$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	10.43535(19)	10.168(5)
<i>b</i> [Å]	11.0824(2)	10.168(5)
<i>c</i> [Å]	13.0262(2)	17.898(10)
<i>α</i> [°]	82.3312(15)	90
<i>β</i> [°]	68.8295(17)	90
<i>γ</i> [°]	85.9672(15)	90
Zellvolumen [Å ³]	1391.83(5)	1850(2)
Z	1	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.511	1.545
Absorptionskoeffizient [1/mm]	6.523	0.483
Absorptionskorrektur	Gaussian	semi-empirisch
max. und min. Transmission	0.702, 0.515	0.7464, 0.6956
<i>F</i> (000)	656	884
Kristallgröße [mm ³]	0.145×0.095×0.078	0.300×0.200×0.180
Gemessener θ -Bereich [°]	3.664 bis 70.804	2.276 bis 32.419
θ vollständig [°]	67.684	25.242
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-12 ... 12, -13 ... 13, -15 ... 15	-15 ... 15, -15 ... 14, -26 ... 26
Beobachtete Reflexe	64878	42966
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	5246 [0.0487]	3245 [0.0462]
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5102	2825
Vollständigkeit der Daten θ _{vollständig}	98.5 %	100.0 %
Strukturlösung	iterativ ^[a]	dual ^[c]
Verfeinerungsmethode ^[b]	<i>Full-matrix least-squares</i> on <i>F</i> ²	<i>Full-matrix least-squares</i> on <i>F</i> ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	5246 / 0 / 369	3245 / 0 / 143
<i>Goodness of fit</i>	1.030	1.114
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0240, 0.0623	0.0348, 0.0912
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0249, 0.0628	0.0433, 0.0945
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.042, 0.292, -0.249	0.074, 0.701, -0.220
Gerätetyp	Agilent SuperNova	Bruker AXS Smart 1000

^[a] SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/7; ^[c] SHELXT (Sheldrick, 2013).

Bezeichnung	[Ru ^{II} (bispa ^{1a})]ClO ₄ Bianca3	[Ru ^{II} (bispa ^{1b})]ClO ₄ Bianca2
Summenformel	C ₂₉ H ₂₈ ClN ₅ O ₁₁ Ru	C ₂₉ H ₃₀ Cl ₂ N ₅ NaO ₁₅ Ru
molare Masse [g/mol]	759.08	883.54
Messtemperatur [K]	120(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	13.0504(13)	9.1544(8)
<i>b</i> [Å]	21.331(2)	10.5320(9)
<i>c</i> [Å]	13.6290(14)	19.9877(16)
α [°]	90	81.8220(10)
β [°]	109.5390(10)	85.6590(10)
γ [°]	90	88.1310(10)
Zellvolumen [Å ³]	3575.5(6)	1901.6(3)
Z	4	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.410	1.543
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.573	0.636
Absorptionskorrektur ^[a]	<i>multi-scan</i>	<i>multi-scan</i>
max. und min. Transmission	0.7457, 0.6628	0.7457, 0.6398
<i>F</i> (000)	1544	896
Kristallgröße [mm ³]	0.230×0.210×0.040	0.210×0.120×0.040
Gemessener θ -Bereich [°]	1.656 bis 28.472	1.032 bis 28.573
θ vollständig [°]	25.242	25.242
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-17 ... 16, -21 ... 28, -18 ... 14	-11 ... 12, -14 ... 14, -25 ... 12
Beobachtete Reflexe	20219	10868
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	8317 [0.0226]	8296 [0.0114]
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	7006	7636
Vollständigkeit der Daten θ vollständig	99.9 %	97.3 %
Strukturlösung ^[b]	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Verfeinerungsmethode ^[b]	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Daten / Beschränkungen / Parameter	8317 / 0 / 446	8296 / 18 / 547
<i>Goodness of fit</i>	1.037	1.044
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0319, 0.0811	0.0286, 0.0726
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0407, 0.0854	0.0320, 0.0753
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.00, -0.56	0.82, -0.72
Gerätetyp	Bruker APEXII Ultra Diffraktometer	Bruker APEXII Ultra Diffraktometer

^[a] SADABS V2008/1 (Bruker AXS), ^[b] Yadokari-XG' Software Paket (Shelx-2013); ^[c] ShelXL (Sheldrick, 2017).

Bezeichnung	[Ru ₂ (bispaNH)(Cl) ₂ (η^6 - <i>p</i> -Cymol) ₂]ClO ₄ co_bp43	[Zn ^{II} (N ₂ py ₂ -ol-OAc)] ZnBr ₃ (OH ₂) co_bp44
Summenformel	C ₄₃ H ₅₇ Cl ₃ N ₄ O ₉ Ru ₂	C ₂₄ H ₃₅ Br ₃ N ₄ O ₁₁ Zn ₂
molare Masse [g/mol]	1082.41	926.03
Messtemperatur [K]	120(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	37.7378(8)	10.87892(10)
<i>b</i> [Å]	9.1019(3)	13.28856(12)
<i>c</i> [Å]	25.4591(7)	22.2405(2)
α [°]	90	90
β [°]	94.557(2)	102.2706(9)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	8717.2(4)	3141.75(5)
Z	8	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.650	1.958
Absorptionskoeffizient [1/mm]	7.805	5.405
Absorptionskorrektur	Gaussian	Gaussian
max. und min. Transmission	1.000, 0.411	0.994, 0.457
<i>F</i> (000)	4432	1840
Kristallgröße [mm ³]	0.150×0.037×0.013	0.175×0.108×0.044
Gemessener θ -Bereich [°]	3.483 bis 72.923	2.379 bis 32.446
θ vollständig [°]	67.684	25.242
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-46 ... 46, -11 ... 11, -27 ... 31	-16 ... 16, -19 ... 19, -33 ... 33
Beobachtete Reflexe	123890	140941
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	8391 [0.0849]	11068 [0.0486]
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	7041	9400
Vollständigkeit der Daten θ vollständig	100.0 %	99.9 %
Strukturlösung	dua ^[a]	iterativ ^[c]
Verfeinerungsmethode ^[b]	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Daten / Beschränkungen / Parameter	8391 / 59 / 561	11068 / 0 / 433
<i>Goodness of fit</i>	1.032	1.015
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0632, 0.1532	0.0283, 0.0596
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0766, 0.1642	0.0388, 0.0629
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.131, 2.733, -2.273	0.097, 1.863, -0.938
Gerätetyp	Agilent SuperNova	Agilent SuperNova

^[a] SIR2014 (Giacovazzo *et al.*, 2014); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3; ^[c] SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009).

Bezeichnung	zugegangener Ligand bei N ₂ py ₂ -ol(Mal- ^t Bu) dem Synthese-Versuch von bisp(Mal-Me)	
	co_bp33	co_bp40
Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₄	C ₃₃ H ₄₄ N ₄ O ₉
molare Masse [g/mol]	282.33	640.72
Messtemperatur [K]	120(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten		
<i>a</i> [Å]	27.17094(18)	12.6776(2)
<i>b</i> [Å]	8.67699(6)	11.90494(18)
<i>c</i> [Å]	12.04940(12)	21.8571(3)
<i>α</i> [°]	90	90
<i>β</i> [°]	94.4082(7)	101.7909(15)
<i>γ</i> [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2832.39(4)	3229.21(9)
Z	8	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.324	1.318
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.801	0.096
Absorptionskorrektur	Gaussian	Gaussian
max. und min. Transmission	1.000, 0.752	1.000, 0.708
<i>F</i> (000)	1216	1368
Kristallgröße [mm ³]	0.212×0.074×0.047	0.202×0.168×0.133
Gemessener θ -Bereich [°]	3.263 bis 70.883	2.245 bis 34.661
θ vollständig [°]	67.684	25.242
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-33 ... 33, -10 ... 10, -14 ... 14	-20 ... 19, -18 ... 18, -34 ... 34
Beobachtete Reflexe	63589	104208
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	2733 [0.0307]	13498 [0.0537]
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2661	9964
Vollständigkeit der Daten θ _{vollständig}	100.0 %	99.9 %
Strukturlösung ^[a]	iterativ	iterativ
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² ^[b]	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² ^[c]
Daten / Beschränkungen / Parameter	2733 / 0 / 219	13498 / 38 / 508
Goodness of fit	1.045	1.057
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0324, 0.0838	0.0591, 0.1481
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0333, 0.0846	0.0842, 0.1639
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.040, 0.296, -0.188	0.066, 0.596, -0.420
Gerätetyp	Agilent SuperNova	Agilent SuperNova

^[a] SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2016/6; ^[c] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3.

Bezeichnung	Umlagerung bei Mannich-Reaktion co_bp42
Summenformel	C ₃₅ H ₄₂ N ₄ O ₁₃
molare Masse [g/mol]	726.72
Messtemperatur [K]	120(1)
Wellenlänge [Å]	1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
Gitterkonstanten	
<i>a</i> [Å]	51.2452(6)
<i>b</i> [Å]	52.9632(8)
<i>c</i> [Å]	8.15194(12)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	22125.3(5)
Z	24
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.309
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.848
Absorptionskorrektur	Gaussian
max. und min. Transmission	1.000, 0.716
<i>F</i> (000)	9216
Kristallgröße [mm ³]	0.213×0.126×0.035
Gemessener θ -Bereich [°]	3.338 bis 72.113
θ vollständig [°]	67.684
Indexbereiche (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-62 ... 62, -56 ... 64, -9 ... 9
Beobachtete Reflexe	201608
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	10662 [0.0574]
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9622
Vollständigkeit der Daten θ _{vollständig}	99.8 %
Strukturlösung ^[a]	dual
Verfeinerungsmethode ^[b]	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Daten / Beschränkungen / Parameter	10662 / 238 / 733
<i>Goodness of fit</i>	1.110
<i>R</i> -Werte (<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0727, 0.2344
<i>R</i> -Werte (alle Daten) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0782, 0.2434
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.085, 0.600, -0.387
Gerätetyp	Agilent SuperNova

^[a] SIR2014 (Giacovazzo et al., 2014); ^[b] ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3.

Anhang B2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]

	[Co ^{II} (N ₂ Py ₃ ^u)Cl][CoCl ₃ (NCMe)]	[Co ^{II} ((N ₂ Py ₂ N ³ H)xOH ₂) (OH ₂)Cl]Cl	[Co ^{III} ((N ₂ Py ₂ N ³ -xOH ₂) (pic)]Cl	[Co ^{II} (N ₂ Py ₂ N ³ H)(pic)]OAc
strukturelle Daten (Bezeichnung)	co_bp23_sq	co_bp9	co_bp12	co_bp21_sq
X _{ax}	Npy3	OH ₂	Npic	Npic
X _{aq}	Cl	Cl	Opic	Opic
Bindungslängen [Å]				
M-N3	2.156(3)	2.117(2)	1.880(2)	2.1258(17)
M-N7	2.325(3)	2.259(2)	2.034(2)	2.2339(17)
N3 ... N7	2.919(4)	2.845(3)	2.737(3)	2.839
M-Npy1	2.126(3)	2.114(2)	1.932(2)	2.1600(16)
M-Npy2	2.102(3)	2.111(2)	1.936(2)	2.1228(16)
M-X _{ax}	2.127(2)	2.206(2)	1.954(2)	2.1747(17)
M-X _{aq}	2.3018(9)	2.3392(8)	1.957(2)	2.0186(14)
Bindungswinkel [°]				
N3-M-X _{aq}	178.58(7)	178.34(6)	175.89(7)	172.61(6)
Npy1-M-Npy2	158.67(11)	153.27(9)	165.53(7)	150.21(6)
N7-M-X _{ax}	163.33(11)	171.99(8)	176.84(7)	172.01(6)
N3-M-Npy1	79.59(11)	77.69(8)	84.01(7)	76.66(6)
N3-M-Npy2	79.11(11)	77.84(8)	83.63(7)	77.04(6)
Npy1-M-X _{aq}	100.26(8)	103.36(7)	96.36(7)	98.17(6)
Npy2-M-X _{aq}	101.00(8)	100.88(6)	95.43(7)	109.18(6)

	[Co ^{II} (N ₂ Py ₂ N ³ H)(Cl) ₂]	[Co ^{II} (N ₂ Py ₂ N ³ H)(Cl) ₂ (NCMe)]CoCl ₄	[Co ^{III} (bispana ⁷ H ^{1b})(TFA) ₂]	[Fe ^{II} (N ₂ Py ₂ N ³ H)(Cl) ₂]	{[Fe ^{II} (N ₂ Py ₂ N ³ H)(Cl) ₂] ₂ }
strukturelle Daten (Bezeichnung)	co_bp29	co_bp27	co_bp41	co_bp25_5	co_bp24
X _{ax}	Cl2	NCMe	Npic	Cl2	Cl2'
X _{aq}	Cl1	Cl	Opic	Cl1	Cl1
Bindungslängen [Å]					
M-N3	2.2379(13)	2.123(3)	1.9250(17)	2.181(3)	2.2441(12)
M-N7	2.2286(13)	2.239(3)	1.9876(19)	2.410(3)	2.3248(12)
N3 ... N7	2.832	2.854	2.775	2.836	2.780
M-Npy1	2.1112(13)	2.131(3)	1.9396(19)	2.194(3)	2.1951(12)
M-Npy2	2.1189(13)	2.124(3)	1.9347(18)	2.184(3)	Fe-Cl2 2.4779(4)
M-X _{ax}	2.4998(4)	2.333(3)	1.8472(18)	2.516(2)	2.5316(4)
M-X _{aq}	2.3501(5)	2.3229(15)	1.9040(15)	2.3152(16)	2.3508(4)
Bindungswinkel [°]					
N3-M-X _{aq}	163.73(4)	176.36(8)	171.44(7)	174.96(7)	165.51(3)
Npy1-M-Npy2	149.93(5)	152.18(11)	167.70(8)	150.22(9)	Npy1-Fe-Cl2 171.05(3)
N7-M-X _{ax}	177.77(4)	170.11(10)	177.81(8)	165.22(6)	160.20(3)
N3-M-Npy1	75.70(5)	76.85(11)	84.82(7)	74.79(13)	74.60(4)
N3-M-Npy2	76.21(5)	77.78(11)	84.69(7)	75.66(13)	N3-Fe-Cl2 98.26(3)
Npy1-M-X _{aq}	104.46(4)	101.87(9)	94.15(7)	103.23(11)	91.68(3)
Npy2-M-X _{aq}	105.52(4)	102.75(9)	95.26(7)	106.52(11)	Cl2-Fe-Cl1 95.828(14)

	[Ru ^{II} (bispa ^{1a})]ClO ₄	[Ru ^{II} (bispa ^{1b})]ClO ₄	[Zn ^{II} (N ₂ Py ₂ -ol-OAc)(OH ₂) ZnBr ₃ (OH ₂)
strukturelle Daten (Bezeichnung)	Bianca3	Bianca2	co_bp44
X _{ax}	Opic	Npic	OH ₂
X _{aq}	Npic	Opic	OAc
Bindungslängen [Å]			
M-N3	2.084(2)	2.023(2)	2.1631(14)
M-N7	2.112(2)	2.176(2)	2.2711(14)
N3 ... N7	2.9520(2)	2.9267(2)	2.930
M-Npy1	2.057(2)	2.071(2)	2.1579(14)
M-Npy2	2.049(2)	2.052(2)	2.1289(15)
M-X _{ax}	2.143(2)	1.957(2)	2.1793(13)
M-X _{aq}	1.947(2)	2.182(1)	2.0077(12)
Bindungswinkel [°]			
N3-M-X _{aq}	174.11(7)	163.36(6)	160.94(5)
Npy1-M-Npy2	162.29(7)	164.89(7)	152.85(6)
N7-M-X _{ax}	163.34(6)	173.81(6)	172.88(5)
N3-M-Npy1	81.87(7)	83.04(6)	78.28(5)
N3-M-Npy2	82.22(7)	82.48(6)	77.14(5)
Npy1-M-X _{aq}	98.74(7)	95.01(6)	94.63(5)
Npy2-M-X _{aq}	97.89(7)	97.63(6)	112.27(5)

Anhang C: Oxidation von Kobalt-Bispidinkomplexen mit Sauerstoff

Übersicht der gebildeten Spezies

Tabelle C1: Berechnete Massen bei der Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ mit O_2 , Mischung $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ und reinem $^{18}\text{O}_2$ und Angabe welches Sauerstoff-Isotop wie häufig in der Spezies vorhanden ist.^[19]

Spezies	Sauerstoff-Isotop	berechnet
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+$	$2 \times ^{16}\text{O}$	604.1237
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+$	$1 \times ^{16}\text{O}, 1 \times ^{18}\text{O}$	606.1280
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+$	$2 \times ^{18}\text{O}$	608.1322
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+ + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times ^{16}\text{O}$	622.1343
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1 \times ^{16}\text{O}, 1 \times ^{18}\text{O}$	624.1385
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+ + \text{H}_2\text{O}$	$2 \times ^{18}\text{O}$	626.1428
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+ + \text{MeOH}$	$2 \times ^{16}\text{O}$	636.1499
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+ + \text{MeOH}$	$1 \times ^{16}\text{O}, 1 \times ^{18}\text{O}$	638.1542
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{py}_2\text{N}^{3-})(\text{pic})]^+ + \text{MeOH}$	$2 \times ^{18}\text{O}$	640.1584

Massenspektren

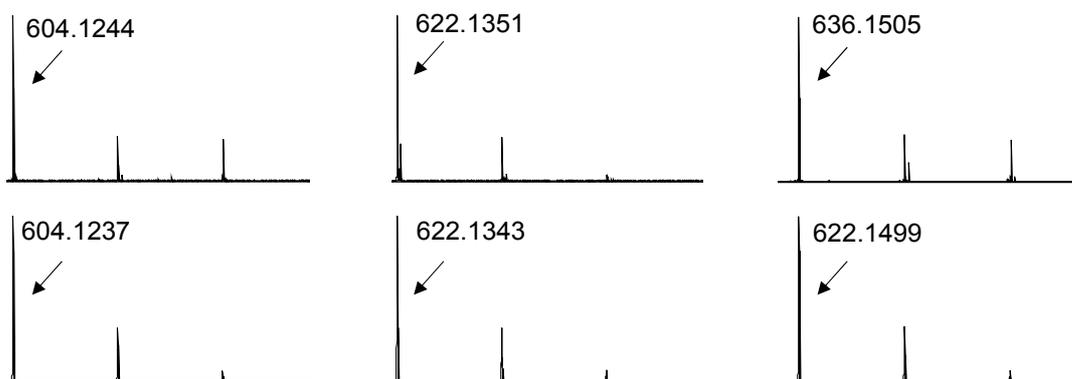


Abbildung C1: Experimentelle (oben) und berechnete (unten) Isotopenmuster der Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ (2 mM in MeOH) mit O_2 in MeOH (HR-ESI⁺ MS).^[19]

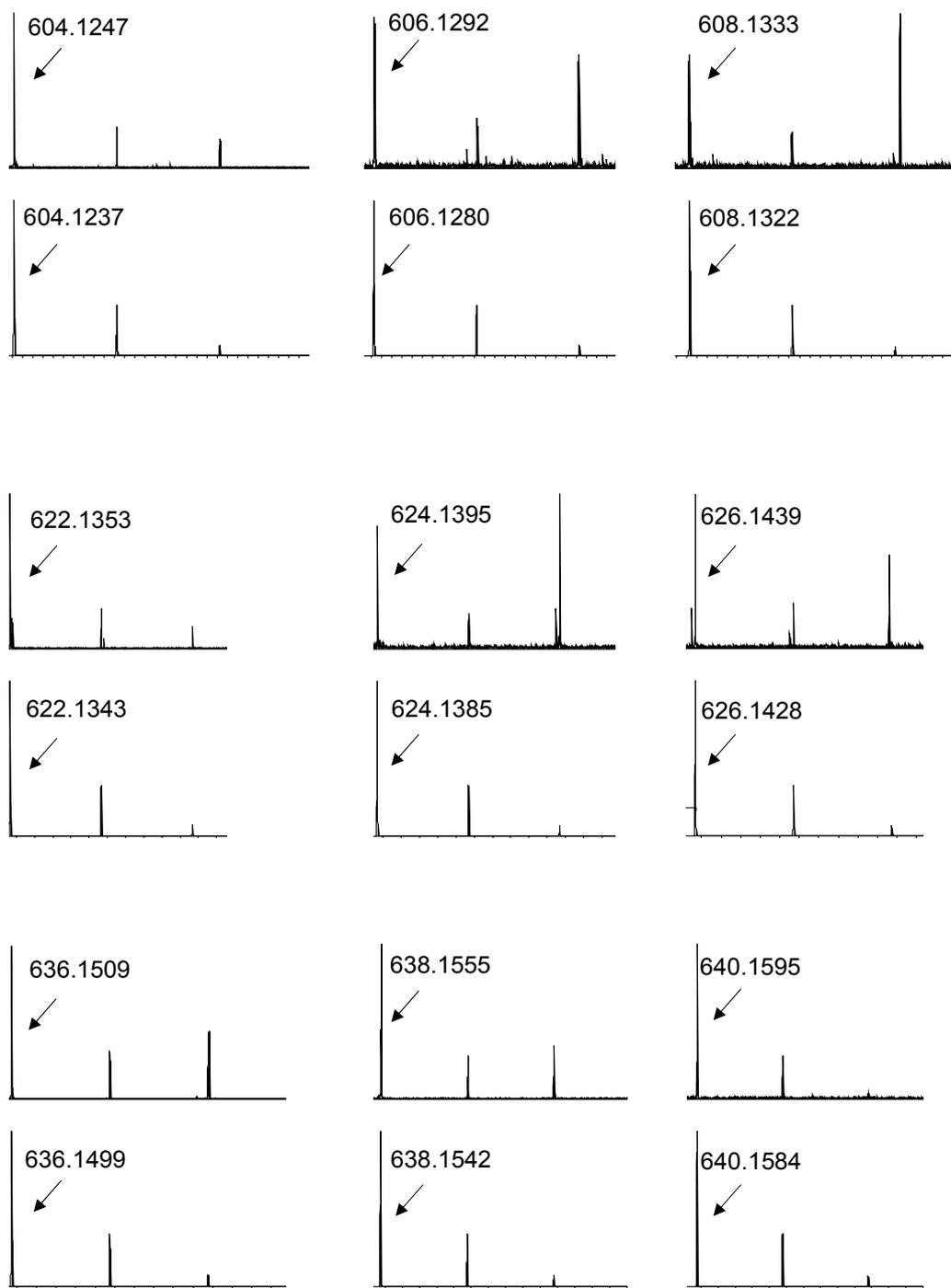


Abbildung C2: Experimentelle (oben) und berechnete (unten) Isotopenmuster der Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ (2 mM in MeOH) mit einer Mischung $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ in MeOH (HR-ESI⁺ MS).^[19]

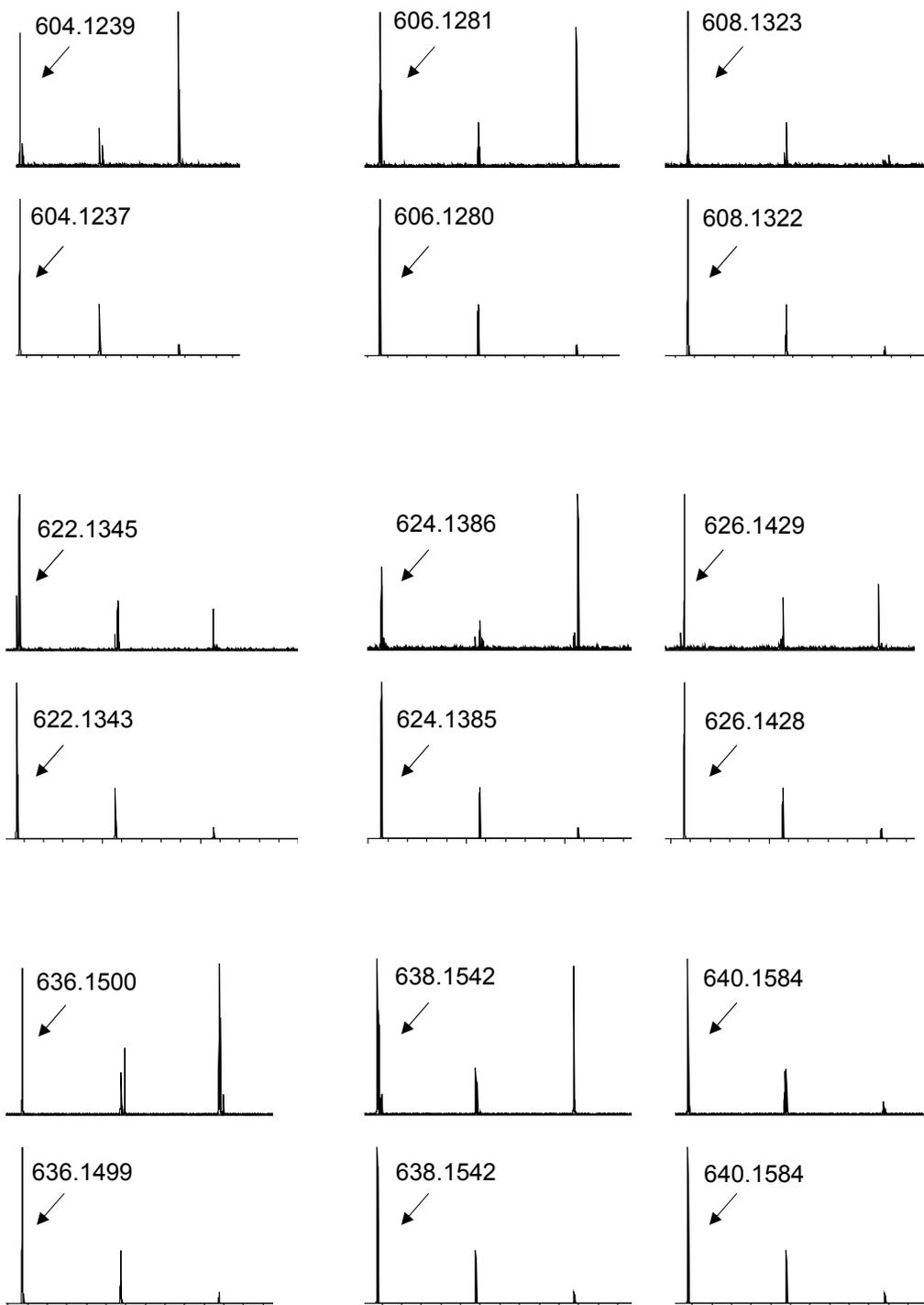


Abbildung C3: Experimentelle (oben) und berechnete (unten) Isotopenmuster der Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})(\text{Cl})]^+$ (2 mM in MeOH) mit reinem $^{18}\text{O}_2$ in MeOH (HR-ESI⁺ MS).^[19]

Anhang D: Methan-Bildung aus Eisen(II)-Bispidinkomplexen

ESR-Spektren

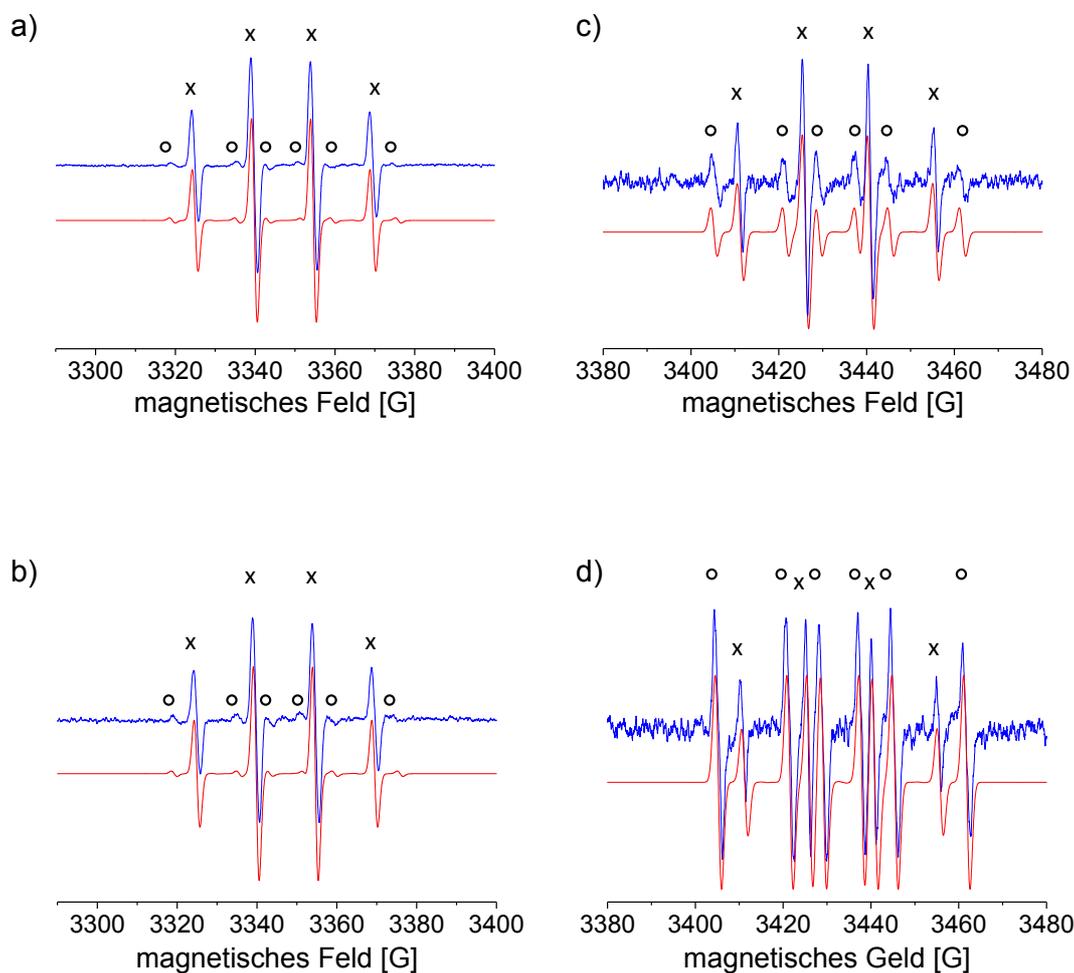


Abbildung D1: Gemessene (blau) und simulierte (rot) X-band ESR-Spektren (H_2O , 298.15 K): a) experimentelles ESR-Spektrum von DMPO-OH (x) ($g_{\text{iso}} = 2.0058$, $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 13.90$ G, $\nu = 9.396909$ GHz) und DMPO-CH₃ (o), DMPO (20 μmol), H_2O_2 (0.05 μmol), $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ (0.05 μmol), MPSO (0.5 μmol); b) experimentelles ESR-Spektrum von DMPO-OH (x) ($g_{\text{iso}} = 2.00585$, $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 13.90$ G, $\nu = 9.396909$ GHz) und DMPO-CH₃ (o), DMPO (20 μmol), H_2O_2 (0.05 μmol), $^t\text{BuOH}$ (0.05 μmol), $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ (0.05 μmol), MPSO (0.5 μmol); c) experimentelles ESR-Spektrum von DMPO-OH (x) ($g_{\text{iso}} = 2.0057$, $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 13.90$ G, $\nu = 9.638662$ GHz) und DMPO-CH₃ (o) ($g_{\text{iso}} = 2.0056$, $a_{\text{N}} = 15.30$ G, $a_{\text{H}} = 22.40$ G, $\nu = 9.638662$ GHz), DMPO (5 μmol), H_2O_2 (0.05 μmol), $^t\text{BuOH}$ (5 μmol), $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ (0.05 μmol), MPSO (0.5 μmol); d) experimentelles ESR-Spektrum von DMPO-OH (x) ($g_{\text{iso}} = 2.0057$, $a_{\text{N}} = a_{\text{H}} = 13.90$ G, $\nu = 9.638662$ GHz) und DMPO-CH₃ (o) ($g_{\text{iso}} = 2.0056$, $a_{\text{N}} = 15.30$ G, $a_{\text{H}} = 22.40$ G, $\nu = 9.638662$ GHz), DMPO (5 μmol), H_2O_2 (0.05 μmol), $^t\text{BuOH}$ (50 μmol), $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ (0.05 μmol), MPSO (0.5 μmol).^[70]

Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 715 nm

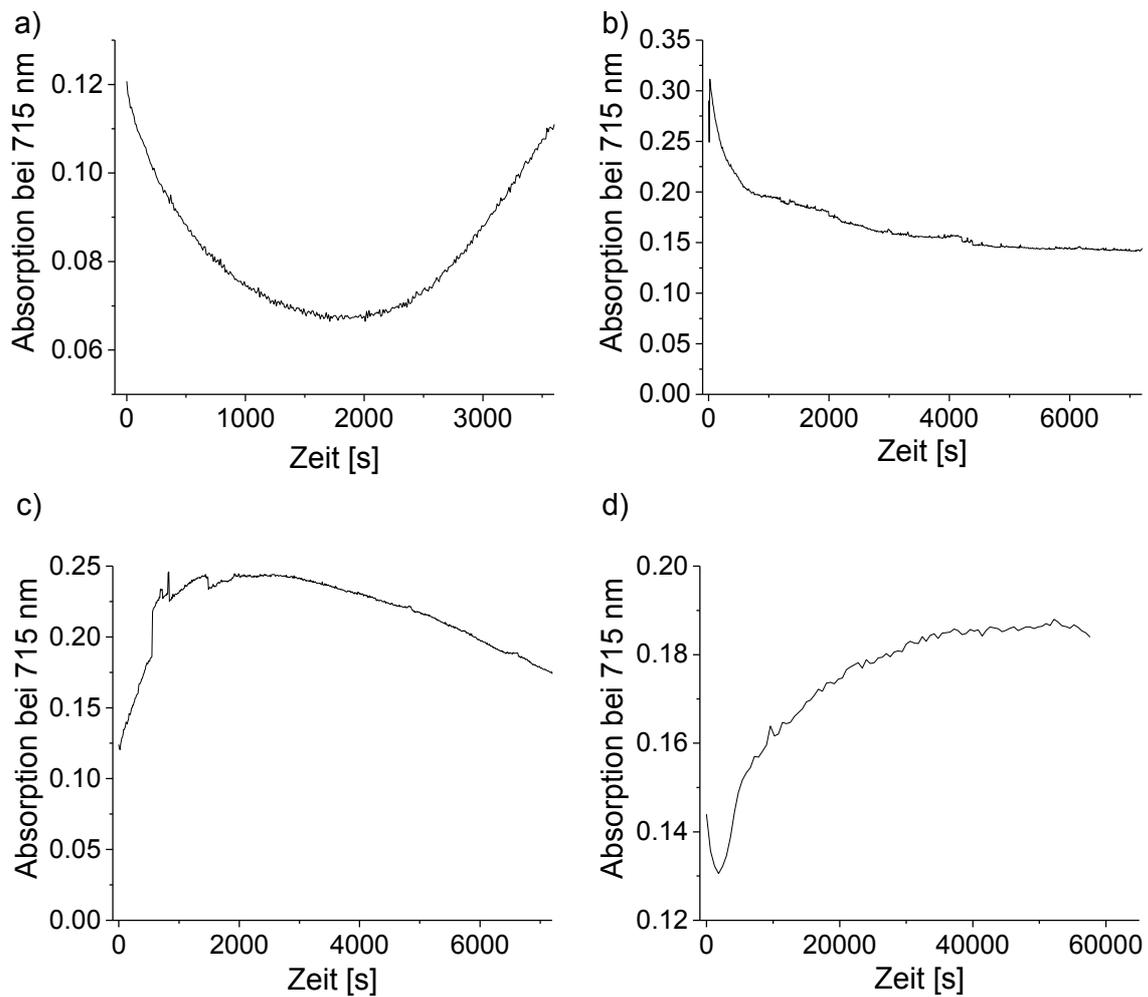


Abbildung D2: Zeitlicher Verlauf in H₂O, 20 °C bei 715 nm für die Reaktion von: a) [Fe^{IV}=O(N₂py₃^u)]²⁺ (2 mM) mit MPSO (1 Äq.); b) [Fe^{IV}=O(N₂py₃^u)]²⁺ (2 mM) mit Asc (5 Äq.); c) [Fe^{IV}=O(N₂py₃^u)]²⁺ (2 mM) mit ^tBuOH (5 Äq.); d) [Fe^{IV}=O(N₂py₃^u)]²⁺ (2 mM) plus MPSO (1 Äq.) mit ^tBuOH (5 Äq.) (direkt nach c) gemessen).^[70]

Ionenchromatogramme

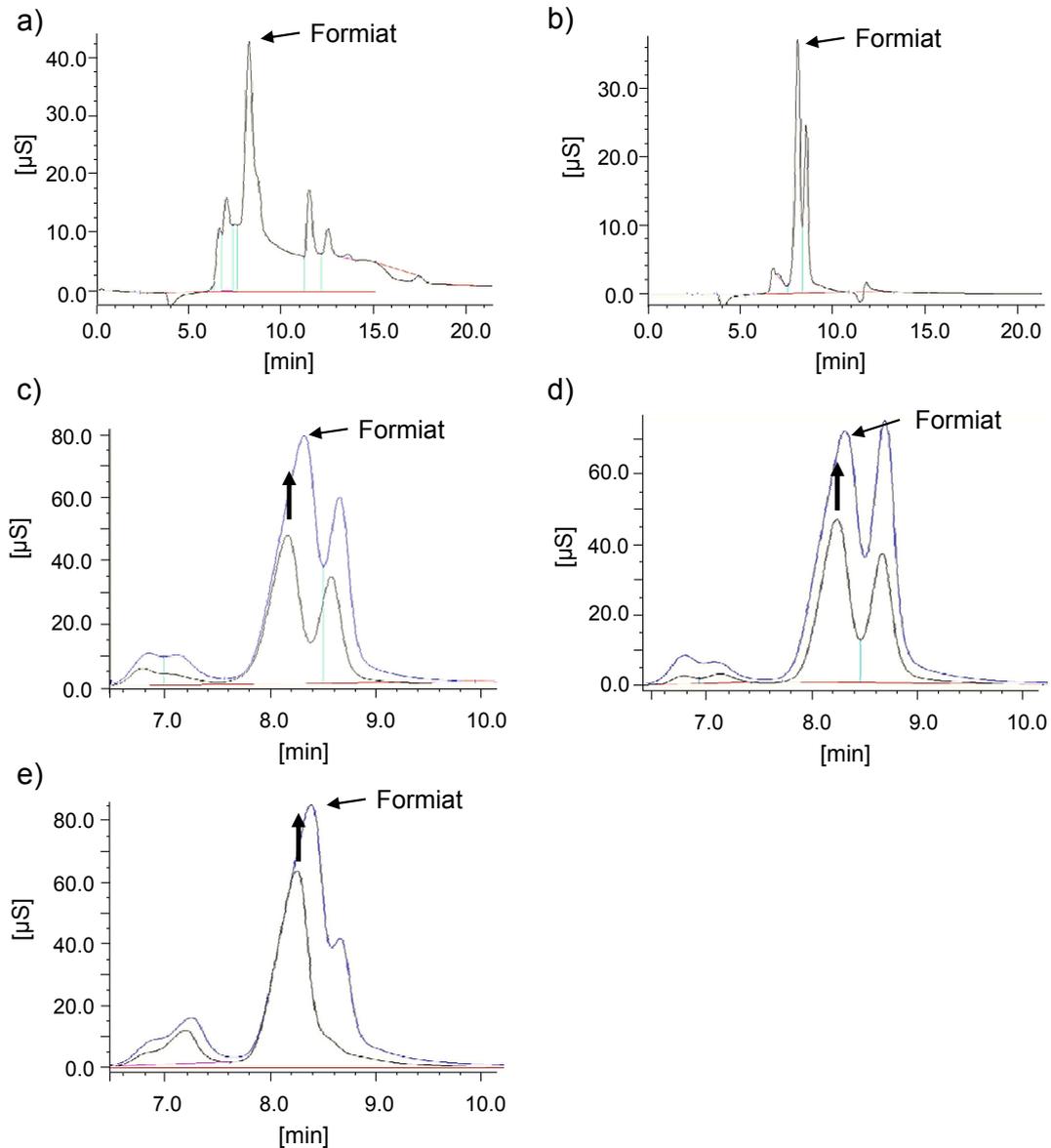


Abbildung D3: Ionenchromatogramme für die Bestimmung und Quantifizierung von Formiat (5 µmol $[(L^n)Fe^{II}(X)]^{n+}$, 100 µmol H_2O_2 , 50 µmol Asc oder 50 µmol $tBuOH$ und 5 µmol MPSO in H_2O ; vor der Messung wurden die Proben 1:10 verdünnt: a) Verwendung von Asc; b) Verwendung von $tBuOH$; c) $[(N_2py_3^o)Fe^{II}(X)]^{n+}$; d) $[(N_2py_2-triol)Fe^{II}(X)]^{n+}$; e) $[(N_2py_3^u)Fe^{II}(X)]^{n+}$. c-e); blaue Spektren: Substrat (5 µmol) und H_2O_2 (100 µmol) wurden zusätzlich zugefügt.^[70]

Tabelle mit Mengen an gebildetem Formiat bei der Methanogenese

Tabelle D1: Formiat-Produktion aus verschiedenen Eisen(IV)-Oxido-Bispidinkomplexen. Reaktionszeit: 48 h, 5 μmol $[\text{Fe}(\text{L}^n)]^{2+}$, 100 μmol H_2O_2 , 50 μmol $t\text{BuOH}$, 5 μmol Substrat (MPSO) in H_2O .

Komplex	Menge an Formiat [mg/L]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})](\text{BF}_4)_2 + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$	27
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})](\text{BF}_4)_2 + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$ + nochmal $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MPSO}$	38
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})]\text{Cl}_2 + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$	22
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{o}})]\text{Cl}_2 + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$ + nochmal $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MPSO}$	34
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})](\text{OTf})_2 + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$	28
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3^{\text{u}})](\text{OTf})_2 + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$ + nochmal $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MPSO}$	36
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-triol})]^{2+} + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$	20
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2\text{-triol})]^{2+} + t\text{BuOH} + \text{MPSO}$ + nochmal $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MPSO}$	32

Anhang E: Ruthenium-Bispidinkomplexe

Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Spektren

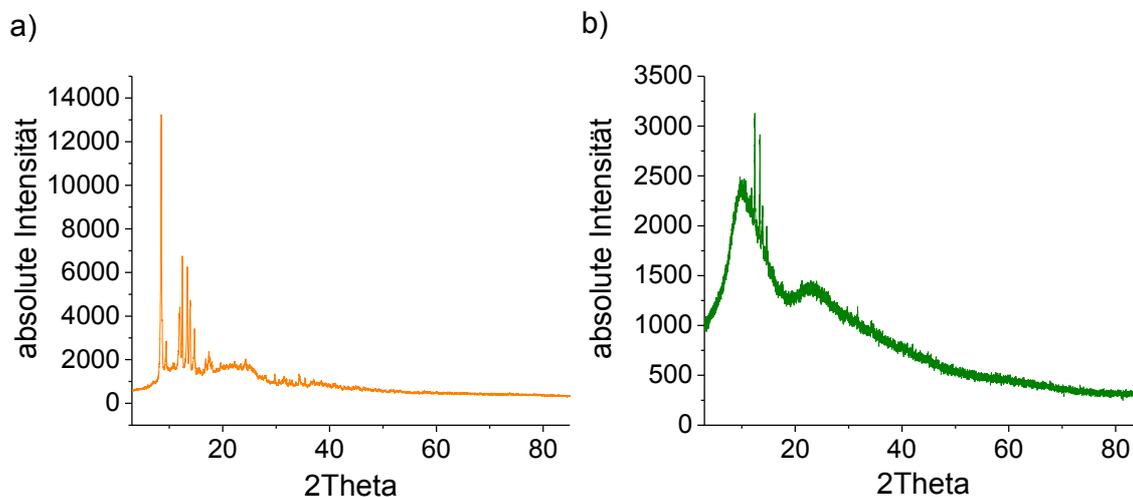


Abbildung E1: Röntgen-Pulverdiffraktometrie-Spektren der a) orangenen und b) grünen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.

Infrarot-Spektren

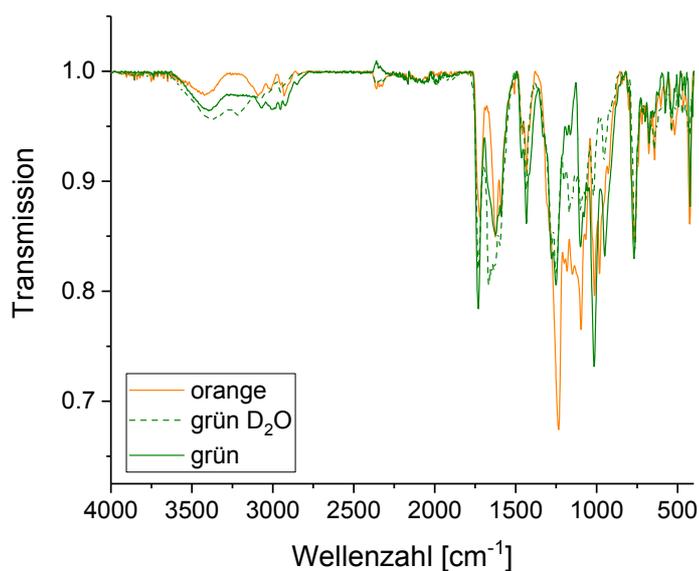


Abbildung E2: IR-Spektren der orangenen, grünen und durch D₂O grün gewordenen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.

Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren

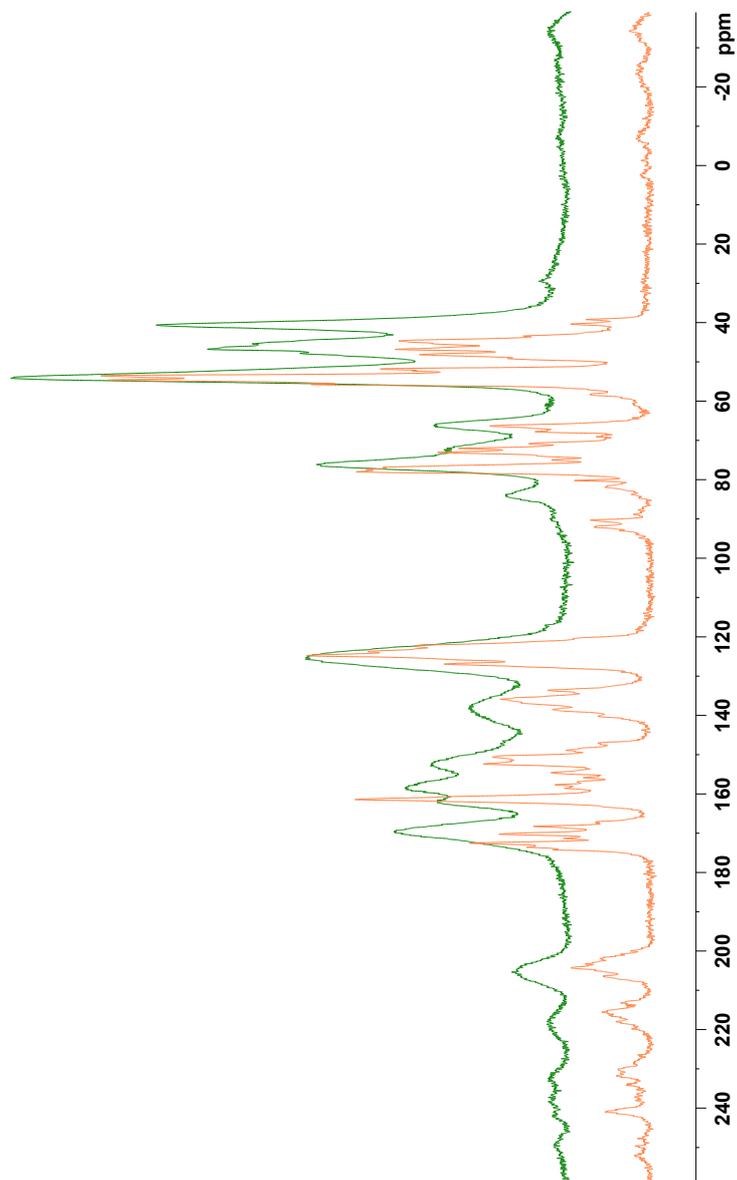


Abbildung E3: Festkörper ^{13}C -NMR-Spektren der orangenen und grünen Spezies von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bispaN}^7\text{H}^{1\text{b}})]^+$.

Anhang F: Daten zu den DFT-Studien

Umrechnungsfaktoren zwischen verschiedenen Energie-Einheiten

Tabelle F1: Umrechnungsfaktoren zwischen verschiedenen Energie-Einheiten.^[263]

	a.u.	kJ/mol	kcal/mol	eV	cm ⁻¹
a.u.	1	2625.5	627.51	27.211	2.1947×10 ⁵
kJ/mol	3.8088×10 ⁻⁴	1	0.2390	1.0364×10 ⁻²	83.594
kcal/mol	1.5936×10 ⁻³	4.1840	1	4.3364×10 ⁻²	349.75
eV	3.6749×10 ⁻²	96.485	23.061	1	8065.5
cm ⁻¹	4.5563×10 ⁻⁶	1.1963×10 ⁻²	2.8591×10 ⁻³	1.2398×10 ⁻⁴	1

Die xyz-Koordinaten befinden sich auf der beiliegenden CD

Die xyz-Koordinaten der Frequenzanalysen (bzw. der Geometrieoptimierungen) der optimierten Strukturen befinden sich auf der beiliegenden CD mit folgender Ordner-Struktur (separater Unter-Ordner für jeden Liganden):

Readme

Übersicht der Benennung der Strukturen und der Dateinamen.

5 Ruthenium

Alle optimierten Ruthenium(II)-Strukturen aus Kapitel 5.

7.2 Okt.Fe(IV)-Oxido

Alle optimierten Strukturen zu Kapitel 7.2.

7.3 siebenfach-kordinierte Metallkomplexe

Alle optimierten Strukturen zu Kapitel 7.3, unterteilt in Eisen und Ruthenium.

7.3 fünffach- und sechsfach-kordinierte Metallkomplexe

Alle optimierten Strukturen zu Kapitel 7.3, bei denen mindestens ein Donor aus der Koordinationssphäre verschoben ist und somit keine siebenfach-Koordination vorliegt, unterteilt in Eisen und Ruthenium.

Zu Kapitel 5

Relative (freie) Enthalpien ΔG , ΔH und SCF-Energien für die Ruthenium(II)-Komplexe**Tabelle F2:** Relative (freie) Enthalpien ΔG , ΔH und SCF-Energien (in kJ/mol) verschiedener Ru^{II}-Komplexe. Als Referenz wurde $S = 0$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Komplex	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
[Ru ^{II} (bispa ^{1a}) ⁺	S = 1	123.21	132.19	133.82
	S = 2	195.42	213.27	215.72
[Ru ^{II} (bispa ^{1b}) ⁺	S = 1	142.65	157.87	160.98
	S = 2	210.99	231.97	234.41
[Ru ^{II} (bispaN ⁷ H ^{1a}) ⁺	S = 1	134.68	151.77	154.83
	S = 2	186.86	205.13	207.51
[Ru ^{II} (bispaN ⁷ H ^{1b}) ⁺	S = 1	162.64	170.35	178.07
	S = 2	209.35	230.06	232.29

Zu Kapitel 7.3

SCF-Energien der Eisen(IV)-Oxidokomplexe (Vergleich von sechsfach- und siebenfach-Koordination) des Di-Pyridin-Donors 9 an N7

Tabelle F3: Differenzen der SCF-Energien (in kJ/mol) einer sechsfach- und siebenfach-Koordination verschiedener Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Di-Pyridin-Donors 9 an N7. Hierbei bedeutet ein positiver Wert, dass die sechsfach-Koordination bevorzugt ist. (UB3LYP/def2-TZVP, teilweise wurden nur Geometrie-Optimierungen durchgeführt).

Ligand	S = 0	S = 1	S = 2
19-Lo	149.83	94.98	4.97
29-Lo	131.01	59.46	[a]
39-Lo	140.86	88.54	5.78
49-Lo	46.50	27.81	1.85
59-Lo	15.17	91.52	19.61

[a] Für die sechsfach-Koordination konvergierte die Wellenfunktion nicht.

Tabelle F4: SCF-Energien (in kJ/mol) verschiedener Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Di-Pyridin-Donors 9 an N7. Als Referenz wurde $S = 2$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP, teilweise wurden nur Geometrie-Optimierungen durchgeführt).

Ligand	S = 0 sechsfach	S = 1 sechsfach	S = 0 siebenfach	S = 1 siebenfach
19-Lo	49.64	9.38	194.50	99.39
29-Lo	[a]	[a]	188.80	79.26
39-Lo	48.41	10.53	183.49	93.30
49-Lo	130.18	9.79	174.83	35.74
59-Lo	162.83	8.43	158.39	80.34

[a] Für die sechsfach-Koordination konvergierte die Wellenfunktion nicht.

Relative (freie) Enthalpien ΔG , ΔH und SCF-Energien der Eisen(IV)-Oxidokomplexe des Di-Pyridin-Donors 7 an N7 (sechsfach-Koordination)

Tabelle F5: Relative (freie) Enthalpien ΔG , ΔH und SCF-Energien (in kJ/mol) verschiedener $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexe (sechsfach-Koordination) des Di-Pyridin-Donors 7 an N7 und Variation an den Kohlenstoffatomen C2 und C4. Als Referenz wurde $S = 1$ auf null gesetzt (UB3LYP/def2-TZVP).

Ligand	Spinzustand	ΔG [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	SCF [kJ/mol]
17-Lo	S = 0	39.85	37.22	37.37
	S = 2	9.03	18.68	21.62
27-Lo	S = 0	39.92	37.26	37.40
	S = 2	11.66	19.60	22.19
37-Lo	S = 0	39.82	37.17	37.30
	S = 2	2.06	9.65	13.32
47-Lo	S = 0	39.56	37.00	37.24
	S = 2	0.20	8.32	10.63
57-Lo ^[a]	S = 2	-15.45	1.50	1.19
67-Lo ^[a]	S = 2	-1.18	9.25	12.52

[a] Die Wellenfunktion für $S = 0$ konvergierte nicht.

Eidesstattliche Versicherung

gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zum Thema

Experimentelle und theoretische Studien von Metall-Bispidinkomplexen

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

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

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

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.

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

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

Ort und Datum

Unterschrift