

**Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexe:
Elektronische Struktur, Reaktivität und
mechanistische Untersuchungen**

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Saskia Krieg
aus Ruppertshofen

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von
Saskia Krieg
aus Ruppertshofen

Tag der mündlichen Prüfung
31. Januar 2020

Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexe:
Elektronische Struktur, Reaktivität und
mechanistische Untersuchungen

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba
Dr. Joachim Ballmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2016 bis Dezember 2019 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Auszüge dieser Arbeit sind für die Veröffentlichung eingereicht:

Peter Comba, Dieter Faltermeier, Saskia Krieg, Bodo Martin, Gopalan Rajaraman, *Dalton Transactions* **2019**, *submitted manuscript*.

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der experimentellen Untersuchung der elektronischen Struktur und der Reaktivität von Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexen, welche als Modellkomplexe für Nichthäm-Eisen-Enzyme dienen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften von Eisen(IV)oxido-Komplexen mit pentadentaten Bispidin-Liganden durch Mößbauer- und ESR-Spektroskopie verglichen. Dabei konnte für den Komplex $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0.01 \text{ mms}^{-1}$, eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{\text{Q}} = 1.34 \text{ mms}^{-1}$ und eine Nullfeldaufspaltung $D = 24.89 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden, wodurch ein *intermediate spin* Grundzustand ($S = 1$) angenommen werden kann. Die Substitution des Ligandenrückgrats mit elektronenziehenden Gruppen sollte zu einer Verringerung des Ligandenfelds führen, wodurch ein $S = 2$ Zustand ermöglicht werden könnte. Jedoch resultierte die Substitution lediglich zu geringen Änderungen der UV/vis-NIR-Absorptionsbanden und der Fe-O-Schwingungsfrequenz bei rRaman-Messungen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die selektive Halogenierung von zyklischen Alkanen mit dem Bispidin-Eisen-Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ mit tetradentatem Ligandensystem und Iodosobenzol (sPhIO) als Oxidationsmittel untersucht. Der Vergleich mit Eisenchlorid-Salzen (FeCl_2 und FeCl_3) zeigt, dass bei ähnlichem Umsatz, der Komplex selektiv monochloriertes Produkt bildet, während die Reaktion mit Eisenchlorid-Salze durch radikalische Kettenreaktion zu mono- und dichlorierten Produktgemischen führt. Um eine genauere Charakterisierung der Intermediate während dieser Reaktion zu ermöglichen, gelang durch UV/vis-NIR-Spektroskopie in einem Stopped-Flow-Aufbau erstmalig die Identifizierung einer hochreaktiven Eisen(IV)oxido-Spezies bei der Oxidation von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$. Die ausführlichen kinetischen Untersuchungen der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit dieser Spezies erlaubten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus. Neben der schnellen Bildung eines dinuklearen μ -oxido-verbrückten Eisen(III)-Komplexes, konnte die Geschwindigkeitskonstante für eine intramolekulare *self-decay* durch C-H-Abstraktion bestimmt werden. Temperaturabhängige Messungen ermöglichen darüber hinaus die Bestimmung der thermodynamischen Parameter für den *self-decay*-Mechanismus mit Hilfe des Eyring-Plots. Abschließend wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Eisen(IV)oxido-Spezies mit Cyclohexan ermittelt. Mit $k = 755 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ist der untersuchte Komplex deutlich reaktiver als alle bisherigen literaturbekannten Eisen(IV)oxido-Komplexe.

Abstract

This dissertation addresses the experimental investigation of the electronic structure and reactivity of bispidine-iron(IV)oxido complexes, which serve as model complexes for non-heme iron enzymes.

In the first part of the thesis the electronic properties of iron(IV)oxido complexes with pentadentate bispidine ligands were compared by Mößbauer- and ESR spectroscopy. The complex $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3\text{o})]^{2+}$ exhibits an isomeric shift of $\delta = 0.01 \text{ mms}^{-1}$, a quadrupole splitting of $\Delta E_Q = 1.34 \text{ mms}^{-1}$ and a zero field splitting of $D = 24.89 \text{ cm}^{-1}$, which is in accordance with an intermediate spin ground state ($S = 1$). The introduction of electron withdrawing groups in the backbone of the ligand should lower the ligand field splitting enabling an $S = 2$ ground state. However, only a negligible influence on the UV/vis-NIR absorption spectra and the Fe-O stretching mode in rRaman measurements were observed.

In the second part of the work the selective halogenation of cyclic alkanes with the bispidine-iron complex $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ and iodosobenzene (sPhIO) as oxidizing agent was investigated. The comparison with iron chloride salts (FeCl_2 and FeCl_3) demonstrates, that the complex selectively forms monochlorinated product, while the reaction with iron chloride salts leads to mono- and dichlorinated product mixtures by radical chain reaction.

In order to further characterize the intermediate species in this reaction by UV/vis-NIR spectroscopy in a stopped-flow setup, it was possible for the first time to identify a highly reactive iron(IV)oxido species during the oxidation of $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$. The detailed kinetic investigations of the formation and decay rate of this species allow conclusions about the reaction mechanism. In addition to the rapid formation of a dinuclear μ -oxido-bridged iron(III) complex, the rate for an intramolecular self-decay by H-abstraction could be determined. The thermodynamic parameters for the self-decay mechanism were determined by temperature-dependent measurements using the Eyring plot. Finally, the rate constant for the reaction of the iron(IV)oxido species with cyclohexane was determined. With $k = 755 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ the investigated complex is significantly more reactive than all iron(IV)oxido complexes known in literature.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	3
2.1 Nichthäm-Eisen-Enzyme.....	3
2.1.1 Oxygenasen.....	3
2.1.2 Halogenasen.....	6
2.2 Bioinspirierte Modellkomplexe.....	9
2.2.1 Struktur und spektroskopische Eigenschaften.....	9
2.2.2 Reaktivität.....	16
3 Zielsetzung	21
4 Elektronische Struktur von Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexen	23
4.1 Einführung.....	23
4.2 Spektroskopie der Eisen(IV)oxido-Komplexe mit pentadentaten Bispidin-Liganden... 24	
4.2.1 Mößbauerspektroskopie.....	24
4.2.2 ESR-Spektroskopie.....	29
4.3 Variation der Donorstärke des Bispidin-Liganden.....	34
4.3.1 Synthese von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$	34
4.3.2 Spektroskopische Untersuchungen.....	36
4.4 Fazit.....	38
5 Halogenierung von nicht aktivierten C-H-Bindungen	41
5.1 Einführung.....	41
5.2 Untersuchung der Reaktivität von Bispidin-Eisen-Komplexen.....	43
5.2.1 Variation der Ionenstärke.....	43
5.2.2 Einfluss von Sauerstoff.....	48

5.3	Vergleich der Reaktivität mit Eisenchlorid.....	50
5.3.1	Halogenierung von Cyclohexan	50
5.3.2	Halogenierung von Cyclopentan und Adamantan	54
5.4	Fazit	56
6	Mechanistische Untersuchung der Reaktivität von tetradentaten Bispidin-Eisen-Komplexen.....	57
6.1	Einführung.....	57
6.2	Kinetische Untersuchung des Reaktionsmechanismus von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$	59
6.2.1	Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen.....	59
6.2.2	Vergleich der möglichen Mechanismen	64
6.2.3	Untersuchung auf weitere Oxido-Spezies	68
6.2.4	Temperaturabhängige Messungen.....	72
6.2.5	Reaktivität der Eisen(IV)oxido-Spezies mit Cyclohexan	76
6.3	Vergleich der Stabilität und Reaktivität zwischen Chlorid und Acetonitril als Kolligand.....	79
6.4	Fazit	84
7	Zusammenfassung	87
8	Experimenteller Teil.....	91
8.1	Chemikalien und Arbeitstechniken.....	91
8.2	Methoden und Instrumente.....	92
8.3	Synthesen.....	96
8.3.1	Liganden-Synthese.....	96
8.3.2	Synthese der Bispidin-Eisen(II)-Komplexe.....	100
8.4	Durchführung der Experimente	104
9	Literaturverzeichnis.....	107
10	Anhang.....	113
10.1	Kristallstrukturdaten.....	113

10.2	GC-MS Spektren	114
10.3	Kinetische Messungen.....	115
10.3.1	Oxidation von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$	115
10.3.2	Oxidation des dinuklearen Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_4]$	117
10.3.3	Temperaturabhängige Messungen	118
10.3.4	Oxidation von Cyclohexan.....	122
10.4	Mößbauermessungen.....	124
	Danksagung	125
	Eidesstattliche Erklärung	129

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
ber	berechnet
BH ₄	Tetrahydrobiopterin
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BPMEN	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethan
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster singled, doubles and perturbative triples</i>
DLPNO	<i>Domain-based local pair natural orbital</i>
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHA	Dihydroanthracen
DMB	Dimethoxybenzyl
EFG	elektrischer Feldgradient
EI	Elektronenionisation
ESI	Elektrosprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
eq	Äquivalente
EtCN	Propionitril
Et ₂ O	Diethylether
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FID	Flammenionisationsdetektor
gef	gefunden
GC	Gaschromatographie
HAT	Wasserstoffatomtransfer
HF-ESR	Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz
k	Geschwindigkeitskonstante
α-KG	α-Ketoglutarat
KIE	Kinetischer Isotopeneffekt
M	Molar
MCD	<i>Magnetic Circular Dichroism</i>
MeCN	Acetonitril
Me ₃ NTB	Tris((<i>N</i> -methylbenzimidazol-2-yl)methyl)amin

MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NBu ₄ Cl	Tetrabutylammoniumchlorid
NBu ₄ PF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
N ₂ py ₂	Dimethyl 3,7-dimethyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
N ^{7H} ₂ py ₂	Dimethyl 3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-carboxylat
N ₂ py _{3o}	Dimethyl 3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
N ₂ py _{3u}	Dimethyl 7-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
N ₄ py	<i>N,N</i> -bis(2-pyridylmethyl)- <i>N</i> -bis(2-pyridyl)methylamin
NIR	Nahes Infrarot
OAT	Sauerstoffatomtransfer
OTf	Trifluormethansulfonat
PAH	Phenylalaninhydroxylase
PhIO	Iodosobenzol
PhI(OAc) ₂	Iodosobenzoldiacetat
pos	positiv
PyTACN	1,4-Dimethyl-7-(2'-pyridylmethyl)-1,4,7-triazonan
rRaman	Resonanzraman
rt	Raumtemperatur
sPhIO	1-(<i>tert</i> -butylsulfonyl)-2-iodosobenzol
SyrB2	Syngomycinhalogenase
TauD	Taurin/ α -KG Dioxygenase
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TMC	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
TMG ₃ tren	1,1,1-Tris(2-[N ₂ -(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl)amin
TPA	Tris(2-pyridylmethyl)amin
TQA	Tris(2-quinolylmethyl)amin

TSR	<i>two state reactivity</i>
UV	Ultraviolett
vis	<i>visible</i>
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie

1 Einleitung

Die Inspiration aus der Natur ist nicht allein den Malern und Poeten vorbehalten, auch Naturwissenschaftlern kann die Natur als großes Vorbild dienen. Den meisten sind makroskopische Phänomene wie der Lotuseffekt ein Begriff für ein erfolgreiches Nachahmen der Natur, aber auch auf molekularer Ebene existiert eine große Bandbreite an Molekülen und Reaktionen, bei welchen sich eine genauere Betrachtung lohnt. Enzyme spielen hierbei eine zentrale Rolle, da sie im Stoffwechsel aller Lebewesen als Biokatalysatoren die Umwandlung von Molekülen ermöglichen. Mechanistische Studien von diesen Katalysen sind elementar, um eine Übertragung auf andere Bereiche, wie beispielsweise zur industriellen Herstellung von Materialien, zu realisieren. Dazu zählt es zunächst, die genaue Struktur sowie das aktive Zentrum in welchem die katalysierte Reaktion stattfindet, zu ermitteln. Hierbei wurde festgestellt, dass bei vielen Enzymen Metallionen im Zentrum vorliegen. Diese sogenannten Metalloenzyme sind der Ausgangspunkt der Bioanorganischen Chemie, welche sich einerseits mit der Untersuchung der Enzyme mittels verschiedener spektroskopischer Methoden und andererseits mit der Synthese und Untersuchung von Modellverbindungen befasst.^[1] Diese Modellverbindungen versuchen das aktive Zentrum von Enzymen nachzubilden. Sie haben den Vorteil, dass sie in größeren Mengen synthetisierbar sind, eine größere Anzahl an umsetzbaren Substraten verwendet werden können und durch Variation im Ligandensystem eine Selektivität, wie zum Beispiel für stereoselektive Prozesse, ermöglichen.^[2-4] Sie liefern die Möglichkeit, fundamentale Informationen und ein besseres Verständnis für Mechanismen und wichtige Intermediate in den Prozessen der Natur zu erhalten.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der strukturellen als auch mechanistischen Untersuchung einer Klasse von bioinspirierten Modellverbindungen vorgestellt. Als Vorbild dienen dafür Nichthäm-Eisenenzyme, die für Oxidationsreaktionen bekannt sind.^[5-7]

2 Kenntnisstand

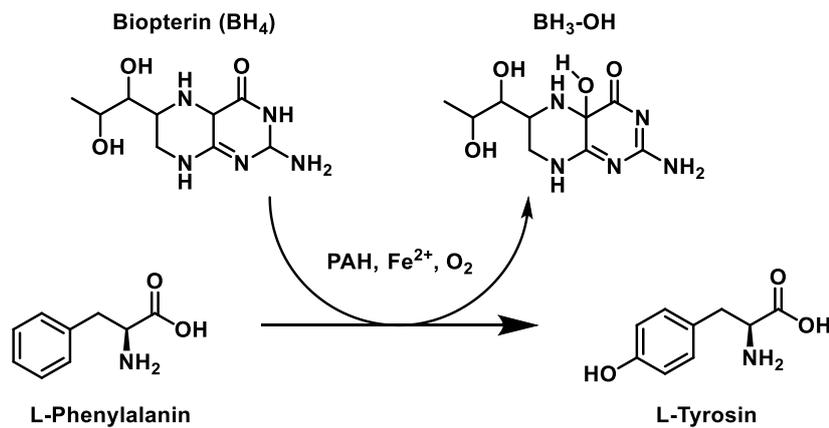
2.1 Nichthäm-Eisen-Enzyme

Die Oxidation von organischen Substraten mit elementarem Sauerstoff (O_2) stellt eine Herausforderung dar. Die gehemmte Reaktivität von O_2 mit organischen Molekülen basiert auf dem natürlich vorkommenden Triplett-Zustand von Sauerstoff, welcher aufgrund des Spin-Verbots die spontane Reaktion mit Kohlenstoffverbindungen im Singulett-Zustand verhindert.^[8] Wäre dies nicht so, würden alle organischen Materialien zu CO_2 und H_2O verbrennen. Nichthäm-Eisen-Enzyme können durch Aktivierung von O_2 die aus dem Spinverbot resultierende hohe Reaktionsbarriere überwinden.^[5,9,10] Durch die vorgegebene sterische Anordnung im aktiven Zentrum und die Verwendung von Kofaktoren kann die Aktivierung und Umsetzung des Sauerstoffs am Metallzentrum auf vielfältige Weise erfolgen, was am Beispiel der Oxygenasen und Halogenasen gezeigt werden kann.

2.1.1 Oxygenasen

Die am häufigsten vorkommenden Oxygenasen können in zwei Familien unterteilt werden: in die Klasse der Cytochrom P450-Enzyme und in Eisen/Kofaktor-abhängige Oxygenasen.^[11] Während Cytochrom P450 Hämverbindungen sind, gehört die zweite Klasse den Nichthäm-Enzymen an. Die Spannweite der katalysierten Reaktionen dieser Nichthäm-Enzyme umfasst unter anderem Hydroxylierungen,^[12-14] Zyklisierung zu sauerstoffhaltigen Heterozyklen,^[15] Oxidation von Heteroatomen,^[16] sowie Epoxidierungen.^[17] Einen Einblick in die Abläufe im aktiven Zentrum der Nichthäm-Oxygenasen soll am Beispiel der Phenylalaninhydroxylase (PAH) gegeben werden und das Zusammenspiel zwischen koordiniertem Eisen, Kofaktor, Sauerstoff und Substrat näher erläutert werden.

PAH katalysiert die Oxidation von L-Phenylalanin zu Tyrosin, wofür der Kofaktor Tetrahydrobiopterin (BH_4) benötigt wird (Schema 2.1).^[6,18] Diese Reaktion ist Teil des Abbauzyklus von Phenylalanin und findet in allen Lebewesen, unter anderem in den Leberzellen des Menschen, statt.^[19,20] Mutationen im PAH-Gen führen zu der Stoffwechselstörung Phenylketonurie, welche eine schwere mentale Retardierung verursachen kann, weshalb schon bei Neugeborenen bei einer Standardblutuntersuchung darauf getestet wird.^[21,22]



Schema 2.1: Katalysierte Reaktion der Phenylalaninhydroxylase.

In der Kristallstruktur von humaner PAH ist die Struktur des aktiven Zentrums ohne Substrat und Sauerstoff erkennbar (Abbildung 2.1).^[23] In diesem Ruhezustand sind zwei Histidine und eine deprotonierte Glutaminsäure an das *high spin* Eisen(II)-Zentrum koordiniert, wobei drei Aqualiganden die oktaedrische Struktur ergänzen. Auffällig ist, dass der Kofaktor BH₄ nicht direkt an das Metallion koordiniert, sondern durch Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei der Aqualiganden in Position gehalten wird. *Wasinger et al.* konnten durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) Einblicke in die darauf folgenden Reaktionsschritte erlangen.^[24] Diese zeigten, dass sich die Koordinationssphäre zunächst nicht ändert, wenn sich entweder nur das Substrat Phenylalanin oder der Kofaktor BH₄ in der Substrattasche befindet. Erst die gemeinsame Anwesenheit beider Moleküle führt zu einer Verdrängung des Aqualiganden und zu der Koordination von Sauerstoff. Zehn Jahre später konnte mittels Mößbauermessungen nachgewiesen werden, dass dieser Mechanismus essentiell ist, da die bei der Reaktion mit O₂ entstehende hochreaktive Eisen(IV)oxido-Spezies nur eine Lebensdauer von 20 ms besitzt. Nur wenn Substrat und Kofaktor zu diesem Zeitpunkt in der unmittelbaren Nähe sind, kann die Oxidation zu Tyrosin ablaufen.^[25]

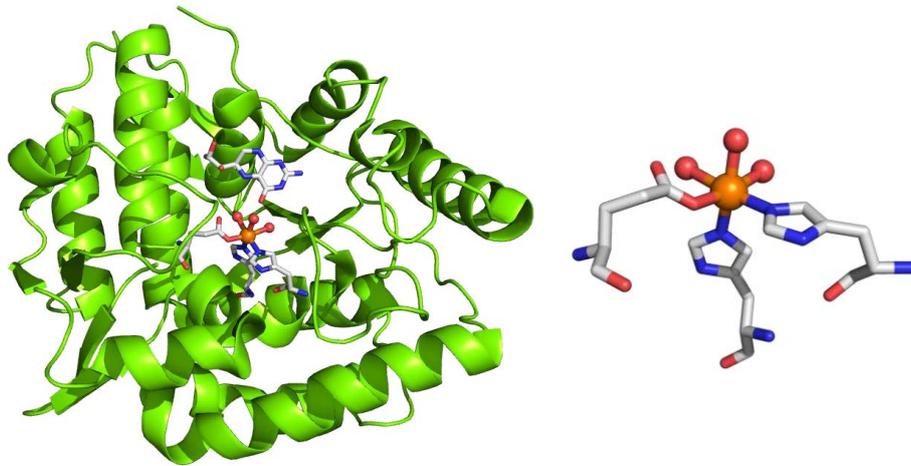


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von humaner PAH (PDB: 1J8U) mit gebundenem Eisen und dem Kofaktor BH₄. Rechts ist die Koordinationssphäre um das Eisen(II)ion im Ruhezustand abgebildet. Die Abbildung wurde mit PyMOL Version 1.5. erstellt.

Diese hochreaktive Eisen-Spezies wurde bereits als reaktives Intermediat nach dem Vorbild der Häm-Enzyme Cytochrom P450 postuliert, konnte aber aufgrund des schnellen Zerfalls erst zu Beginn der 2000er durch eine Kombination von spektroskopischen Methoden auch am Nichthäm-Enzym Taurin/ α -KG Dioxygenase (TauD) nachgewiesen werden.^[26] Bei Betrachtung der Kristallstruktur von TauD fällt eine Gemeinsamkeit zu dem vorherigen Beispiel auf, die beinahe alle Nichthäm-Enzyme besitzen. Die Koordinationssphäre um das Eisen-Ion im aktiven Zentrum besteht aus der sogenannte faciale Triade, welche sich aus zwei Histidin- und einem Carboxylatliganden (Aspartat oder Glutamat) zusammensetzt (Abbildung 2.2).^[27,28] Sauerstoff kann prinzipiell gegenüber jedem dieser Liganden koordinieren, wodurch unterschiedliche Transeffekte wirken, die zu unterschiedlichen Reaktivitäten führen. Deshalb wird angenommen, dass durch diese faciale Triade die große Bandbreite an katalysierten Reaktionen ermöglicht wird.^[29,30] Im Falle von TauD ist erkennbar, dass α -Ketoglutarat (α -KG) als Kofaktor bidentat an das Eisen koordiniert und somit nur die Position trans zu einem Histidin für die Sauerstoffkoordination zur Verfügung steht. Das zuvor koordinierte Wassermolekül ist schon durch den Kofaktor und das Substrat Taurin verdrängt worden, welches in einem Abstand von 4.4 Å in der Enzymtasche durch Wasserstoffbrückenbindungen gebunden ist. Die folgenden Intermediate nach der O₂-Aktivierung konnten durch Stopped-Flow-Absorptionsmessungen, sowie Mößbauer- und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) von Proben, die mittels *freeze quenched* Präparation gewonnen wurden, identifiziert werden.^[26] Die Intermediate sind eine fünffach koordinierte *high spin* Eisen(IV)oxido-Spezies sowie ein Eisen(III)hydroxido-Komplex.

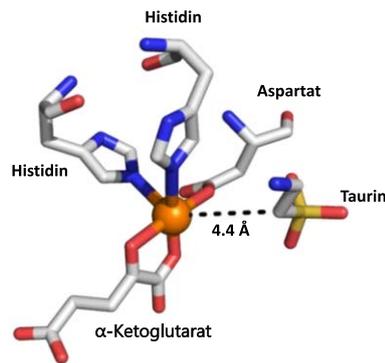


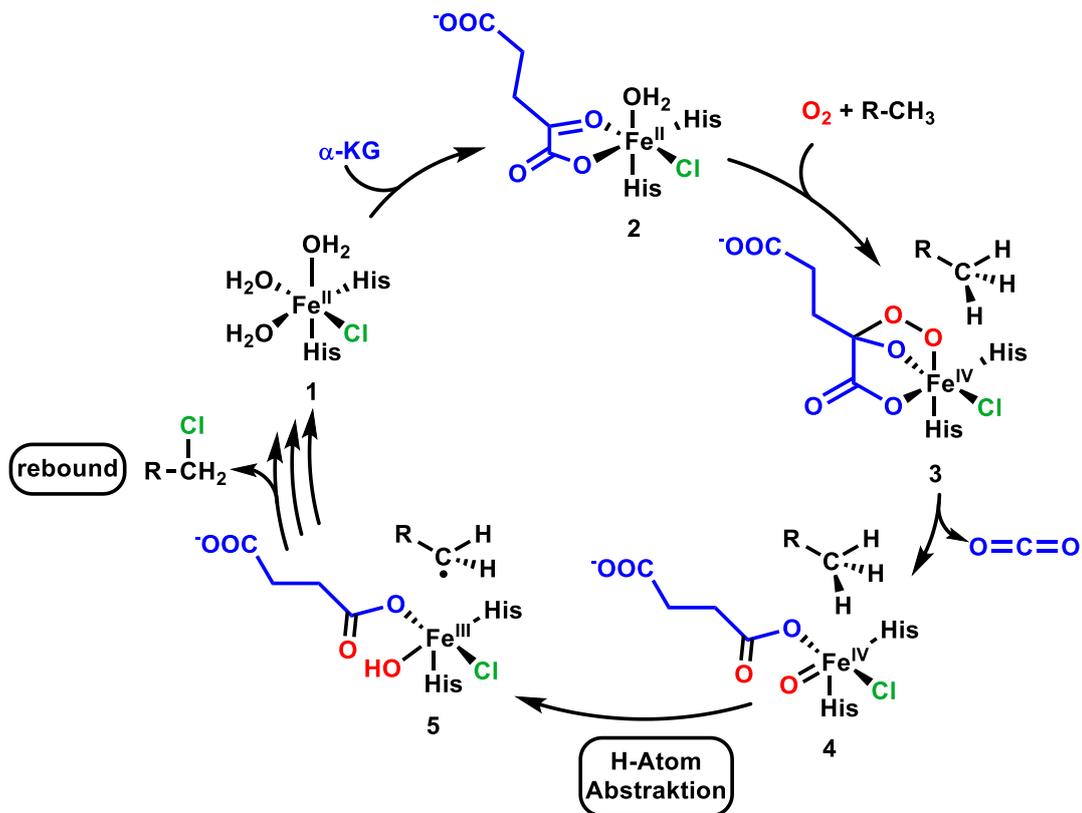
Abbildung 2.2: Aktives Zentrum des Enzyms TauD (PDB: 1OS7), erstellt mit PyMOL Version 1.5..

Die genauere Betrachtung des Mechanismus von Nichthäm-Eisen-Enzymen soll im nächsten Unterkapitel am Beispiel einer α -KG abhängigen Halogenase erfolgen. Halogenasen bilden formell gesehen eine Untergruppe der Oxygenasen, da die Aktivierung mittels O_2 erfolgt. Da sich ein großer Teil dieser Arbeit intensiv mit der Halogenierung von C-H-Bindungen beschäftigt, wird diese Enzymgruppe jedoch gesondert betrachtet.

2.1.2 Halogenasen

Bereits Mitte der 60er Jahre wurden die ersten Haloperoxidasen entdeckt, die durch Reaktion von H_2O_2 mit Chloridionen an einem Häm-Eisenzentrum die Chlorierung von Carbonsäuren und Diketonen katalysieren.^[31,32] Es dauerte weitere vierzig Jahre, bis geklärt wurde, dass auch nicht aktivierte aliphatische C-H-Bindungen durch Nichthäm-Eisen-Halogenasen in der Biosynthese halogeniert werden können.^[33-35] Zu dieser Gruppe gehört das im Bakterium *Pseudomonas syringae* vorkommende Enzym Syringomycinhalogenase (SyrB2), welches die Chlorierung von L-Threonin katalysiert.^[36]

Die Untersuchung des aktiven Zentrums zeigt, dass im Ruhezustand eine ähnliche Struktur zu den Oxygenasen mit einer facialen Triade gegeben ist. Jedoch ist der Carboxylatligand durch ein koordiniertes Chloridion ersetzt (siehe Komplex 1 in Schema 2.2).^[37] Nach der Koordination von α -KG, dem Vorhandensein des Substrats und der Verdrängung eines Aqualiganden, bindet O_2 an das Eisenzentrum. Aufgrund der Kurzlebigkeit der Zwischenstufe konnte bis heute kein eindeutiges Ergebnis bezüglich der Bindung von O_2 und dem Zerfallsprozess zum Eisen(IV)oxido-Intermediat erhalten werden. Theoretische Berechnungen gehen davon aus, dass zunächst eine Eisen(IV)peroxido-Spezies entsteht, die durch einen nukleophilen Angriff auf α -KG zu der peroxidoverbrückten Eisen(IV)-Spezies **3** reagiert.^[38]


 Schema 2.2: Postulierter Katalysezyklus von SyrB2.^[39]

Die Spaltung der Peroxidbindung führt anschließend zur Freisetzung von CO₂ und der Bildung eines *high spin* (S = 2) Eisen(IV)oxido-Intermediats (4), welches mittels Mößbauermessungen nachgewiesen wurde.^[40] Nach der Abstraktion eines Wasserstoffatoms kann nun das entstandene Substratradikal entweder mit dem Hydroxidoliganden, analog zum Mechanismus der Oxygenasen, oder mit dem Chloridoliganden rekombinieren. Dieser Schritt wird als *rebound mechanism* bezeichnet. Fraglich war, wieso bei Halogenasen dieser *rebound*-Vorgang vorzugsweise mit dem Chloridoliganden anstatt der Hydroxidogruppe stattfindet. Interessanterweise wurde hierzu durch Synchrotron-basierten *Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy* festgestellt, dass im Fall der Halogenasen der Oxidoligand im Intermediat 4 nicht in Richtung des Substrats orientiert ist, sondern senkrecht zum H-Atom steht. Dies führt dazu, dass das Wasserstoffatom nicht über einen σ -Angriff abstrahiert wird, sondern die Abstraktion über Wechselwirkung der π -Orbitale stattfindet.^[41] Dadurch verringert sich der Abstand zwischen Chloridoligand und dem entstandenen Substratradikal und ist um ca. 0.5 Å kürzer als der Abstand zum OH⁻, wodurch der *rebound* vorzugsweise mit diesem Liganden stattfindet. Diese Theorie konnte durch Variation der Substrate zusätzlich bestätigt werden. Substrate, die durch ihre Sterik in einer σ -Orientierung zum Oxido-Liganden stehen, werden selektiv hydroxyliert, während

Substrate mit einer π -Orientierung selektiv halogeniert werden.^[39,42,43] Dieses Wissen über das Verhältnis von Struktur zu Reaktivität wurde von *Matthews et al.* ausgenutzt um, durch Austausch des Chloridoliganden in SyrB2 mit NO_2^- - bzw. N_3^- -Anionen, nicht aktivierte C–H Bindungen zu nitrieren bzw. azidieren.^[44]

Diese detaillierten Studien zeigen, dass das Nachahmen dieser Enzymklasse mit Modellkomplexen einen lohnenswerten Forschungsbereich eröffnet, da die Einführung von reaktiven Substituenten an nicht aktivierte C–H-Bindungen noch immer eine der größten Herausforderungen der organischen Chemie darstellt.

2.2 Bioinspirierte Modellkomplexe

Nachdem sich die Untersuchung der Eisen(IV)oxido-Intermediate in Nichthäm-Eisenenzymen wegen der geringen Stabilität zunächst als schwieriges Unterfangen herausstellte, gelang es im Jahr 2000 *Grapperhaus et al.* erste Hinweise auf einen im Labor hergestellten Eisen(IV)oxido-Komplex zu sammeln.^[45] Sie oxidierten einen Eisen(III)-(Cyclam-acetat)-Komplex (Cyclam-acetat = 1-Carboxymethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) mit Ozon in Aceton bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und erhielten in geringer Ausbeute eine instabile „grüne Spezies“, die mittels Mößbaurmessungen als ein Eisen(IV)-Intermediat mit einem $S = 1$ Spinzustand identifiziert wurde (Abbildung 2.3). Damit war der Grundstein für weitere Untersuchungen von Eisenkomplexen mit hauptsächlich Stickstoff donierenden Ligandensystemen gelegt.

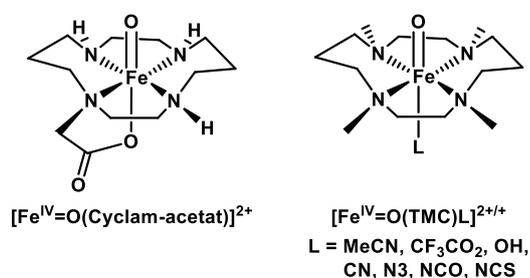


Abbildung 2.3.: Struktur von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Cyclam-acetat})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMC})\text{L}]^{2+/+}$.

2.2.1 Struktur und spektroskopische Eigenschaften

Eine ähnliche makrozyklische Struktur zu dem von *Grapperhaus* verwendeten Cyclamliganden weist der von *Rohde et al.* verwendete tetradentate TMC-Ligand auf (TMC = 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan). Die Oxidation des Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{OTf})_2]$ mit Iodosobenzol (PhIO) führte zum Eisen(IV)oxidokomplex mit über 90 % Ausbeute. Dieses Intermediat zeigte mit einer Halbwertszeit von 10 h bei Raumtemperatur und sogar einem Monat bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine große Stabilität, wodurch es gelang, Kristalle mittels Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen (Abbildung 2.4).^[46] Das Metallzentrum liegt dabei zentral zwischen den vier Stickstoffdonoratomen des Liganden mit einer mittleren Bindungslänge von 2.09 \AA vor. Das zusätzlich koordinierende Acetonitrilmolekül, welches als Lösungsmittel verwendet wurde, bildet eine beinahe lineare Verlängerung zur Eisen-Sauerstoff-Bindung. Die Fe-O-Bindungslänge beträgt 1.65 \AA und ist damit deutlich kürzer als vergleichbare $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ Bindungen mit 1.81 \AA .^[47]

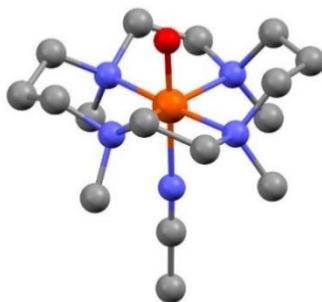


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMC})\text{MeCN}]^{2+}$ (CSD-WUSJOJ) erstellt mit Mercury Version 3.10.1. Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Kristallstruktur ermöglichte die eindeutige Bestimmung einer Nichthäm-Eisenoxido-Verbindung und somit die Zuordnung von Banden und Signalen in anderen spektroskopischen Analysemethoden zu dieser Spezies. $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMC})\text{MeCN}]^{2+}$ zeigt in Mößbauermessungen ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.17$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.24$ mm/s und kann damit einem $S = 1$ Grundzustand zugeordnet werden. Außerdem ist im Absorptionsspektrum eine Bande im nahen Infrarotbereich bei 824 nm mit einer Schulter bei 836 nm zu beobachten. Diese Bande kann drei d-d-Übergängen eines Eisen(IV)oxidokomplexes mit C_{4v} -Symmetrie zugeordnet werden und dient seither als erstes Indiz für die Entstehung einer $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies bei der Zugabe eines Oxidationsmittels.^[48]

Durch Austausch des koordinierenden Acetonitrilmoleküls mit einer Auswahl an anionischen Liganden (CF_3CO_2^- , NCO^- , NCS^- , CN^- , N_3^- , OH^-) konnten Rückschlüsse auf wirkende *trans*-Effekte auf die Fe-O-Bindung gezogen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 dargestellt.^[49-51]

Tabelle 2.1: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMC})\text{L}]^{2+/+}$ mit unterschiedlichen koordinierenden Liganden L *trans*-ständig zum Oxidoliganden.

L	MeCN	CF_3CO_2^-	NCO^-	NCS^-	N_3^-	CN^-	OH^-
S	1	1	1	1	1	1	1
λ [nm]	282(10000)		350 (3100)	387 (3500)	407 (3500)		
$(\epsilon [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}])$	824 (400)	836 (250)	845 (200)	850 (200)	850 (130)	858 (250)	830 (100)
	836 (250)	940, 990	1010 (130)	1010 (170)	1050 (110)		1060 (110)
$t_{1/2}$ (25 °C)	10 h	1 h	30 min	30 min	15 min	1.5 h	Sekunden
ν [cm^{-1}]	839	854	822	820	814	823	
Fe-O [Å]	1.646	1.64	1.67	1.65	1.66	1.66	1.68
δ [mm/s]	0.17	0.20	0.16	0.16	0.17	0.15	0.15
ΔE_Q [mm/s]	1.24	1.39	0.42	0.60	0.70	0.25	0.16
Ref.	[46] [49,50]	[50,51]	[50]	[49,50]	[49,50]	[50]	[50]

Unabhängig vom koordinierenden Liganden liegen die synthetisierten Komplexe im *intermediate spin* Zustand ($S = 1$) vor. Die Stabilität der Eisen(IV)oxido-Komplexe nimmt jedoch mit anionischen Liganden, im Vergleich zum Komplex mit einem koordinierten Acetonitrilmolekül, bei Raumtemperatur stark ab. Mit $L = \text{CN}^-$ besitzt die Spezies eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ von 1.5 h, während sie mit $L = \text{OH}^-$ lediglich wenige Sekunden beobachtbar ist.^[50] Es kommt außerdem zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden im UV/vis-NIR-Spektrum von 824 nm zu 830 - 858 nm, sowie zu einer stärkeren Aufspaltung der drei d-d-Übergänge. Die Zuordnung dieser d-d-Übergänge erfolgte von *Decker et al.* mittels *Magnetic Circular Dichroism* (MCD) Spektroskopie und theoretischen Berechnungen.^[52-54] Hierzu muss zunächst die Ligandenfeldaufspaltung des Eisen(IV)oxidokomplexes betrachtet werden. Durch die starke kovalente Bindung der Oxidogruppe kommt es zu einer Verzerrung der Oktaederstruktur, sodass der Komplex mit einer C_{4v} -Symmetrie vorliegt. Dies führt zu einer Absenkung der Orbitalenergien in der xy-Ebene (Abbildung 2.5). Die beobachteten Banden können den Übergängen von $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} \rightarrow d_{xz/yz}$ und $d_{xz/yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ zugeordnet werden. Bei der Änderung des axialen Donorliganden mit anionischen Liganden kommt es zu einer Änderung der π -Wechselwirkungen zwischen dem Fe^{IV} $d_{xz/yz}$ -Orbital als antibindendes π -Orbital und dem $p_{x/y}$ -Orbital des Donorliganden L. Dies hat Auswirkungen auf die Energien der d-Orbitale und die Intensitäten der Übergänge zwischen $d_{xy} \rightarrow d_{xz/yz}$ und $d_{xz/yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, die im Absorptionsspektrum beobachtbar sind.

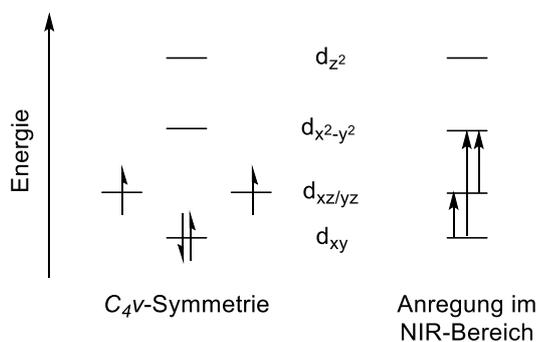


Abbildung 2.5: Ligandenfeldaufspaltung von Eisen(IV)oxido-Komplexen mit C_{4v} -Symmetrie und die beobachteten Übergänge im NIR-Absorptionsspektrum.

Als Indikation für die Bindungsstärke der Fe-O-Bindung gilt die mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie (rRaman) gemessene Schwingungsfrequenz ν . Hier zeigt sich der *trans*-Effekt am deutlichsten. Mit zunehmender Basizität nimmt die Frequenz von $\text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{MeCN} > \text{NCO}^-$, NCS^- , $\text{CN}^- > \text{N}_3$ ab. Das bedeutet je stärker der Ligand *trans* zur Fe-O-Bindung koordiniert, desto mehr wird die Fe-O-Bindung geschwächt.

Jedoch zeigen die geringen Änderungen der Isomerieverschiebung δ in den Mößbauermessungen und die mit EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) bestimmten sehr ähnlichen Bindungslängen (1.64 – 1.68 Å), dass diese Schwächung kaum zu strukturellen Effekten führt.

Neben makrozyklischen Liganden wie TMC, gibt es eine große Anzahl an nicht-zyklischen polydentaten Ligandensystemen, welche die Eisen(IV)-Spezies stabilisieren können.^[55,56] Eine Auswahl an Eisen(IV)oxido-Komplexen mit tetra- und pentadentaten Liganden ist in Abbildung 2.6 dargestellt.^[57-62] Im Gegensatz zu den TMC-Komplexen koordiniert bei den hier gezeigten Komplexen mit tetradentaten Liganden der Ligand L *cis*-ständig zum Oxido-Liganden. Der Vergleich mit pentadentaten Liganden mit einem zusätzlich koordinierenden Pyridinsubstituenten kann darüber hinaus Einblicke in die Auswirkungen der Struktur auf die elektronischen Eigenschaften der Komplexe liefern. Der Hauptunterschied der Ligandengruppen ist die Anzahl der koordinierenden Amine und Pyridine. Von TPA/N₄py über die Gruppe der Bispidin-Liganden (N₂py₂, N₂p_{3o}, N₂py_{3u}) zu den PyTACN-Liganden (PyTACN, Py₂TACN) nimmt die Anzahl der tertiären Amine zu, während die Anzahl der Pyridinsubstituenten abnimmt. Da der Komplex [Fe^{IV}=O(N₄py)]²⁺ eine hohe Stabilität aufweist (t_{1/2} = 60 h bei 25 °C), gelang es, ihn zu kristallisieren.^[63]

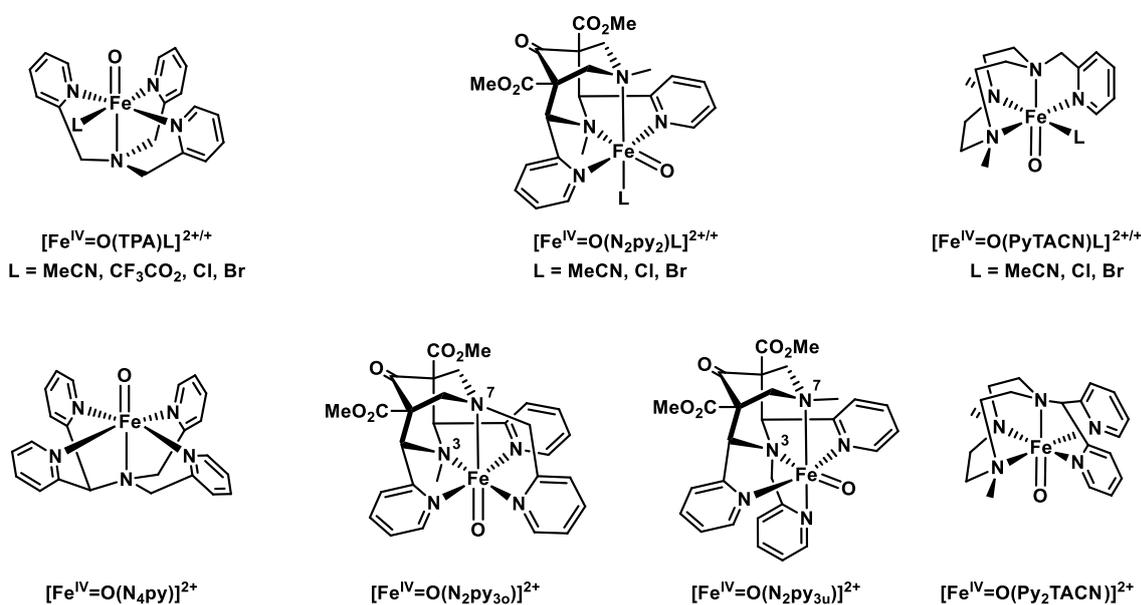


Abbildung 2.6: Auswahl an Nichthäm-Eisen(IV)oxido-Komplexen mit tetradentaten (obere Zeile) und pentadentaten Ligandensystemen (untere Zeile).

In der Kristallstruktur ist die Fe-O-Bindungslänge mit 1.64 Å vergleichbar mit der Fe-O-Bindung in $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$. Die Fe-N_{py}-Bindungslängen sind jedoch im Durchschnitt mit 1.98 Å um 0.1 Å kürzer als die äquatorialen Fe-N-Bindungslängen in $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMC})(\text{MeCN})]^{2+}$. Dies entsteht einerseits durch die größere Bindungsstärke von Pyridinliganden im Vergleich zu tertiären Amindonoren und andererseits durch die vorgegebene starre Struktur des TMC-Makrozyklus.

Eine Übersicht über die spektroskopisch bestimmten Eigenschaften der gezeigten Komplexe ist in Tabelle 2.2 gegeben. Der Vergleich der Halbwertszeiten $t_{1/2}$ zeigt, dass Komplexe mit pentadentaten Liganden eine deutlich höhere Stabilität besitzen als Komplexe mit tetradentaten Liganden. Diese werden zumeist bei niedrigeren Temperaturen synthetisiert und untersucht, da der Zerfall bei Raumtemperatur oft im Bereich von wenigen Minuten liegt. Durch die Koordination eines Halogenid-Coliganden anstelle eines Acetonitrilmoleküls nimmt die Stabilität im Allgemeinen zusätzlich ab. Außerdem verschiebt sich die NIR-Absorptionsbande zu geringeren Energien entsprechend der spektrochemischen Reihe ($\text{MeCN} > \text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$) auf Grund des abnehmenden äquatorialen Ligandenfelds. Dieser Trend zeigt sich auch in der Zunahme der Isomerieverschiebung δ , sowohl bei den Komplexen mit TPA als auch mit PyTACN als koordinierende Liganden. Bei den Komplexen $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}/\text{Br}]^+$ konnten bisher keine spektroskopischen Daten von der Eisen(IV)oxido-Spezies gewonnen werden, sie zeigen jedoch eine hohe Reaktivität gegenüber der Halogenierung von organischen Substraten.^[64] Da diese Reaktion in Kapitel 5.1 tiefergehend betrachtet wird, sind sie zur Vollständigkeit in der Tabelle 2.2 aufgeführt. Im Vergleich zwischen den Komplexen mit tetradentaten Liganden und pentadentaten Liganden zeigt sich, dass bei den Komplexen mit pentadentaten Liganden die Fe-O-Bindungslängen geringfügig kürzer sind als mit tetradentaten Liganden. Mit dem gleichen Trend verschiebt sich die Absorption im NIR-Bereich zu höheren Energien. Außerdem sieht man den Effekt der zusätzlich koordinierenden Pyridindonoren. Je mehr koordinierende Pyridinsubstituenten sich in äquatorialer Ebene befinden, desto stärker ist das Ligandenfeld und desto kleiner ist die absorbierte Wellenlänge ($\lambda(\text{Py}_2\text{TACN}) = 740 \text{ nm}$, $\lambda(\text{N}_2\text{py}_{30/\text{u}}) = 730 \text{ nm}$, $\lambda(\text{N}_4\text{py}) = 695 \text{ nm}$).^[62]

Tabelle 2.2: Übersicht der spektroskopisch gemessenen Eigenschaften von ausgewählten Eisen(IV)oxido-Komplexen.

	S	λ [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$])	$t_{1/2}$ (T [$^{\circ}C$])	ν [cm^{-1}]	Fe-O [\AA]	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Ref.
$[Fe^{IV}=O(TPA)L]^{2+/+}$								
L = MeCN	1	724 (300)	1 h (10)		1.67	0.01	0.92	[57,65]
CF ₃ CO ₂	1	745 (300)	20 min (10)		1.66	0.02	0.92	[65]
Cl	1	778 (350)	2 min (10)		1.65	0.04	0.95	[65]
Br	1	800 (400)	2 min (10)		1.66	0.06	0.95	[65]
$[Fe^{IV}=O(N_2py_2)L]^{2+/+}$								
L = MeCN	1	760 (130)	20 min (-35)			0.07 ^a	0.66 ^a	[59]
Cl								
Br								
$[Fe^{IV}=O(PyTACN)L]^{2+/+}$								
L = MeCN	1	750 (200), 900 (100)	2.4 h (15)	843		0.05	0.73	[61,66]
Cl	1	803	3.2 h (-30)			0.06	0.89	[66]
Br	1	823	2.7 h (-30)			0.07	0.89	[66]
$[Fe^{IV}=O(N_4py)]^{2+}$								
	1	695 (400)	60 h (25)	841	1.64	-0.04	0.93	[58,63]
$[Fe^{IV}=O(N_2p_3o)]^{2+}$								
		730 (380), 896 (S)		825	1.62	0.01 ^a	1.34 ^a	[60,62]
$[Fe^{IV}=O(N_2p_3u)]^{2+}$								
	1	730 (400) 916 (S)	>7 d	840	1.64	0.02	0.69	[60,62,67]
$[Fe^{IV}=O(Py_2TACN)]^2$								
	1	740 (340), 900 (200)		839	1.63	-0.01	0.93	[62,68]

S = Schulter; ^a Ergebnisse aus dieser Dissertation

Die pentadentaten Bispidinliganden (N_2py_{3o} und N_2py_{3u}) bilden als Strukturisomere eine kleine Besonderheit in dieser vorgestellten Gruppe. Von diesem Ligandensystem ist bekannt, dass sich die Metall- N_{amin} -Bindungslänge zwischen dem Eisenzentrum und den Aminenen N^3 bzw. N^7 stark unterscheiden (die Zuordnung der Amine ist in Abbildung 2.6 gekennzeichnet).^[69,70] Kristallstrukturen der Eisen(II)-Vorläuferverbindungen zeigen, dass die L_{axial} -Fe- N^7 -Bindung deutlich elongiert vorliegt (L_{axial} = koordinierter Ligand *trans*-ständig zu N^7). Diese Beobachtung lässt sich laut DFT-Rechnungen auf die Eisen(IV)oxido-Verbindungen übertragen.^[71] Dies hat einen deutlichen Einfluss auf die Bindungsstärke der Fe=O-Bindung, wie an der geringeren Schwingungsenergie ν bei $[Fe=O(N_2py_{3o})]^{2+}$ erkennbar ist.

Die gezeigten Tendenzen bei den spektroskopischen Eigenschaften durch unterschiedliche Liganden und damit unterschiedlich stark wirkende Ligandenfeldern halfen den Forschungsgruppen, die elektronischen Eigenschaften von Eisen(IV)oxido-Verbindungen zu verstehen. Jedoch zeigte sich, dass all diese Komplexe einen *intermediate spin* Zustand ($S = 1$)

besitzen, während bei Oxygenasen das Eisen(IV)-Intermediat im *high spin* Zustand ($S = 2$) vorliegt.^[48,72] Um diesen Spinzustand auch bei Modellkomplexen zu erreichen, muss die Differenz der Orbitalenergien zwischen dem d_{xy} -Orbital und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital verringert werden (siehe Ligandenfeldaufspaltung in Abbildung 2.5). Erst wenn diese Energiedifferenz kleiner als die Spinpaarungsenergie ist, wird ein $S = 2$ Grundzustand erhalten. Um dies zu erreichen, müssen schwächere Donorliganden in der äquatorialen Ebene koordinieren.^[73]

Eine weitere Möglichkeit ist die Änderung der Symmetrie des Komplexes von einer tetragonalen Oktaederstruktur zu einer trigonal-bipyramidalen Geometrie, wie sie auch in den bereits vorgestellten Enzymen beobachtet wird. In der daraus resultierenden C_3 -Symmetrie liegen das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und das d_{xy} -Orbital entartet vor, wodurch eine Spinpaarung energetisch unvorteilhaft ist und der Komplex einen $S = 2$ Grundzustand besitzt (Abbildung 2.7).^[73]

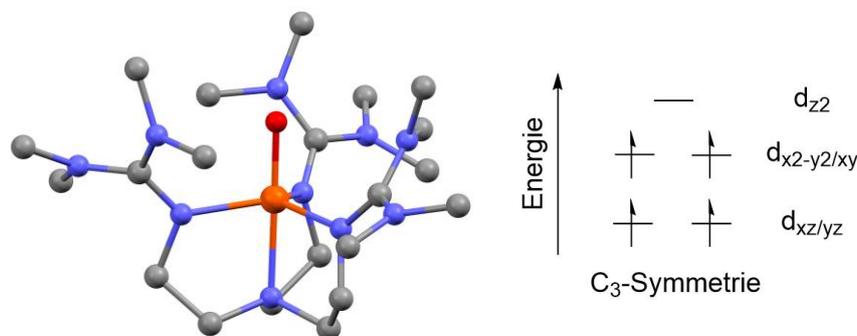


Abbildung 2.7: Kristallstruktur von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ (CSD-ANEXAT), erstellt mit Mercury Version 3.10.1. Deuteriumatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt (links). Schematische Darstellung der Ligandenfeldaufspaltung eines trigonal-bipyramidalen Eisen(IV)oxido-Komplexes mit C_3 -Symmetrie (rechts).

Der erste *high spin* Eisen(IV)oxido-Komplex mit solch einer Struktur wurde im Jahr 2009 von *England et al.* synthetisiert.^[74] Der TMG_3tren -Ligand ($\text{TMG}_3\text{tren} = 1,1,1\text{-tris}(2\text{-[N}2\text{-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl)amin}$) ist symmetrisch um ein tertiäres Amin angeordnet, an welches drei sterisch anspruchsvolle Guanidinsubstituenten binden. Diese stabilisieren das Eisen(IV)-Zentrum durch die elektronenreichen Imindonoren und schirmen es vor ungewollten Zerfallsreaktionen durch die sterischen Reste ab. Die Kristallstruktur konnte von einem Komplex, bei dem, zum Verhindern von H-Abstraktionen, alle Wasserstoffatome mit Deuteriumatomen ausgetauscht wurden, gewonnen werden.^[75] Mit Mößbauermessungen wurde der $S = 2$ Grundzustand mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.09 \text{ mm/s}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = -0.29 \text{ mm/s}$ belegt.

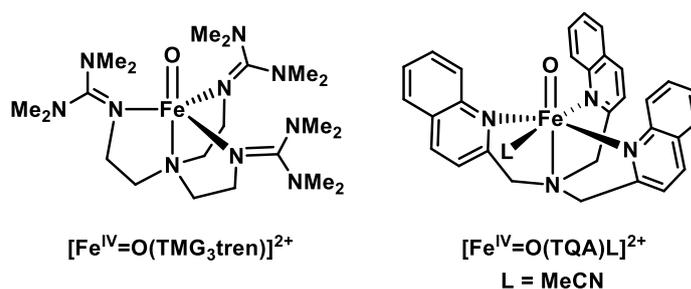


Abbildung 2.8: Schematische Strukturen der Eisen(IV)oxido-Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMGG}_3\text{tren})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TQA})(\text{MeCN})]^{2+}$.

Die synthetische Erweiterung des TPA-Liganden durch Austausch der Pyridinonoren mit Chinolinsubstituenten führte zu dem sterisch anspruchsvollen Liganden TQA (TQA = Tris(2-quinolylmethyl)amin; Abbildung 2.8). Die geringere Donorstärke von Chinolin bewirkt ein schwächeres äquatoriales Ligandenfeld, wodurch der Eisen(IV)oxido-Komplex einen $S = 2$ Grundzustand besitzt.^[76] Mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.24$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = -1.05$ mm/s ist dieser Komplex die erste Verbindung mit einer vergleichbaren Isomerieverschiebung zu enzymatischen Eisen(IV)oxido-Intermediaten ($\delta = 0.22$ - 0.30 mm/s).^[26,40,77,78] Dieses letzte Beispiel zeigt nochmals eindrücklich, wie durch immer weiter geführte Ligandenentwicklungen die elektronischen Eigenschaften der Eisen(IV)oxido-Komplexe variiert wurden. Interessant ist nun die Untersuchung dieser Einflüsse auf die Reaktivität der Komplexe gegenüber unterschiedlichen Oxidationsreaktionen.

2.2.2 Reaktivität

Bekannte katalysierte Oxidationen von Nicht-häm-Eisen(IV)oxido-Komplexen umfassen unter anderem den Sauerstofftransfer auf Heteroatome,^[79,80] Epoxidierungsreaktionen,^[81-85] aromatische und aliphatische Hydroxylierung^[58,60,86-88] sowie Halogenierungsreaktionen.^[64,66,89,90] Die Bandbreite spiegelt dabei die enzymatisch katalysierten Reaktionen der Nicht-häm-Eisen-Enzyme wider. Die wahrscheinlich bedeutsamste Beobachtung ist die katalysierte Hydroxylierung von nicht aktivierten C-H-Bindungen in Alkanen. Abhängig vom Ligandensystem können Eisen(IV)oxido-Komplexe schwächere Bindungen, wie bei Cyclohexadien mit einer Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von 70.1 kcal/mol, bis hin zu den stärkeren C-H-Bindungen in Cyclohexan mit einer BDE von 99.5 kcal/mol oxidieren.^[91,92] Bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMC})(\text{L})]^{2+}$ ist die Reaktivität abhängig vom axialen Liganden.^[93] Mit einem koordinierten Acetonitrilmolekül werden lediglich C-H-Bindungen mit einer BDE < 80 kcal/mol oxidiert, während mit koordinierten CF_3CO_2^- - und N_3^- -Anionen sowohl die Reaktivität als auch die Geschwindigkeitsrate erhöht werden kann.

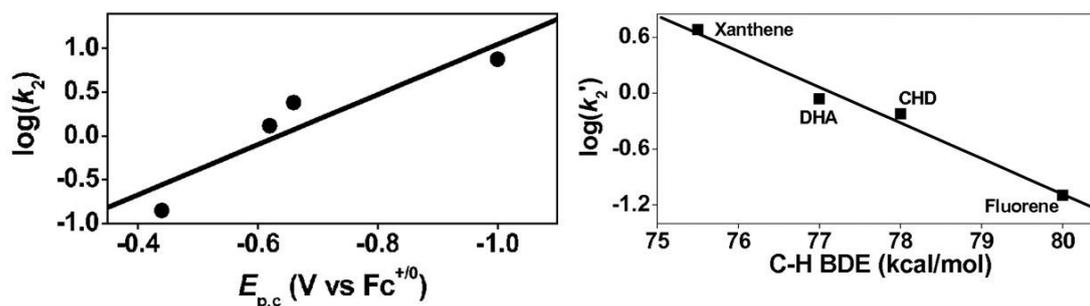
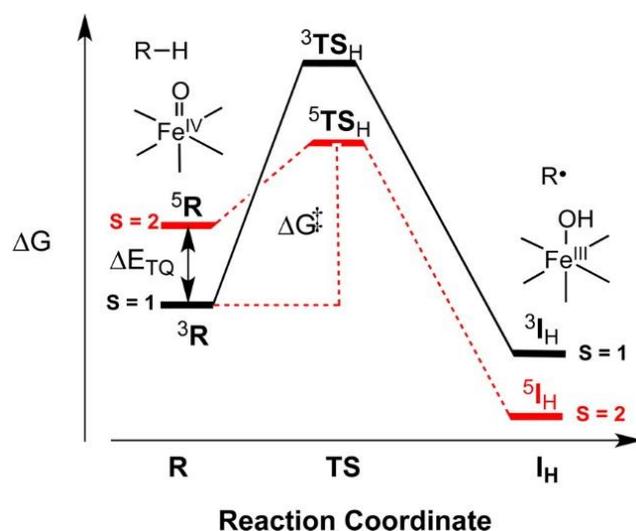


Abbildung 2.9: Lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitsrate der Oxidation von 9,10-Dihydroanthracen gegen $E_{p,c}$ von $[Fe^{IV}=O(TMC)(X)]^{n+}$ -Komplexen mit variablen Liganden X bei 0 °C (links). Korrelation der Geschwindigkeitsraten 2. Ordnung von $[Fe^{IV}=O(TMC)(N_3)]^+$ bei 25 °C mit der Bindungsdissoziationsenergie unterschiedlicher Substrate (rechts). Copyright (2007) National Academy of Sciences.^[93]

Es kann dabei eine lineare Abhängigkeit zwischen dem kathodischen Spitzenpotential $E_{p,c}$ der Eisen(IV)oxido-Spezies und der Geschwindigkeitsrate hergestellt werden (Abbildung 2.9). Je negativer das Potential des Komplexes ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Außerdem kann ein linearer Zusammenhang zwischen C-H-Bindungsstärke und der Reaktionsrate hergestellt werden. Dieser Trend wurde bei einer großen Anzahl an Komplexen mit unterschiedlichen Ligandensystemen beobachtet und wird darauf zurückgeführt, dass die Reaktion über einen Wasserstoffatomtransfer (HAT) stattfindet.^[58,61,94-96] Durch einen hohen kinetischen Isotopeneffekt bei Verwendung von deuterierten Substraten kann diese These zusätzlich unterstützt werden. Das bedeutet, dass der H-Atomtransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsmechanismus ist. Eine genaue Untersuchung dieses Mechanismus könnte die Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Eisen(IV)oxido-Komplexe erklären.

Das von Shaik und Schwarz vorgestellte *two-state-reactivity* (TSR) Modell postuliert eine geringe Energiedifferenz ΔE_{TQ} zwischen dem $S = 1$ Grundzustand und dem angeregten $S = 2$ Zustand einer Eisen(IV)oxido-Spezies (Schema 2.3).^[97-99] Bei der Reaktion dieser Spezies mit dem Substrat durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms schneiden sich die Trajektorien der beiden Zustände, sodass der triplett Übergangszustand energetisch höher liegt als der quintett Übergangszustand.



Schema 2.3: Darstellung der möglichen Reaktionsvorgänge im TSR-Model bei der H-Abstraktion eines Eisen(IV)oxido-Komplex mit tetragonaler Geometrie. ΔE_{TQ} ist die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und dem angeregten quintett Zustand, ΔG^\ddagger ist die Energiebarriere vom Grundzustand 3R zum quintett Übergangszustand 5TS_H und $^3,^5I_H$ stellt die Intermediate nach der H-Abstraktion dar. Dieses Bild wurde mit der Erlaubnis aus Ref ^[100] übernommen. Copyright 2015 American Chemical Society.

Durch Spininversion könnte somit die Reaktion über den quintett Übergangszustand zum Eisen(III)hydroxido-Intermediat verlaufen. Durch die folgende geringe Energiebarriere läuft die Rekombination des Substratradikals mit der Hydroxidogruppe in einem konzertierten Schritt ab, wodurch dieser Reaktionsweg deutlich schneller stattfindet als die Reaktion über den triplett Zustand. Es konnte gezeigt werden, dass eine Spininversion umso wahrscheinlicher ist, je kleiner die Energielücke zwischen dem $S = 1$ und dem $S = 2$ Zustand ist. Durch Änderung des Ligandenfelds kann somit die Lücke ΔE_{TQ} verkleinert werden, was zu einer größeren Geschwindigkeitsrate bei HAT-Reaktionen in Eisen(IV)oxido-Komplexen mit einem *intermediate spin* Grundzustand führt.^[93,101-104]

Nach dieser Theorie müssten Komplexe mit einem *high spin* Grundzustand deutlich reaktiver sein, da die Reaktion ohne Spininversion über den energetisch günstigeren quintett Übergangszustand verläuft.^[105] Jedoch zeigte der erste isolierte *high spin* Eisen(IV)oxido-Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ eine niedrigere Reaktivität gegenüber der H-Abstraktion von 9,10-Dihydroanthracen (BDE ~ 93 kcal/mol) als der Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_4\text{py})]^{2+}$.^[74] Die Geschwindigkeitsrate bei -30 °C war 20 mal langsamer als bei dem *intermediate spin* Eisen(IV)oxido-Komplex. Der Grund hierfür ist die sterische Hinderung durch die Guanidinsubstituenten, wodurch der Zugang zur Fe=O-Einheit erschwert wird. Bei kleineren Substraten wie 1,4-Cyclohexadien kann eine Geschwindigkeitsrate ähnlich zu $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_4\text{py})]^{2+}$ erreicht werden, was als weiterer Nachweis für die sterische Hinderung bei der Oxidationsreaktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TMG}_3\text{tren})]^{2+}$ dient.

Im Gegensatz dazu zeigt sich der Effekt des Spinzustands auf die Reaktivität bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TQA})(\text{MeCN})]^{2+}$. Bei der Oxidation von Cyclohexan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ weist er die bisher höchste gemessene Geschwindigkeitsrate ($k_2 = 0.37\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) eines mononuklearen Eisen(IV)oxido-Komplexes auf.^[76]

Interessanterweise wurde bei einem weiteren Komplex eine ähnlich hohe Geschwindigkeitsrate ($k_2 = 0.25\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) gefunden, jedoch liegt $[\text{Fe}=\text{O}(\text{Me}_3\text{NTB})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit einem $S = 1$ Grundzustand vor (Abbildung 2.10).^[94] Diese ähnliche Reaktivität wurde auch bezüglich der Epoxidierung von Styrol und der Reaktion mit 1,4-Cyclohexadien bestätigt.^[86] DFT Rechnungen zeigen, dass bei einer Temperatur von 233 K sowohl $[\text{Fe}=\text{O}(\text{Me}_3\text{NTB})(\text{MeCN})]^{2+}$ als auch $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TQA})(\text{MeCN})]^{2+}$ durch Dissoziation des koordinierten Lösungsmittelmoleküls in einer trigonal-bipyramidalen Geometrie vorliegen können.^[106,107] Durch das geänderte Ligandenfeld besitzt $[\text{Fe}=\text{O}(\text{Me}_3\text{NTB})]^{2+}$ somit einen *high spin* Zustand, was die ähnliche Reaktivität der beiden Komplexe erklärt. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die Messung des Spinzustands im Festkörper bei 4 K abweichende Ergebnisse zu dem Spinzustand in Lösung liefern kann.

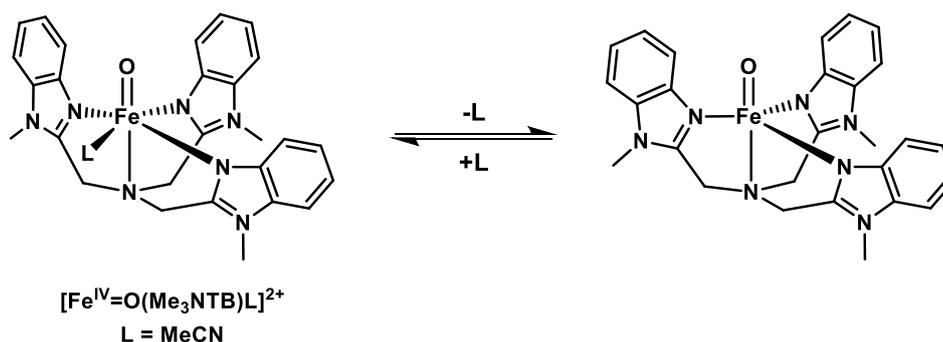


Abbildung 2.10: Angenommene Änderung der Struktur von $[\text{Fe}=\text{O}(\text{Me}_3\text{NTB})]^{2+}$ im Festkörper und in Lösung durch Koordination bzw. Dissoziation eines Acetonitrilmoleküls.

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der hochreaktiven Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexe auf ihre elektronische Struktur sowie auf ihre Reaktivität bezüglich der Halogenierung von zyklischen Alkanen.

Von Eisen(IV)oxido-Komplexe mit den pentadentaten Bispidin-Liganden N_2py_{3o} und N_2py_{3u} ist bekannt, dass sie trotz vergleichbarer Absorptionsspektren bei UV/vis-NIR-Messungen, deutliche Unterschiede bezüglich ihrer Stabilität und Reaktivität aufweisen. Einblicke in die elektronische Struktur dieser Komplexe sollten durch Mößbauerspektroskopie und ESR-Spektroskopie gewonnen werden. Theoretische Berechnungen mittels DFT weisen außerdem auf einen geringen Energieunterschied des $S = 1$ Grundzustands zu dem angeregten $S = 2$ Zustand im Komplex $[Fe^{IV}=O(N_2py_{3o})]^{2+}$ hin.^[95] Ausgehend von diesen Erkenntnissen sollte durch das Einführen von elektronenziehenden Substituenten die Donorstärke des Liganden N_2py_{3o} verringert werden, um diese Energielücke weiter zu minimieren und so potentiell einen *high spin* Grundzustand zu erreichen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Eisen(II)-Komplexe mit dem tetradentaten Bispidin-Liganden N_2py_2 auf ihre Reaktivität untersucht. Der Komplex $[Fe^{II}(N_2py_2)Cl_2]$ wurde bisher als einziger Modellkomplex für Halogenasen gefunden, der Cyclohexan selektiv halogenieren kann, wobei eine experimentelle Aufklärung des Reaktionsmechanismus bisher ausblieb.^[64] Zunächst sollte die Bildung von Chlorocyclohexan quantifiziert und mögliche Nebenprodukte detektiert werden. Darüber hinaus war es von Interesse, diese Reaktion auf weitere zyklische Alkane wie Cyclopentan und Adamantan anzuwenden. Ein Vergleich der Reaktivität des Komplexes mit Eisenchlorid-Salzen sollte zudem die Vorzüge der Halogenierung mit $[Fe^{II}(N_2py_2)Cl_2]$ im Gegensatz zu einer Radikalkettenreaktion aufzeigen.

Der postulierte Reaktionsmechanismus der Halogenierung von Cyclohexan mit dem oxidierten Bispidin-Eisen-Komplex geht von einer hochreaktiven Eisen(IV)oxido-Spezies aus, welche durch C-H-Abstraktion mit Cyclohexan reagiert. Diese konnte bisher jedoch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe von Cryo-Stopped-Flow Experimenten sollte die Oxidation des Komplexes daher bei niedrigen Temperaturen spektroskopisch untersucht werden, um weitere Informationen über mögliche Intermediate zu erhalten.

4 Elektronische Struktur von Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexen

4.1 Einführung

Die Untersuchung der Eisen(IV)oxido-Komplexe mit den pentadentaten Ligandensystemen N_2py_{3o} und N_2py_{3u} zeigte, dass die Unterschiede in der Reaktivität recht groß sind, obwohl die Liganden als Strukturisomere das gleiche Donorset bereitstellen (Abbildung 4.1).^[60] Sowohl bei der Oxidation durch C-H-Aktivierung als auch bei Sauerstofftransferreaktionen läuft die Reaktion mit dem Eisen(IV)oxido-Komplex mit N_2py_{3o} bis zu 100x schneller ab als mit dem Liganden N_2py_{3u} .^[62,80,95,108]

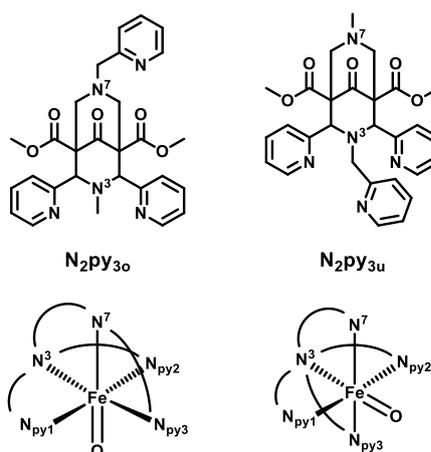


Abbildung 4.1: Struktur der Liganden N_2py_{3o} und N_2py_{3u} und deren Koordination im Eisen(IV)oxido-Komplex.

Die Betrachtung der Koordinationssphäre zeigt, dass der Oxido-Ligand in trans-Position zu einem der tertiären Amin-Donoren N^3 bzw. N^7 steht. Von Bispidin-Komplexen ist allgemein bekannt, dass sich die Metall- N_{amin} -Bindungslängen stark unterscheiden, die Metall- N^3 -Bindung ist dabei deutlich kürzer als die Metall- N^7 -Bindung.^[70] Wenn nun der trans-Einfluss auf die Bindungsstärke der Eisen-Oxido-Bindung betrachtet wird, müsste die Fe=O-Bindung trans zu der kürzeren und damit stärkeren Fe- N^3 -Bindung schwächer sein und dies würde zu einer geringeren Stabilität des Komplexes mit dem Liganden N_2py_{3u} führen. Wie bereits erwähnt ist jedoch das Gegenteil der Fall. $[Fe^{IV}=O(N_2py_{3u})]^{2+}$ ist der stabilste Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplex mit einer Halbwertszeit von mehreren Tagen bei Raumtemperatur.

Mit Hilfe von DFT-Studien wurden deshalb die Strukturen der Eisen(IV)oxido-Spezies im *intermediate spin* Zustand und im *high spin* Zustand verglichen und die Auswirkungen der beobachteten trans-Effekte und Jahn-Teller-Verzerrungen auf die Zustandsenergien ausgewertet.^[71] Zusätzlich wurde die Reaktion mit Cyclohexan untersucht, wobei sich zeigte, dass eine Erklärung der Reaktivitätsunterschiede durch den Vergleich des Grundzustandes der beiden Eisen(IV)oxido-Spezies gefunden werden kann.^[109] Der *intermediate spin* Grundzustand von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ liegt um 13 kJ/mol niedriger als der Grundzustand des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$. Außerdem ist der Energieunterschied zwischen dem *intermediate spin* und dem *high spin* Zustand bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ deutlich größer als bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ (18 kJ/mol vs. 6 kJ/mol).^[95] Nach dem im Kenntnisstand vorgestellten TSR-Modell führt eine kleinere Differenz der beiden Zustände zu einer größeren Geschwindigkeitsrate bezüglich der C-H-Abstraktion von Substraten, was wiederum die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung der Oxidationsreaktionen bestätigt.

4.2 Spektroskopie der Eisen(IV)oxido-Komplexe mit pentadentaten Bispidin-Liganden

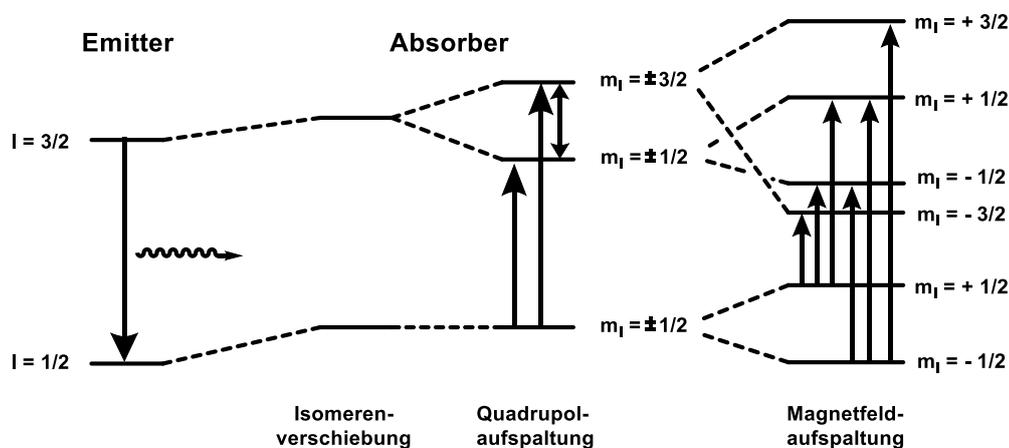
Die Erklärung der Reaktivitätsunterschiede über das TSR-Modell kann experimentell durch Bestimmung der Nullfeldaufspaltung überprüft werden. Bei Eisen(IV)oxido-Komplexen wurde festgestellt, dass die Nullfeldaufspaltung den Grad der Vermischung zwischen dem triplet Grundzustand und dem angeregten quintett Zustand durch Spin-Bahn-Kopplung widerspiegelt.^[110,111] Die Bestimmung der Nullfeldaufspaltung kann entweder durch Mößbauerspektroskopie oder durch ESR-Spektroskopie stattfinden.

4.2.1 Mößbauerspektroskopie

Der Mößbauereffekt beschreibt die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung, die von einem Emitter des gleichen Elements freigesetzt wird.^[112] In der Mößbauerspektroskopie wird dieser Effekt, kombiniert mit dem Doppler-Effekt, genutzt. Da sich die Anregungsenergie des zu untersuchenden Materials von der emittierten Energie der Gammastrahlung leicht unterscheidet, kann, durch die Bewegung des Strahlungsemitters mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, die Energie in einem gewissen Bereich moduliert werden, um somit die Resonanzenergie zu erhalten.^[113,114]

Über 100 Isotope sind für die Mößbauerspektroskopie geeignet, jedoch wird diese Methode hauptsächlich für die Untersuchung von Verbindungen mit ^{57}Fe Zentren angewendet.

Bei Messungen ohne externes magnetisches Feld können aus dem erhaltenen Spektrum zwei Parameter abgelesen werden. Die Isomerieverschiebung δ ist abhängig von der Elektronendichte am Kern und kann Auskunft über die Oxidationsstufe, sowie den Spinzustand geben. Sie erlaubt außerdem Rückschlüsse auf die Koordination des Eisenzentrums, sowie die Elektronegativität der Liganden bei Vergleich von ähnlichen Strukturen.^[115] Bei Kernen mit $I \geq 1$ kann außerdem die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q der Kernspinzustände beobachtet werden, welche bei einer nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung entsteht. Dadurch können Erkenntnisse über die koordinierenden Liganden und die Symmetrie des Komplexes erhalten werden. Bei dem hier untersuchten Isotop ^{57}Fe wird die Entartung des angeregten Zustands ($I = 3/2$) durch die Quadrupolaufspaltung aufgehoben, wodurch zwei Übergänge erlaubt sind, die im Mößbauerspektrum als Duplett zu erkennen sind (Schema 4.1).^[114,116] Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes findet zusätzlich die Aufspaltung der magnetischen Kernspinzustände statt. Mit der Auswahlregel $\Delta m_I = 0, \pm 1$ sind somit sechs Übergänge erlaubt.



Schema 4.1: Schematische Darstellung der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung bei der Anregung des Kernspins von ^{57}Fe mit $\Delta m_I = 0, \pm 1$.

Mit dem Komplex $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_3\text{u})]^{2+}$ wurden bereits Mößbauermessungen durchgeführt, bei welchen die Isomerieverschiebung $\delta = 0.02 \text{ mms}^{-1}$ und die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 0.69 \text{ mms}^{-1}$ erhalten wurden.^[81] Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes konnte außerdem die Nullfeldaufspaltung mit $D = +23 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Zum Vergleich wurde im Rahmen dieser Arbeit Mößbauerproben des strukturisomeren Komplexes $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ hergestellt. Hierzu musste zunächst der Eisen(II)-Komplex mit Eisen-57 angereichertem $^{57}\text{FeCl}_2$ synthetisiert werden. Nach dem Austausch des Gegenions mit $\text{Ag}(\text{OTf})$ konnte durch Kristallisation der Komplex $[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_{30})\text{MeCN}](\text{OTf})_2$ gewonnen werden. Dieser wurde bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in MeCN (2 mM) mit sPhIO (5 eq) zu der Eisen(IV)oxido-Spezies oxidiert, welche anschließend für die Mößbauermessungen in flüssigem Stickstoff eingefroren wurde.

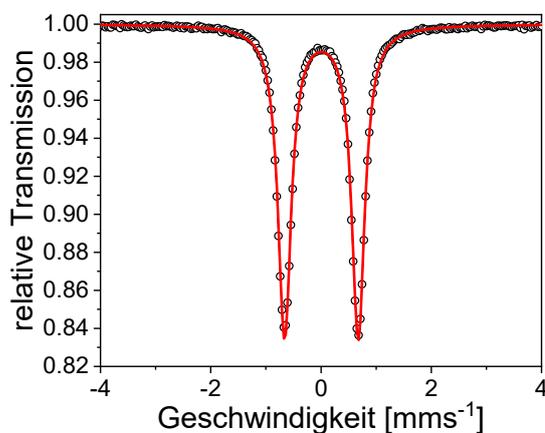


Abbildung 4.2: Mößbauerspektrum von $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ in MeCN bei 80 K.

Die Messung bei 80 K ohne externes Magnetfeld ergibt für den Komplex $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0.01\text{ mms}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.34\text{ mms}^{-1}$ (Abbildung 4.2). Da die Isomerieverschiebung des Komplexes vergleichbar mit der Isomerieverschiebung von $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$, sowie weiterer Eisen(IV)oxido-Komplexe mit $S = 1$ Zustand ist, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass auch der vermessene Komplex einen *intermediate spin* Grundzustand besitzt.^[55]

Auffällig ist der große Unterschied in der Quadrupolaufspaltung (1.34 mms^{-1} vs. 0.69 mms^{-1}). Diese ist abhängig von der Ladungsverteilung um den Kern, wobei ein elektrischer Feldgradient (EFG) bei einer nicht kugelsymmetrischen Verteilung auftritt. Den größten Einfluss auf den elektrischen Feldgradient in z-Richtung, welche als die Achse entlang des höchsten Gradienten mit dem Potential V_{zz} definiert ist, besitzen die Grenzorbitale, also die d-Orbitale bei Eisenkernen.^[116] Bei theoretischen Untersuchungen der Einflüsse auf den elektrischen Feldgradienten und die Quadrupolaufspaltung bei Eisen(IV)oxido-Komplexen zeigte sich, dass eine Vorhersage von ΔE_Q allein durch die Betrachtung der d-Orbitale durch die Ligandenfeldtheorie nicht ausreicht. Es müssen darüber hinaus kovalente Bindungsanteile, vor

allem bei der Fe-O-Bindung, mit einbezogen werden, wodurch eine simple Analyse der gemessenen Quadrupolaufspaltung erschwert wird.^[117,118] Die Erkenntnis, welche aus dem Vergleich der Quadrupolaufspaltungen gewonnen werden kann, ist, dass beim Komplex $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ eine deutlich größere Anisotropie der elektrischen Kernladung vorhanden sein muss als bei $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$.

Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtung der bereits publizierten XAS-Messungen, bei welchen der deutliche Unterschied der Vorkantenintensität (32 units mit $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ vs. 45 units mit $\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}}$) auf eine stärkere Verzerrung der Symmetrie am Eisenzentrum bei dem Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ zurückgeführt wurde.^[62]

Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes kommt es zu einer weiteren Aufspaltung der Kernniveaus. Durch temperaturabhängige und feldabhängige Messungen kann durch Simulation der Spektren die Nullfeldaufspaltung D , sowie die Hyperfeinkopplung A bestimmt werden (Abbildung 4.3). Die Messungen sowie die Simulation der Mößbauerspektren von $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ wurde von *Dr. E. Bill* durchgeführt. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.1 im Vergleich mit den bereits bekannten Werten von $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ aufgeführt.

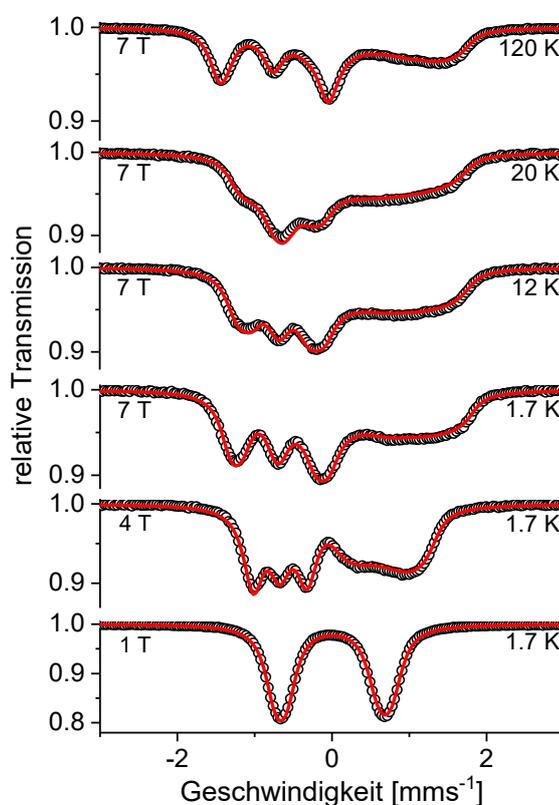


Abbildung 4.3: Änderung der Mößbauerspektren von $[^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ in MeCN bei der Variation der Temperatur von 1.7–120 K bei einem konstanten Magnetfeld $B = 7 \text{ T}$ und bei der Variation des externen Magnetfelds von $B = 1-7 \text{ T}$ bei konstanter Temperatur (1.7 K).

Tabelle 4.1: Vergleich der Parameter aus den Mößbauerstudien der Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexe.

	$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$	$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ [67]
S	1	1
δ [mms ⁻¹]	0.01	0.02
ΔE_{Q} [mms ⁻¹]	1.34	0.69
g_x, g_y, g_z	2.10, 2.10, 2.04	
D (E/D) [cm ⁻¹]	24.89 (0)	23.2 (0)
A_{xx}, A_{yy}, A_{zz} [T]	-21.6, -21.6, -2.9	-22.2, -20.2, -5

Die Messdaten bestätigen den bereits durch die Isomerieverschiebung angenommenen Spinzustand von $S = 1$. Die anisotropen Hyperfeinkopplungskonstanten A zeigen, dass der hier untersuchte Komplex eine hohe Symmetrie in der äquatorialen Ebene aufweisen muss ($A_{xx} = A_{yy}$). Mit dem Liganden $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ ist dagegen die Symmetrie in äquatorialer Ebene erniedrigt, was auf die elongierte Fe-N⁷-Bindung zurückgeführt werden kann.

Die Nullfeldaufspaltung beträgt bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ $D = 24.89 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit größer als die Nullfeldaufspaltung im Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$. In Eisen(IV)oxido-Komplexen entsteht die Nullfeldaufspaltung hauptsächlich durch Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem triplet Grundzustand und dem angeregten quintett Zustand, wobei der Wert umgekehrt proportional zu dem Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen ist.^[110,119] Somit ermöglicht der Vergleich der Nullfeldaufspaltung direkte Rückschlüsse auf den Energieunterschied der Spinzustände und scheint bei den Bispidin-Eisen-Komplexen mit dem TSR-Modell übereinzustimmen. Die größere Nullfeldaufspaltung bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ lässt auf eine stärkere Spin-Bahn-Kopplung des $S = 1$ mit dem $S = 2$ Zustand schließen, woraus die Wahrscheinlichkeit einer Spininversion bei der HAT-Reaktion erhöht wird. Dadurch kann die größere Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ gegenüber dem strukturisomeren Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ erklärt werden.

4.2.2 ESR-Spektroskopie

Die Bestimmung der Nullfeldaufspaltung kann neben den gezeigten Mößbauerfeldmessungen auch mittels der High-Frequency-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (HF-ESR-Spektroskopie) erfolgen.^[119] Hierfür wurden zunächst Vorstudien mit den Komplexen $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ durch X-Band ESR-Spektroskopie durchgeführt.

Die Synthese des Oxido-Komplexes erfolgte durch Zugabe von sPhIO (5 eq) zu dem Bispidin-Eisen(II)-Komplex (2 mM) in MeCN bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels UV/vis-Spektroskopie verfolgt, sodass bei der vollständigen Oxidation des Komplexes die Probe in flüssigem Stickstoff eingefroren werden konnte. Zunächst wurde die Probe im senkrechten Modus untersucht. Bei diesem ist die Mikrowellenstrahlung orthogonal zu dem externen Magnetfeld orientiert, wodurch nur Übergänge in Molekülen mit halbzahligem Elektronenspin erlaubt sind, bei welchen die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_l = 0$ gilt. Bei Eisen-Komplexen sind somit in diesem Modus lediglich Übergänge von Fe^{3+} -Spezies mit $S = 1/2$, $S = 3/2$ oder $S = 5/2$ erlaubt, welche durch den Zerfall der Eisen(IV)oxido-Spezies entstehen könnten.

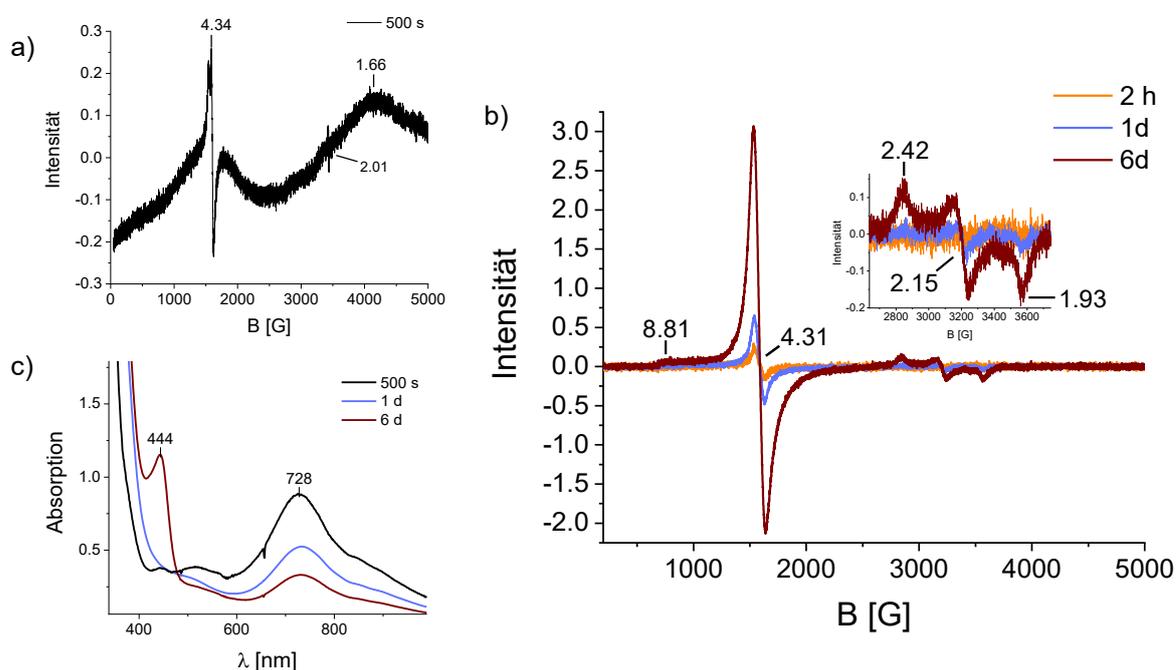


Abbildung 4.4: a) ESR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ in MeCN nach 500 s nach der Zugabe von sPhIO zu dem Eisen(II)-Komplex. Die Messung erfolgte bei einer Frequenz von 9.635615 GHz bei 5.5 K. b) Die gleiche Probe, wie bei a) nach unterschiedlich langer Alterung bei Raumtemperatur. Die Messungen erfolgten bei einer Frequenz von 9.635572–9.637782 GHz bei 5.5–6.5 K. c) UV/vis NIR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ (2 mM) zum Zeitpunkt der Probenentnahme (500 s, schwarz) und nach unterschiedlich langer Alterung der Lösung bei Raumtemperatur.

Entgegen der Erwartung, dass bei der hergestellten Probe keine Signale in diesem Modus zu erkennen sein sollten, da $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ eine hohe Stabilität aufweist, zeigt das ESR-Spektrum mehrere Übergänge (Abbildung 4.4 a). Das Signal mit $g_{\text{eff}} = 4.34$ kann auf einen *high spin* Eisen(III)-Komplex mit $S = 5/2$ zurückgeführt werden. Stark verbreiterte Signale mit $g_{\text{eff}} = 1.66$ wurden bereits im Photosystem II detektiert.^[120-122] Dort konnte es der magnetischen Interaktion zwischen einem Nighthäm-Eisen(II)-Komplex und zwei Chinonradikalen zugeordnet werden. Eine ähnliche Interaktion kann möglicherweise bei der Oxidation des Bispidin-Eisen(II)-Komplexes beobachtet werden. Die Annahme, dass zunächst ein Elektronentransfer stattfindet und dann das Sauerstoffatom auf das Eisenzentrum übertragen wird, würde zu einem organischen Radikal sPhIO^\bullet und einer Fe^{3+} Spezies führen. Dadurch könnte auch das scharfe Signal mit $g_{\text{eff}} = 2.01$ erklärt werden, welches nahe an dem g -Wert eines freien Elektrons liegt, wie es in organischen Radikalen zu finden ist.

Um weitere Informationen über mögliche entstehende Spezies durch den Zerfall vom Eisen(IV)oxido-Komplex zu erhalten wurde die Probe daraufhin aufgetaut und nach unterschiedlichen Zeiten bei Raumtemperatur erneut eingefroren und vermessen (Abbildung 4.4 b).

Nach 2 h sind die breiten Signale mit $g_{\text{eff}} = 4.34$ und $g_{\text{eff}} = 1.66$ nicht mehr vorhanden, was die zuvor aufgestellte Hypothese bestätigt, dass es sich dabei um eine Beobachtung des Oxidationsprozesses handeln könnte. Dagegen kann die Zunahme von Signalen mit $g_{\text{eff}} = 8.81$ und 4.31 beobachtet werden, die erneut einer entstehenden Eisen(III)-Spezies mit $S = 5/2$ zugeordnet werden können. Der Zerfall der Eisen(IV)oxido-Spezies verläuft vermutlich über die Abstraktion eines H-Atoms, wodurch ein Eisen(III)hydroxido-Komplex entsteht. Da OH^- als Ligand laut spektrochemischer Reihe zu einer schwachen Ligandenfeldaufspaltung führt, kann angenommen werden, dass dieser Komplex im *high spin* Zustand vorliegt. Außerdem kann die Entstehung einer *low-spin* Eisen(III)-Spezies mit $S = 1/2$ beobachtet werden. Die Aufspaltung des g -Faktors in $g_x = 2.42$, $g_y = 2.15$ und $g_z = 1.93$ lässt auf eine rhombische Symmetrie schließen. Dieser Komplex könnte durch den langsamen Ligandenaustausch des Hydroxido-Liganden mit Acetonitril entstehen, welches zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung führt.

Beachtung sollte auch den UV/vis-NIR-Spektren geschenkt werden, durch welche der Zerfall der Eisen(IV)oxido-Spezies zusätzlich verfolgt wurde (Abbildung 4.4 c). Es kann die Entstehung einer Bande bei 444 nm beobachtet werden, welche im Absorptionsbereich von bekannten Bispidin-Eisen(II)-Komplexen liegt.^[69] Da Eisen(II)-Komplexe als *ESR silent* gelten, werden für diesen Komplex keine Signale in den ESR-Spektren erwartet.

Die Untersuchung von Molekülen mit ganzzahligem Spin, wie der Eisen(IV)oxido-Komplex mit $S = 1$, findet im parallelen Modus statt, bei welchem die Mikrowellenstrahlung parallel zum externen Magnetfeld orientiert ist. Jedoch ist die Auflösung der Spektren deutlich geringer als bei den Messungen im senkrechten Modus. Die Aufnahme der Spektren im parallelen Modus erfolgten in den gleichen gefrorenen Lösungen wie im senkrechten Modus, sodass die Spektren in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 direkt verglichen werden können.

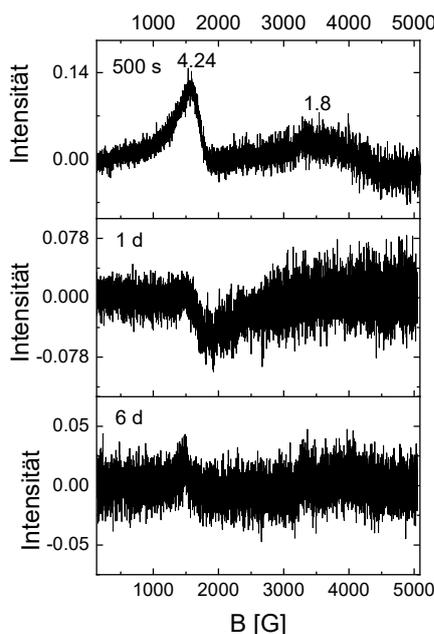


Abbildung 4.5: ESR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ in MeCN bei 5.5-6.5 K nach 500 s bei 238 K bzw. 1 Tag / 6 Tage bei Raumtemperatur. Die Messung erfolgte im parallelen Modus mit einer Frequenz von 9.384347-9.394708 GHz.

Nach 500 s ist ein relativ intensives Signal mit $g_{\text{eff}} = 4.24$, sowie ein breites Signal bei $g_{\text{eff}} = 1.7-1.8$ zu erkennen. Für einen $S = 1$ Spinzustand wird ein Signal im Bereich von $g_{\text{eff}} = 4$ erwartet, sodass diese Übergänge der Eisen(IV)oxido-Spezies zugeordnet wird. Für *high spin* Eisen(IV)oxido-Komplexe wird zusätzlich ein Signal bei $g \approx 8$ erwartet, welches bei den bisher literaturbekannten Eisen(IV)oxido-Komplexen eine deutlich höhere Intensität besitzt.^[123-125] Deshalb kann angenommen werden, dass ein *intermediate spin* Eisen(IV)-Komplex zu diesem Signal führt, was auch die Mößbauermessungen bestätigen. Dies zeigt, dass eine Bestimmung des Spinzustands von Eisen(IV)-Komplexen auch durch ESR-Messungen möglich ist. Das Spektrum, welches nach einem Tag aufgenommen wurde, zeigt jedoch, dass die Auflösung bei niedrigerer Konzentration der Eisen(IV)oxido-Spezies deutlich abnimmt, sodass für die Detektion dieser Spezies eine relativ hohe Konzentration nötig ist.

Für den Vergleich der pentadentaten Bispidin-Liganden wurden vergleichbare ESR-Experimente mit dem Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ wiederholt. Da bei der Synthese dieses Komplexes die Oxidation deutlich schneller abläuft, wurde die Probe nach 200 s in flüssigem Stickstoff eingefroren. Bereits zu diesem Zeitpunkt zeigt das ESR-Spektrum im senkrechten Modus ein Signal mit $g_{\text{eff}} = 8.58$, ein intensives Signal mit $g_{\text{eff}} = 4.28$, sowie ein schwaches Signal mit rhombischer Symmetrie mit $g_x = 2.39$, $g_y = 2.18$ und $g_z = 1.91$. Wie zuvor können diese Signale zwei Eisen(III)-Spezies mit einem *high spin* bzw. *low spin* Zustand zugeordnet werden.

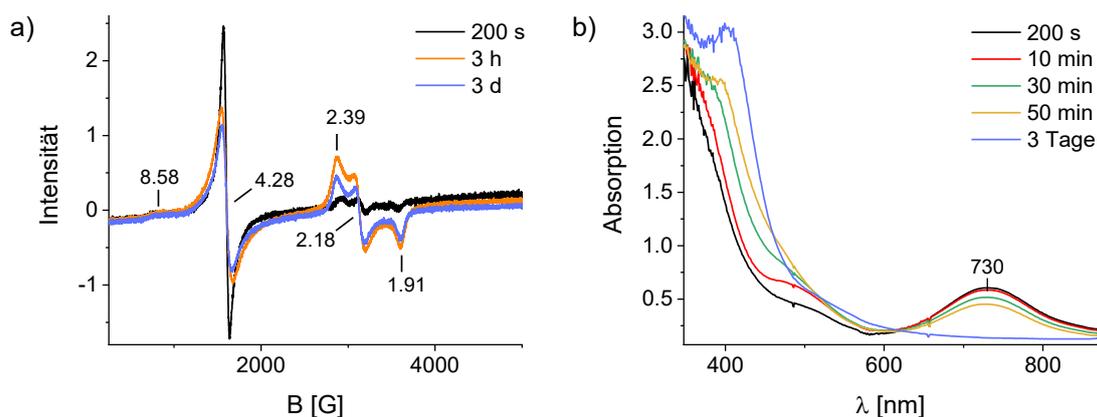


Abbildung 4.6: a) ESR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ in MeCN nach 200 s nach der Zugabe von sPhIO zu dem Eisen(II)-Komplex (schwarz), sowie nach 3 h und 3 d bei Raumtemperatur. Die Messung erfolgte bei einer Frequenz von 9.636416–9.638256 GHz bei 5.5–8 K. b) UV/vis NIR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ (2 mM) in MeCN in den ersten 50 min nach Zugabe von sPhIO bei 238 K und nach 3 Tagen bei Raumtemperatur.

Interessanterweise verändert sich die Intensität dieser Spezies über die Zeit gegenläufig. Die Konzentration des *high spin* Komplexes nimmt ab, während die Konzentration des *low spin* Komplexes ansteigt. Da bei der ersten Messung die Bildung noch nicht vollständig abgeschlossen ist, kann es in diesem Spektrum zu Überlagerung der Signale, für die Entstehung über eine Eisen(III)-Spezies, sowie für den Zerfall zum Eisen(III)hydroxido-Komplex kommen, sodass zunächst eine höhere Intensität erhalten wird. Ob sich die Konzentrationen der Spezies zwischen der Messung nach drei Stunden und nach drei Tagen ändert kann nicht eindeutig bestimmt werden, da der Temperaturunterschied von 2.5 K bereits zu deutlichen Schwankungen der Intensität führen kann und auch durch verschiedene Positionierung der Probe im Probenhalter eine geringe Abweichung möglich ist. Auch die ESR-Spektren der Messungen im parallelen Modus beinhalten große Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Komplexen. Nach 200 s können drei Signale mit $g_{\text{eff}} = 11.3$, 4.3 und 1.7 detektiert werden (Abbildung 4.7).

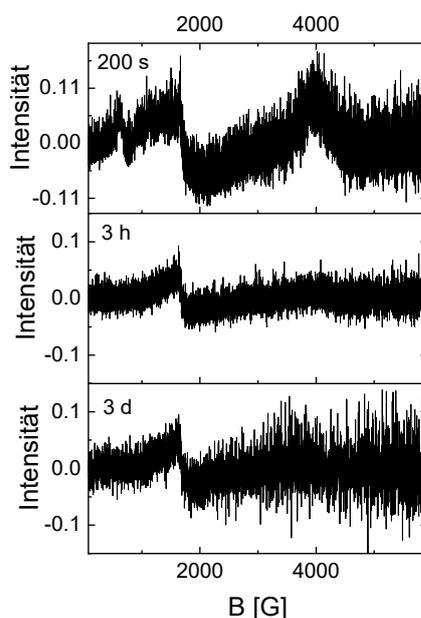


Abbildung 4.7: ESR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ in MeCN bei 5.5-8 K nach 200 s bei 238 K bzw. 3 h/3 d bei Raumtemperatur. Die Messung erfolgte im parallelen Modus bei einer Frequenz von 9.386426–9.399356 GHz.

Das Signal mit $g_{\text{eff}} = 4.3$ kann in diesem Fall nicht eindeutig dem Eisen(IV)oxido-Komplex zugeordnet werden, da es nach drei Tagen noch immer vorhanden ist, obwohl im UV/vis-NIR-Spektrum der Oxido-Komplex komplett zerfallen ist. Obwohl hohe g -Werte für ein $S = 2$ System mit $g_{\text{eff}} = 8.2$ und 4.0 erwartet werden, können damit die erhaltenen Werte nicht erklärt werden.^[123] Außerdem würde das im Widerspruch zu den Mößbauermessungen stehen, die einen $S = 1$ Spinzustand des Eisen(IV)oxido-Komplexes beweisen.

Die noch ausstehenden Messungen von temperaturabhängigen HF-ESR-Experimente können zusätzliche Informationen zu diesen Spezies liefern, sowohl über die g -Werte als auch über die Nullfeldaufspaltung.

4.3 Variation der Donorstärke des Bispidin-Liganden

Die Untersuchungen der Reaktivität des Eisen(IV)oxido-Komplexes mit dem Liganden N_2py_{30} zeigen unter anderem einen geringen Energieunterschied zwischen dem $S = 1$ und dem $S = 2$ Zustand.^[95] Durch leichte Änderungen der Donorstärke des Bispidin-Liganden besteht die Möglichkeit diese Energielücke weiter zu verkleinern, um einen $S = 2$ Grundzustand zu erreichen.

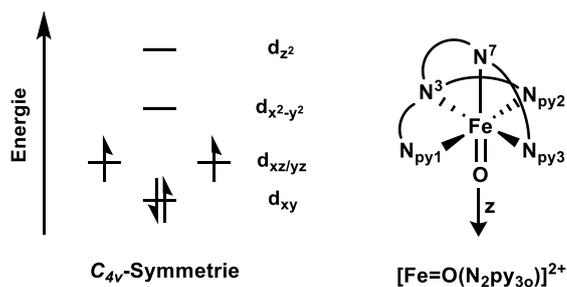
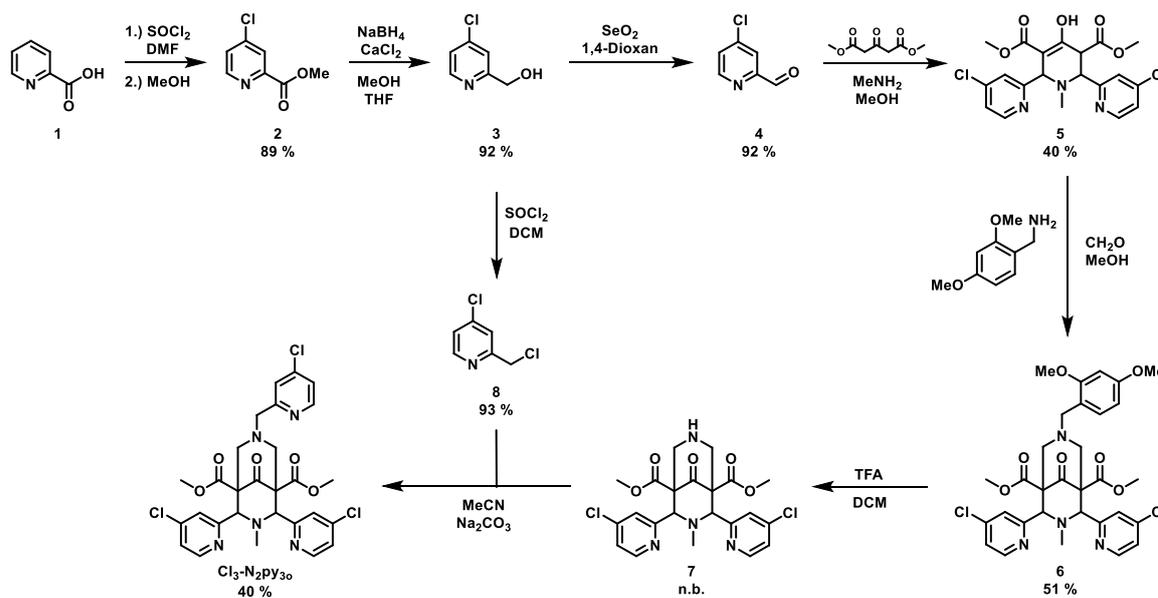


Abbildung 4.8: Ligandenfeldaufspaltung von Eisen(IV)oxido-Komplexen mit einer C_{4v} -Symmetrie, sowie die Darstellung der Koordinationssphäre von $[Fe^{IV}=O(N_2py_{30})]^{2+}$.

Die Ligandenfeldaufspaltung der Eisen(IV)oxido-Komplexe zeigt, dass die Aufspaltung zwischen dem d_{xy} -Orbital und dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital verringert werden muss, um einen *high spin* Komplex zu erhalten (Abbildung 4.8). Dies kann durch Schwächung der Donorstärke der Liganden in äquatorialer Position erreicht werden. Die Auswirkungen auf das Ligandenfeld durch Änderung der Donorstärke des Liganden N_2py_{30} wurde bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit untersucht.^[126] Dabei wurden zwei der Pyridindonoren (N_{py1} und N_{py2}) mit Chlor- bzw. Nitro-Substituenten synthetisiert und der Einfluss dieser Substitution auf das Absorptionsspektrum des Eisen(IV)oxido-Komplexes untersucht. Durch die Chlor-Substitution wurden kleiner Effekte beobachtet, als durch die Nitro-Substitution. Durch die Einführung der Substituenten am dritten koordinierenden Pyridindonor sollte das äquatoriale Ligandenfeld weiter verringert werden und die Auswirkungen auf den Eisen(IV)oxido-Komplex spektroskopisch untersucht werden..

4.3.1 Synthese von $[Fe^{II}(Cl_3-N_2py_{30})]^{2+}$

Die Synthese des dreifach chlorierten Liganden $Cl_3-N_2py_{30}$ folgt bis zum Piperidon **5** der gleichen Syntheseroute wie für den zweifach chlorierten Liganden (Schema 4.2, **1-5**).^[127,128] Durch Chlorierung von 2-Picolinsäure **1** wird der Chlor-Substituent in *para*-Position zum Stickstoff eingeführt. Die Estergruppe wird zunächst zum Alkohol **3** mit $NaBH_4$ reduziert und anschließend mit SeO_2 zum Aldehyd **4** oxidiert, welches für die Synthese des Piperidons durch eine doppelte Mannich-Reaktion benötigt wird.

Schema 4.2: Synthese des Liganden $\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{30}$.

In einer weiteren doppelten Mannichreaktion wird **5** mit 2,4-Dimethoxybenzylamin zum Bispidin **6** umgesetzt.^[129] Die so eingeführte DMB-Schutzgruppe kann mit Trifluoressigsäure entfernt werden um **7** zu erhalten.^[130] Parallel wurde die Alkoholgruppe von **3** mit Thionylchlorid zu **8** umgesetzt, um eine bessere Abgangsgruppe für die folgende Substitutionsreaktion zu erzeugen. Durch Reaktion des entschützten Bispidins **7** mit **8** wird der Ligand $\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{30}$ erhalten.

Die Synthese des Eisen(II)-Komplexes erfolgte durch äquimolare Zugabe von $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ zu einer Suspension des Liganden in Acetonitril. Durch Verringerung des Volumens und Überschichten mit Diethylether konnten Kristalle gewonnen werden, welche durch Röntgenstrukturanalyse vermessen werden konnten (Abbildung 4.9). Die erhaltene Struktur zeigt den Eisen(II)-Komplex mit dem dreifach chlorierten Bispidin-Liganden, einem Chlorid als Koligand und einem Trifluoracetat-Ion als Gegenion. Eine genaue Analyse der Bindungslängen kann nicht durchgeführt werden, da an der Position des Koliganden eine größere Menge an Restelektronendichte vorhanden ist, was auf unterschiedliche Koliganden im Einkristall hindeutet. Anstatt des bei der Komplexbildung mit $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ erwarteten Lösungsmittels als Koligand wird zu ca. 90 % Chlorid an dieser Position detektiert.

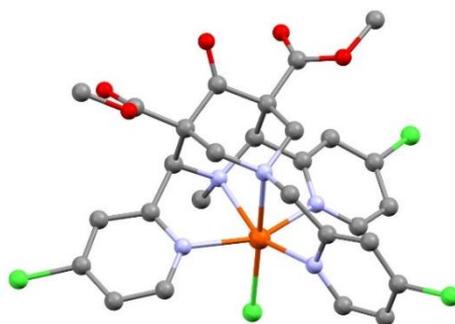


Abbildung 4.9: Kristallstruktur von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{30})\text{Cl}](\text{OTf})$, erstellt mit Mercury Version 3.10.1. Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Dieses kommt wahrscheinlich aus einer Verunreinigung des Lösungsmittels. In späteren Reaktivitätsstudien, bezüglich der Halogenierung von Alkanen, wurde festgestellt, dass beim käuflich erworbenen absoluten Acetonitril durch das zugesetzte Molsieb Chloridionen als Verunreinigung in Lösung vorliegen. Eine erneute Komplexierung wurde in Lösungsmittel ohne Molsieb durchgeführt, jedoch gelang die Kristallisation von geeigneten Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse nicht. Da bei der Oxidation des Eisen(II)-Komplexes zu einem Eisen(IV)oxido-Komplex der Koligand verdrängt wird, wurden die weiteren Experimente mit dem erhaltenen Komplex durchgeführt.

4.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Auswirkung der eingeführten Substituenten auf das Ligandenfeld wird zunächst durch UV/vis-NIR-Messungen untersucht. Durch Oxidation des Eisen(II)-Komplexes (1 mM) mit sPhIO (5 eq) entsteht der Eisen(IV)oxido-Komplex mit d-d-Banden bei 495 nm und 735 nm (Abbildung 4.10).

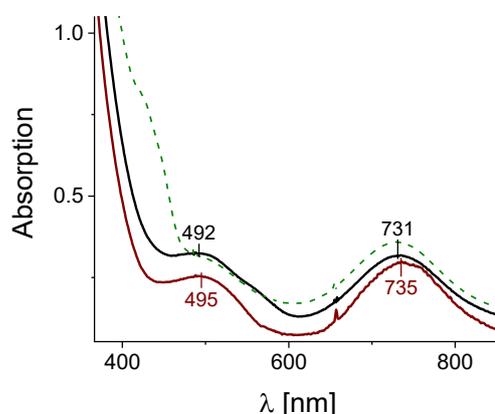


Abbildung 4.10: Vergleich der UV/vis-NIR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ (grün gestrichelt), $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Cl}_2\text{-N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ (schwarz) und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{30})]^{2+}$ (rot) ~ 1 mM in MeCN bei 238 K.

Der Vergleich dieser elektrischen Übergänge mit den Absorptionsspektren der Komplexe mit dem unsubstituierten Liganden N_2py_{30} , sowie dem zweifach chlorierten Liganden $Cl_2-N_2py_{30}$ zeigt, dass die Verschiebung der Banden zu größeren Wellenlängen recht gering ist. Es kann jedoch eine Tendenz zu geringeren Energien erkannt werden, je mehr elektronenziehende Chlorid-Substituenten am Liganden vorhanden sind.

In wieweit die Substitution des Liganden die Eisen-Sauerstoff-Bindung beeinflusst, kann durch Resonanz-Raman-Messungen bestimmt werden. Die Anregungsenergie für die Schwingungsfrequenz der Eisen-Sauerstoff-Bindung liegt für die meisten Eisen(IV)oxido-Komplexe im Bereich von $800-850\text{ cm}^{-1}$.^[55] Für den Komplex $[Fe^{IV}=O(N_2py_{30})]^{2+}$ ist die Schwingungsfrequenz mit $\nu_{Fe=O} = 825\text{ cm}^{-1}$ literaturbekannt.^[62]

Die Oxidation der Eisen(II)-Komplexe mit den Chlorid-substituierten Liganden wurde sowohl mit sPhIO als auch mit ^{18}O -markiertem sPhI ^{18}O durchgeführt. Durch die Beobachtung einer Isomerieverschiebung von 35 cm^{-1} kann eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Schwingungsbanden für die Eisen-Sauerstoffbindung stattfinden. Mit $\nu_{Fe=O} = 825\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu_{Fe=^{18}O} = 34\text{ cm}^{-1}$) für $[Fe^{IV}=O(Cl_2-N_2py_{30})]^{2+}$ und $\nu_{Fe=O} = 824\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu_{Fe=^{18}O} = 35\text{ cm}^{-1}$) für $[Fe^{IV}=O(Cl_3-N_2py_{30})]^{2+}$ kann kein wesentlicher Einfluss auf die Schwingungsfrequenz der Eisen-Sauerstoff-Bindung durch Substitution des Bispidin-Liganden beobachtet werden.

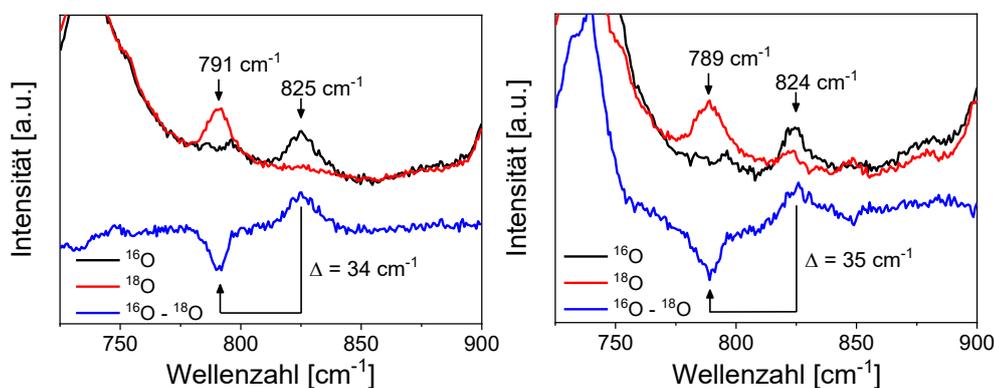


Abbildung 4.11: rRaman-Spektren von $[Fe^{IV}=O(Cl_2-N_2py_{30})]^{2+}$ (links) und $[Fe^{IV}=O(Cl_3-N_2py_{30})]^{2+}$ (rechts) $\sim 4\text{ mM}$ in MeCN/DCM (4:1) bei 237 K .

Sowohl die Ergebnisse der UV/vis-NIR-Spektroskopie als auch die rRaman-Messungen zeigen, dass die Einführung von Chlorid-Substituenten an den koordinierenden Pyridindonoren die elektronische Struktur der Eisen(IV)oxido-Komplexe mit pentadentaten Bispidin-Liganden nicht stark beeinflusst. Die Erniedrigung der Basizität des Pyridins von $pK_s = 5.33$ auf 3.97 durch die *para*-Substitution mit Chlorid scheint nicht zu dem erwarteten Effekt auf das Ligandenfeld, durch

die niedrigere Donorstärke des Pyridins, zu führen.^[127] Eine drastischere Erniedrigung der Donorstärke kann, im Gegensatz zu der Substitution am Pyridindonor mit elektronenziehenden Gruppen, durch Einführung anderer Heteroaromaten an Stelle der Pyridine erreicht werden. Der Vergleich der Basizität zeigt, dass zum Beispiel Pyrazin mit $pK_s = 0.6$ eine solche Möglichkeit darstellt.^[131] Die Synthese eines hexadentaten Bispidin-Liganden mit einem Pyridazindonor ($pK_s = 2.3$) an N^7 ist bereits bekannt und zeigt, dass die Substitution der Pyridingruppen an den tertiären Aminen N^3 bzw. N^7 mit anderen Heterozyklen möglich ist.^[132-134]

4.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die spektroskopische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Eisen(IV)oxido-Komplexen mit pentadentaten Bispidin-Liganden vorgestellt. Ein Vergleich der erhaltenen Parameter aus den durchgeführten Messungen ist in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Zunächst konnte durch Mößbauermessung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ die Hypothese bestätigt werden, dass es sich um einen Eisen(IV)-Komplex mit einem *intermediate spin* Grundzustand handelt.

Tabelle 4.2: Vergleich der erhaltenen Parameter der in diesem Kapitel untersuchten Eisen(IV)oxido-Komplexe.

	$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+ \text{ c}}$	$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$	$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Cl}_2\text{-N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$	$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$
S	1	1		
λ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	730 (400)	495 (310) 730 (400)	492 (250) 731 (300)	495 (310) 735 (310)
$\nu_{\text{Fe-O}}$	840	825	825	824
Fe-O [\AA]	1.64	1.62		
δ [mms^{-1}]	0.02	0.01		
ΔE_Q [mms^{-1}]	0.69	1.34		
g_x, g_y, g_z^a		2.10, 2.10, 2.04		
D (E/D) [cm^{-1}]	23.2 (0)	24.89 (0)		
A_{xx}, A_{yy}, A_{zz} [T]	-22.2, -20.2, -5	-21.6, -21.6, -2.9		
g_{eff}^b	4.24, 1.8	11.3, 4.3, 1.7		

^a aus Mössbauermessungen ^b aus ESR-Messungen ^cRef [62,67]

Die Isomerieverschiebung $\delta = 0.01 \text{ mms}^{-1}$ ist vergleichbar mit der bereits bekannten Isomerieverschiebung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$. Die Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 1.34 \text{ mm}^{-1}$ deutet auf eine starke Anisotropie der elektrischen Kernladung hin und ist deutlich größer als bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$. Durch temperaturabhängige Feldmessung konnte

außerdem die Nullfeldaufspaltung $D = 24.89 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Im Vergleich der strukturisomeren Komplexe lässt die größere Nullfeldaufspaltung bei $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ auf eine stärkere Spin-Bahn-Kopplung des $S = 1$ mit dem $S = 2$ Zustand schließen, woraus die Wahrscheinlichkeit einer Spininversion bei der HAT-Reaktion erhöht wird. Dadurch kann die größere Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ gegenüber dem Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ erklärt werden.

Durch die erstmalige Untersuchung der Bispdin-Eisen(IV)oxido-Komplexe mit ESR-Spektroskopie konnte im parallelen Modus für den Komplex mit $\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}}$ als Ligand ein Signal für einen *intemediate spin* Eisen(IV)oxido-Komplex mit $g = 4.24$ erhalten werden. Im senkrechten Modus konnten außerdem verschiedene Signale detektiert werden, die dem Bildungsprozess der Eisen(IV)oxido-Spezies, sowie Eisen(III)-Zerfallsprodukten zugeordnet werden konnten. Die ESR-Messungen des strukturisomeren Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ zeigen die gleichen Signale im senkrechten Modus. Die Signale im parallelen Modus mit $g = 11.3, 4.3$ und 1.7 können jedoch nicht eindeutig einem Eisen(IV)oxido-Komplex mit einem $S = 2$ bzw. $S = 1$ Grundzustand zugeordnet werden, weshalb hier weitere Vergleichsstudien nötig sind.

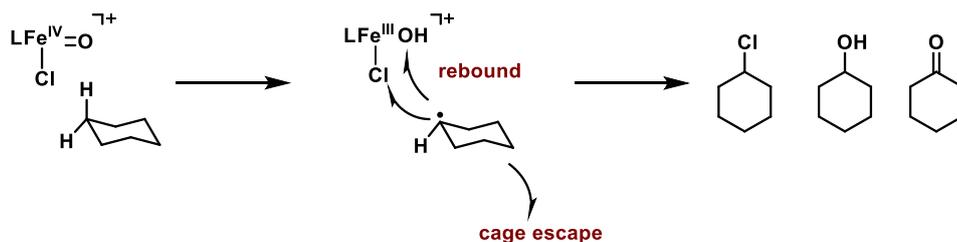
Da für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ der energetische Unterschied zwischen dem $S = 1$ und $S = 2$ Zustand durch DFT-Rechnungen als sehr gering angenommen wird, sollte durch Schwächung der Donorstärke des Liganden, der Energieabstand weiter minimiert werden. Hierfür wurde der Ligand $\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{3\text{o}}$ erfolgreich synthetisiert, welcher durch die *para*-Substitution der drei Pyridindonoren mit Chlorid-Substituenten zu einer schwächeren Ligandenfeldaufspaltung führen sollte. Jedoch zeigte die Untersuchung der Eisen(IV)oxido-Spezies mit diesem Liganden, dass trotz der Einführung der elektronenziehenden Substituenten lediglich sehr geringe Änderungen der Absorptionsbanden und keine starke Änderung der Fe-O-Bindungsstärke im Vergleich mit dem Eisen(IV)oxido-Komplex des unsubstituierten Ligandensystems zu beobachten ist. Zu einer stärkeren Änderung der Donorstärke könnte die Synthese von Bispdin-Liganden mit anderen Heteroaromaten als Donoren anstatt der Pyridine-Stickstoffe führen.

5 Halogenierung von nicht aktivierten C-H-Bindungen

5.1 Einführung

Nach dem Vorbild der Halogenasen wurden Modellkomplexe für die Halogenierung von organischen Substraten entwickelt, unter anderem auch ein Komplex mit einem Bispidin-Liganden.^[64] Der verwendete Bispidin-Eisen-Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ zeigte, dass durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2), *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) oder Iodosobenzol (PhIO) die Oxidation und Halogenierung von Cyclohexan ermöglicht wird. Das Oxidationsmittel hat dabei Auswirkungen auf die Selektivität der Reaktion. In der stöchiometrischen Reaktion mit TBHP wird in hoher Ausbeute ein 1:1-Gemisch von oxidiertem und halogeniertem Produkt erhalten, mit H_2O_2 ein 1:10-Gemisch und mit PhIO entsteht beinahe selektiv das halogenierte Produkt, jedoch in sehr geringem Umfang. Dies lässt sich auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückführen. Während mit PhIO selektiv das Eisen(II)-Zentrum zu einer Eisen(IV)oxido-Spezies oxidiert wird, werden bei der Oxidation mit den Peroxiden sowohl Eisen(III)-Zwischenstufen als auch OR-Radikale ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ in TBHP, OH in H_2O_2) gebildet, welche zu einer Oxidation des Substrats führen können.^[60,67,135,136] Der experimentelle Nachweis einer Eisen(IV)oxido-Spezies des Bispidinkomplexes $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ gelang bisher nicht, weshalb der Mechanismus mit DFT-Rechnungen simuliert wurde.^[64,137]

Generell gibt es bei der Reaktion mit einer reaktiven Eisen(IV)oxido-Spezies drei potentielle Reaktionswege, die zu unterschiedlichen Produkten führen (Schema 5.1). Nach der Abstraktion eines Wasserstoffatoms kann das Substratradikal in einem *rebound*-Mechanismus entweder mit dem Chlorido- oder Hydroxido-Liganden rekombinieren, was zu dem entsprechenden chlorierten bzw. hydroxylierten Produkt führt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Substratradikal aus dem Lösungsmittelkäfig diffundiert (*cage escape*) und in Lösung mit dem Oxidationsmittel, Lösungsmittel, Anionen oder einem weiteren Eisenkomplex reagiert.^[138]



Schema 5.1: Mögliche Reaktionsmechanismen bei der Reaktion eines Eisen(IV)oxido-Komplexes mit Cyclohexan.

Bei Arbeiten ohne Schutzgasatmosphäre kann außerdem die Reaktion des Substratradikals mit Sauerstoff beobachtet werden. Dabei entsteht durch den Russell-Mechanismus ein Produktgemisch des Alkohol und des Ketons im Verhältnis 1:1.^[139,140]

Bei Untersuchung weiterer Nichtäm-Eisen-Komplexe konnten elektrophile aromatische Substitutionen,^[89,141] sowie aliphatische Halogenierungen beobachtet werden.^[142] Jedoch zeigen diese eine deutlich geringere Selektivität bezüglich der Halogenierung gegenüber der Oxidation der Substrate als der Bispidin-Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (für eine bessere Verständlichkeit wird im Folgenden der Begriff der Oxidation für die Bildung des Alkohols bzw. des Ketons verwendet und für die Bildung des chlorierten Produktes der Begriff Halogenierung, wobei es sich hierbei auch um eine Oxidation handelt). In Tabelle 5.1 sind vergleichbare Ligandensysteme mit dem erhaltenen Produktverhältnis bei der Reaktion des Eisenkomplexes mit Cyclohexan dargestellt. Während die Halogenierung von Cyclohexan mit Eisenkomplexen mit TPA- bzw. TQA-Liganden bevorzugt abläuft, findet mit PyTACN als Ligand eine selektive Oxidation des Produktes statt (Strukturen der Komplexe sind in Abbildung 2.6 und Abbildung 2.8 abgebildet).^[66,142] Auch bei Substraten mit niedrigerer Bindungsdissoziationsenergie der C-H-Bindungen wird kein chloriertes Produkt bei der Reaktion mit $[\text{Fe}=\text{O}(\text{PyTACN})\text{Cl}]^+$ detektiert, was darauf hindeutet, dass der postulierte *rebound*-Mechanismus mit dem Hydroxido-Liganden selektiv abläuft.^[66] Dagegen zeigten *Puri et al.* durch den Vergleich von TPA und TQA als Ligand, dass bei Sättigung der Reaktionslösung mit Sauerstoff die Halogenierungsreaktion komplett unterbunden wird. Die Bildung von ausschließlich Cyclohexanol und Cyclohexanon sei auf einen *cage escape* des Substratradikals zurückzuführen, welches in Lösung mit O_2 reagiert und deutet auf einen langsamen *rebound* zum Chlorido-Liganden bei Abwesenheit von O_2 hin.^[142]

Dieser Vergleich zeigt, dass weitere Untersuchungen der Reaktivität von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ interessante Einblicke auf die Ursachen der Selektivität von Nichtäm-Eisen-Komplexen bezüglich der Halogenierung von aliphatischen Substraten geben können.

Tabelle 5.1: Verhältnis des halogenierten zu den oxidierten Produkten bei der Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})\text{X}_2]$ mit dem entsprechenden Oxidationsmittel und Cyclohexan unter Schutzgasatmosphäre. In der Kopfzeile sind die jeweils verwendeten tetradentaten Liganden L aufgeführt.

Produkt	N_2py_2^a	TPA ^b	TQA ^c	PyTACN ^d
Chlorocyclohexan	98 %	85 %	80 %	0 %
Cyclohexanol	1 %	0 %	15 %	100 %
Cyclohexanon	1 %	15 %	5 %	0 %

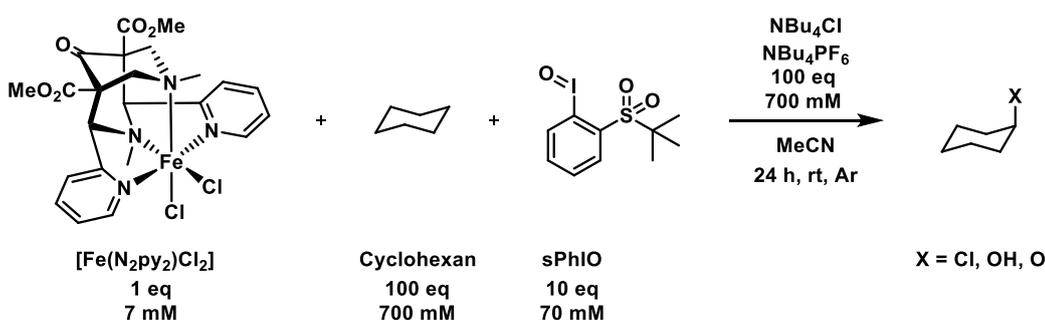
^a Oxidation mit 10 eq sPhIO bei 25 °C in CH_3CN . ^b Oxidation mit 2 eq sPhIO bei 25 °C in CD_3CN . ^c Oxidation mit 2 eq sPhIO bei -40 °C in CD_3CN . ^d Oxidation mit Peroxyessigsäure bei -30 °C in CH_3CN .

5.2 Untersuchung der Reaktivität von Bispidin-Eisen-Komplexen

Die von *S. Wunderlich* durchgeführten Arbeiten über die Halogenierung von Cyclohexan mit Hilfe eines Bispidin-Eisen-Komplexes zeigten die Abhängigkeit der Produktbildung vom Oxidationsmittel.^[64,137] Einen tiefergehenden Einblick in die selektive Halogenierung mit PhIO als Oxidationsmittel soll durch Untersuchungen des Einflusses von Ionen sowie von O₂ auf die Produktbildung gewonnen werden.

5.2.1 Variation der Ionenstärke

Die Synthese des Liganden N₂py₂ und des entsprechenden Eisen(II)chlorid-Komplexes erfolgte nach bekannten Synthesevorschriften.^[69] Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde zunächst unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie *Wunderlich* gearbeitet (Schema 5.2).



Schema 5.2: Standardbedingungen bei der Reaktion von [Fe(N₂py₂)Cl₂] mit sPhIO und Cyclohexan.

Wegen der schlechten Löslichkeit des Oxidationsmittels PhIO aufgrund der ausgebildeten Polymerstruktur im Festkörper,^[143] wurde das besser lösliche sPhIO verwendet. Die Reaktionen wurden in einer Glovebox unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Die Quantifizierung der entstandenen Produkte konnte nach der Zugabe eines Standards mittels GC-Messungen erhalten werden. Für die Untersuchung der zeitabhängigen Bildung von Chlorocyclohexan wurden nach unterschiedlichen Zeiträumen ein Teil der Probe entnommen, der Komplex filtriert und die Menge an Produkt bestimmt. Dabei zeigt sich ein schneller Anstieg zu Beginn der Reaktion (Abbildung 5.1). Jedoch kann eine weitere leichte Zunahme zwischen 10 h und 24 h festgestellt werden, sodass die Reaktionszeit von *Wunderlich* beibehalten wurde.

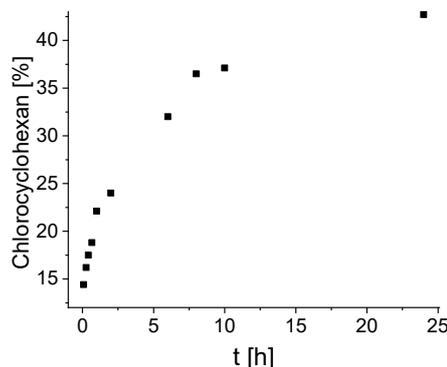


Abbildung 5.1: Zeitabhängige Bildung von Chlorocyclohexan bei der Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (7 mM) und sPhIO (70 mM) mit Cyclohexan (700 mM) in MeCN bei rt.

Zunächst soll der Einfluss der Ionenstärke während des Reaktionsverlaufs auf die Produktausbeute betrachtet werden. Die Ionenkonzentration der Lösung kann Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Selektivität besitzen.^[144-146] Grundlage hierfür bildet die Debye-Hückel Theorie, die einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitsrate einer Reaktion und der Ionenstärke herstellt. Um eine konstante Ionenstärke während der untersuchten Reaktion zu gewährleisten, wurde im Überschuss Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu_4PF_6 , 100 eq) zugegeben. Durch die sterisch anspruchsvollen Ionen wird keine direkte Einflussnahme der Ionen auf die Reaktion erwartet. Dagegen soll bei der Zugabe von Tetrabutylammoniumchlorid (NBu_4Cl) untersucht werden, ob ein höherer Umsatz des Substrates erfolgt. Durch die höhere Konzentration von Chloridionen könnte nach einem ersten Reaktionszyklus erneut ein Chloridion an das Metallzentrum koordinieren und eine erneute Halogenierungsreaktion ermöglichen.

Die Durchführung folgte immer dem gleichen Schema: Eine Eisen(II)-Komplexlösung mit dem Substrat und gegebenenfalls Leitsalz wurde vorgelegt und durch Zugabe des Oxidationsmittels die Reaktion gestartet. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur unter Ar-Atmosphäre wurde die Lösung über Silica filtriert und das Produktgemisch mittels GC und GC-MS-Messungen analysiert. Jede Messung wurde 6-mal wiederholt und daraus der Mittelwert mit Standardabweichung berechnet (Tabelle 5.2). Die prozentuale Ausbeute bezieht sich dabei auf die Menge des eingesetzten Eisen(II)-Komplexes. Zunächst ist anzumerken, dass die Änderung des Oxidationsmittels im Vergleich zu *Wunderlich* keinen Einfluss auf die Selektivität hat, die prozentuale Ausbeute sich aber leicht erhöht (39.9 % für PhIO vs. 47.0 % für sPhIO).^[64] Eine konstante Ionenstärke durch NBu_4PF_6 scheint bei dieser Reaktion keinen Einfluss auf die Halogenierung von Cyclohexan zu haben. Auch die Oxidation bleibt innerhalb des Fehlerbereichs konstant niedrig.

Tabelle 5.2: Prozentuale Ausbeute der erhaltenen Produkte bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (1 eq, 7 mM) mit sPhIO (10 eq) und Cyclohexan (100 eq) in MeCN nach 24 h rühren unter Ar-Atmosphäre bei rt. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf die Menge des eingesetzten Fe^{II} -Komplexes. Mittelwert und Standardabweichung wurden aus sechs Messungen gebildet.

Produkt	ohne Leitsalz [%]	NBu_4PF_6 (0.7 M) [%]	NBu_4Cl (0.7 M) [%]
R-Cl	47.0 ± 4.3	50.4 ± 3.6	14.4 ± 2.1
R-OH	0.2 ± 0.2	0.5 ± 0.2	0.5 ± 0.6
R=O	0	0.2 ± 0.2	0.2 ± 0.2

R = Cyclohexyl-

Überraschend scheint dagegen zunächst das Ergebnis bei Zusatz von NBu_4Cl zu der Reaktionslösung zu sein, da die Umsetzung des Substrats deutlich abnimmt. Es muss eine Desaktivierung der reaktiven Spezies durch eine hohe Konzentration von Chloridionen stattfinden. Als Vergleich wurde die Reaktion mit 10 eq NBu_4Cl (70 mM) wiederholt. Dabei wurde 29.6 % Chlorocyclohexan gebildet, was auf eine Abhängigkeit der Desaktivierung von der Konzentration der Chloridionen hinweist.

Von Häm-Haloperoxidasen ist bekannt, dass durch Reaktion der Eisen(IV)oxido-Spezies mit Chloridionen Hypochlorit (ClO^-) entsteht, welches anschließend das Substrat halogeniert.^[33,147] *Vardhaman et al.* konnte diese Reaktion auch mit Haloperoxidase-Modellverbindungen nachweisen, welche mit dem entstehenden Hypochlorit in einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion Anisol halogenieren können.^[89] Eine ähnliche Reaktion kann für die reaktive Spezies des Bispidin-Eisen-Komplexes mit Cl^- -Ionen angenommen werden. Mit pentadentaten Bispidinliganden wurde bereits nachgewiesen, dass die Eisen(IV)oxido-Spezies Chlorit-Anionen (ClO_2^-) durch einen Sauerstoffatomtransfer (OAT) zu Chlorat-Ionen (ClO_3^-) oxidiert.^[148] Ob diese Reaktion auch mit Chlorid-Ionen möglich ist, kann durch einen Nachweis von entstehenden ClO^- -Ionen überprüft werden.

Für diese Prüfung auf ClO^- wurden Messungen mit Umbelliferon als Nachweisreagenz durchgeführt. Dieses Molekül besitzt in wässriger Lösung eine Fluoreszenzbande bei 456 nm, die bei Zugabe von ClO^- durch die induzierte Oxidation von Umbelliferon abnimmt.^[149] Weitere Ionen und Oxidationsmittel wie z.B. Cl^- , ClO_2^- oder H_2O_2 haben keinen störenden Einfluss auf die Nachweisreaktion. Es wurde sowohl die Reaktion von sPhIO (1 eq) mit NBu_4Cl (10 eq) (Reaktionslösung 1) als auch die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (1 eq) und sPhIO (10 eq) mit NBu_4Cl (100 eq) (Reaktionslösung 2) untersucht. Die Reaktionsbedingungen und verwendeten Konzentrationen wurden von den Experimenten mit Cyclohexan übernommen. Nach 24 h wurde Umbelliferon zugegeben und die Fluoreszenz gemessen (Abbildung 5.2).

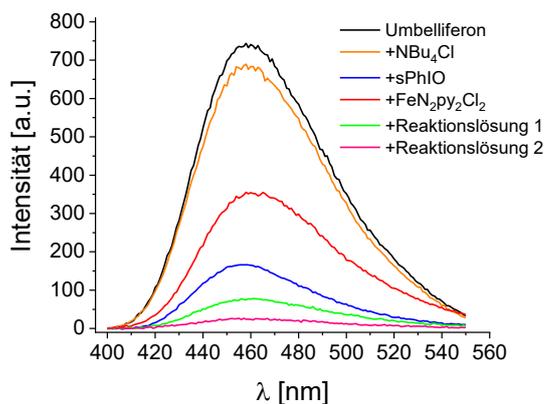


Abbildung 5.2: Änderung der Fluoreszenz von Umbelliferon (0.5 mM) mit den Reaktionslösungen, sowie den eingesetzten Reaktanden.

Bei beiden Reaktionslösungen nimmt die Fluoreszenz stark ab. Bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ und sPhIO mit NBu_4Cl scheint sich eine ausreichende Menge an Hypochlorit zu bilden, um die Fluoreszenz beinahe vollständig zu löschen. Jedoch wird zum Vergleich in Abbildung 5.2 auch die Löschung der Fluoreszenz mit den eingesetzten Edukten beobachtet.

Chloridionen scheinen keinen Einfluss auf Umbelliferon zu haben, die geringe Abnahme liegt innerhalb des Fehlerbereichs, der durch die Durchführung entsteht. Sowohl der Eisen(II)-Komplex also auch sPhIO scheinen dagegen mit Umbelliferon zu interagieren. Es wird angenommen, dass sPhIO, als starkes Oxidationsmittel Umbelliferon oxidieren kann. Der Eisen(II)-Komplex absorbiert im Bereich des eingestrahlt Lichts und kann somit die Fluoreszenz verringern. Bei den Reaktionslösungen kann dagegen angenommen werden, dass nach 24 h Reaktionszeit nur noch geringe Mengen von sPhIO vorliegen, da dieses in Lösung zu sPhI zerfällt. Zumindest bei Reaktionslösung 2 kann die beinahe vollständige Löschung der Fluoreszenz als Hinweis auf die Entstehung von ClO^- -Ionen dienen unter dem Vorbehalt, dass der Einfluss der entstehenden Eisen-Komplexe nicht größer ist als bei dem eingesetzten Eisen(II)-Komplex.

Entscheidend ist, dass durch Chloridionen in Lösung eine Nebenreaktion mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ und sPhIO stattfindet, welche mit der Substratumsetzung konkurriert, da deutlich niedrigere Ausbeuten mit Cyclohexan als Substrat erhalten werden. Wenn dabei ClO^- -Ionen entstehen, können diese nicht mit Cyclohexan reagieren und somit kann diese Reaktion als Teil des Halogenierungsmechanismus ausgeschlossen werden.

Für weitere mechanistische Untersuchungen der Halogenierungsreaktion wäre es vorteilhaft, stöchiometrische Mengen an Oxidationsmittel zu verwenden, da dadurch Nebenreaktionen

größtenteils ausgeschlossen werden können. Jedoch nimmt die Ausbeute bei der untersuchten Reaktion durch die Verwendung von nur einem Äquivalent sPhIO drastisch ab (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Prozentuale Ausbeute der erhaltenen Produkte bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (1 eq) mit sPhIO (1 eq) und Cyclohexan (100 eq) in MeCN nach 24 h Rühren unter Ar-Atmosphäre bei rt. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf die Menge des eingesetzten Fe^{II} -Komplexes.

Produkt	ohne Leitsalz [%]	NBu_4PF_6 [%]	NBu_4Cl [%]
R-Cl	0.8 ± 0.2	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.1
R-OH	0	1.5 ± 0.6	0.3 ± 0.3
R=O	0.1 ± 0.1	0	0

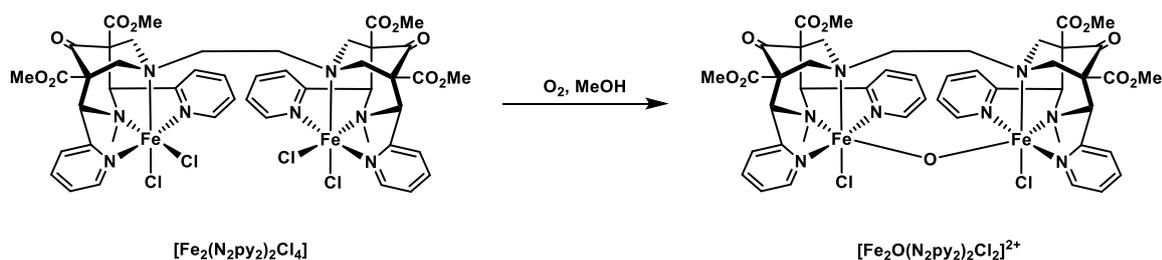
R = Cyclohexyl-

Unabhängig von zusätzlichen Salzen in der Reaktionslösung wird lediglich 1 % halogeniertes Produkt gebildet. Auffällig ist ebenfalls, dass bei Verwendung von NBu_4PF_6 die Ausbeute von hydroxyliertem Produkt signifikant zunimmt.

K. Bleher fand im Rahmen ihrer Dissertation durch massenspektrometrische Analysen, dass bei niedriger sPhIO Konzentration ein μ -oxido-verbrückter dinuklearer Eisen(III)-Komplex entsteht.^[150] Die Bildung dieses Komplexes kann durch Reaktion einer Eisen(IV)oxido-Spezies mit einem nicht oxidierten Eisen(II)-Komplex stattfinden. Die Isolation dieses Eisen(III)-Komplexes als analysenreiner Feststoff aus der Reaktionslösung gelang jedoch nicht.

Um dennoch die Reaktivität einer solchen Eisen(III)- μ -oxido-verbrückten-Spezies zu untersuchen, wurde ein am Amin N^7 verbrückter Bispidinligand synthetisiert und mit zwei Äquivalenten FeCl_2 komplexiert.^[69] *Bleher* gelang es, diesen Komplex mit PhIO zu oxidieren und einen isolierbaren dinuklearen Eisen(III)- μ -oxido-Komplex zu erhalten. Desweiteren wurde eine langsame Oxidation zur Dieisen(III)-Spezies durch Luftsauerstoff in Methanol beobachtet. Diese Beobachtung von *Bleher* wurde für eine weitere Methode zur Synthese des μ -oxido-verbrückten Komplexes im Rahmen dieser Arbeit genutzt. Durch Lösen des dinuklearen Komplexes $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_4]$ in Methanol und Einleiten von O_2 über 15 min in die Lösung gelang es, die μ -oxido-verbrückte Spezies zu gewinnen (Schema 5.3).

Die Reaktivität dieses Komplexes wurden zunächst durch Zugabe von Cyclohexan (100 eq) untersucht. Da nach 24 h weder oxidiertes noch halogeniertes Substrat detektiert wurde, kann geschlossen werden, dass der μ -oxido-verbrückte Komplex unter Standardbedingungen nicht mit Cyclohexan reagiert.


 Schema 5.3: Synthese des dinuklearen Eisen(III)- μ -oxido-Komplexes.

Bei der zusätzlichen Zugabe von sPhIO wurde bei der stöchiometrischen Reaktion 2.9 % Chlorocyclohexan und bei 10 Äquivalenzen sPhIO 39.8 % Chlorocyclohexan erhalten (Tabelle 5.4). Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass eine weitere Oxidation eines der Eisenzentren möglich ist, welches daraufhin mit dem Substrat reagieren kann.^[151,152]

Tabelle 5.4: Prozentuale Ausbeute der erhaltenen Produkte bei der Reaktion des dinuklearen Eisen(III)- μ -oxido-Komplexes (1 eq, 7 mM) mit unterschiedlichen Mengen an sPhIO und Cyclohexan (100 eq) in MeCN nach 24 h Rühren unter Ar-Atmosphäre bei rt. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf die Menge des eingesetzten Fe^{III}-Komplexes.

Produkt	ohne sPhIO [%]	sPhIO (1 eq) [%]	sPhIO (10 eq) [%]
R-Cl	0	2.9	39.8

5.2.2 Einfluss von Sauerstoff

Wie bereits in der Einführung dieses Kapitels erwähnt, wird bei den Komplexen $[\text{Fe}=\text{O}(\text{TPA})\text{Cl}]^+$ und $[\text{Fe}=\text{O}(\text{TQA})\text{Cl}]^+$ die Halogenierungsreaktion vollständig unterbunden, wenn die Lösung mit Sauerstoff gesättigt ist.^[142] Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktionen einem *cage escape* Mechanismus folgen, bei welchem das entstehende Substratradikal nicht mit einem Liganden des Eisenkomplexes rekombiniert, sondern in Lösung mit einem Sauerstoffmolekül reagiert.

Zum Vergleich mit diesen publizierten Ergebnissen wurde die Halogenierung von Cyclohexan mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ in O_2 -gesättigter Lösung durchgeführt. Interessanterweise kann keine Auswirkung auf die Selektivität der Reaktion festgestellt werden, wenn vor dem Lösend des Komplexes durch das Lösungsmittel Acetonitril 5 min lang O_2 geleitet wird (Tabelle 5.5). Bei einer O_2 -gesättigten Acetonitril-Lösung liegt die Konzentration von Sauerstoff bei 8.1 mM bei Raumtemperatur und ist somit äquimolar zum eingesetzten Eisen(II)-Komplex (7 mM).^[153]

Tabelle 5.5: Prozentuale Ausbeute der erhaltenen Produkte bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (1 eq) mit sPhIO (10 eq) und Cyclohexan (100 eq) in abs. MeCN nach 24 h Rühren bei rt. Die Sättigung der Lösungen fand durch das Durchleiten von O_2 über einen Zeitraum von 5 min statt. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf die Menge des eingesetzten Fe^{II} -Komplexes.

Produkt	O_2 -gesättigtes Lösungsmittel [%]	O_2 -gesättigte Fe^{II} -Lösung [%]
R-Cl	40.1 ± 0.6	14.1 ± 1.3
R-OH	0.2 ± 0.2	3.3 ± 2.4
R=O	0.2 ± 0.3	10.6 ± 3.3

R = Cyclohexyl-

Deshalb wäre schon in diesem Versuchsaufbau zu erwarten, dass bei einem *cage escape* Mechanismus in geringem Maße Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon gebildet wird, jedoch wird mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ weiterhin selektiv Chlorocyclohexan gebildet. In dem beschriebenen Literaturbeispiel mit TQA und TPA als Liganden wurde jedoch die Eisen(II)-Lösung mit Sauerstoff gesättigt. Diesem Beispiel folgend wurde der Eisen(II)komplex und Cyclohexan in MeCN gelöst und durch diese Lösung O_2 über 5 min geleitet. Nun kann auch bei der Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ ein verändertes Produktverhältnis beobachtet werden.. Es wird im gleichen Verhältnis oxidiertes zu halogeniertem Produkt gebildet, jedoch mit einer deutlich geringeren Gesamtausbeute. Fraglich ist, ob dieses Experiment als Nachweis für einen *cage escape* Mechanismus dienen kann oder ob durch die Sättigung der Eisen(II)-Lösung ein weiterer Reaktionspfad ermöglicht wird. Für den Eisen(II)chlorido-Komplex mit einem substituierten TPA Liganden wurde zum Beispiel die Oxidation zu μ -oxido-verbrückten Komplexen beobachtet.^[154] Zusätzlich ist es möglich, dass die so gebildeten Eisen-Sauerstoff-Verbindungen (zum Beispiel eine Peroxido-Spezies) Verbindung mit Cyclohexan zu Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon reagieren kann.^[155,156]

Die hier erhaltenen Ergebnisse bezüglich der O_2 -gesättigten Lösungen mit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ deuten hingegen auf einen *rebound* Mechanismus mit dem Chlorid-Liganden hin. Durch diesen wird auch bei der Sättigung der Eisen(II)-Lösung mit Sauerstoff noch halogeniertes Produkt gebildet, wenn auch im geringeren Ausmaß. Bei äquimolarem Verhältnis von Fe^{II} -Komplex zu Sauerstoff wird hingegen selektiv halogeniert.

5.3 Vergleich der Reaktivität mit Eisenchlorid

Die Reaktivität von Nichthäm-Eisen-Modellkomplexen bezüglich der Halogenierung wurde für eine Reihe an Ligandensystemen nachgewiesen. Jedoch können in der Literatur keine Hinweise auf Blindmessungen bezüglich der Reaktivität von nicht komplexiertem Eisenchlorid gefunden werden. Da hoch oxidierte Eisenkomplexe eine größere Instabilität aufweisen, kann eine Dekomplexierung nicht ausgeschlossen werden, durch welche Eisenionen frei in Lösung vorliegen können. Ob diese Ionen in Gegenwart von sPhIO Cyclohexan halogenieren können, wird im Folgenden untersucht.

5.3.1 Halogenierung von Cyclohexan

Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ wurden die Reaktionsbedingungen wie zuvor gewählt. Als Eisensalze wurden wasserfreies Eisen(II)chlorid und Eisen(III)chlorid verwendet. FeCl_2 besitzt eine niedrige Löslichkeit in Acetonitril, sodass das Oxidationsmittel zu einer Suspension des Salzes gegeben wurde.

Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurden durch GC-Messungen die entstandenen Produkte quantifiziert. Dabei kann festgestellt werden, dass die Eisensalze selektiv Cyclohexan zu Chlorocyclohexan halogenieren (Tabelle 5.6). Die prozentuale Umsetzung, berechnet auf die Menge von eingesetztem Eisensalz, liegt im Mittelwert etwas niedriger als bei der Umsetzung mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$, jedoch bei FeCl_3 innerhalb des Fehlerbereichs. Eine Halogenierung von Cyclohexan mit FeCl_3 findet in geringem Maße auch ohne Oxidationsmittel statt (7.3 % Chlorocyclohexan).

Tabelle 5.6: Prozentuale Ausbeute der erhaltenen Produkte bei der Reaktion von FeCl_2 und FeCl_3 (1 eq) mit sPhIO (10 eq) und Cyclohexan (100 eq) in abs. MeCN nach 24 h Rühren bei rt. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf die Menge des eingesetzten Eisen(II)-Komplexes. Zum Vergleich sind außerdem die Werte der Messung mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ aufgeführt.

Produkt	FeCl_2 [%]	FeCl_3 [%] ^a	$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ [%]
R-Cl	33.7 ± 3.5	39.5 ± 7.0	47.0 ± 4.3
R-OH	0	0	0.2 ± 0.2
R=O	0.1 ± 0.1	0	0

.R = Cyclohexyl, ^a Bei der Blindmessung ohne sPhIO wird 7.3 % Chlorocyclohexan gebildet.-

In der Literatur sind eisenkatalysierte Oxidationen gesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen als GIF-Chemie bekannt, benannt nach Gif Sur-Yvette, dem Ort der Entdeckung. *Barton et al.* gründete diesen Zweig der chemischen Forschung mit der Entdeckung, dass Eisen(III)salze Adamantan selektiv oxidieren können.^[157] Auch durch Reaktion von Eisen(II)- und Eisen(III)salzen unter Verwendung von H_2O_2 konnte eine Reihe gesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen oxidiert werden.^[158,159] Außerdem konnte die Chlorierung von Cyclohexan mit $\text{Fe}(\text{ClO})_4$, LiCl und H_2O_2 erfolgreich durchgeführt werden.^[160] Der vorgeschlagene Mechanismus für die GIF-Reaktionen beinhaltet eine metallgebundene Reaktion an einem Fe(II)-Fe(IV)- bzw. einem Fe(III)-Fe(V)-System.^[160-162] Dieser Mechanismus wurde jedoch später widerlegt, indem nachgewiesen wurde, dass die Reaktion über gebildete Sauerstoff- und Kohlenstoffradikale abläuft.^[163-166]

Weitere Beispiele für die Halogenierung mit Eisenchlorid sind unter anderem bei aktivierten aromatischen Systemen durch Reaktion mit FeCl_3 und $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ bekannt, sowie die Halogenierung von aliphatischen Systemen durch FeCl_3 und Peressigsäure.^[167,168] Die Reaktion von FeCl_3 mit Cyclohexan kann auch durch Bestrahlung mit Licht katalysiert werden.^[169] Dabei wird eine Licht-induzierte Oxidation von Cl^- zu einem Cl^\bullet -Radikal und die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) als Radikalstarter postuliert. Diese Art der Radikalreaktion kann vermutlich auf die hier untersuchte Reaktion von FeCl_2 bzw. FeCl_3 mit sPhIO als Reaktionsstarter übertragen werden.

Die Ergebnisse für die Halogenierung mit Eisenchlorid führt zu der Vermutung, dass in der Reaktion mit dem Bispidin-Komplex möglicherweise nicht eine reine Reaktion mit einer Eisen(IV)oxido-Spezies stattfindet, sondern es zu Nebenreaktionen mit dekomplexierten Eisenionen kommen kann. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen durchgeführt; unter anderem die zeitabhängige Entstehung von Chlorocyclohexan mit Eisen(II)chlorid (Abbildung 5.3).

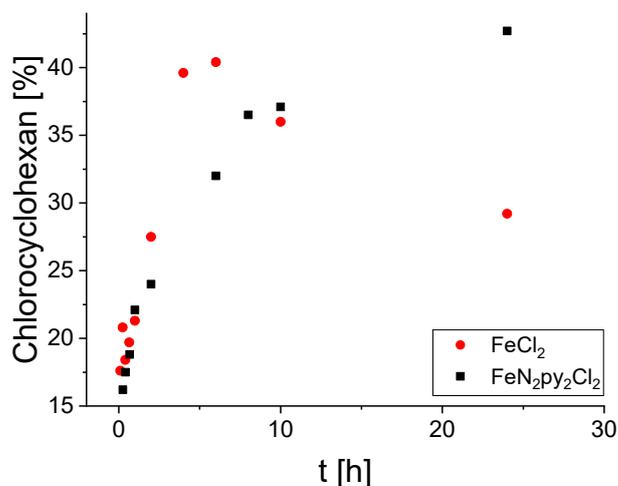


Abbildung 5.3: Vergleich der zeitabhängigen Entstehung von Chlorocyclohexan mit FeCl₂ und [FeN₂py₂Cl₂].

Die lineare Zunahme des Produkts bis zu einem Maximum von 40 % chloriertem Produkt deutet auf einen Radikalmechanismus mit einer Geschwindigkeitsrate 0. Ordnung hin. Während mit dem Eisen-Bispidin-Komplex ein Plateau mit konstanter Produktkonzentration erreicht wird, besitzt die Kurve bei FeCl₂ ein Maximum nach 5 h. Die Abnahme der Chlorocyclohexan-Konzentration mit FeCl₂ nach ca. 5 h kann mit der Bildung von dichloriertem Produkt erklärt werden. Im Chromatogramm der GC-MS-Messung können drei Banden der Masse des dichlorierten Cyclohexans zugeordnet werden, was die Entstehung der *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Isomere vermuten lässt (Abbildung 5.4, Chromatogramm bei der Verwendung von FeCl₃ im Anhang Abbildung 10.1). Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen unselektiven Radikalmechanismus bei der Reaktion der Eisensalze mit sPhIO und Cyclohexan. Im Gegensatz dazu wird bei der Reaktion mit dem Komplex [Fe(N₂py₂)Cl₂] kein dichloriertes Produkt gebildet, was gegen eine Radikalkettenreaktion und für einen *rebound* Mechanismus spricht. Es wird eine Bande im Chromatogramm des Komplexes mit einer ähnlichen Retentionszeit zu den dichlorierten Produkten detektiert, aufgrund des fehlenden Isotopenmusters wird jedoch ein chloriertes Molekül ausgeschlossen. Dem dazugehörigen Massenspektrum kann kein passendes Molekül zugeordnet werden.

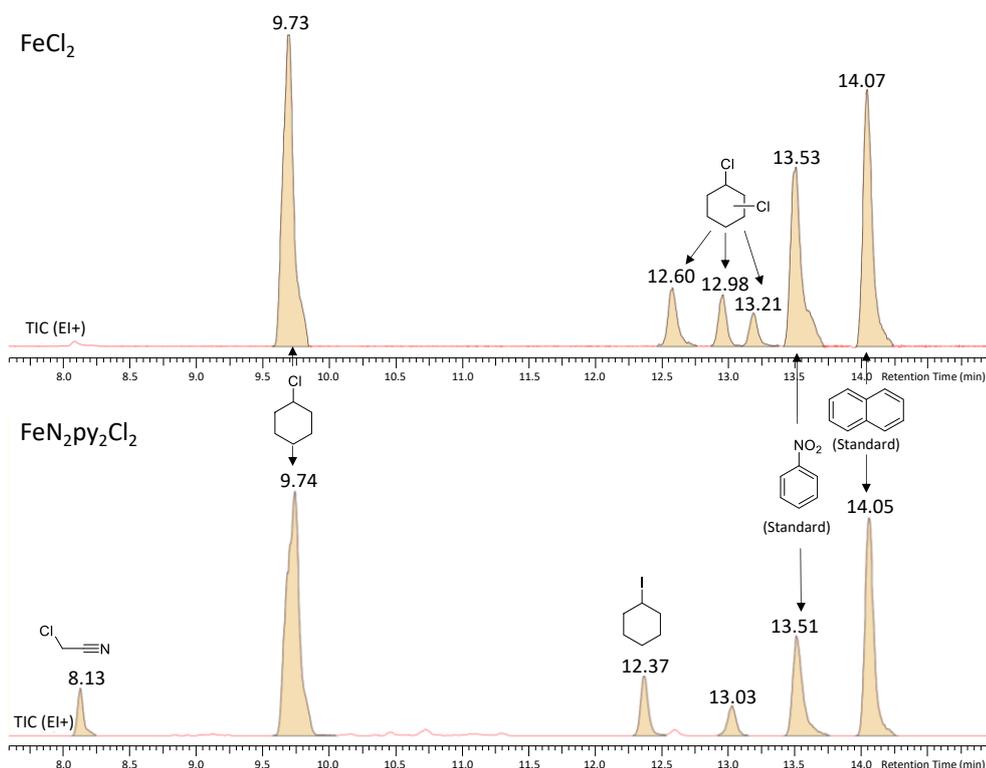


Abbildung 5.4: Chromatogramm der entstandenen Produkte bei der Reaktion von Cyclohexan (100 eq) mit FeCl_2 (7 mM) und $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (7 mM) und sPhIO (10 eq) in MeCN nach 24 h rühren bei rt.

Im Chromatogramm der Reaktionslösung von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ fallen zwei weitere Signale auf. Das Signal mit der kürzesten Retentionszeit kann chloriertem Acetonitril zugeordnet werden. Die berechnete C-H-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von Acetonitril liegt mit 98.1 kcal/mol in der Gasphase im Bereich der gemessenen BDE von Cyclohexan.^[170] Die Chlorierung des Lösungsmittels spricht zusätzlich für ein starkes Oxidationsmittel wie eine Eisen(IV)oxido-Spezies, welche bei Eisenchlorid nicht erwartet wird.

Interessant ist auch die Bildung von iodiertem Cyclohexan. Bei der Oxidation von Eisen(II) mit sPhIO entsteht zunächst eine Fe-O-I-Bindung, die teilweise sehr stabil sein kann.^[171] Eine mögliche Erklärung für die Bildung von Iodocyclohexan ist, dass nach der Spaltung der O-I-Bindung die H-Abstraktion von Cyclohexan relativ schnell abläuft. Wenn Iodbenzol noch in räumlicher Nähe ist, kann das entstandene Substratradikal mit diesem reagieren anstatt mit einem Liganden zu rekombinieren.

5.3.2 Halogenierung von Cyclopentan und Adamantan

Zur Unterstützung der Ergebnisse für die Chlorierung von Cyclohexan wurde die Halogenierung von weiteren zyklischen Alkanen untersucht. Die C-H-Bindungen sind mit einer BDE von 96.9 kcal/mol für Cyclopentan und 98.5 kcal/mol bzw. 96.0 kcal/mol für die tertiäre bzw. sekundäre C-H-Bindung in Adamantan leicht schwächer als in Cyclohexan (BDE = 99.5 kcal/mol).^[92,172] Dies und die unterschiedlichen sterischen Anforderungen können weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus liefern.

Die Reaktionen mit Cyclopentan wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie mit Cyclohexan durchgeführt. Bei Adamantan wurde auf Grund der geringeren Löslichkeit in Acetonitril die Substratmenge auf 10 eq reduziert.

Tabelle 5.7: Prozentuale Ausbeute der erhaltenen Produkte bei der Reaktion von FeCl₂, FeCl₃ und [Fe(N₂py₂)Cl₂] (1 eq) mit sPhIO (10 eq) und Cyclopentan (100 eq) bzw. Adamantan (10 eq) in abs. MeCN nach 24 h Rühren bei rt. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf die Menge des eingesetzten Eisen(II)-Komplexes.

Substrat	Produkt	FeCl ₂	FeCl ₃	[Fe(N ₂ py ₂)Cl ₂]
Cyclohexan	Chlorocyclohexan	33.7 ± 3.5	39.5 ± 7.0	47.0 ± 4.3
Cyclopentan	Chlorocyclopentan	25.3 ± 6.3	41.8 ± 0.3	40.1 ± 7.3
Adamantan	1-Chloroadamantan	28.9 ± 1.9	21.5 ± 2.9	23.6 ± 1.4
	2-Chloroadamantan	10.6 ± 0.9	10.0 ± 1.3	5.9 ± 0.3
	Adamantan-1-ol	0.8 ± 0.1	0	4.2 ± 0.6
	Adamantan-2-ol	0	0	0.6 ± 0.1

Die Ergebnisse der Halogenierung von Cyclopentan zeigen vergleichbare Ausbeuten chlorierten Produktes, wie bei den Reaktionen mit Cyclohexan (Tabelle 5.7). Vor allem im Vergleich zwischen FeCl₃ und [Fe(N₂py₂)Cl₂] zeigt sich wieder eine große Ähnlichkeit der Umsetzung zu Chlorocyclohexan. Bei Betrachtung der GC-Chromatogramme sind jedoch wieder starke Unterschiede der Produktverteilung zu erkennen (Abbildung 5.5; Chromatogramm bei der Verwendung von FeCl₃ im Anhang Abbildung 10.2). Mit den Eisensalzen entstehen größere Mengen der unterschiedlichen Isomere des dichlorierten Produkts. Der Bispidin-Eisen-Komplex generiert auch dichloriertes Produkt, jedoch scheint nur die Bildung eines Isomers möglich.

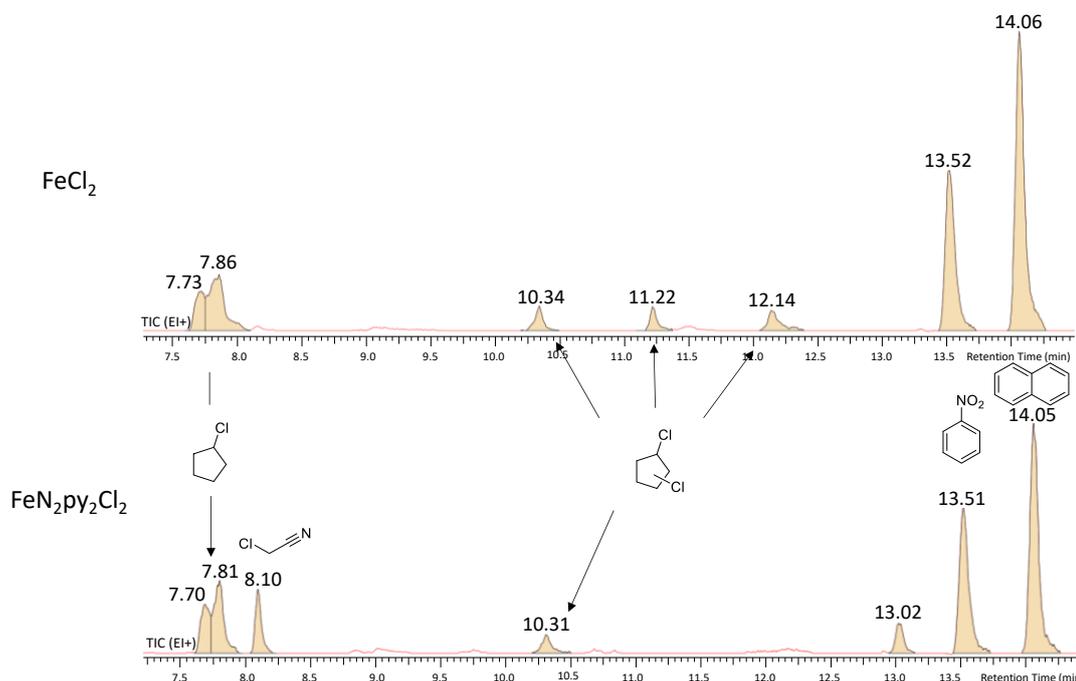


Abbildung 5.5: Chromatogramm der entstandenen Produkte bei der Reaktion von Cyclohexan (100 eq) mit FeCl₂ (7 mM) und [FeN₂py₂Cl₂] (7 mM) und sPhIO (10 eq) in MeCN nach 24 h rühren bei rt.

Dies deutet darauf hin, dass bei Substraten mit einer kleineren Ringgröße das monochlorierte Produkt durch Reaktion mit einem weiteren Eisen-Komplex dichloriert werden kann. Zwar wird mit Cyclopentan kein iodiertes Produkt gebildet, jedoch kann nach einer Retentionszeit von 13.02 min die gleiche Bande wie bei Cyclohexan detektiert werden. Das bedeutet, dass es sich hierbei um ein Molekül handelt, das entweder durch Zerfall des Bispidinliganden oder von einer Reaktion des Oxidationsmittels entsteht, da die Bande bei beiden Substraten auftritt. Jedoch konnte der Masse keine passende Struktur zugeordnet werden.

Als drittes Substrat für die Halogenierungsreaktion wurde Adamantan untersucht, bei welchem die H-Abstraktion entweder an einem der 12 sekundären Kohlenstoffatomen (2°) oder an einem der vier tertiären Kohlenstoffatomen (3°) stattfinden kann. Das normierte Verhältnis (3°/2°) der entstandenen Produkte kann Rückschlüsse auf die Radikalreaktion liefern und wird mit den Ausbeuten der entstandenen Produkte durch $([3^{\circ}]/[2^{\circ}]) \cdot 3$ berechnet. Während unkontrollierte Radikalkettenreaktionen eine geringe Selektivität aufweisen, kommt es bei Nichthäm-Eisen-Komplexen zu einer Selektivität für die Oxidation des tertiären Kohlenstoffes.^[108,173-176] Die erhaltenen normierten Verhältnisse nehmen von FeCl₃ über FeCl₂ zum Bispidin-Eisen-Komplex mit einem 3°/2°-Verhältnis von 6.5, 8.4 und 12.8 zu. Zum Vergleich liegt das 3°/2°-Verhältnis für Oxidationen mit OH[•]-Radikale bei 2 und für ^tBuOO[•]-Radikale zwischen 6-10.^[177,178]

Die Zunahme der Selektivität deutet somit auf unterschiedliche Mechanismen der Eisensalze zum Bispidin-Eisen-Komplex hin. Ähnliche Werte (12-15) für das normierte Verhältnis sind unter Verwendung von PhIO als Oxidationsmittel für Porphyrin-Eisen-Komplexe, sowie durch Oxidation mit H₂O₂ von Nichthäm--Eisenkomplexe mit BPMEN oder TPA als Ligand bekannt.^[175,179,180]

5.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde zunächst, aufbauend auf den Arbeiten von *Wunderlich*, die Halogenierung von Cyclohexan mit dem Bispidin-Eisen-Komplex [Fe(N₂py₂)Cl₂] und sPhIO auf den Einfluss hinsichtlich der Ionenstärke sowie von gelöstem Sauerstoff untersucht. Bei einer konstanten Ionenstärke von nicht-koordinierenden Ionen (NBu₄PF₆) wird im ähnlichen Umfang wie bei keiner konstant gehaltenen Ionenstärke das halogenierte Produkt gebildet. Mit NBu₄Cl nimmt hingegen die Ausbeute stark ab, was auf eine mögliche Reaktion des Chloridions mit dem oxidierten Komplex zu Hypochlorit hindeutet. Sauerstoff scheint unter stöchiometrischen Bedingungen in einer O₂-gesättigten Acetonitrillösung keinen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion zu haben. Wird jedoch die Eisen(II)-Lösung mit O₂ gesättigt, kommt es zu einer 1:1-Mischung an oxidiertem zu halogeniertem Cyclohexan. Es wird vermutet, dass dies kein eindeutiger Hinweis auf einen *cage escape*-Mechanismus ist, da weitere Reaktionswege bezüglich der Oxidation des Substrats eröffnet werden können. Da aber ein deutlicher Anteil an halogeniertem Produkt gebildet wird, kann davon ausgegangen werden, dass dieses durch einen *rebound*-Mechanismus zum Chlorido-Liganden gebildet wird.

Ein Vergleich der Ausbeuten des Eisenkomplexes mit jenen von FeCl₂ und FeCl₃ führte durch die gemessene selektive Chlorierung von Cyclohexan zu der Vermutung, dass unter den gewählten Bedingungen eine Dekomplexierung stattfinden kann. Dabei kommt es hauptsächlich mit FeCl₃ zu ähnlichen Ausbeuten des halogenierten Produkts. Es konnten jedoch unterschiedliche Kinetiken, sowie die Bildung unterschiedlicher Produkte sowohl mit Cyclohexan als auch mit Cyclopentan nachgewiesen werden. Die nicht selektive Bildung von dichloriertem Produkt mit den Eisensalzen deutet auf eine Radikalkettenreaktion hin, während der Komplex eine Selektivität für monochloriertes Substrat aufweist, was auf den postulierten *rebound*-Mechanismus einer Eisen(IV)oxido-Spezies hinweist. Auch die unterschiedlichen 3°/2°-Produktverhältnisse bei Adamantan als Substrat unterstützt diese Annahme.

6 Mechanistische Untersuchung der Reaktivität von tetradentaten Bispidin-Eisen-Komplexen

6.1 Einführung

Mit dem tetradentaten Bispidin-Eisen-Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{X}_2]^{0/2+}$ wurden, neben der im vorigen Kapitel gezeigten Halogenierungsreaktion mit $\text{X} = \text{Cl}$, hauptsächlich Oxidationen mit $\text{X} = \text{MeCN}$ als Kolidanden untersucht.^[80,81,108,155,181] Bei diesen Reaktionen mit $[\text{Fe}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ kann durch UV/vis-NIR-Spektroskopie die Abnahme einer d-d-Bande bei 760 nm, die einer Eisen(IV)oxido-Spezies zugeordnet wird, beobachtet werden. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der Abnahme der Eisen(IV)oxido-Spezies kann sowohl Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion als auch über die Reaktivität des Eisen-Komplexes geben.^[59,95]

Im Gegensatz dazu konnte bisher bei der Oxidation von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ keine Entstehung einer d-d-Bande im Bereich zwischen 600-1000 nm detektiert werden (Abbildung 6.1). Es kommt lediglich zu einer Zunahme von Charge-Transfer-Banden im Bereich unter 550 nm. Durch den Nachweis der Halogenierung von Cyclohexan galt das Spektrum als Hinweis für eine Eisen(IV)oxido-Spezies mit einem Spinzustand von $S = 2$, da bei einem $S = 1$ Zustand Banden zwischen 700-900 nm erwartet werden.^[64,137] Diese Vermutung wurde durch DFT-Rechnungen zur Bestimmung des Grundzustandes bestätigt.

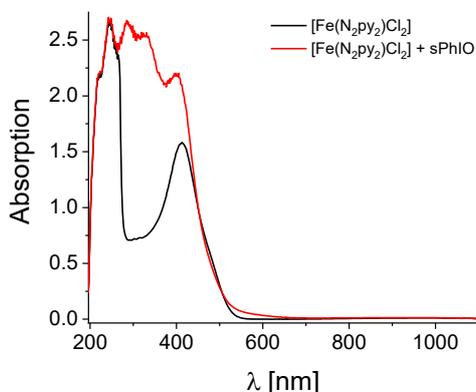
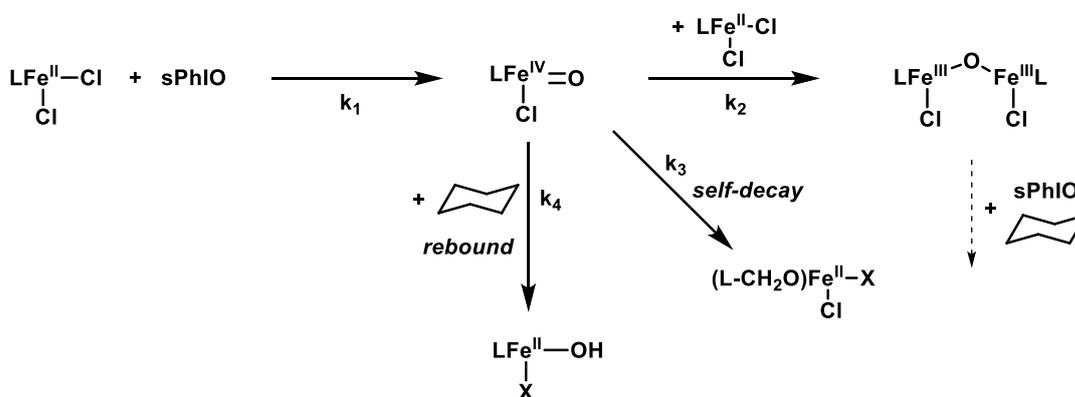


Abbildung 6.1: UV/vis-NIR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (1 mM) vor und nach der Zugabe von sPhIO (1 eq) in Acetonitril bei 238 K.

Neuere Forschungsergebnisse zeigen jedoch, dass dieses Spektrum den Zerfallsprodukten der Eisen(IV)oxido-Spezies zuzuordnen ist. Die massenspektrometrischen Messungen von *K. Bleher* zeigen neben dem bereits erwähnten dinuklearen Eisen(III)- μ -oxido-Komplex ein weiteres Zerfallsprodukt an.^[150] Durch MS-MS-Experimenten konnte die Abspaltung eines Formaldehyds detektiert werden, was auf ein Zerfall des Komplexes durch Reaktion mit dem Liganden hindeutet. *M. Abu-Odeh* konnte daraufhin, durch Substitution der Methylgruppen an N³ bzw. N⁷ mit einer Benzylgruppe, weitere Einblicke in diesen *self-decay*-Mechanismus gewinnen.^[182] Nach der Oxidation der Eisen(II)-Komplexe mit sPhIO wird die Freisetzung von Benzaldehyd detektiert, jedoch nur bei dem an N⁷ substituierten Komplex. Dies kann als Beweis für einen intramolekularen Zerfall der Eisen(IV)oxido-Spezies durch Reaktion des Oxido-Liganden mit dem Substituenten an N⁷ dienen.

Aus diesen Erkenntnissen kann ein Mechanismus postuliert werden, der mehrere Reaktionswege der Eisen(IV)oxido-Spezies vorsieht (Schema 6.1). Nach der Oxidation von [Fe(N₂py₂)Cl₂] mit sPhIO entsteht ein Eisen(IV)oxido-Komplex, der mit noch vorhandenem Eisen(II)-Komplex zu einem dinuklearen Komplex reagiert. Aus Kapitel 5.2.1 ist bekannt, dass dieser Komplex erneut oxidiert werden kann, um anschließend mit Cyclohexan zu reagieren. Neben diesem Reaktionsweg kommt es gleichzeitig zu einem *self-decay* der Eisen(IV)oxido-Spezies durch Abspaltung von Formaldehyd vom Liganden. Wenn jedoch Cyclohexan als Substrat vorhanden ist, halogeniert die Eisen(IV)oxido-Spezies in einem *rebound*-Mechanismus dieses Radikal, wie in Kapitel 5 beschrieben. In wieweit diese Reaktionen miteinander konkurrieren kann über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k₁-k₄ bestimmt werden.



Schema 6.1: Postulierter Mechanismus für die Bildung und den Zerfall von [Fe^{IV}=O(N₂py₂)Cl]⁺.

6.2 Kinetische Untersuchung des Reaktionsmechanismus von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$

Durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_n der Reaktionen könnte geklärt werden inwieweit die Reaktionen miteinander konkurrieren. Für schnelle Reaktionen empfiehlt sich die Messung mit einem Stopped-Flow-Aufbau durchzuführen. In diesem werden die Reaktanden mit einer hohen Geschwindigkeit durch eine Mischkammer gedrückt. Durch abruptes Stoppen des Flusses, kann der Verlauf der Reaktion direkt nach Reaktionsbeginn analysiert werden.^[183] Je nach Eigenschaften der Reaktanden können passende Analysemethoden, wie z.B. UV/vis-Spektroskopie oder Fluoreszenz-Spektroskopie, an die Stopped-Flow-Apparatur gekoppelt werden.

6.2.1 Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen

Die Untersuchung der Reaktionen des Eisen-Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (2 mM) mit sPhIO (2.5 eq) wurde in MeCN bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Stopped-Flow-Aufbau mit gekoppeltem UV/vis-NIR-Spektrometer durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte zum ersten Mal ein Spektrum mit einer Bande bei 850 nm und einer Schulter bei 590 nm erhalten werden (Abbildung 6.2). Die Bande bei 850 nm kann den Übergängen von $d_{xz/yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ zugeordnet werden und die Schulter bei 590 nm dem Übergang von $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (siehe Kapitel 2.2.1). Damit kann ein Eisen(IV)oxido-Komplex mit einem $S = 1$ angenommen werden.^[54] Dieser Grundzustand wurde zusätzlich durch theoretische Rechnungen mittels der DLPNO-CCSD(T)-Methode von *D. Faltermeier* bestätigt.^[184,185]

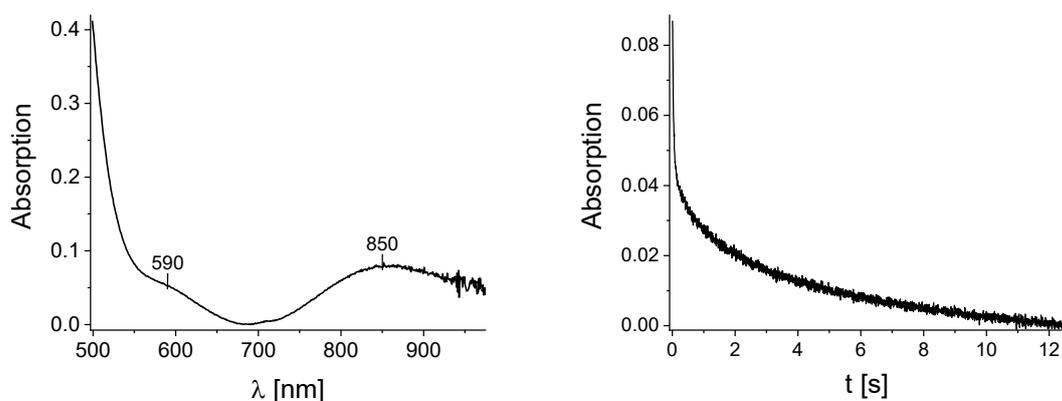


Abbildung 6.2: UV/vis-NIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ in MeCN bei 238 K (links). Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 850 nm (rechts) ab 3 ms nach Reaktionsbeginn von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (2 mM) mit sPhIO (2.5 eq).

Der zeitabhängige Verlauf der Absorption bei 850 nm zeigt einen sehr schnellen Zerfall dieser Spezies. Aus diesem Grund konnte bei den zuvor unternommenen Messungen in einer UV/vis-Küvette durch manuelles Zuspritzen und einer Integrationszeit von 0.5 s die Banden nicht detektiert werden. Für eine kinetische Analyse des Zerfallsmechanismus ist, neben einer gut aufgelösten Zerfallskinetik, die Entstehung der Eisen(IV)-Banden elementar. Um diese beobachten zu können muss bei tieferen Temperaturen gemessen werden, wodurch ein Wechsel des Lösungsmittels auf Grund des hohen Gefrierpunkts von Acetonitril, nötig ist. Die daraufhin durchgeführten Messungen in Propionitril (EtCN) wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Acetonitril vorbereitet. Dabei muss beachtet werden, dass sPhIO in den Lösungsmitteln bei der gegebenen Konzentration eine Suspension bildet, die vor dem Einfüllen in die Vorratskammer der Stopped-Flow-Apparatur filtriert wird. Lösungsexperimente zeigten, dass die Konzentration einer gesättigten sPhIO-Lösung in EtCN zwischen 3-4 mM bei Raumtemperatur beträgt.

Die Messung in Propionitril (EtCN) bei -90 °C zeigt einen Anstieg der Eisen(IV)-Banden innerhalb von 4 s und einen deutlich langsameren Zerfall der Banden über einen Zeitraum von 15 min (Abbildung 6.3). Der Verlauf der Reaktion kann dabei in drei Abschnitte eingeteilt werden: 1.) die Bildung der Eisen(IV)oxido-Bande; 2.) der schnelle Zerfall der Oxido-Bande sowie der Schulter bei 590 nm und 3.) der langsamere Zerfall der Oxido-Bande und Verbreiterung der Charge-Transfer-Bande bei ca. 550 nm. Durch die einzelne Auftragung der Spektren in diesen Abschnitten können weitere Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf gewonnen werden (Abbildung 6.4).

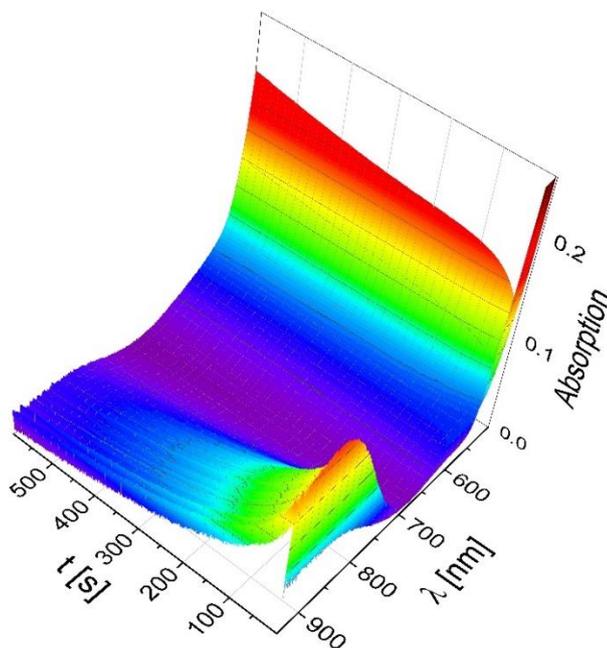


Abbildung 6.3: Zeitabhängige UV/vis-NIR-Spektren des Reaktionsverlaufs von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (2 mM) mit sPhIO (1.5-2 eq) in EtCN bei 183 K.

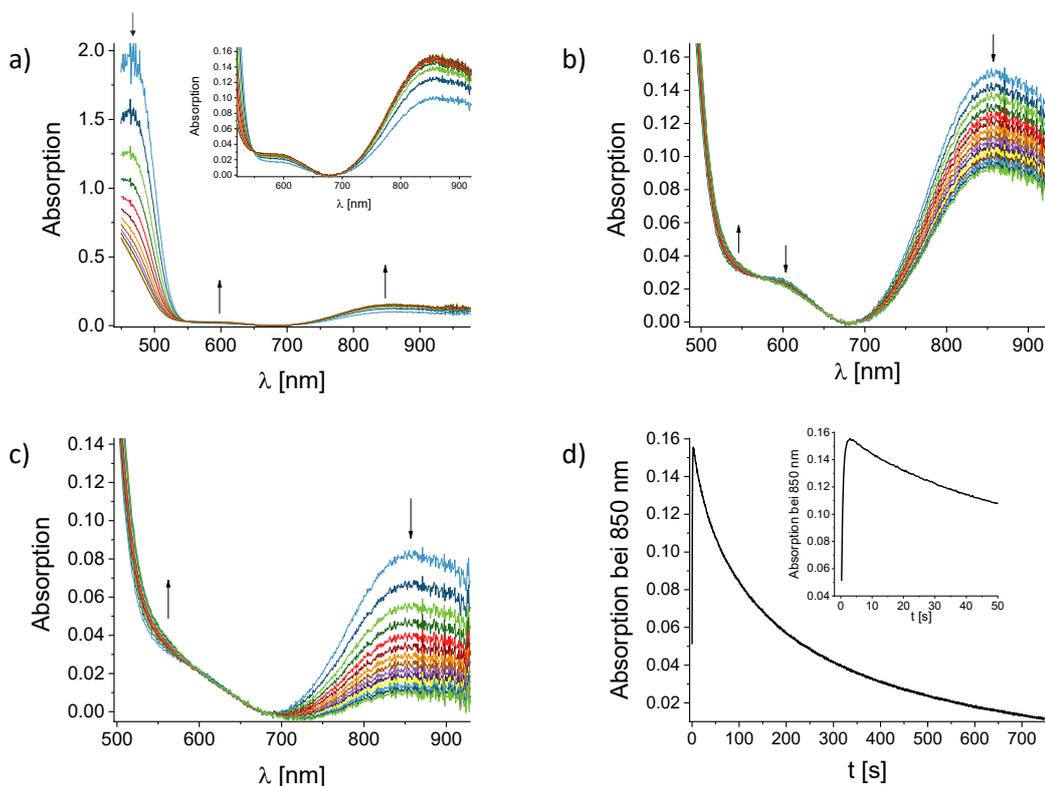


Abbildung 6.4: Änderung des Absorptionsspektrums der Reaktion $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (2 mM) mit sPhIO (1.5-2 eq) in EtCN bei 183 K in unterschiedlichen Zeiträumen. a) $t = 0.3 - 4$ s Zeitabstand zwischen den Spektren $\Delta t = 0.3$ s. b) $t = 5 - 75$ s mit $\Delta t = 5$ s. c) $t = 100 - 750$ s $\Delta t = 50$ s. d) Zeitabhängiger Verlauf der Absorption bei 850 nm.

Die Oxidation des Eisen(II)-Komplexes mit sPhIO kann durch die Abnahme der Charge-Transfer-Bande des Eisen(II)-Komplexes und die Zunahme der Banden der Eisen(IV)oxido-Spezies beobachtet werden (Abbildung 6.4 a)). Der Verlauf der Bildung über einen isosbestischen Punkt bei 550 nm zeigt, dass in dem gezeigten Zeitabschnitt keine Nebenreaktionen ablaufen. Das bedeutet, dass die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_1 deutlich größer sein muss als die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Reaktion der Eisen(IV)oxido-Spezies mit dem eingesetzten Eisen(II)-Komplex zu einem μ -oxido-verbrückten Komplex und auch größer als die Geschwindigkeitskonstante k_3 für den *self-decay*. Im zweiten Abschnitt des Reaktionsverlaufes zeigt sich ein schneller Zerfall der Oxido-Bande (Abbildung 6.4 b)). Die Konzentration, welche proportional zu der gemessenen Absorption ist, nimmt innerhalb von 100 s um die Hälfte ab. Danach zerfällt die Eisen(IV)oxido-Spezies deutlich langsamer und es kommt zu einer Verbreiterung der Charge-Transfer-Bande (Abbildung 6.4 c)).

Die Bestimmung der verschiedenen Reaktionsraten ist jedoch allein aus den Messungen unter diesen Bedingungen schwierig, da nur die Bande bei 850 nm und die Schulter bei 590 nm gut aufgelöst sind. Die Charge-Transfer-Bande des Eisen(II)-Komplexes besitzt eine zu hohe Absorption bei der gewählten Konzentration, um die Bildung der Eisen(IV)oxido-Spezies klar zu

bestimmen, und mögliche Banden der Zerfallsprodukte sind unter der breiten Charge-Transfer-Absorptionen bis ca. 550 nm nicht aufgelöst. Aus diesem Grund wurden Messungen bei einer Konzentration von 75 μM durchgeführt um den Zerfall des Eisen(II)-Komplexes anhand der Bande bei 460 nm zu bestimmen (Vergleich der Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen in Abbildung 6.5). Neben der besseren Auflösung der Bande bei 460 nm bietet die geringere Konzentration zwei weitere Vorteile. Als erstes wird die Nebenreaktion der Bildungsreaktion eines μ -oxido-verbrückten Komplexes langsamer ablaufen, da sie abhängig von der Konzentration des Eisen(II)-Komplexes ist. Außerdem können bei diesem Versuchsaufbau 10 eq an sPhIO verwendet werden, was auf Grund der geringen Löslichkeit von sPhIO bei höheren Konzentrationen nicht möglich ist. Dies verlangsamt wiederum die Bildung des dinuklearen Komplexes, wodurch angenommen werden kann, dass der gemessene Zerfall der Eisen(II)-Bande ausschließlich durch die Oxidation des Eisen(II)-Komplexes mit sPhIO stattfindet. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante wurden die erhaltenen zeitabhängigen Spektren mit der Software ReactLab KINETICS, durch eine globale Analyse des Datensatzes auf Grundlage eines gegebenen Reaktionsmechanismus, ausgewertet. Die zeitabhängige Absorption der Eisen(II) Charge-Transfer-Bande bei 460 nm konnte mit einem Fit für eine Reaktion 2. Ordnung simuliert werden (Abbildung 6.5 und Abbildung 10.3 im Anhang). Durch fünfmalige Wiederholung der Messung kann für die Bildungsreaktion der Eisen(IV)oxido-Spezies eine Geschwindigkeitskonstante von $k_1 = (1.48 \pm 0.06) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt werden.

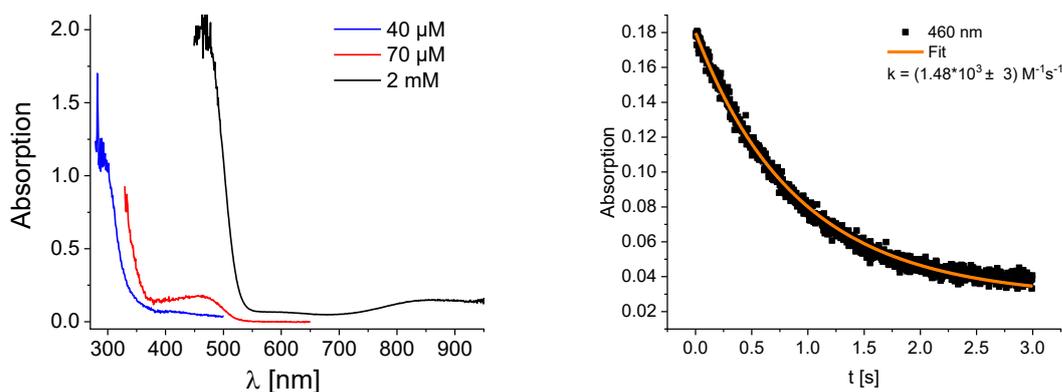


Abbildung 6.5: Vergleich der Messbereiche der UV/vis-NIR-Spektren bei unterschiedlichen Konzentrationen (links). Eine Kurve der zeitabhängigen Absorption bei 460 nm für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Oxidation von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (75 μM) mit sPhIO (10 eq) in EtCN bei 183 K (rechts). Der Fit für eine Reaktion 2. Ordnung erfolgte mit ReactLab KINETICS. Die Messung wurde fünfmal wiederholt (siehe Anhang).

Bei einer Konzentration des Eisen(II)-Komplexes von $75 \mu\text{M}$ kann jedoch wiederum nur diese eine Bande bei 460 nm im zeitlichen Verlauf der Reaktion detektiert werden. Für d-d-Übergänge, mit einem kleinen Extinktionskoeffizienten, ist die Absorption bei dieser Konzentration zu gering und für weitere Charge-Transfer-Übergänge zu groß, da der Bereich unter 400 nm nicht aufgelöst werden kann.

Um die Detektion von Banden der Zerfallsprodukte unter 400 nm zu ermöglichen wurden weitere Messungen mit einer niedrigeren Konzentration des Eisen(II)-Komplexes von $40 \mu\text{M}$ durchgeführt. Die hierbei langsam entstehende Bande bei 360 nm kann durch einen Fit für eine Reaktion 1. Ordnung simuliert werden, wodurch die Geschwindigkeitskonstante $k_{360 \text{ nm}} = (2.86 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhalten wird (Abbildung 6.6 und Abbildung 10.4 im Anhang). Auf Grund der langen Messdauer kann die Temperatur in der Messkammer nicht vollständig konstant gehalten werden, weshalb es zu einer prozentual größeren Standardabweichung als zuvor kommt.

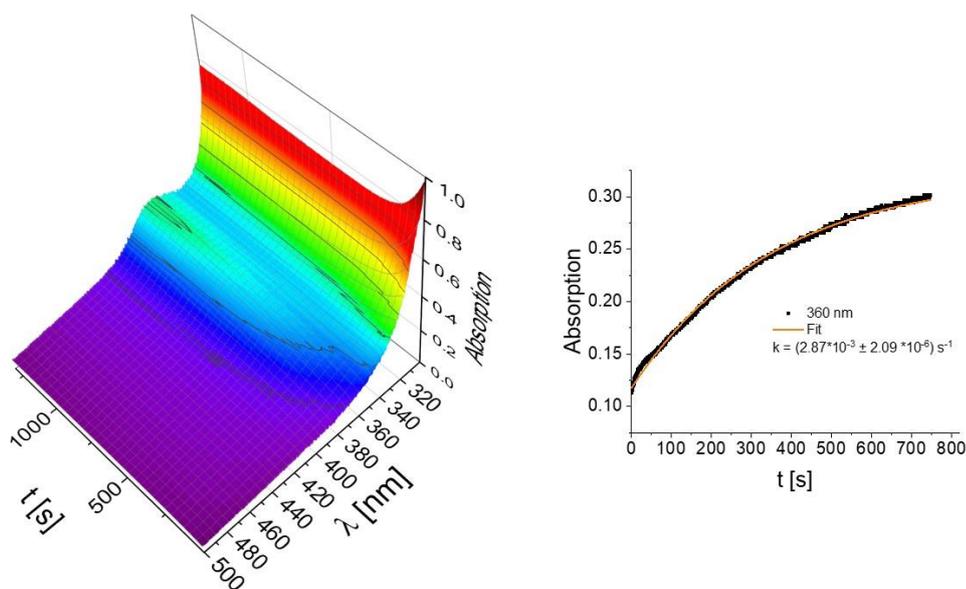


Abbildung 6.6: Zeitabhängige UV/vis-Spektren des Reaktionsverlaufs von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ ($40 \mu\text{M}$) mit sPhIO (10 eq) in EtCN bei 183-188 K (links). Änderung der Absorption bei 360 nm (rechts). Der Fit für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgte mit ReactLab KINETICS. Die Messung wurde fünfmal wiederholt (siehe Anhang).

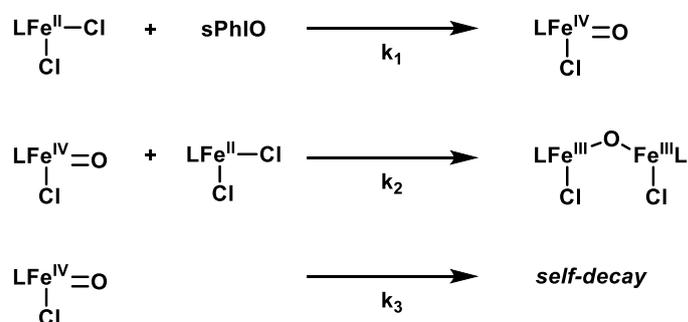
Bei Betrachtung des postulierten Mechanismus in Schema 6.1 erscheint die einzige Zerfallsreaktion 1. Ordnung der *self-decay*-Mechanismus mit der Geschwindigkeitskonstante k_3 zu sein. Da die Absorptionsbande des Eisen(IV)oxido-Komplexes bei 850 nm in den ersten 100 s um circa die Hälfte abnimmt (Abbildung 6.4 d)), kann zum Vergleich die Halbwertszeit dieser Bildung aus $k_{360 \text{ nm}}$ mit $t_{1/2} = 242 \text{ s}$ berechnet werden. Dadurch kann angenommen werden, dass $k_3 < k_2$ ist, also die Reaktion des *self-decays* langsamer, als die Bildung des μ -oxido-verbrückten Komplexes, abläuft.

6.2.2 Vergleich der möglichen Mechanismen

Die zuvor erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten können nun für die weitere Untersuchung des Zerfalls der Eisen(IV)oxido-Spezies herangezogen werden. Nur durch die Bestimmung des passenden Mechanismus kann der Zerfall der Bande bei 850 nm richtig abgebildet werden. Da dieser Zerfall nicht mit einem einfachen Fit für eine Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung angepasst werden kann, werden hierfür im Folgenden drei unterschiedliche mögliche Mechanismen und die mit ihnen durchgeführten Analysen durch die Software ReactLab KINETICS erläutert. Für diese Mechanismen konnten die besten Übereinstimmungen für die Änderung der Spektren über den zeitlichen Verlauf der Messung erhalten werden.

Mechanismus 1:

Zunächst wurde der grundsätzlich postulierte Mechanismus mit zwei Zerfallsreaktionen der Eisen(IV)oxido-Spezies untersucht (Schema 6.2). Die beobachtete Geschwindigkeitsrate des Zerfalls k_{obs} setzt sich dabei aus der Geschwindigkeitskonstanten k_2 für eine Reaktion 2. Ordnung für die Bildung des μ -oxido-verbrückten Dieisen(III)-Komplexes und der Geschwindigkeitskonstanten k_3 für eine Reaktion 1. Ordnung für den intramolekularen Zerfall durch Oxidation des Liganden (*self-decay*) zusammen.



Schema 6.2: Erster möglicher Mechanismus auf dessen Grundlage die kinetischen Daten gefittet werden.

Bei der Verwendung der im vorigen Kapitel bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für k_1 und $k_{360 \text{ nm}}$ für k_3 wird, um die Reaktion zu simulieren, nur die Geschwindigkeitskonstante k_2 variiert. Jedoch wird in diesem Fall kein passender Fit für den zeitabhängige Verlauf der Absorptionsspektren gefunden, was durch einen Vergleich des Fits mit der gemessenen Absorptionsbande bei 850 nm in Abbildung 6.7 a) auch graphisch dargestellt wird. Bei der Simulation der Spektren durch Variation von k_2 und k_3 wird der zeitliche Verlauf bei 850 nm besser abgebildet, jedoch sind signifikante Abweichungen des Fits von den gemessenen Daten erkennbar (Abbildung 6.7 b).

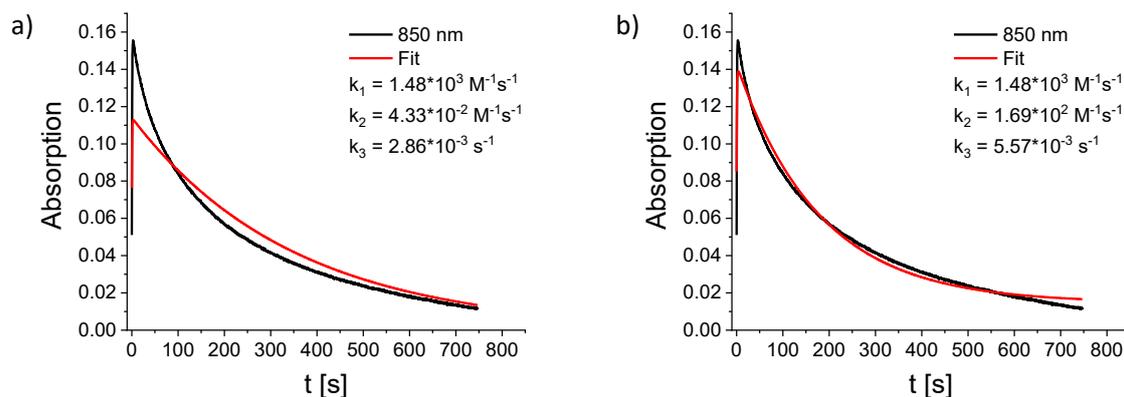
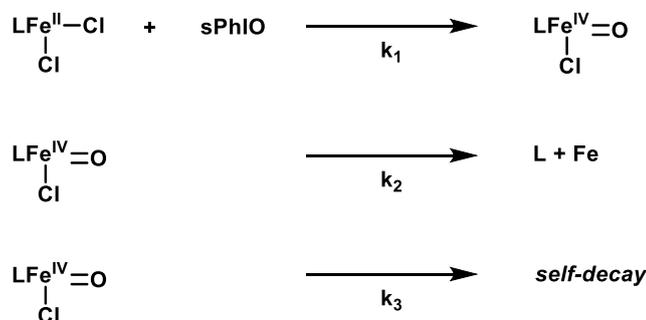


Abbildung 6.7: Vergleich der zeitabhängigen Absorption von $[\text{Fe}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ bei 850 nm in EtCN bei 183 K a) mit dem Fit des 1. postulierten Mechanismus durch Variation von k_2 bzw. b) Variation von k_2 und k_3 .

Auffällig ist ein vergleichsweise großer Unterschied zwischen den aus den Fits resultierenden Werten für k_2 , wobei durch einen höheren Wert die Messung besser abgebildet wird. Wird versucht diesen Wert in einem ähnlichen Größenbereich mit $k_3 = 2.86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ anzupassen, um die maximale Absorption zu erreichen, wird jedoch ein Kurvenverlauf ähnlich zu dem Fit in der linken Abbildung erhalten. Dieser Mechanismus kann somit nicht mittels globaler Analyse den Spektren angepasst werden.

Mechanismus 2:

Für den zweiten Mechanismus wird auf die Bildung des dinuklearen Komplexes verzichtet, da dieser möglicherweise nur sehr langsam verläuft. Dafür wurden zwei parallel ablaufende Zerfallsreaktionen als Reaktionen 1. Ordnung angenommen. Diese können für den parallelen Zerfall durch den intramolekularen *self-decay*, sowie die Dekomplexierung zu freiem Liganden und Eisenionen stehen (Schema 6.3)



Schema 6.3: Zweiter möglicher Mechanismus auf dessen Grundlage die kinetischen Daten gefittet werden.

Der Verlauf dieses Fits kann wiederum nicht die komplette Entstehung, sowie den Zerfall der Bande bei 850 nm darstellen (Abbildung 6.8). Die angepasste Geschwindigkeitskonstante k_2 sowie die vorgegebene Geschwindigkeitskonstante k_3 liegen dabei in der gleichen Größenordnung. Auch durch Variation aller Geschwindigkeitskonstanten kann mit diesem Mechanismus der Reaktionsverlauf nicht an die gemessenen Spektren angepasst werden und wird somit ausgeschlossen. Zur Vervollständigung wurde zusätzlich ein dritter paralleler Zerfall durch eine Reaktion 1. Ordnung hinzugefügt, jedoch kann der gemessene Zerfall auch nicht durch Kombination von drei exponentiellen Zerfallsfunktionen erhalten werden.

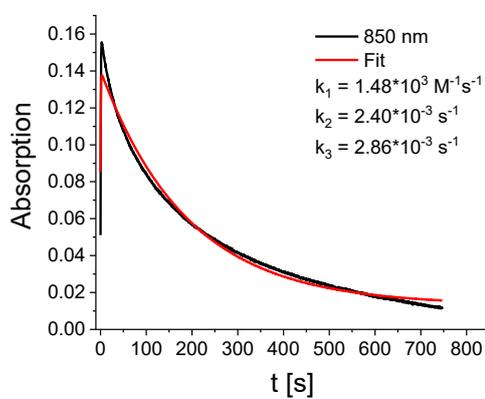
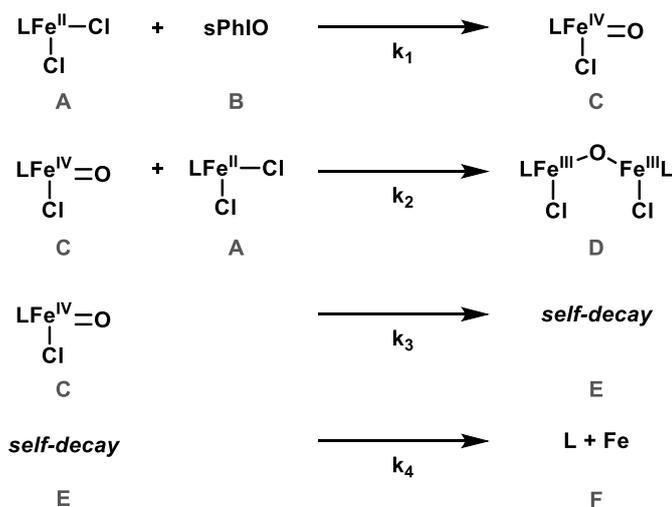


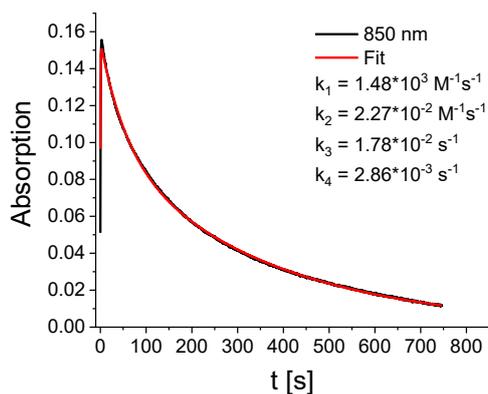
Abbildung 6.8: Vergleich der zeitabhängigen Absorption von $[\text{Fe}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ bei 850 nm in EtCN bei 183 K mit dem Fit des 2. postulierten Mechanismus durch Variation von k_2 .

Mechanismus 3:

Der dritte Mechanismus baut auf den ersten Mechanismus durch Hinzufügen einer Folgereaktion nach dem *self-decay* auf. Durch die aus der intramolekularen Oxidation resultierende Fragmentierung des Liganden, kann dieser möglicherweise den Komplex nicht mehr stabilisieren, woraufhin eine Dekomplexierung stattfindet (Schema 6.4). Für eine einfachere Beschreibung der einzelnen Spezies und Reaktionsverläufe in diesem Mechanismus werden die zugeordneten Buchstaben A-F im folgenden Abschnitt verwendet.



Schema 6.4: Dritter möglicher Mechanismus auf dessen Grundlage die kinetischen Daten gefittet werden.


 Abbildung 6.9: Vergleich der zeitabhängigen Absorption von $[\text{Fe}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ bei 850 nm in EtCN bei 183 K mit dem Fit des 3. postulierten Mechanismus durch Variation von k_2 und k_3 .

Zunächst scheint ein passender Mechanismus für die Bildung und den Zerfall der Eisen(IV)oxido-Spezies gefunden worden zu sein, da der Fit hervorragend die Messung beschreibt (Abbildung 6.9). Durch die globale Analyse der Daten können neben einem zeitabhängigen Fit für jede Wellenlänge auch der Konzentrationsverlauf der einzelnen Spezies, sowie die Absorptionsspektren der Spezies durch die Berechnung der Extinktionskoeffizienten ϵ , erhalten werden (Abbildung 6.10). Hier zeigt sich, dass der Fit nur durch die Annahme von zwei absorbierenden Spezies im Bereich zwischen 800-900 nm zustande kommt. Der schnelle Anfangszerfall der Bande kann demnach nur durch gleichzeitige Bildung einer strukturell sehr ähnlichen Spezies E stattfinden. Diese zerfällt mit der getrennt bestimmten Geschwindigkeitskonstante k_4 zu F. Die Bildung des dinuklearen Komplexes spielt dagegen beinahe keine Rolle bei diesem Fit.

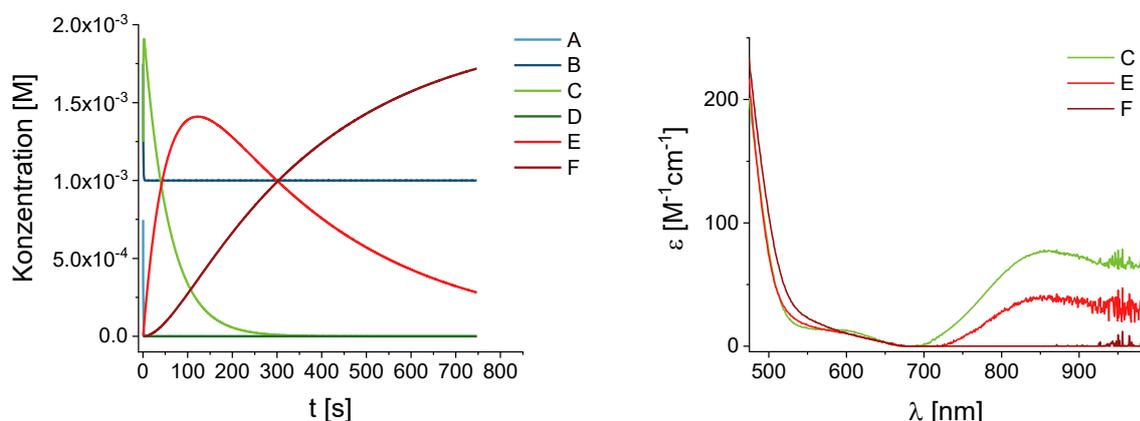


Abbildung 6.10: Verlauf der Konzentrationen der Reaktanden, sowie die berechneten Absorptionsspektren der Reaktanden C, E und F.

Diese Auswertung zeigt, dass die globale Analyse von kinetischen Daten an ihre Grenzen stößt, wenn komplexe Mechanismen auf die Änderung des Absorptionsspektrums von nur einer Spezies angepasst werden sollen. Die Problematik, dass die untersuchte Reaktion über Reaktanden mit stark unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten abläuft lässt keine vollständige kinetische Analyse des Zerfalls der Eisen(IV)oxido-Spezies zu.

Da jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, dass das Produkt des *self decay* oder der dinukleare Eisen(III)-Komplex durch Oxidation mit überschüssigem sPhIO eine Absorptionsbande zwischen 800-900 nm besitzen, wurde diese Möglichkeiten näher evaluiert.

6.2.3 Untersuchung auf weitere Oxido-Spezies

Der *self-decay* Mechanismus wurde von *M. Abu-Odeh* im Rahmen seiner Masterarbeit untersucht. Bei der Substitution des Bispidinliganden an N³ bzw. N⁷ mit einer Benzylgruppe wurde festgestellt, dass Benzaldehyd freigesetzt wird, wenn die Benzylgruppe an N⁷ gebunden ist.^[182] Als Zerfallsprodukt müsste der Ligand mit einem protonierten Amin an N⁷ vorliegen (Abbildung 6.11). Dieser Ligand wurde als Zwischenstufe von *Abu-Odeh* hergestellt und im Rahmen dieser Arbeit mit FeCl₂ für die kinetische Untersuchung der Reaktion mit sPhIO komplexiert.

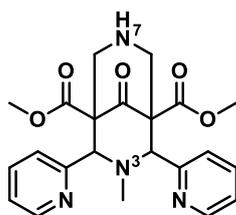


Abbildung 6.11: Struktur des Bispidin-Liganden N⁷H₂py₂.

Der Eisen(II)-Komplex (2 mM) wurde in MeCN mit sPhIO (1.5-2 eq) bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert und der Verlauf der Reaktion durch UV/vis-NIR-Messungen verfolgt. Das Absorptionsspektrum zeigt die Bildung einer Bande bei 815 nm und einer Schulter bei 565 nm, wodurch die Bildung eines Eisen(IV)oxido-Komplexes angenommen werden kann (Abbildung 6.12). Der Vergleich des Spektrums mit dem zuvor untersuchten Komplex mit N_2py_2 als Ligand zeigt eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Energien. Dies ist durch die höhere Basizität von sekundären Aminen gegenüber tertiären Aminen zu erklären, welche eine höhere Donorstärke des Liganden impliziert und dadurch zu einer stärkeren Ligandenfeldaufspaltung führt.^[186,187] Durch die Verschiebung des Absorptionsmaximums von 850 nm auf 815 nm kann angenommen werden, dass das Produkt des *self-decay* Zerfalls von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ höchstens in geringem Maße von sPhIO oxidiert wird, da das Maximum der Bande im Verlauf des Zerfalls nicht merklich verschoben wird (Vgl. Abbildung 6.4).

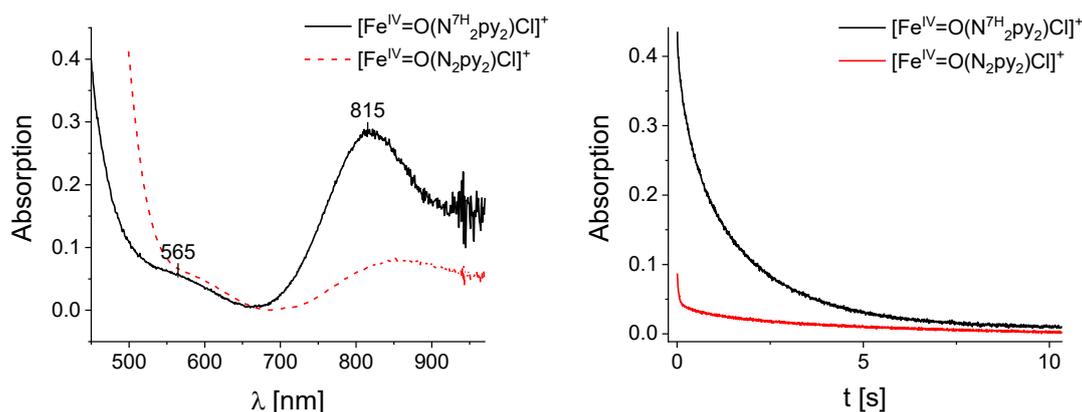


Abbildung 6.12: Links: Absorptionsspektren von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}^7\text{H}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ (schwarz) und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ (rot) in MeCN bei 238 K. Rechts: Zeitabhängiger Verlauf der Absorption bei 815 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}^7\text{H}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ (schwarz) und bei 850 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ (rot) in MeCN bei 238 K.

Der Vergleich des zeitabhängigen Zerfalls der Eisen(IV)oxido-Spezies mit $\text{N}^7\text{H}_2\text{py}_2$ zeigt eine deutlich höhere Stabilität des Komplexes mit dem demethylierten Liganden als mit N_2py_2 als Liganden. Dies zeigt, welchen Einfluss die *self-decay* Reaktion auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Eisen(IV)oxido-Spezies besitzt.

Der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}^7\text{H}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ wurde neben der kinetischen Untersuchung des Zerfalls auch auf seine Reaktivität bezüglich zyklischer Alkane untersucht. Es wurden dieselben Substrate wie in Kapitel 5 verwendet und die quantitative Bildung der Produkte durch GC-Messungen bestimmt (Tabelle 6.1). Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass sich die Konzentrationen in den kinetischen Untersuchungen dieses Kapitels mit den eingesetzten Konzentrationen in Kapitel 5 stark unterscheiden.

Auch die Bedingungen, wie die Temperaturunterschiede und Lösungsmittelunterschiede lassen keine direkte Übertragung der kinetischen Messungen auf die Quantifizierung der Produktbildung zu. Jedoch können Rückschlüsse auf den Mechanismus aus den beiden Kapitel 5 und 6 gezogen werden.

Tabelle 6.1: Prozentuale Ausbeute der erhaltenen Produkte bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{N}^{\text{H}_2}\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (1 eq) mit sPhIO (10 eq) und Cyclohexan (100 eq), Cyclopentan (100 eq) bzw. Adamantan (10 eq) in abs. MeCN nach 24 h Rühren bei rt. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf die Menge an eingesetztem Eisen(II)-Komplex. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse mit $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ erneut aufgetragen.

Substrat	Produkt	$\text{N}^{\text{H}_2}\text{py}_2$ [%]	N_2py_2 [%]
Cyclohexan	Chlorocyclohexan	73.6 ± 3.2	47.0 ± 4.3
Cyclopentan	Chlorocyclopentan	73.7 ± 5.9	40.1 ± 7.3
Adamantan	1-Chloroadamantan	66.9 ± 4.7	23.6 ± 1.4
	2-Chloroadamantan	17.5 ± 0.8	5.9 ± 0.3
	Adamantan-1-ol	0	4.2 ± 0.6
	Adamantan-2-ol	1.9 ± 0.4	0.6 ± 0.1

Die selektive Chlorierung der Substrate zeigt erneut, dass bei Bispidin-Eisen-Komplexe der Reaktionsweg für die Halogenierung gegenüber dem für die Oxidation bevorzugt wird. Hervorzuheben ist die deutliche Steigerung der Ausbeute bei allen Substraten auf bis zu dreifach höhere Werte. Das $3^\circ/2^\circ$ -Produktverhältnis bei Adamantan wird auf 13.8 nur leicht erhöht (12.8 mit N_2py_2 als Ligand), jedoch wird auch mit $[\text{Fe}(\text{N}^{\text{H}_2}\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ kaum oxidiertes Produkt gebildet, was wiederum für die Selektivität der Reaktion spricht. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch Unterbindung der Desaktivierung des Komplexes durch Oxidation des eigenen Liganden, eine deutliche Erhöhung der Ausbeute erreicht werden kann. Da bei dem Liganden $\text{N}^{\text{H}_2}\text{py}_2$ die Deprotonierung des sekundären Amins einen weiteren Reaktionsweg eröffnet, welcher unterbunden werden soll, wird aktuell die Synthese eines an N^7 trifluormethylierten Ligandensystems angestrebt. Dieser Ligand wäre resistent gegenüber der Oxidation einer Eisen(IV)oxido-Spezies.

Zurückkommend auf die ursprüngliche Frage dieses Kapitels, ob weitere Spezies, die bei dem Zerfall von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ entstehen könnten, welche im Bereich zwischen 700-800 nm absorbieren, wurde auch der dinukleare Komplex kinetisch untersucht. Dafür wurde der bereits in Schema 5.3 eingeführte Komplex $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ verwendet, bei welchem zwei Bispidine verbrückt sind, sodass zwei Eisenionen koordiniert werden können. Die Oxidation der Eisenzentren erfolgt durch Reaktion mit O_2 in MeOH. Der daraus resultierende dinukleare Eisen(III)-Komplex besitzt eine Absorptionsbande bei 550 nm ($\epsilon = 145 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 238 K) (Abbildung 6.13 und Abbildung 10.6 bei niedrigerer Konzentration). Die Zugabe von sPhIO (1.5-2 eq) zu diesem Komplex führte zu keiner Änderung des Absorptionsspektrums. Der Komplex scheint inert gegenüber der Oxidation mit sPhIO zu sein.

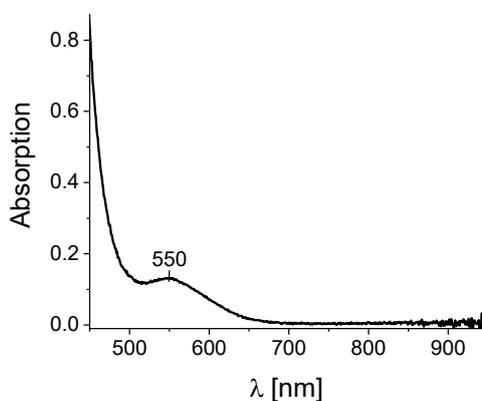


Abbildung 6.13: Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ (0.9 mM) in MeCN bei 238 K.

Neben der Oxidation des verbrückten Komplexes ist die Bildungsgeschwindigkeit dieses Komplexes interessant, da daraus Rückschlüsse auf die Bildung des dinuklearen Komplexes von Eisen(IV)oxido-Komplexen durch Reaktion mit Eisen(II)-Komplexen gezogen werden können. Deshalb wurde die Oxidation des der dinukleare Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_4]$ mit sPhIO kinetisch untersucht. Da dieser Komplex eine geringe Löslichkeit in MeCN und EtCN besitzt wurde MeOH als Lösungsmittel verwendet. Bei den Messungen bei -80°C kann die Bildung einer Bande bei 810 nm beobachtet werden, die über einen Zeitraum von 40 s wieder abnimmt (Abbildung 6.14). Es kann angenommen werden, dass ein Eisen(II)-Zentrum zu Eisen(IV) oxidiert wird, welches langsam in einer intramolekularen Reaktion zu einem μ -oxido-verbrückten Eisen(III)-Komplex weiterreagiert. Im Gegensatz zu den mononuklearen Komplexen besitzt der oxidierte dinukleare Komplex keine Schulter im Bereich von 600 nm. Auch die Entstehung der Bande des μ -oxido-verbrückten Komplexes bei 550 nm kann nach dem Zerfall nicht beobachtet werden, da bei der verwendeten höheren Konzentration des Komplexes dieser Bereich des Spektrums durch die Verbreiterung von Charge-Transfer-Banden überlagert wird.

Da es sich bei der Reaktion des Eisen(IV)oxido-Zentrums mit dem Eisen(II)-Zentrum im selben Komplex um eine intramolekulare Reaktion handelt, bei welcher die Geschwindigkeitskonstante unabhängig von der Konzentration des Reaktanden ist, wird ein Fit für eine Reaktion 1. Ordnung für den Zerfall der Bande bei 810 nm verwendet. Die damit bestimmte Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = 0.13 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 6.14 und Abbildung 10.5 im Anhang).

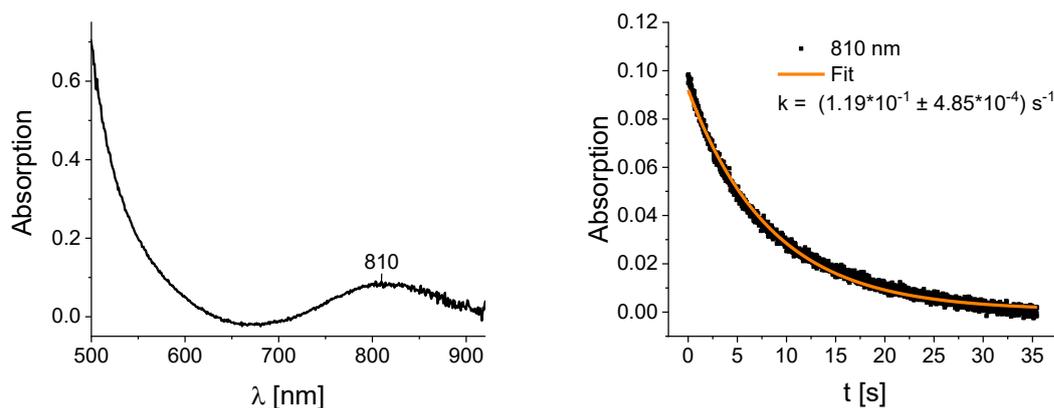


Abbildung 6.14: Absorptionsspektrum des Oxidationsprodukts von $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_4]$ (2 mM) mit sPhIO (5 eq) in MeOH bei 193 K (links). Zeitlicher Verlauf der Absorption der Bande bei 810 nm. Der Fit für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgte mit der Software OriginPro 2018G. Die Messung wurde dreimal wiederholt (siehe Anhang).

Die Bestimmung dieser Geschwindigkeitskonstante gibt einen Anhaltspunkt, wie schnell die Bildung von μ -oxido-verbrückten Eisen(III)-Komplexen ablaufen kann. Eine direkte Übertragung auf die Zerfallsreaktion des mononuklearen $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ ist nicht möglich, da bei diesem die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Konzentration der einzelnen Komplexe in Lösung ist. Es kann jedoch angenommen werden, dass die intermolekulare Reaktion auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit langsamer abläuft als die hier untersuchte intramolekulare Reaktion. ^[188]

6.2.4 Temperaturabhängige Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Arrhenius Gleichung beschrieben werden, welche auf empirische Beobachtungen beruht. Sie gibt den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante k und Aktivierungsenergie E_A an:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.1)$$

mit R für die universelle Gaskonstante, T für die Temperatur und A für den präexponentiellen Faktor.^[189,190] Die Formel beruht auf Annahmen der Stoßtheorie. Der Faktor A beschreibt dabei die Anzahl an Stößen zwischen den Reaktanden pro Zeiteinheit und der exponentielle Faktor der

Gleichung beschreibt die Stöße, welche genügend Energie für die Reaktion besitzen. Für eine graphische Auswertung der Daten, kann durch das ziehen des natürlichen Logarithmus die Formel in eine lineare Form überführt werden:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (6.2)$$

Diese Form ermöglicht eine graphische Auswertung der Messpunkte durch Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$. Die Messpunkte für die Geschwindigkeitskonstante k sollten zu einem linearen Verlauf mit der Steigung $-E_A/R$ und dem y-Achsenabschnitt $\ln A$ führen.

Die Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ konnte nur im langsameren zweiten Abschnitt des Zerfalls untersucht werden. Hier kann ein exponentieller Zerfall an die Messwerte angepasst werden, der durch eine Reaktion 1. Ordnung entsteht (Abbildung 6.15 und Abbildung 10.7-10.9 im Anhang). Der Zeitabschnitt des Fits wurde manuell gewählt und angepasst bis ein Determinationskoeffizient von $R^2 > 95\%$ erreicht wurde. Der Vergleich der Messungen bei 201 K und 225 K zeigt, dass je höher die Temperatur ist desto näher kann der Fit an die maximale Absorption der Bande bei 850 nm angepasst werden (Abbildung 6.15). Daraus kann geschlossen werden, dass die schnellere Reaktion des Zerfalls bei 225 K bereits innerhalb weniger Millisekunden abläuft.

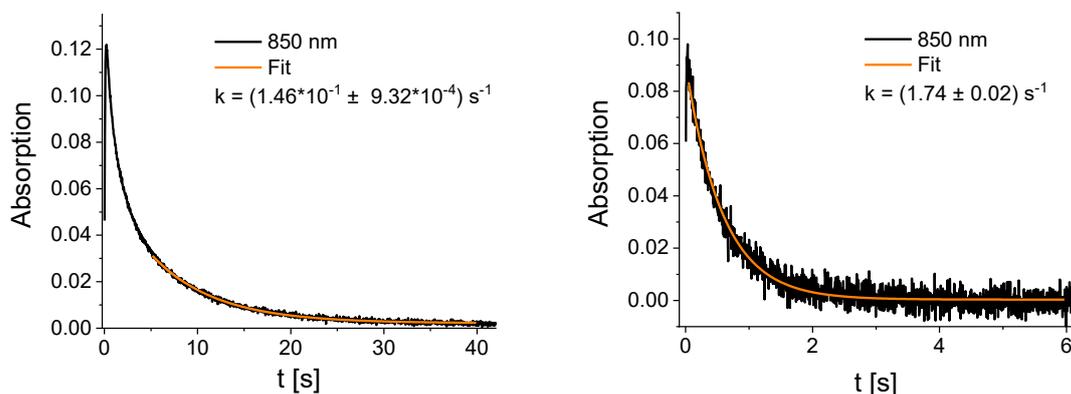


Abbildung 6.15: Zeitlicher Verlauf der Bildung und des Zerfalls von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ bei 201 K (links) und 225 K (rechts). Die Fits für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgte mit der Software OriginPro 2018G.

Bei der Auftragung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k gegen $1/T$ wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet. Durch lineare Regressionsanalyse kann die Aktivierungsenergie $E_A = 43.8 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der präexponentielle Faktor $A = 2.7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Die bestimmte Aktivierungsenergie liegt circa 10 kJ mol^{-1} niedriger als die mittels DFT-Methoden berechnete Aktivierungsenergie für die CH-Abstraktion von Cyclohexan mit

$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$.^[184] Da DFT jedoch den Grundzustand des Spins des Eisen(IV)oxido-Komplexes nicht korrekt beschreibt, kann der Fehler bei der Berechnung der Aktivierungsenergie nicht abgeschätzt werden.

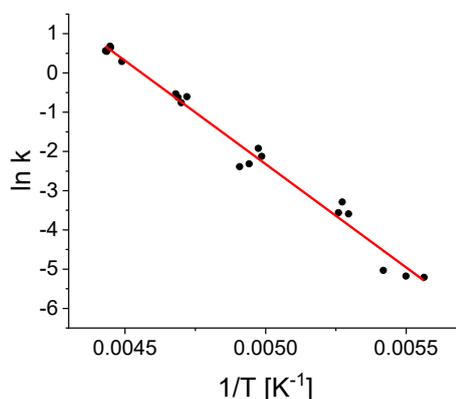


Abbildung 6.16: Arrhenius Plot für die langsamere Teilreaktion des Zerfalls von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$.

Eine tiefere Analyse der temperaturabhängigen Messdaten, hauptsächlich in Bezug auf den präexponentiellen Faktor, lässt die Herleitung der Eyring-Gleichung über die Theorie des Übergangszustands zu. Diese Theorie bezieht sich nicht allein auf die Anzahl der Stöße und Energien der Stoßpartner, sondern beschreibt den Reaktionsweg über die Potentialhyperfläche mit dem Übergangszustand am energetisch höchsten Punkt der Reaktionskoordinate. Die Reaktanden A und B stehen dabei im Gleichgewicht mit dem aktivierten Komplex AB^\ddagger , der zu dem Produkt C zerfallen kann. Die Geschwindigkeitskonstante k kann in diesem Gleichgewicht wie folgt dargestellt werden:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (6.3)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Planck-Konstante h und der Gleichgewichtskonstante K. Für eine thermodynamische Interpretation kann die Gleichgewichtskonstante mit der freien Enthalpie ΔG^\ddagger , der Enthalpie ΔH^\ddagger und der Entropie ΔS^\ddagger beschrieben werden.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (6.4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (6.5)$$

Die Eyring Gleichung wird durch Einsetzen von (6.4) und (6.5) in (6.3) erhalten:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (6.6)$$

Diese kann in ein lineares Verhältnis von $\ln(k/T)$ zu $1/T$ umgeformt werden. Aus der Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ kann die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger bestimmt werden (Abbildung 6.17).

Aus diesem Eyring-Plot ergibt sich für die untersuchte Zerfallsreaktion der Eisen(IV)oxido-Spezies ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 41.9 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -51.1 \pm 5.9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

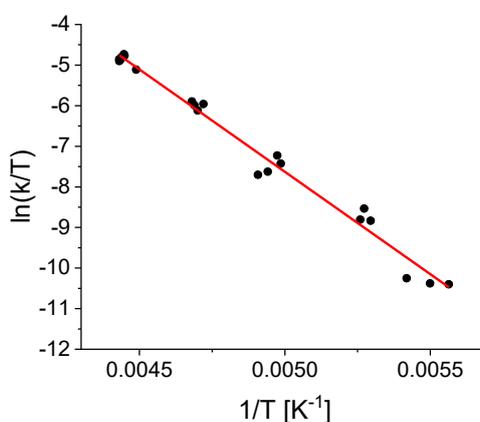


Abbildung 6.17: Eyring-Plot für die langsamere Teilreaktion des Zerfalls von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$.

Für den Vergleich dieser Werte konnte lediglich die Bestimmung der thermodynamischen Parameter eines Eisen(IV)oxido-Komplexes, mit einem NHC-Ligandensystem, gefunden werden.^[191] Mit $\Delta H^\ddagger = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -96 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ für die C-H-Abstraktion bei den Reaktionen mit Cyclohexadien und Dihydroanthracen ist die Aktivierungsenthalpie vergleichbar mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert. Die starke Abweichung der Aktivierungsentropie kann vermutlich durch den Verlauf der Reaktion erklärt werden. Der Eisen(IV)oxido-Komplex mit NHC-Ligandensystem ist einer der wenigen Komplexe, bei denen die HAT Reaktion über einen $S = 1$ Übergangszustand abläuft, während für den Bispidin-Komplex die Reaktion über einen $S = 2$ Übergangszustand stattfindet.

6.2.5 Reaktivität der Eisen(IV)oxido-Spezies mit Cyclohexan

Die Halogenierung von Cyclohexan durch Reaktion mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ mit sPhIO wurde in Kapitel 5 ausgiebig besprochen. In diesem Abschnitt soll durch kinetische Messungen zusätzlich untersucht werden, wie der Zusatz von Cyclohexan zu der Eisen(IV)oxido-Spezies die Zerfallsgeschwindigkeit beeinflusst. Dazu wurden Stopped-Flow-Messung bei -90 °C in EtCN durchgeführt, wobei die oxidierte Eisenlösung, vor dem Mischen mit Cyclohexan und Messen in der UV-Küvette, mit unterschiedlichen Zeiten in einer *delay line* alterte. Da aus Vorversuchen bekannt war, dass das Absorptionsmaximum der Bande bei 850 nm nach 3 s erreicht ist, wurde die Zugabe von Cyclohexan nach 2-4 s durchgeführt. Durch Verwendung von 15 eq Cyclohexan kann von einer Reaktion pseudo-1. Ordnung ausgegangen werden und der Zerfall der Eisen(IV)oxido-Spezies mit einem exponentiellen Fit angepasst werden (Abbildung 6.18 und Abbildung 10.11 und 10.11 im Anhang). Die dadurch erhaltene Geschwindigkeitskonstante k_{obs} ist abhängig vom Konzentrationsverhältnis der beiden Reaktanden. Durch Messung von k_{obs} bei verschiedenen Konzentrationen kann die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die eigentliche Reaktion 2. Ordnung zwischen der Eisen(IV)oxido-Spezies und Cyclohexan bestimmt werden. Aus der Auftragung von k_{obs} gegen die Konzentration wird aus der Steigung k_2 erhalten.

Bei den durchgeführten Messungen wurde die Konzentration von Cyclohexan konstant gehalten, während die Konzentration der Eisen(IV)oxido-Spezies, durch die Zugabe des Substrats zu unterschiedlichen Zeitpunkten, variiert. Die Konzentration von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ wurde durch die maximale Absorption zu Beginn der Messung und dem Extinktionskoeffizienten bestimmt. Dieser Extinktionskoeffizient wurde aus der Simulation der Bildungskinetik der Eisen(IV)oxido-Spezies aus Kapitel 6.2.1 mit der Software ReactLab KINETICS gewonnen und beträgt $\varepsilon = 77\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

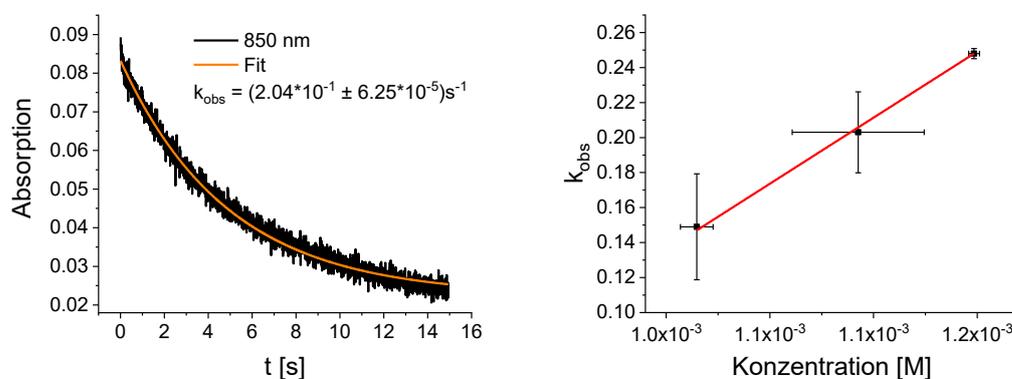


Abbildung 6.18: Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 850 nm nach Zugabe von Cyclohexan zu $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ bei 183 K in EtCN. Der Fit für eine Reaktion pseudo-1. Ordnung erfolgte mit der Software ReactLab KINETICS (links). Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} gegen die Konzentration der $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ -Spezies (rechts).

Für die Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ mit Cyclohexan bei -90 °C in EtCN kann somit die Geschwindigkeitskonstante $k_2 = (7.55 \pm 0.27) \cdot 10^2\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt werden. Da die lineare Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit lediglich drei verschiedenen Konzentrationen bestimmt wurde, sollte diese Geschwindigkeitskonstante unter Vorbehalt betrachtet werden. Eine Wiederholung der Messung mit einer konstanten Konzentration von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ und unterschiedlichen Konzentrationen von Cyclohexan könnte diesen Wert bestätigen, da mit Cyclohexan die Konzentration stärker variiert werden kann und somit mehr Messpunkte gewonnen werden können.

Der Vergleich der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass der untersuchte Bispidin-Eisen-Komplex circa 2000x schneller mit Cyclohexan reagiert als $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TQA})]^{2+}$, dem Komplex mit der bisher höchsten bekannten Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion (Tabelle 6.2). Da zusätzlich ein Temperaturunterschied von 50 K vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Differenz der Geschwindigkeit bei gleicher Temperatur noch deutlich größer ist.

Tabelle 6.2: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Reaktion verschiedener Eisen(IV)oxido-Komplexe mit Cyclohexan. Die Bestimmung erfolgte bei der in Klammern angegebenen Temperatur.

Komplex	k_2 [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	Ref.
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_4\text{py})]^{2+}$ ^a	0.000055 (298 K)	[58]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Bn-tpen})]^{2+}$ ^a	0.00039 (298 K)	[58]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Me}_3\text{NTB})]^{2+}$ ^b	0.25 (233 K)	[94]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{TQA})]^{2+}$ ^c	0.37 (233 K)	[76]
$[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$	755 (183 K)	diese Arbeit

^a Oxidation des Eisen(II)-Komplexes (2 mM) in MeCN mit einem Überschuss PhIO bei rt. Variation des Substrats von 0.02 M-1 M. ^b Oxidation des Eisen(II)-Komplexes (2 mM) in MeCN mit *m*-CPBA (1 eq) bei 233 K. ^c Oxidation des Eisen(II)-Komplexes (1 mM) in MeCN mit sPhIO (2 eq in DCM) bei 233 K.

Fraglich ist bei diesen Ergebnissen, wieso bei den untersuchten Reaktionen für die Produktbildung mit verschiedenen Substraten bei Raumtemperatur in Kapitel 5, die maximale Ausbeute nicht direkt bei der ersten Messung nach 10 min erreicht ist. Gezeigt wurde, dass die Ausbeute über den kompletten Zeitraum von 24 h ansteigt (Abbildung 5.1), was im Widerspruch mit der bestimmten Geschwindigkeitskonstante k_2 steht. Als erste Möglichkeit könnte ein katalytischer Verlauf in Betracht gezogen werden. Nachdem das Substrat durch einen *rebound*-Mechanismus chloriert wurde, wird theoretisch wieder ein Eisen(II)-Komplex gewonnen, der erneut oxidiert werden kann. Jedoch müsste an diesen Komplex wieder ein Chloridion koordinieren, um die Selektivität für die Halogenierung zu erklären. Bei der Koordination eines Lösungsmittelmoleküls würde der entstehende Eisen(IV)oxido-Komplex das Substrat oxidieren anstatt zu halogenieren.

Die zweite Möglichkeit, dass dekomplexierte Eisen-Ionen zu einer unkontrollierten radikalischen Halogenierung führen, wurde in Kapitel 5 durch GC-MS-Analyse der erhaltenen Produkte ausgeschlossen.

Die wahrscheinlichste Annahme ist, dass der Eisen(IV)oxido-Komplex zwar hochreaktiv ist und die C-H-Abstraktion extrem schnell abläuft aber der *rebound*-Mechanismus mit dem Chlorido-Liganden mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit stattfindet. Das entstehende Substratradikal diffundiert stattdessen aus dem Lösungsmittelkäfig und kann durch Reaktion mit dem Lösungsmittel ein Wasserstoffatom abstrahieren, wodurch unsubstituiertes Cyclohexan wiedergewonnen wird. Bei der Betrachtung der zeitabhängigen Bildung von chloriertem Cyclohexan fällt außerdem auf, dass die Chlorierung vermutlich über zwei Reaktionswegen stattfindet. Zunächst durch eine deutlich schnellere Reaktion innerhalb der ersten Stunde (Abbildung 6.19 blau) und danach durch eine langsamere Reaktion (rot).

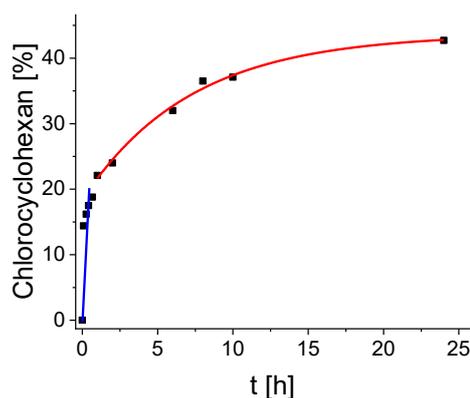


Abbildung 6.19: Zeitabhängige Bildung von Chlorocyclohexan.

Die schnellere Reaktion könnte durch eine Reaktion mit der mononuklearen Eisen(IV)oxido-Spezies erklärt werden, welche durch den *rebound*-Mechanismus das Substrat halogeniert. Auch die erneute Oxidation des Eisen-Komplexes nach einem *self-decay* kommt für diese Reaktion in Frage.

Die langsamere Reaktion könnte dann einer Halogenierung durch den dinuklearen Komplex zugeordnet werden. Bei den quantitativen Untersuchungen der Halogenierung ist die Konzentration des eingesetzten Eisen(II)-Komplexes (7 mM) niedriger als die Löslichkeit von sPhIO in MeCN (3-4 mM). Wie bereits erwähnt nimmt die Konzentration des μ -oxido-verbrückten Eisen(III)-Komplexes zu, wenn sPhIO nicht im Überschuss eingesetzt wird, wodurch eine hohe Konzentration dieser Verbindung unter den gegebenen Bedingungen erwartet wird.

Eine erneute Oxidation des dinuklearen Eisen(III)-Komplexes würde formal zu einer $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{V}}$ -Spezies führen, wobei durch das Aufbrechen der Sauerstoffbrücke, die Bildung von zwei Eisen(IV)oxido-Komplexen stattfinden könnte. Eine dieser hochvalenten Spezies könnte mit dem Substrat durch die Abstraktion eines H-Atoms reagieren.

Die Reaktivität bezüglich der Oxidation von unterschiedlichen Substraten wurde bereits für μ -oxido-verbrückte Eisen(III)-Komplexe mit H_2O_2 bzw. $t\text{BuOOH}$ nachgewiesen.^[192,193] Die selektive Halogenierung stellt hierbei eine neue Reaktionsklasse von dieser Spezies dar.

Dies zeigt, dass weitere Untersuchungen für die vollständige Aufklärung dieses Mechanismus nötig sind. Zunächst müsste die Ausgangsvermutung bestätigt werden, dass das Substratradikal mit dem Lösungsmittel reagiert anstatt in einem *rebound*-Mechanismus mit dem Chlorido-Liganden zu rekombinieren. Bei der Verwendung von deuteriertem Lösungsmittel könnte die mögliche Bildung von deuteriertem Cyclohexan untersucht werden. Außerdem wäre es elementar den dinuklearen Komplex zu isolieren. Durch die Oxidation von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ mit sPhIO (0.5 eq) in größerem Maßstab und anschließende säulenchromatographische Trennung der entstehenden Eisenkomplexe könnte dies gelingen.

Zusammengefasst zeigen die in diesem Kapitel vorgestellten kinetischen Untersuchungen des Reaktionsverlaufs bei der Oxidation von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ mit sPhIO eine hochreaktive Eisen(IV)oxido-Spezies, die entweder durch Bildung eines dinuklearen Komplexes oder durch einen *self-decay* zerfällt oder bei Zugabe eines Überschusses an Substrat mit diesem, mit der schnellsten bisher bestimmten Geschwindigkeitskonstante für einen Eisen(IV)oxido-Komplex, reagiert. Gründe für diese hohe Reaktivität werden im nächsten Kapitel durch den Vergleich mit MeCN als koordinierender Koligand betrachtet.

6.3 Vergleich der Stabilität und Reaktivität zwischen Chlorid und Acetonitril als Koligand

Die Untersuchung der Bispidin-Eisen-Komplexe mit einem tetradentaten Bispidin-Liganden beschränkte sich bisher meistens auf Komplexe mit Acetonitril als Koligand. Sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen der Eisen(IV)oxido- bzw. Eisen(III)peroxido-Spezies mit koordiniertem MeCN wurden durchgeführt und zeigten die Reaktivität bezüglich der Oxidation unterschiedlicher Substrate durch Sauerstoffatomtransfer (OAT) bzw. Wasserstoffatomtransfer (HAT).^[59,71,80,81,95,108,155,181,194,195]

Die bisherige Bestimmung des Spinzustands der Eisen(IV)oxido-Spezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})]^{2+}$ mit $S = 1$ erfolgte über die charakteristische Absorptionsbande im UV/vis-NIR-Spektrum und theoretischer Berechnungen des Grundzustands mittels DFT. Durch Mößbauermessungen sollte in vorangegangenen Arbeiten dieser Spinzustand bestätigt werden, jedoch können die dabei für einen Eisen(IV)oxido-Komplex postulierten Isomerieverschiebungen eher den Eisen(III)-Zerfallsprodukten zugeordnet werden.^[137,196]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb erneut Proben für Mößbauermessungen hergestellt. Hierfür wurde der Komplex $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$ (4 mM) mit sPhIO (5 eq) bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ oxidiert. Durch Verfolgen des Reaktionsverlaufs im UV/vis-NIR-Spektrum konnte bei der maximalen Konzentration von der Eisen(IV)oxido-Spezies ein Teil der Lösung entnommen und in flüssigem Stickstoff eingefroren werden.

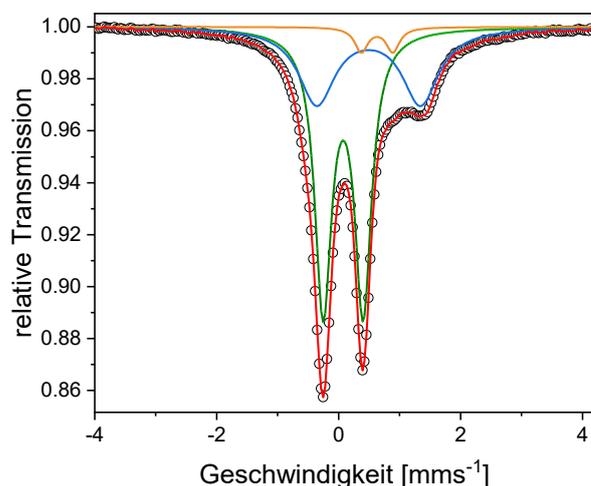


Abbildung 6.20: Mößbauerspektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{MeCN}]^{2+}$ in MeCN bei 80 K. Der Kurvenverlauf kann mit den folgenden drei Kurven simuliert werden: grün: $\delta = 0.07\text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 0.66\text{ mms}^{-1}$ (61 %); blau: $\delta = 0.49\text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 1.70\text{ mms}^{-1}$ (35 %); orange: $\delta = 0.63\text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 0.52\text{ mms}^{-1}$ (4 %).

Im Mößbauer-Spektrum sind drei Spezies zu erkennen, wobei die Hauptspezies mit einem Isomerieverschiebung von $\delta = 0.07\text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{\text{Q}} = 0.66\text{ mms}^{-1}$ einer Eisen(IV)oxido-Spezies zugeordnet werden kann. Der Vergleich mit den Isomerieverschiebungen der Komplexe der pentadentaten Bispidinliganden lässt die Vermutung zu, dass dieser Komplex einen $S = 1$ Grundzustand besitzt. Eine eindeutige Bestimmung kann jedoch erst mit den noch ausstehenden Feldmessungen erhalten werden (Abbildung 6.20).^[55,115] Die Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen der zwei weiteren detektierten Spezies liegen im Bereich von Eisen(III)-Komplexen mit $S = 5/2$ bzw. Eisen(II)-Komplexen mit $S = 0$ und könnten somit von dem eingesetzten Eisen(II)-Komplex, sowie von Zerfallsprodukten, wie zum

Beispiel einem dinuklearen Eisen(III)-Komplex, stammen.^[114] Mit dem gleichen Versuchsaufbau wurden Proben mit $[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ und sPhIO bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in EtCN für Mößbauermessungen präpariert. Es gelang jedoch nicht die schnell zerfallende Eisen(IV)oxido-Spezies einzufrieren, sondern nur der eingesetzte Eisen(II)-Komplex bzw. eine Eisen(III)-Spezies (Abbildung 10.13 im Anhang). Um diese instabile Spezies mit weiteren spektroskopischen Methoden im gefrorenen Zustand zu untersuchen müsste in der Zukunft zu der *RapidFreezeQuench* Technik übergegangen werden.

Wie bereits erwähnt kann die Oxidation von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$ mit sPhIO bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ in MeCN durch UV/vis-NIR-Spektroskopie verfolgt werden. Das Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{MeCN}]^{2+}$ weist mit einer Bande bei 768 nm und einer Schulter bei 555 nm deutliche Unterschiede zu dem Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ auf (Abbildung 6.21).

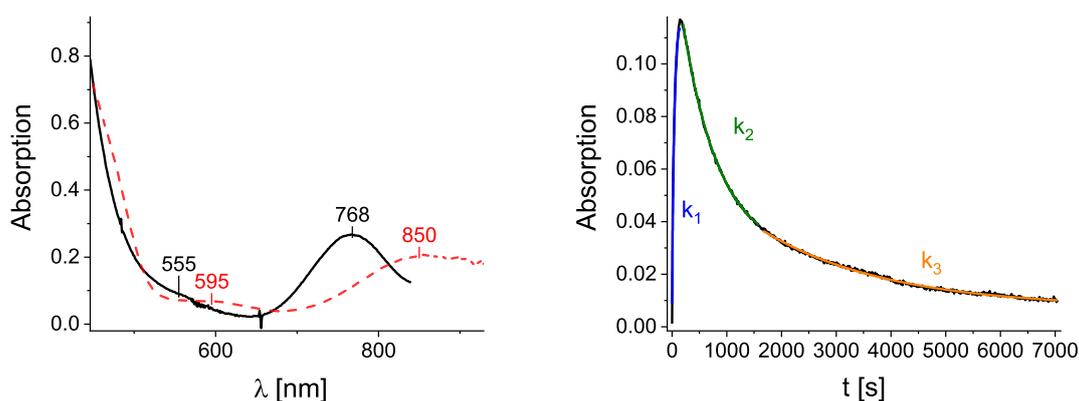
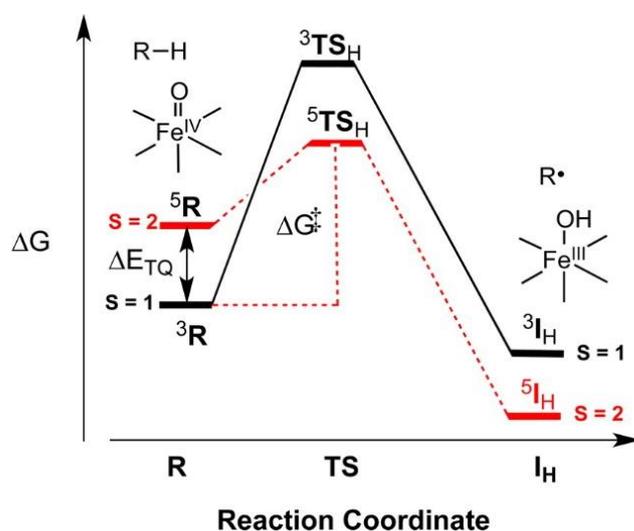


Abbildung 6.21: Links: Vergleich der UV/vis-NIR-Spektren von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{MeCN}]^{2+}$ (schwarz, 2 mM in MeCN bei 238 K) und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ (rot, 2 mM in EtCN bei 183 K). Rechts: Zeitlicher Verlauf der Absorption bei 768 nm bei der Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$ (1 mM) mit sPhIO (5 eq) in MeCN bei 238 K.

Nach der spektrochemischen Reihe führt die Koordination von MeCN zu einer stärkeren Ligandenfeldaufspaltung, was die Verschiebung der Banden zu höheren Energien erklärt. Dieser Komplex weist außerdem eine deutlich höhere Stabilität auf, bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ liegt die Halbwertszeit des Zerfalls der Eisen(IV)oxido-Spezies bei ca. 20 min. Die Entstehung der Bande bei 768 nm kann durch eine Reaktion 2. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 2.0\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ simuliert werden. Im Gegensatz zum Komplex mit einem Chlorido-Koliganden kann bei diesem Komplex der Zerfall durch den Fit zweier Reaktionen 1. Ordnung angepasst werden. Der schnellere Zerfall besitzt dabei die Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 1 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ und der langsamere Zerfall die Geschwindigkeitskonstante $k_3 = 4.1 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. Ein direkter Vergleich dieser Geschwindigkeitskonstanten mit den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für den Chlorido-Komplex ist wegen des Temperaturunterschieds nicht möglich.

Durch den Vergleich der Halbwertszeiten des Zerfalls bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ von beiden Komplexen ($t_{1/2}^{\text{Cl}} = 0.5\text{ s}$ vs. $t_{1/2}^{\text{MeCN}} = 1000\text{ s}$) kann eine etwa 2000 mal schnellere Zerfallsreaktion beim Chlorido-Komplex bei der gleichen Temperatur abgeschätzt werden (Abbildung 6.2 und Abbildung 6.21).

Eine sinnvolle Interpretation bezüglich der Reaktivitätsunterschiede zwischen dem Acetonitril- und dem Chlorido-Komplex bezieht sich auf das *two-state reactivity* Modell (TSR-Modell; siehe auch Kapitel 2.2.2).^[97-99] In diesem wird postuliert, dass bei den meisten Eisen(IV)oxido-Komplexen mit $S = 1$ die HAT-Reaktion durch eine Spininversion über den *high spin* Übergangszustand (${}^5\text{TS}_\text{H}$) abläuft, da dieser energetisch niedriger als der Übergangszustand des Eisen-Komplexes mit *intermediate spin* liegt (Schema 6.5).



Schema 6.5: Darstellung der möglichen Reaktionsvorgänge im TSR-Modell bei der H-Abstraktion eines Eisen(IV)oxido-Komplex mit tetragonaler Geometrie. ΔE_{TQ} ist die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und dem angeregten quintett Zustand, ΔG^\ddagger ist die Energiebarriere vom Grundzustand ${}^3\text{R}$ zum quintett Übergangszustand ${}^5\text{TS}_\text{H}$ und ${}^3,{}^5\text{I}_\text{H}$ stellt die Intermediate nach der H-Abstraktion dar. Dieses Bild wurde mit der Erlaubnis aus Ref ^[100] übernommen. Copyright 2015 American Chemical Society.

Es wird davon ausgegangen, dass eine Spininversion umso wahrscheinlicher ist, je kleiner die Energielücke zwischen dem $S = 1$ und dem $S = 2$ Zustand ist.^[197] Sowohl für Bispidin-Eisen-Komplexe, sowie für weitere Eisen(IV)oxido-Komplexe wurde die Differenz ΔE_{TQ} zwischen dem Grundzustand mit $S = 1$ und der Energie des quintett Zustands durch DLPNO-CCSD(T)-Rechnungen von *D. Faltermeier* berechnet.^[184,185] Beim Vergleich dieser Energiedifferenz, bei Eisen(IV)oxido-Komplexe mit den Liganden TMC/MeCN, TMC-S, $\text{N}_2\text{py}_2/\text{MeCN}$ und $\text{N}_2\text{py}_2/\text{Cl}$ mit den Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Dihydroanthracen (DHA) kann bestätigt werden, dass bei kleinerer Energiedifferenz zwischen den Spinzuständen der Eisen(IV)oxido-Komplexe die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt (Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Vergleich der Energiedifferenzen ΔE_{TQ} zwischen triplett und quintett Zustand von Eisen(IV)oxido-Komplexen und der Geschwindigkeitskonstanten k_2 bei der Oxidation von Dihydroanthracen (DHA).

Komplex	ΔE_{TQ} [kJ/mol]	k_2 (DHA) [$M^{-1}s^{-1}$]
$[Fe^{IV}=O(TMC)(MeCN)]^{2+}$	41.0	0.14 (298 K) ^[93]
$[Fe^{IV}=O(TMC-S)]^+$	17.8	7.5 (298 K) ^[93]
$[Fe^{IV}=O(N_2py_2)MeCN]^{2+}$	75.7	0.0012 (238 K) ^[95]
$[Fe^{IV}=O(N_2py_2)Cl]^+$	5.7	

Beachtet werden müssen jedoch erneut die Temperaturunterschiede zwischen den Messungen der Komplexe mit TMC als Liganden und den Bispidin-Komplexen. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse ist es nicht verwunderlich, dass mit einer berechneten Energiedifferenz von 5.7 kJ mol^{-1} der Komplex $[Fe^{IV}=O(N_2py_2)Cl]^+$ die gemessene hohe Reaktivität aufweist. Für einen Vergleich der Reaktivität mit literaturbekannten Eisen(IV)oxido-Komplexen wäre die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit mit weiteren Substraten anstatt Cyclohexan interessant.

Zu einer weiteren Verringerung des Ligandenfeldes beim Bispidin-Eisen-Komplex kann der Austausch des Koliganden von einem Chlorid zu einem Bromid führen. Laut spektrochemischer Reihe führt dieser Ligand zu einer kleineren Ligandenfeldaufspaltung als Chlorid. Die Wahrscheinlichkeit den $S = 2$ Zustand zu besetzen würde dadurch ansteigen, was wiederum eine kleinere Energielücke zwischen dem $S = 1$ und $S = 2$ Zustand bedeutet. Der Komplex müsste nach dem TSR-Modell somit eine höhere Reaktivität besitzen. Um diese Hypothese zu prüfen wurden Stopped-Flow Messungen mit dem Komplex $[Fe^{II}(N_2py_2)Br_2]$ durchgeführt. Die spektroskopische Untersuchung der Oxidation von diesem Komplex (2 mM) mit sPhIO (2 eq) wurde in MeCN bei $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Absorptionsmaxima der Eisen(IV)oxido-Spezies sind weiter zu niedrigeren Energien verschoben im Vergleich zu dem Komplex mit einem Chlorido-Koliganden, was durch eine Verkleinerung der Ligandenfeldaufspaltung erklärt werden kann (Abbildung 6.22).

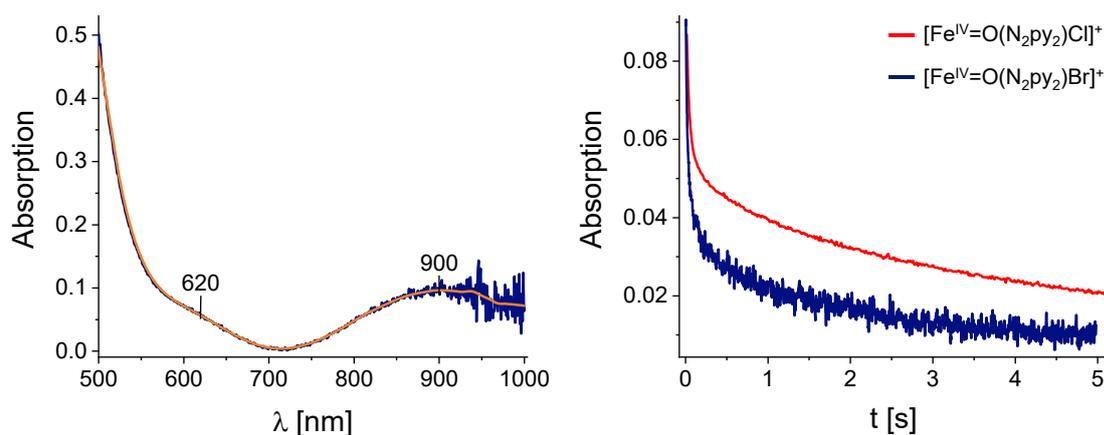


Abbildung 6.22: UV/vis-NIR-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Br}]^+$ in MeCN bei 238 K (blau, links). Für eine bessere Auflösung der Bande bei 900 nm wurde die Kurve geglättet (orange). Vergleich des Zerfalls der Bande bei 900 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Br}]^+$ (blau) und der Bande bei 850 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ (rot) bei 238 K in MeCN (rechts).

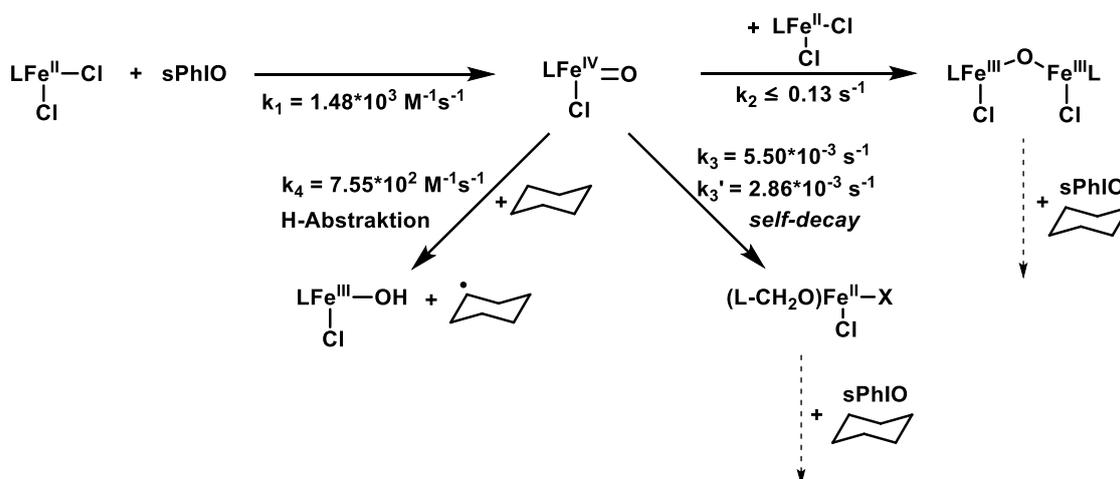
Mit einer Bande bei 900 nm besitzt dieser Komplex eine Bande mit der niedrigsten Energie im UV/vis-NIR-Spektrum der bisher gemessenen Eisen(IV)oxido-Komplexe.^[55] Eine Bestätigung der postulierten Spezies über weitere spektroskopische Messungen müsste jedoch noch durchgeführt werden. Der Vergleich der Reaktivität der Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexe mit einem Bromido- bzw. Chlorido-Koliganden kann über die Halbwertszeit der Bande bei 900 nm bzw. 850 nm abgeschätzt werden. Mit $t_{1/2}^{\text{Br}} = 0.07 \text{ s}$ zerfällt der Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Br}]^+$ deutlich schneller als $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ mit $t_{1/2}^{\text{Cl}} = 0.5 \text{ s}$ bei $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ in MeCN.

Somit konnte im Einklang mit dem TSR-Modell gezeigt werden, dass durch bewusste Veränderung des Ligandenfelds durch Koordination von Liganden, die das Ligandenfeld schwächer aufspalten, die Reaktivität der Eisen(IV)oxido-Spezies erhöht werden kann.

6.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Reaktivität von Eisen(IV)oxido-Komplexen mit tetradentaten Bispidin-Liganden durch kinetische Analysen der UV/vis-NIR-Spektren untersucht. Im Zentrum steht dabei der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$, dessen Eisen(IV)oxido-Spezies lange mit einem $S = 2$ Grundzustand postuliert wurde, da keine für einen $S = 1$ Grundzustand spezifischen Absorptionsbanden detektiert wurden. Durch UV/vis-NIR Messungen unter Verwendung einer Cryo-Stopped-Flow-Apparatur gelang es jetzt die Eisen(IV)oxido-Spezies mit einer Bande bei 850 nm und einer Schulter bei 590 nm zu detektieren. Dieses Spektrum kann einem Eisen(IV)oxido-Komplex mit einem $S = 1$ Grundzustand zugeordnet werden. Diese

spektroskopische Entdeckung eröffnete die Möglichkeit der kinetischen Untersuchung der Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$. Bei der Messung in Propionitril bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ kann sowohl die Bildung der Eisen(IV)oxido-Spezies als auch der Zerfall beobachtet werden, einen Überblick der dazu im Folgenden diskutierten Reaktionen gibt Schema 6.6. Für die Reaktion des Eisen(II)-Komplexes mit sPhIO kann die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1.48 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für eine Reaktion 2. Ordnung bestimmt werden. Der Zerfall scheint über parallel ablaufende Reaktionen zu verlaufen. Der schnellere Anfangszerfall wird der Bildung einer dinuklearen μ -oxido-verbrückten Eisen(III)-Spezies durch Reaktion der Eisen(IV)oxido-Spezies mit dem eingesetzten Eisen(II)-Komplex zugeordnet. Es gelang nicht die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion mittels globaler Analyse der zeitabhängigen Absorptionsspektren direkt aus der Messung mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ zu bestimmen. Aber durch Untersuchung der Oxidation eines strukturell ähnlichen dinuklearen Eisen(II)-Komplexes konnte die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des μ -oxido-verbrückten Komplexes in einer intramolekularen Reaktion mit $k_2 = 0.13 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Für den mononuklearen Eisenkomplex wird dieser Wert als maximale Geschwindigkeitskonstante angesehen, da bei einer intermolekularen Reaktion zusätzlich die Konzentrationsabhängigkeit eine Rolle spielt. Wenn der Eisen(II)-Komplex in Lösung verbraucht ist kommt ein langsamer Zerfall zum Tragen, der für eine Reaktion 1. Ordnung mit $k_3 = 5.50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ simuliert werden kann. Mit einer Geschwindigkeitskonstante in der gleichen Größenordnung ($k_3' = 2.86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) kann, bei deutlich niedrigeren Konzentrationen als bei den Standardbedingungen, die Bildung einer Bande bei 360 nm beobachtet werden. Ob hier zwei parallele Zerfälle mit einer ähnlichen Geschwindigkeitskonstante stattfinden oder diese für die gleiche Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gelten, kann nicht geklärt werden.



Schema 6.6: Postulierter Mechanismus für die Bildung und den Zerfall von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$.

Durch temperaturabhängige Messungen können durch einen Eyring-Plot die thermodynamischen Parameter für den langsamen Zerfall 1. Ordnung bestimmt werden. Die untersuchte Zerfallsreaktion mit der Geschwindigkeitskonstante k_3 besitzt die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 41.9 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -51.1 \pm 5.9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Diese Parameter liegen im vergleichbaren Bereich für C-H-Abstraktionsreaktionen. Diese Art Reaktion wird für einen *self-decay*-Mechanismus durch Oxidation des Liganden an der Methylgruppe an N⁷ angenommen. Durch Modifikation des Liganden konnte gezeigt werden, dass der Zerfall langsamer abläuft, wenn keine C-H-Aktivierung an dieser Position möglich ist. Außerdem erhöht sich, durch das Ausbleiben dieser Zerfallsreaktion, die Produktausbeute der Halogenierungsreaktion von zyklischen Alkanen drastisch.

Die Reaktivität mit Substraten wurde durch Zugabe von Cyclohexan zu der *in situ* hergestellten $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ Spezies bestimmt. Mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_4 = 755 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ist der untersuchte Komplex deutlich reaktiver als alle bisherigen literaturbekannten Eisen(IV)oxido-Komplexe. Die Annahme, dass nach dieser schnellen C-H-Abstraktion durch einen *rebound*-Mechanismus Chlorocyclohexan gebildet wird, steht jedoch im Widerspruch mit der langsamen Produktbildung, welche in Kapitel 5 beschrieben wurde. Gründe für diese Differenz wurden diskutiert, mit der Schlussfolgerung, dass mehrere Reaktionswege zu der Halogenierung von Cyclohexan führen. Neben dem mononuklearen Komplex kann sowohl der dinukleare μ -oxido-verbrückte Komplex als auch der entstehende Eisen(II)-Komplex nach dem *self-decay* durch weitere Oxidation als reaktive Spezies auftreten. Hier sind weitere Untersuchungen, wie die Messung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE), Produktbestimmungen in deuteriertem Lösungsmittel, sowie die Isolierung des dinuklearen Komplexes nötig um diesen Mechanismus vollständig aufklären zu können.

Die Gründe für die hohe Reaktivität von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ wurden abschließend im Vergleich mit Komplexen mit Acetonitril bzw. Bromid als Koligand betrachtet. Während Acetonitril zu stabileren Komplexen mit einer Absorptionsbande bei 760 nm führt, absorbiert die Eisen(IV)oxido-Spezies mit koordinierendem Bromid bei niedrigerer Energie (900 nm) und zerfällt deutlich schneller als der Chlorido-Komplex. Die Unterschiede in der Reaktivität dieser Komplexe kann mit dem *two-state reactivity* Modell erklärt werden. Dieses besagt, dass Eisen(IV)oxido-Komplexe mit einer kleineren Energiedifferenz zwischen dem S = 1 und S = 2 Zustand eine höhere Reaktivität besitzen. Dies konnte durch den Vergleich der Stabilität mit theoretischen Berechnungen von ΔE_{TQ} bestätigt werden.

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexen, wobei die elektronische Struktur der Komplexe mit tetra- und pentadentaten Bispidin-Liganden und die Reaktivität von Komplexen mit tetradentaten Bispidin-Liganden untersucht wurde.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ analysiert. Durch die Komplexierung mit Eisen-57 gelang es den Komplex $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ mittels Mößbauerspektroskopie zu charakterisieren. Mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.01 \text{ mms}^{-1}$ und der Quadrupolaufspaltung $\Delta E = 1.34 \text{ mms}^{-1}$ kann das erhaltene Spektrum einer Eisen(IV)-Spezies mit einem *intermediate spin* Grundzustand ($S = 1$) zugeordnet werden. Der Vergleich mit den literaturbekannten Werten des Strukturisomers $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ ($\delta = 0.02 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E = 0.69 \text{ mm}^{-1}$)^[67] zeigt eine deutliche Zunahme der Quadrupolaufspaltung, was auf eine stärkere Anisotropie der elektrischen Kernladung hindeutet. Die Bestimmung der Nullfeldaufspaltung $D = 24.89 \text{ cm}^{-1}$ gelang durch Mößbauermessungen mit angelegtem externem Magnetfeld. Die größere Nullfeldaufspaltung bei $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ im Vergleich mit $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ lässt auf eine stärkere Spin-Bahn-Kopplung des $S = 1$ mit dem $S = 2$ Zustand schließen, woraus die Wahrscheinlichkeit einer Spininversion bei der HAT-Reaktion erhöht wird. Dadurch kann die größere Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ gegenüber dem strukturisomeren Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ erklärt werden.

Darüber hinaus wurden von beiden Komplexen X-Band ESR-Messungen durchgeführt. Im parallelen Modus konnte vom Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{u}})]^{2+}$ ein Signal mit $g_{\text{eff}} = 4.24$ detektiert werden, was einem *intemediate spin* Eisen(IV)-Komplex zugeordnet werden kann. Außerdem wurde der Zerfall der Eisen(IV)oxido-Spezies zu einem *high spin* und einem *low spin* Eisen(III)-Komplex verfolgt, bei denen es sich vermutlich um den Eisen(III)hydroxido-Komplex und den Eisen(III)acetonitril-Komplex handelt. Im Fall des deutlich instabileren Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ konnten diese Zerfallsprodukte ebenfalls detektiert werden, die Signale im parallelen Modus ließen jedoch keine eindeutig Zuordnung zu einer Eisen(IV)-Spezies zu.

Da für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ der Unterschied zwischen dem $S = 1$ und $S = 2$ Zustand durch DFT-Rechnungen als sehr gering angenommen wird, sollte durch Schwächung der Donorstärke des Liganden, der Energieabstand weiter verringert werden. Hierfür wurden Chlorido-Substituenten in *para*-Position der drei Pyridindonoren eingeführt. Der synthetisierte

Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ besitzt im UV/vis-NIR-Spektrum Absorptionsbanden bei 495 nm und 735 nm und durch rRaman-Messungen wurde die Fe–O-Schwingungsfrequenz mit $\nu_{\text{Fe}=\text{O}} = 824 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Der Vergleich mit dem Eisen(IV)oxido-Komplex des unsubstituierten Ligandensystems $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_{3\text{o}})]^{2+}$ ($\lambda = 500 \text{ nm}, 730 \text{ nm}; \nu_{\text{Fe}=\text{O}} = 825 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, dass trotz der Einführung der elektronenziehenden Substituenten lediglich sehr geringe Änderungen der Absorptionsbanden und keine Änderung der Fe-O-Bindungsstärke zu beobachten ist. Die Substitution der Pyridindonoren scheint die Ligandenfeldaufspaltung nicht signifikant zu beeinflussen. Zu einer deutlicheren Änderung der Donorstärke könnte die Synthese von Bispidin-Liganden mit Heteroaromaten mit geringerer Basizität, wie zum Beispiel Pyrazin, sinnvoll sein.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde, aufbauend auf den Arbeiten von *Wunderlich*, die Halogenierung von Cyclohexan mit dem Bispidin-Eisen-Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ und sPhIO untersucht. Durch Zugabe von NBu_4Cl die Ausbeute stark verringert, was auf eine Reaktion des Chloridions mit dem oxidierten Komplex zu Hypochlorit hindeutet. Durch die Sättigung der Eisen(II)-Lösung mit Sauerstoff wird im gleichen Verhältnis hydroxiliert und halogeniertes Produkt detektiert, die Gesamtausbeute nimmt dabei deutlich ab. Dies zeigt, dass neben dem *rebound*-Mechanismus mit dem Chlorido-Liganden das Cyclohexylradikal entweder durch einen *cage escape* Mechanismus in Lösung mit O_2 reagiert oder weitere Reaktionswege, durch die langsame Oxidation von Eisen(II) mit O_2 eröffnet werden.

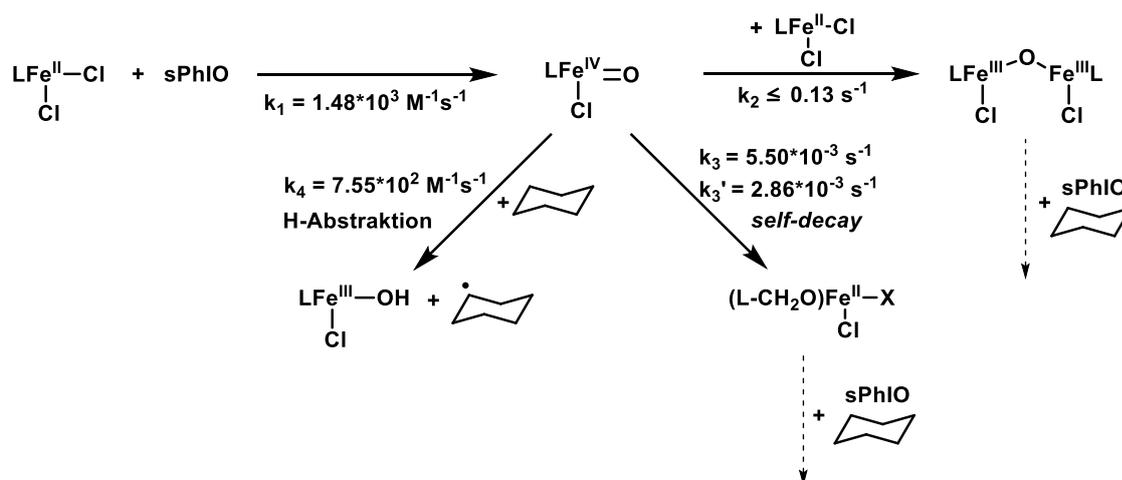
Ein Vergleich der Ausbeuten des Eisenkomplexes mit jenen von FeCl_2 und FeCl_3 führte durch die gemessene selektive Chlorierung von Cyclohexan zu der Vermutung, dass unter den gewählten Bedingungen eine Dekomplexierung stattfinden kann. Dabei kommt es hauptsächlich mit FeCl_3 zu ähnlichen Ausbeuten des halogenierten Produkts. Jedoch konnten sowohl bei der zeitabhängigen Entstehung von Chlorocyclohexan, dem 3°/2°-Produktverhältnisse bei Adamantan, als auch durch die Untersuchung der entstehenden Nebenprodukte Unterschiede zwischen dem Bispidin-Eisen-Komplex und den Eisensalzen festgestellt werden. Die nicht selektive Bildung von dichloriertem Produkt mit den Eisensalzen entsteht durch den Reaktionsverlauf über eine Radikalkettenreaktion, während der Komplex eine Selektivität für monochloriertes Substrat aufweist, was auf den postulierten *rebound*-Mechanismus einer Eisen(IV)oxido-Spezies zurückzuführen ist.

Eine solche hochreaktive Eisen(IV)oxido-Spezies konnte durch die Verwendung einer Cryo-Stopped-Flow-Apparatur erstmals nachgewiesen werden. In dabei durchgeführten UV/vis-NIR-Messungen wurde eine Absorptionsbande bei 850 nm und eine Schulter bei 590 nm detektiert, die bei $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Halbwertszeit von wenigen Millisekunden besitzt.

Diese spektroskopische Entdeckung eröffnete die Möglichkeit der kinetischen Untersuchung der Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$. Bei der Messung in Propionitril bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ konnten sowohl die Bildung der Eisen(IV)oxido-Spezies als auch deren Zerfall verfolgt werden. Für die Bildung konnte für die stattfindende Reaktion 2. Ordnung die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 1.48 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt werden.

Der Zerfall scheint über parallel ablaufende Reaktionen zu verlaufen, für welche kein passender Fit mittels globaler Analyse der zeitabhängigen Absorptionsspektren gefunden werden konnte. Der postulierte Mechanismus des Zerfalls beinhaltet die Bildung einer dinuklearen μ -oxido-verbrückten Dieisen(III)-Spezies. Die Bildungsgeschwindigkeit eines solchen Komplexes konnte durch die Oxidation eines dinuklearen Eisen(II)-Komplexes mit $k_2 = 0.13 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden, was als maximale Geschwindigkeit für die Bildung des dinuklearen Komplexes bei einer intermolekularen Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ mit dem mononuklearen Eisen(II)-Komplex angesehen wird. Die langsamere Zerfallsreaktion, konnte mit einem exponentiellen Fit für eine Reaktion 1. Ordnung mit $k_3 = 5.50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ simuliert werden. Außerdem wurde bei deutlich niedrigerer Konzentration die Entstehung einer Bande bei 360 nm mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k_3' = 2.86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ detektiert. Ob hier zwei parallele Zerfälle mit einer ähnlichen Geschwindigkeitskonstante verlaufen oder diese für die gleiche Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gelten, konnte nicht abschließend geklärt werden. Die Analyse des langsameren Teilerfalls der Bande bei 850 nm in temperaturabhängigen Messungen, ermöglichte die Bestimmung der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 41.9 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -51.1 \pm 5.9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ für diese Reaktion. Diese Parameter liegen im vergleichbaren Bereich für C-H-Abstraktionsreaktionen, welche bei einem *self-decay* Mechanismus durch Oxidation des Liganden an der Methylgruppe an N^7 stattfindet. Die Modifikation des Ligandensystems an N^7 verdeutlicht darüber hinaus, dass der Zerfall langsamer abläuft, wenn keine C-H-Aktivierung an dieser Position möglich ist. Durch das Ausbleiben dieser Zerfallsreaktion erhöhte sich außerdem die Produktausbeute der Halogenierungsreaktion von zyklischen Alkanen drastisch.

Auch die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Eisen(IV)oxido-Spezies mit Cyclohexan konnte bestimmt werden. Mit $k_4 = 755 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ist der untersuchte Komplex deutlich reaktiver als alle bisherigen literaturbekannten Eisen(IV)oxido-Komplexe. Eine Übersicht des postulierten Reaktionsmechanismus mit den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ist in Schema 7.1 dargestellt.



Schema 7.1: Postulierter Mechanismus für die Bildung und den Zerfall von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$.

Der Vergleich mit der Produktbildung von chloriertem Cyclohexan zeigte, dass zwar die C-H-Abstraktion extrem schnell abläuft aber der *rebound*-Mechanismus nur im geringen Maße stattfindet. Stattdessen wurde über die Möglichkeiten von mehreren Reaktionswegen für die Halogenierung von Cyclohexan diskutiert. Neben dem mononuklearen Komplex könnte auch der dinukleare μ -oxido-verbrückte Komplex, sowie der durch den *self-decay* entstehende Eisen(II)-Komplex durch weitere Oxidation als reaktive Spezies auftreten. Für eine abschließende Klärung des Mechanismus wurden weitere Untersuchungen, wie zum Beispiel die Produktbestimmungen in deuteriertem Lösungsmittel oder die gezielte Isolierung des dinuklearen Komplexes vorgeschlagen.

Abschließend wurde die Reaktivität der Eisen(IV)oxido-Spezies mit tetradentaten Bispidin-Liganden abhängig vom koordinierten Koliganden untersucht. Der Vergleich der Absorptionsbanden bei der Koordination von Acetonitril (760 nm), Chlorid (850 nm) und Bromid (900 nm) zeigt eine bathochrome Verschiebung der Bande, was auf eine Verringerung der Ligandenfeldaufspaltung schließen lässt. Dies lässt eine geringere Energiedifferenz zwischen dem $S = 1$ Grundzustand und dem angeregten $S = 2$ Zustand beim Bromido-Komplex im Vergleich mit den beiden anderen Komplexen vermuten, was nach dem *two-state reactivity* Modell zu einer höheren Reaktivität für C-H-Abstraktionen führt. Der schnelle Zerfall der Eisen(IV)oxido-bromido-Spezies bestätigt diese Vermutung, weshalb eine weitere kinetische Untersuchung bezüglich der Reaktivität dieses Komplexes mit Substraten von Interesse ist.

8 Experimenteller Teil

8.1 Chemikalien und Arbeitstechniken

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von ABCR (Karlsruhe, Deutschland), ACROS (Geel, Belgien), Sigma-Aldrich (München, Deutschland) und Fisher Scientific (Schwerte, Deutschland) erworben und mit Ausnahme von Propionitril ohne weitere Aufreinigung verwendet. Deuterierte Lösungsmittel für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden von der Firma Deutero (Kastellaun, Deutschland) bezogen. Eisen-57 wurde von Campro Scientific (Berlin, Deutschland) erworben.

Käuflich erworbenes Propionitril enthält Verunreinigungen wie Isocyanat- oder Cyanationen, welche durch Koordination an die verwendeten Komplexe die Reaktionen stören können. Die deshalb notwendige Aufreinigung und Trocknung wurde von *F. Schön* im *Arbeitskreis Himmel* durchgeführt. Hierzu wurde Propionitril erst mit wässriger HCl-Lösung (20 %, 2x) und danach mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung (3x) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde durch Zugabe von Na₂SO₄ vorgetrocknet und nach Filtration des Feststoffes vorsichtig über CaH₂ getrocknet. Nach erneuter Filtration und Zugabe von CaH₂ wurde 1 Tag unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel destilliert und über Molsieb (4 Å) gelagert.

Die Synthese von sauerstoffempfindlichen oder hygroskopischen Substanzen erfolgte mittels Schlenk-Technik unter Verwendung der Schutzgase Argon oder Stickstoff. Das Ansetzen der Lösungen für die Messungen der Eisenspezies wurde in einer Glovebox Labmaster 130 (1250/780) von MBraun durchgeführt.

8.2 Methoden und Instrumente

NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit Avance I 200 MHz, Avance II 400 MHz und Avance III 600 MHz Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu TMS angegeben. Die Kalibrierung erfolgte auf das jeweilige Lösungsmittelsignal bei 295 K. Die Beschreibung der Multiplizität der Signale wird mit den Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett von Dubletts, m = Multiplett angegeben.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Bei Molekülen mit niedriger molarer Masse (<180 g/mol) erfolgte die EI-Messung auf einem JEOL JMS-700 Magnetic Sector Instrument, bei höherer molarer Masse wurden Spektren mittels ESI-MS mit einem Bruker ApexQe FT-ICR Instrument aufgenommen.

Elementaranalysen

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

UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis-NIR-Messungen wurden für die Aufnahme von Einzelspektren, sowie für Langzeitkinetiken mit Hilfe eines Agilent 8453 mit angeschlossenem Kryostat USP-203-A der Firma Unisoku in einer Schutzgasküvette unter Argon durchgeführt. Die Zugabe von Oxidationsmittel bzw. Substrat konnte durch ein Septum während der Messung erfolgen.

Cryo-Stopped-Flow Messungen wurden mit einem SFM-4000/S Stopped Flow Mixer von Bio-Logic Science Instruments durchgeführt. Die UV-vis-NIR Spektren wurden dabei von einem Tidas MCS UV/NIR von J&M Analytik AG aufgenommen und die Temperatur durch einen Phoenix II Kryostat von Thermo Scientific kontrolliert.

Es wurde in drei verschiedenen Modi mittels der Software Bio-Kine gemessen. Für die Oxidation der Eisen(II)komplexe wurde im *advanced mode* mit einer *dead time* von mindestens 2.1 ms die Fe^{II}-Lösung mit sPhIO gemischt. Das Zuspritzen von Cyclohexan erfolgte im *double-mixing* Modus, wobei die oxidierte Eisenlösung, vor dem Mischen mit Cyclohexan und Messen in der UV-Küvette, während unterschiedlicher Zeiten in einer *delay line* alterte. Konzentrationsabhängige Messungen wurden im *concentration dependence mode* durchgeführt, wobei zunächst einer der beiden Reaktanden mit Lösungsmittel in unterschiedlichen Verhältnisse verdünnt wurde bevor er mit dem zweiten Reaktanden mit konstanter Konzentration gemischt wurde.

Die Auswertung der Kinetiken erfolgte mit der Software ReactLab Kinetics von Jplus Consulting oder mit der Software OriginPro 2018G.

Für die Messungen wurden die Lösungen der Reaktanden in der Glovebox angesetzt und wenn nötig über einen Spritzenfilter vor dem Einfüllen in die Vorratskammern der Stopped-Flow filtriert.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit einem Varian Cary Eclipse Fluorescence Spektrophotometer aufgenommen.

Gaschromatographie (GC, GC-MS)

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

Gaschromatographisch gekoppelte Massenspektren (GC-MS) wurden mit einer Ultra Trace GC gekoppelt an ein ISQ Single Quadropole MS von Thermo Fisher Scientific gemessen. Die Trennung erfolgte über eine TG-1701MS Säule (30 m Länge, 0.25 mm Durchmesser, 0.25 μm) von Thermo Scientific mit Helium als Trägergas und gekoppeltem FID. Die Auswertung der Spektren erfolgten mit der Software ACD/Spectrus Processor 2017.2 von ACD/Labs.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde im strukturanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit einem Agilent Technologies SuperNova-E CCD-Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung) durchgeführt und von *Prof. Dr. Hubert Wadepohl* gelöst.

ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren wurden auf einem Bruker Elexsys EPR Spectrometer unter Helium-Kühlung aufgenommen. Die Proben wurden zuvor in flüssigem Stickstoff eingefroren. Messungen im senkrechten Modus erfolgten in einem Bereich von 9.63461–9.63691 GHz während für Messungen im parallelen Modus bei einer Mikrowellenfrequenz im Bereich von 9.38434–9.39938 GHz gemessen wurde.

Mößbauerspektroskopie

Mößbauerspektroskopie wurde am *Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion* in Mülheim an der Ruhr von *Dr. Eckhard Bill* und *Bernd Mienert* durchgeführt. Mössbauer-Spektren wurden auf konventionellen Spektrometern mit wechselnder konstanter Beschleunigung der Quelle aufgenommen. Die minimale experimentelle Linienbreite betrug 0,24 mm/s (volle Breite auf halber Höhe). Die Probentemperatur wurde entweder in einem Oxford Instruments Variiox Kryostaten oder einem kryogenfreien, geschlossenen Mössbauer Magnetkryostaten von Cryogenic Ltd. konstant gehalten. Letzteres ist ein supraleitendes Magnetsystem für das Anlegen von Feldern bis zu 7 T. Die Temperatur der Probe wurde im Bereich von 1,7 K bis 120 K variiert. Die $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle (1,8 GBq) wurde bei Raumtemperatur im Spalt des Magnetsystems in der Nullfeldposition positioniert.

Die Nullfeldspektren wurden mit dem Programm mf.SL (von E.Bill) simuliert, welches eine globale Optimierung einer Reihe von Teilspektren mit identischen Mössbauer-Parametern, aber variablen relativen Intensitäten für eine Reihe von experimentellen Spektren ermöglicht. Magnetische Mössbauer-Spektren wurden mit dem Programm mx.SL (von E.Bill) simuliert.

Resonanz-Raman-Spektroskopie

Die Messung von rRaman Spektren wurden von *Katrin Warm* und *Jennifer Deutscher* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Kallol Ray (Humboldt-Universität Berlin)* durchgeführt. Die Spektren wurden in einer 4 mM MeCN/DCM-Lösung des Eisenkomplexes bei 237 K (Bruker-Kryostat) bei einer Anregungswellenlänge von 413 nm (Kr+-Laser) mit Hilfe eines Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 confocal Raman Spektrometers aufgenommen.

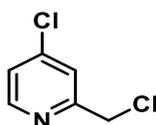
Probenpräparation für ESR- Mößbauer- und rRaman-Spektroskopie

Für die Untersuchung der kurzlebigen Intermediate wurde folgende Vorgehensweise verwendet: Die Eisen(II)-Lösung wurde in der der Schutzgasküvette des UV/vis-Spektrometers Agilent 8453 vorgelegt und nach starten der Messung sPhIO (2.5 – 5 eq) als Lösung zugegeben. Bei Messungen in Acetonitril wurde auf -35 °C gekühlt bei Messungen in Propionitril auf -90 °C. Die Entstehung der Fe^{IV}=O Bande konnte in den Absorptionsspektren verfolgt werden. Nach vollständiger Oxidation wurde mit einer gekühlten Spritze das benötigte Volumen für die unterschiedlichen Messmethoden entnommen und in zuvor in flüssigem Stickstoff gekühlte Probenhalter (Mößbauer-Kapsel, ESR-Röhrchen bzw. NMR-Röhrchen für rRaman Messungen) gefüllt und direkt in flüssigem N₂ eingefroren. Mößbauer- und ESR-Messungen erfolgten im gefrorenen Zustand, die rRaman Proben wurden bei -36 °C im Instrument aufgetaut.

8.3 Synthesen

8.3.1 Liganden-Synthese

2-(Chloromethyl)-4-chloro-pyridin (**8**)



(4-Chloropyridin-2-yl)methanol (500 mg, 3.48 mmol, 1.0 eq) wurde in trockenem DCM (25 mL) gelöst und zu einer Lösung von SOCl_2 (0.38 mL, 5.22 mmol, 1.5 eq) in DCM (25 mL) bei 0 °C zugetropft. Das Gemisch wurde 15 min bei 0 °C und anschließend bei 60 °C für 90 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Feststoff mit Ethanol gewaschen. Das Produkt (0.64 g, 3.22 mmol, 93 %) wurde als grüner bis farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.07 (s, 2H, ArCH_2), 7.70 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.98$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 2.02$ Hz, 1H, H_{py}), 7.93 (d, $^4J_{\text{H-H}} = 1.76$ Hz, 1H, H_{py}), 8.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.98$ Hz, 1H, H_{py}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.55 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 40.5, 126.0, 126.5, 143.2, 154.4.

Masse (EI+):

$[\text{M}]^+$: ber.: m/z 160.9793, gef.: m/z 160.9795 (100 %).

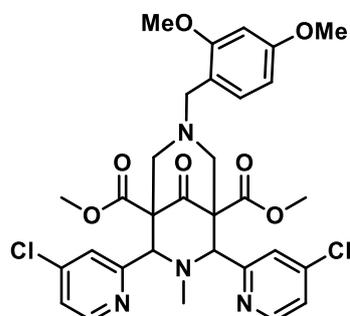
$[\text{M-Cl}]^+$: ber.: m/z 126.0105, gef.: m/z 126.0114 (53 %).

Elementaranalyse (Nr.42040): $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N} \times \text{HCl}$

ber: C: 36.31 % H: 3.05 % N: 7.06 %

gef: C: 37.44 % H: 3.21 % N: 7.29 %

Dimethyl-2,4-bis(4-chloropyridin-2-yl)-7-(2,4-dimethoxybenzyl)-3-methyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo [3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (6)



5 (1.28 g, 2.83 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (100 mL) vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde 37%-ige Formaldehyd-Lösung (0.421 mL, 5.66 mmol, 2.0 eq) und Dimethoxybenzylamin (0.426 mL, 2.83 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben und für 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene gelb bis farblose Feststoff wurde anschließend in heißem Methanol umkristallisiert. Das Produkt (0.92 g, 1.43 mmol, 51 %) wurde als feiner, farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.99 (s, 3H, N₃CH₃), 2.77 (dd, ³J_{H-H} = 10.6 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.3 Hz, 4H, N⁷CH₂), 3.45 (s, 2H, N⁷CH₂Ar), 3.79-3.90 (m, 12H, OCH₃), 4.47 (s, 2H, N³CH), 6.49-6.52 (m, 2H, H_{py}), 7.12 (s, 1H, H_{py}), 7.17-7.21 (m, 2H, H_{py}), 8.01 (s, 2H, H_{py}), 8.34 (d, ³J_{H-H} = 5.32 Hz, 2H, H_{py}).

¹³C-NMR (150.90 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 43.7, 52.6, 55.4, 56.1, 58.9, 62.0, 73.8, 99.2, 104.6, 116.7, 123.7, 123.8, 132.7, 144.9, 149.9, 158.9, 160.4, 160.5, 168.4, 203.3.

Masse (ESI(pos) in MeOH):

[M+H]⁺: ber.: m/z 643.1721, gef.: m/z 643.1734 (7.3 %).

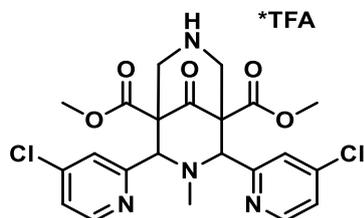
[M+H+MeOH]⁺: ber.t: m/z 675.1983, gef.: m/z 675.1990 (100 %).

Elementaranalyse (Nr.41757): C₃₁H₃₂Cl₂N₄O₇

ber.: C: 57.86 % H: 5.01 % N: 8.71 %

gef.: C: 57.90 % H: 5.15 % N: 8.62 % 4

Dimethyl-2,4-bis(4-chloropyridin-2-yl)-3-methyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-dicarboxylate (7)



Zu einer Lösung des geschützten Bispidins **6** (0.48 g, 0.75 mmol, 1.0 eq) in DCM (20 mL) gelöst wurde Trifluoressigsäure (2.93 mL, 38.04 mmol, 51.0 eq) bei 0 °C zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch bei 40 °C für 41 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der violettfarbene Rückstand in heißem Methanol umkristallisiert. Das Produkt (0.44 g, 0.72 mmol, 97 %) wurde als rosafarbener Feststoff erhalten.

¹H-NMR (200.18 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 1.74 (s, 3H, N³CH₃), 3.35 (m, 4H, N⁷CH₂CH₂), 3.68 (s, 6H, OCH₃), 4.55 (s, 2H, N³CH), 7.31 (dd, ³J_{H-H} = 5.28 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.98 Hz, 2H, H_{py}), 7.40 (d, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, 2H, H_{py}), 8.60 (d, ³J_{H-H} = 5.26 Hz, 2H, H_{py}).

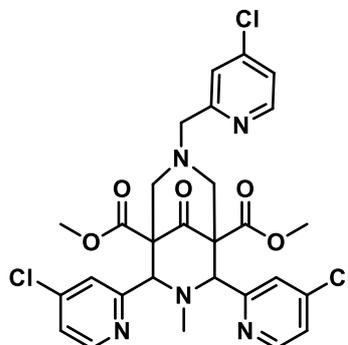
¹³C-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 42.8, 52.5, 56.0, 64.5, 73.5, 120.5, 124.0, 145.0, 151.2, 159.2, 160.5, 203.8.

Masse (ESI(pos) in DCM/MeOH):

[M+H]⁺: ber.: m/z 493.1040, gef.: m/z 493.1045 (73 %).

[M+Na]⁺: ber.t: m/z 515.0859, gef.: m/z 515.0865 (100 %).

Dimethyl-2,4-bis(4-chloropyridin-2-yl)-7-((4-chloropyridin-2-yl)methyl)-3-methyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat (Cl₃-N₂py₃o)



Das geschützte Bispidin **7** (0.6 g, 1.22 mmol, 1.0 eq) wurde in Acetonitril (50 mL) vorgelegt, 2-(Chloromethyl)-4-chloro-pyridin **8** (0.197 g, 1.22 mmol, 1.0 eq) und Natriumcarbonat (0.773 g, 7.30 mmol, 6.0 eq.) wurden hinzugegeben und das Gemisch bei 85 °C für 24 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und verworfen. Das Lösungsmittel vom Filtrat wurde entfernt, in DCM erneut gelöst und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3x10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in heißem Ethanol umkristallisiert. Das Produkt (0.3 g, 0.48 mmol, 40 %) wurde als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.04 (s, 3H, N³CH₃), 2.84 (bs, 2H, N⁷CH₂CH₂), 3.23 (bs, 2H, N⁷CH₂CH₂), 3.63 (s, 2H, N⁷CH₂Py), 3.80 (s, 6H, OCH₃), 4.69 (s, 2H, CH), 7.22 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 5.3 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.7 Hz, H_{py}), 7.26(m, 1H, H_{py}) 7.62 (s, 1H, H_{py}), 7.95 (s, 2H, H_{py}), 8.40 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.3 Hz, H_{py}), 8.52 (d, 1H, ³J_{H-H} = 5.3 Hz, H_{py}).

¹³C-NMR (150.90 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 43.4, 52.7, 58.6, 62.3, 63.0, 73.4, 123.2, 123.6, 124.0, 124.1, 144.9, 150.2, 150.4, 158.5, 160.1, 168.1.

Masse (ESI pos, in DCM/MeOH):

[M+H]⁺: ber.: m/z 618.1072, gef.: m/z 618.1090 (10 %).

[M+Na]⁺: ber.: m/z 640.0892, gef.: m/z 640.0907 (60 %).

Elementaranalyse (Nr.42046): C₂₈H₂₆Cl₃N₅O₅

ber.: C: 54.34 % H: 4.23 % N: 11.32 %

gef.: C: 55.44 % H: 4.00 % N: 9.92 %

8.3.2 Synthese der Bispidin-Eisen(II)-Komplexe

Die Synthese der Eisen(II)-Komplexe erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften.^[64,69,196] Die erfolgreiche Synthese und Reinheit der Komplexe wurde mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse überprüft.

Synthese von Eisen(II)chlorido-Komplexe

FeCl_2 wurde zu einer Lösung des Bispidin-Liganden in trockenem MeCN (0.1 M) unter N_2 -Atmosphäre gegeben und die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Bispidin-Eisen-Komplex wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$:

Masse (ESI pos, in MeCN):

$[\text{M}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}]^+$ ber.: m/z 547.1041, gef.: m/z 547.1050 (100 %)

Elementaranalyse (Nr.43317): $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2] + \text{MeCN}$

ber.: C: 49.53 % H: 4.82 % N: 11.55 %

gef.: C: 49.44 % H: 4.87 % N: 11.53 %

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}^7\text{H}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$:

Masse (ESI pos, in DCM/MeOH):

$[2\text{M}^{2+} + 3\text{Cl}^-]^+$ ber.: m/z 1065.1252, gef.: m/z 1065.1315 (100 %).

$[\text{M}^{2+} + \text{Cl}^-]^+$ ber.: m/z 515.0779, gef.: m/z 515.0785 (55 %).

Elementaranalyse (Nr.43863): $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}^7\text{H}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$

ber.: C: 47.94 % H: 4.39 % N: 10.16 %

gef.: C: 47.50 % H: 4.43 % N: 10.22 %

[Fe^{II}(N₂py₂)₂Cl₄]:**Masse (ESI pos, in DCM/MeOH):**[M⁴⁺+2MeO⁻+H₂O]²⁺ ber.: m/z 533.1406, gef.: m/z 533.1414 (100 %)[M⁴⁺+MeO⁻+OH⁻]²⁺ ber.: m/z 517.1275, gef.: m/z 517.1287 (36 %).**Elementaranalyse (Nr.43317):** [Fe^{II}₂(N₂py₂)₂Cl₄] + 4H₂O

ber.: C: 46.02 % H: 4.87 % N: 9.33 %

gef.: C: 45.73 % H: 4.82 % N: 9.53 %

Synthese von Eisen(II)triflat-Komplexe mit tetradentaten Bispidin-Liganden

Unter Ar-Atmosphäre wurde Ag(OTf)₂ (2 eq) zu einer Lösung des Eisen(II)chlorido-Komplexes in trockenem MeCN (0.05 M) gegeben und die Reaktionslösung 2 h unter Lichtausschluss gerührt. Zur Abtrennung des ausgefallenen AgCl wurde 20 min bei 20000 rpm zentrifugiert und danach die überstehende Lösung über eine Filterkanüle abgetrennt. Zur Kristallisation wurde die Lösung eingengt und mit etwas Et₂O überschichtet.

[Fe^{II}(N₂py₂)(OTf)₂]:[M²⁺+OTf⁻+H₂O]⁺ ber.: m/z 661.0873, gef.: m/z 661.0869 (26 %)[M²⁺+MeO⁻+H₂O]⁺ ber.: m/z 543.1537, gef.: m/z 543.1532 (100 %).**Elementaranalyse (Nr.42891):** [Fe^{II}(N₂py₂)(OTf)₂] + MeCN

ber.: C: 38.91 % H: 3.51 % N: 8.40 %

gef.: C: 38.54 % H: 3.69 % N: 8.63 %

Synthese der Eisen(II)triflat-Komplexe mit pentadentaten Bispidin-Liganden

Fe(OTf)₂ wurde zu einer Lösung des Bispidinliganden in trockenem MeCN (0.1 M) unter N₂-Atmosphäre gegeben und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Kristallisation wurde die Lösung eingengt, mit Et₂O überschichtet und bei 5 °C gelagert.

[Fe^{II}(N₂py_{3u})(MeCN)](OTf)₂

[M²⁺+MeO⁻+MeOH]⁺ ber.: m/z 634.1959, gef.: m/z 934.1948 (100 %)

[M²⁺+MeO⁻]⁺ ber.: m/z 602.1697, gef.: m/z 602.1689 (36 %).

Elementaranalyse (Nr.41244): [Fe^{II}(N₂py_{3u})(MeCN)](OTf)₂ + H₂O

ber.: C: 41.39 % H: 3.69 % N: 9.05 %

gef.: C: 41.11 % H: 3.80 % N: 9.08 %

[Fe^{II}(N₂py_{3o})(MeCN)](OTf)₂

Masse (ESI pos, in MeCN):

[M²⁺+Cl⁻]⁺ ber.: m/z 606.1201, gef.: m/z 606.1190 (99 %)

[M²⁺+Cl⁻+H₂O]⁺ ber.: m/z 624.1307, gef.: m/z 624.1295 (100 %)

Elementaranalyse (Nr.41244): [Fe^{II}(N₂py_{3o})(MeCN)](OTf)₂ + 2H₂O

ber.: C: 40.60 % H: 3.83 % N: 8.88 %

gef.: C: 40.65 % H: 3.74 % N: 8.31 %

[Fe^{II}(Cl₂-N₂py_{3o})(MeCN)](OTf)₂

Masse (ESI pos, in MeCN):

[M²⁺+Cl⁻]⁺ ber.: m/z 676.0392, gef.: m/z 676.0391 (100 %)

Elementaranalyse (Nr.42039): [Fe^{II}(Cl₂-N₂py_{3o})(MeCN)](OTf)₂ + 2 H₂O

ber.: C: 38.53 % H: 3.23 % N: 8.43 %

gef.: C: 38.80 % H: 3.57 % N: 8.89%

[Fe^{II}(Cl₃-N₂py_{3o})(MeCN)](OTf)₂

Masse (ESI pos, in MeCN):

[M²⁺+Cl⁻+H₂O]⁺ ber.: m/z 728.0108, gef.: m/z 728.0115 (100 %)

[M²⁺+OTf⁻+H₂O]⁺ ber.: m/z 838.9969, gef.: m/z 838.9980 (50 %).

Elementaranalyse (Nr.42046): $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl}_3\text{-N}_2\text{py}_{30})\text{Cl}](\text{OTf}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

ber.: C: 38.14 % H: 3.53 % N: 7.67 %

gef.: C: 38.37 % H: 3.22 % N: 7.71 %

UV/vis (0.3 mM in MeCN, 20 °C):313 nm ($3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 415 nm ($5400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 540 nm ($295 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).**Synthese des μ -oxido-verbrückten Eisen(III)-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$**

Der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_4]$ (100 mg, 0.09 mmol) wurde in trockenem MeOH (5 mL) unter N_2 -Atmosphäre gelöst und durch die Lösung für 15 min O_2 geleitet. Die Lösung wurde anschließend über Nacht bei rt gerührt. Dabei konnte eine langsame Farbänderung von hellorange nach dunkelgelb beobachtet werden. Zur Kristallisation wurde die Lösung eingengt, mit Et_2O überschichtet und bei 5 °C gelagert. Das Produkt ist stark hygroskopisch, weshalb es unter Schutzgas gelagert werden muss.

Masse (ESI pos, in MeOH): $[\text{M}^{4+} + 2\text{MeO}^- + 2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ber.: m/z 550.1433, gef.: m/z 550.1440 (100 %) $[\text{M}^{4+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ ber.: m/z 554.0938, gef.: m/z 554.0946 (46 %).**Elementaranalyse (Nr.44177):** $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 + 2 \text{MeOH} + 4 \text{H}_2\text{O}$

ber.: C: 45.02 % H: 5.20 % N: 8.75 %

gef.: C: 45.13 % H: 5.27 % N: 8.83 %

Synthese von $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_{30})\text{MeCN}](\text{OTf})_2$

Für Mößbauermessungen wurden Komplexe mit $^{57}\text{FeCl}_2$ hergestellt. $^{57}\text{FeCl}_2$ wurde zunächst aus käuflich erworbenem Eisen-57 durch Gaseinleitung von in situ hergestelltem HCl gewonnen. Hierzu wurden zu einer gesättigten Lösung von NaCl in entgastem H_2O Schwefelsäure langsam zutropft. Das entstehende HCl Gas wurde zu den Eisen-57 Plättchen in entgastem H_2O geleitet. Nach vollständigem Auflösen der Plättchen (10 Tage) wurde das Wasser unter Vakuum entfernt. 49.5 mg des erhaltenen farblosen Feststoffs (0.39 mmol, 1 eq) wurde unter N_2 -Atmosphäre zu einer Suspension von N_2py_{30} (200 mg, 0.39 mmol, 1 eq) in trockenem MeCN (10 mL) gegeben und für

3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Austausch des Gegenions erfolgte durch Zugabe von $\text{Ag}(\text{OTf})_2$ (190.5 mg, 0.78 mmol, 2 eq) und 20 h Rühren unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur. Zur Abtrennung des ausgefallenen AgCl wurde 20 min bei 20000 rpm zentrifugiert und danach die überstehende Lösung über eine Filterkanüle abgetrennt. Zur Kristallisation wurde die Lösung eingengt und mit etwas Et_2O überschichtet.

Masse (ESI pos, in MeCN):

$[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_{30})]^{2+} + \text{Cl}^-$: ber.: m/z 607.1206, gef.: m/z 607.1207 (100 %).

Elementaranalyse (Nr.44392): $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_{30})\text{H}_2\text{O}](\text{OTf})_2$

ber.: C: 40.55 % H: 3.52 % N: 7.88 %

gef.: C: 40.38 % H: 3.72 % N: 8.06 %

8.4 Durchführung der Experimente

Halogenierung von zyklischen Alkanen

1.) mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$:

In der Glovebox unter Ar-Atmosphäre wurde sPhIO (70 mM) als Feststoff zu einer Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ (7 mM), NBu_4X (X = PF_6 , Cl; 700 mM) Cyclohexan (700 mM) in trockenem MeCN (2 mL) hinzugegeben und für 24 h gerührt. Vor der Aufarbeitung wurde Naphthalin bzw. Nitrobenzol als interner Standard für die GC Messungen hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über eine Silicasäule filtriert und mit 3 mL MeCN gewaschen. Die Ausbeute wurde mittels GC Messungen bestimmt und wird als Mittelwert mit Standardabweichung aus mindestens vier Messungen angegeben. Die GC wurde zuvor auf die Produkte kalibriert.

Berechnung Mittelwert mit x für die Ausbeute und n für die Anzahl der Messungen:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

Berechnung der Standardabweichung:

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

Für die Experimente mit Sauerstoff wurden die gleichen Konzentrationen verwendet. Vor der Zugabe von sPhIO wurde O₂ 300 s durch die Eisen(II)-Lösung geleitet. Nach 24 h erfolgte die Aufarbeitung wie zuvor beschrieben.

Bei der Verwendung von Cyclopentan und Adamantan als Substrat wurde auf die Zugabe von Leitsalz (NBu₄X) verzichtet. Außerdem wurde von Adamantan auf Grund der geringeren Löslichkeit in Acetonitril 10 eq (70 mM) anstatt 100 eq verwendet.

2.) Halogenierung mit FeCl₂ / FeCl₃

In der Glovebox wurden unter Ar-Atmosphäre zu einer Lösung von FeCl₂ bzw. FeCl₃ (7 mM) in trockenem MeCN (2 mL) das Substrat (700 mM / 70 mM bei Adamantan) und sPhIO (70 mM) als Feststoff hinzugegeben und für 24 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog der Durchführung mit dem Eisenkomplex wie unter 1.) beschrieben.

Nachweis von Hypochlorit

Die Abnahme der Fluoreszenz von 7-Hydroxycumarin (Umbelliferon) kann als Nachweis für Hypochlorit verwendet werden. Es wurde gezeigt, dass diese Abnahme der Fluoreszenzband bei 456 nm spezifisch von ClO⁻ hervorgerufen wird und Ionen wie z.B. Cl⁻, ClO₂⁻ oder H₂O₂ keinen störenden Einfluss auf die Reaktion haben.^[149]

Es wurden zwei Reaktionslösungen untersucht:

- 1.) sPhIO (5 mM) und NBu₄Cl (50 mM) wurden in Acetonitril (2 mL) gelöst und 24 h bei rt unter Ar gerührt.
- 2.) [(L)Fe^{II}(Cl)₂] (1 mM), sPhIO (10 mM) und NBu₄Cl (100 mM) wurden in Acetonitril (2 mL) gelöst und 24 h bei rt unter Ar gerührt.

Die Lösungen wurden nach der angegebenen Zeit zu einer Lösung von Umbelliferon (1 mM in H₂O) gegeben und die Fluoreszenz gemessen (Anregung bei 225 nm, Emission bei 456 nm). Ohne Eisenkomplex nahm die Emission um 20 % ab, mit dem Eisenkomplex um 69 %.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I., *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2239.
- [2] Karlin, K., *Science* **1993**, *261*, 701.
- [3] Que, L.; Tolman, W. B., *Nature* **2008**, *455*, 333.
- [4] Rebilly, J.-N.; Colasson, B.; Bistri, O.; Over, D.; Reinaud, O., *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 467.
- [5] Foster, T. L.; Caradonna, J. P., *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, *8*, 343.
- [6] Abu-Omar, M. M.; Loaiza, A.; Hontzeas, N., *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2227.
- [7] White, M. D.; Flashman, E., *Current Opinion in Chemical Biology* **2016**, *31*, 126.
- [8] Solomon, E. I.; Brunold, T. C.; Davis, M. I.; Kemsley, J. N.; Lee, S.-K.; Lehnert, N.; Neese, F.; Skulan, A. J.; Yang, Y.-S.; Zhou, J., *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 235.
- [9] Que, L.; Ho, R. Y. N., *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2607.
- [10] Martinez, S.; Hausinger, R. P., *Journal of Biological Chemistry* **2015**, *290*, 20702.
- [11] Mitchell, A. J.; Weng, J.-K., *Plant Physiology* **2019**, *179*, 813.
- [12] Gibson, D. T.; Parales, R. E., *Current Opinion in Biotechnology* **2000**, *11*, 236.
- [13] Gorres, K. L.; Raines, R. T., *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* **2010**, *45*, 106.
- [14] Martins, B. M.; Svetlitchnaia, T.; Dobbek, H., *Structure* **2005**, *13*, 817.
- [15] Zhou, J.; Kelly, W. L.; Bachmann, B. O.; Gunsior, M.; Townsend, C. A.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7388.
- [16] Joseph, C. A.; Maroney, M. J., *Chemical Communications* **2007**, 3338.
- [17] Chang, W.-c.; Li, J.; Lee, J. L.; Cronican, A. A.; Guo, Y., *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 10390.
- [18] Hufton, S. E.; Jennings, I. G.; Cotton, R. G., *Biochem J* **1995**, *311 (Pt 2)*, 353.
- [19] Fusetti, F.; Erlandsen, H.; Flatmark, T.; Stevens, R. C., *Journal of Biological Chemistry* **1998**, *273*, 16962.
- [20] Sriver, C. R.; Eisensmith, R. C.; Woo, S. L. C.; Kaufman, S., *Annual Review of Genetics* **1994**, *28*, 141.
- [21] Okano, Y.; Eisensmith, R. C.; Güttler, F.; Lichter-Konecki, U.; Konecki, D. S.; Trefz, F. K.; Dasovich, M.; Wang, T.; Henriksen, K.; Lou, H.; Woo, S. L. C., *New England Journal of Medicine* **1991**, *324*, 1232.
- [22] Hoang, L.; Byck, S.; Prevost, L.; Sriver, C. R., *Nucleic Acids Research* **1996**, *24*, 127.
- [23] Andersen, O. A.; Stokka, A. J.; Flatmark, T.; Hough, E., *Journal of Molecular Biology* **2003**, *333*, 747.
- [24] Wasinger, E. C.; Mitić, N.; Hedman, B.; Caradonna, J.; Solomon, E. I.; Hodgson, K. O., *Biochemistry* **2002**, *41*, 6211.
- [25] Panay, A. J.; Lee, M.; Krebs, C.; Bollinger, J. M.; Fitzpatrick, P. F., *Biochemistry* **2011**, *50*, 1928.
- [26] Price, J. C.; Barr, E. W.; Tirupati, B.; Bollinger, J. M.; Krebs, C., *Biochemistry* **2003**, *42*, 7497.
- [27] O'Brien, J. R.; Schuller, D. J.; Yang, V. S.; Dillard, B. D.; Lanzilotta, W. N., *Biochemistry* **2003**, *42*, 5547.
- [28] Koehntop, K. D.; Emerson, J. P.; Que, L., *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2005**, *10*, 87.
- [29] Que, L., *Nature Structural Biology* **2000**, *7*, 182.
- [30] Bruijninx, P. C. A.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M., *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 2716.
- [31] Morris, D. R.; Hager, L. P., *Journal of Biological Chemistry* **1966**, *241*, 1763.
- [32] Hager, L. P.; Morris, D. R.; Brown, F. S.; Eberwein, H., *Journal of Biological Chemistry* **1966**, *241*, 1769.
- [33] Vaillancourt, F. H.; Yeh, E.; Vosburg, D. A.; Garneau-Tsodikova, S.; Walsh, C. T., *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 3364.
- [34] Blasiak, L. C.; Drennan, C. L., *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 147.
- [35] Fujimori, D. G.; Walsh, C. T., *Current Opinion in Chemical Biology* **2007**, *11*, 553.
- [36] Vaillancourt, F. H.; Yin, J.; Walsh, C. T., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 10111.
- [37] Blasiak, L. C.; Vaillancourt, F. H.; Walsh, C. T.; Drennan, C. L., *Nature* **2006**, *440*, 368.
- [38] Diebold, A. R.; Brown-Marshall, C. D.; Neidig, M. L.; Brownlee, J. M.; Moran, G. R.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18148.
- [39] Srnec, M.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 2396.

- [40] Matthews, M. L.; Krest, C. M.; Barr, E. W.; Vaillancourt, F. H.; Walsh, C. T.; Green, M. T.; Krebs, C.; Bollinger, J. M., *Biochemistry* **2009**, *48*, 4331.
- [41] Wong, S. D.; Srnec, M.; Matthews, M. L.; Liu, L. V.; Kwak, Y.; Park, K.; Bell III, C. B.; Alp, E. E.; Zhao, J.; Yoda, Y.; Kitao, S.; Seto, M.; Krebs, C.; Bollinger, J. M.; Solomon, E. I., *Nature* **2013**, *499*, 320.
- [42] Matthews, M. L.; Neumann, C. S.; Miles, L. A.; Grove, T. L.; Booker, S. J.; Krebs, C.; Walsh, C. T.; Bollinger, J. M., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 17723.
- [43] Martinie, R. J.; Livada, J.; Chang, W.-c.; Green, M. T.; Krebs, C.; Bollinger, J. M.; Silakov, A., *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 6912.
- [44] Matthews, M. L.; Chang, W.-c.; Layne, A. P.; Miles, L. A.; Krebs, C.; Bollinger Jr, J. M., *Nature Chemical Biology* **2014**, *10*, 209.
- [45] Grapperhaus, C. A.; Mienert, B.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K., *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5306.
- [46] Rohde, J.-U.; In, J.-H.; Lim, M. H.; Brennessel, W. W.; Bukowski, M. R.; Stubna, A.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., *Science* **2003**, *299*, 1037.
- [47] MacBeth, C. E.; Golombek, A. P.; Young, V. G.; Yang, C.; Kuczera, K.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., *Science* **2000**, *289*, 938.
- [48] Que, L., *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 493.
- [49] Sastri, C. V.; Park, M. J.; Ohta, T.; Jackson, T. A.; Stubna, A.; Seo, M. S.; Lee, J.; Kim, J.; Kitagawa, T.; Münck, E.; Que, L.; Nam, W., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12494.
- [50] Jackson, T. A.; Rohde, J.-U.; Seo, M. S.; Sastri, C. V.; DeHont, R.; Stubna, A.; Ohta, T.; Kitagawa, T.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12394.
- [51] Rohde, J.-U.; Que Jr., L., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2255.
- [52] Decker, A.; Rohde, J.-U.; Que, L.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5378.
- [53] Decker, A.; Rohde, J.-U.; Klinker, E. J.; Wong, S. D.; Que, L.; Solomon, E. I., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15983.
- [54] Decker, A.; Clay, M. D.; Solomon, E. I., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2006**, *100*, 697.
- [55] McDonald, A. R.; Que, L., *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 414.
- [56] Engelmann, X.; Monte-Pérez, I.; Ray, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 7632.
- [57] Lim, M. H.; Rohde, J.-U.; Stubna, A.; Bukowski, M. R.; Costas, M.; Ho, R. Y. N.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2003**, *100*, 3665.
- [58] Kaizer, J.; Klinker, E. J.; Oh, N. Y.; Rohde, J.-U.; Song, W. J.; Stubna, A.; Kim, J.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 472.
- [59] Comba, P.; Fukuzumi, S.; Kotani, H.; Wunderlich, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 2622.
- [60] Bukowski, M. R.; Comba, P.; Lienke, A.; Limberg, C.; Lopez de Laorden, C.; Mas-Ballesté, R.; Merz, M.; Que, L., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3446.
- [61] Company, A.; Prat, I.; Frisch, J. R.; Mas-Ballesté, D. R.; Güell, M.; Juhász, G.; Ribas, X.; Münck, D. E.; Luis, J. M.; Que Jr., L.; Costas, M., *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 1622.
- [62] Wang, D.; Ray, K.; Collins, M. J.; Farquhar, E. R.; Frisch, J. R.; Gómez, L.; Jackson, T. A.; Kerscher, M.; Waleska, A.; Comba, P.; Costas, M.; Que, L., *Chemical Science* **2013**, *4*, 282.
- [63] Klinker, E. J.; Kaizer, J.; Brennessel, W. W.; Woodrum, N. L.; Cramer, C. J.; Que, L., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 3690.
- [64] Comba, P.; Wunderlich, S., *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 7293.
- [65] Rohde, J.-U.; Stubna, A.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6435.
- [66] Planas, O.; Clemancey, M.; Latour, J.-M.; Company, A.; Costas, M., *Chemical Communications* **2014**, *50*, 10887.
- [67] Bautz, J.; Bukowski, M. R.; Kerscher, M.; Stubna, A.; Comba, P.; Lienke, A.; Münck, E.; Que, L., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5681.
- [68] Company, A.; Sabenya, G.; González-Béjar, M.; Gómez, L.; Clémancey, M.; Blondin, G.; Jasniewski, A. J.; Puri, M.; Browne, W. R.; Latour, J.-M.; Que, L.; Costas, M.; Pérez-Prieto, J.; Lloret-Fillol, J., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4624.

- [69] Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Lampeka, Y. D.; Lienke, A.; Linti, G.; Merz, M.; Pritzkow, H.; Tsybmal, L. V., *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *337*, 407.
- [70] Comba, P.; Kerscher, M.; Schiek, W., *Progress in Inorganic Chemistry* **2007**, *55*, 613.
- [71] Anastasi, A. E.; Comba, P.; McGrady, J.; Lienke, A.; Rohwer, H., *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6420.
- [72] Nam, W., *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 522.
- [73] Puri, M.; Que, L., *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 2443.
- [74] England, J.; Martinho, M.; Farquhar, E. R.; Frisch, J. R.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Que, L., *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 3622.
- [75] England, J.; Guo, Y.; Farquhar, E. R.; Young Jr, V. G.; Münck, E.; Que Jr, L., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 8635.
- [76] Biswas, A. N.; Puri, M.; Meier, K. K.; Oloo, W. N.; Rohde, G. T.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Que, L., *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 2428.
- [77] Hoffart, L. M.; Barr, E. W.; Guyer, R. B.; Bollinger, J. M.; Krebs, C., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 14738.
- [78] Eser, B. E.; Barr, E. W.; Frantom, P. A.; Saleh, L.; Bollinger, J. M.; Krebs, C.; Fitzpatrick, P. F., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11334.
- [79] Park, J.; Morimoto, Y.; Lee, Y.-M.; Nam, W.; Fukuzumi, S., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5236.
- [80] Jaccob, M.; Comba, P.; Maurer, M.; Vadivelu, P.; Venuvanalingam, P., *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 11276.
- [81] Bautz, J.; Comba, P.; Lopez de Laorden, C.; Menzel, M.; Rajaraman, G., *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 8067.
- [82] Suh, Y.; Seo, M. S.; Kim, K. M.; Kim, Y. S.; Jang, H. G.; Tosha, T.; Kitagawa, T.; Kim, J.; Nam, W., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2006**, *100*, 627.
- [83] Engelmann, X.; Malik, D. D.; Corona, T.; Warm, K.; Farquhar, E. R.; Swart, M.; Nam, W.; Ray, K., *Angewandte Chemie International Edition*, *0*.
- [84] Comba, P.; Wadepohl, H.; Wiesner, S., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 2610.
- [85] Ye, W.; Ho, D. M.; Friedle, S.; Palluccio, T. D.; Rybak-Akimova, E. V., *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 5006.
- [86] Bae, S. H.; Seo, M. S.; Lee, Y. M.; Cho, K. B.; Kim, W. S.; Nam, W., *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 8027.
- [87] Makhlynets, O. V.; Rybak-Akimova, E. V., *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 13995.
- [88] Terencio, T.; Andris, E.; Gamba, I.; Srncic, M.; Costas, M.; Roithová, J., *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* **2019**.
- [89] Vardhaman, A. K.; Barman, P.; Kumar, S.; Sastri, C. V.; Kumar, D.; de Visser, S. P., *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10926.
- [90] Jana, R. D.; Sheet, D.; Chatterjee, S.; Paine, T. K., *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 8769.
- [91] Egger, K. W.; Cocks, A. T., *Helvetica Chimica Acta* **1973**, *56*, 1516.
- [92] Tian, Z.; Fattahi, A.; Lis, L.; Kass, S. R., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 17087.
- [93] Sastri, C. V.; Lee, J.; Oh, K.; Lee, Y. J.; Lee, J.; Jackson, T. A.; Ray, K.; Hirao, H.; Shin, W.; Halfen, J. A.; Kim, J.; Que, L.; Shaik, S.; Nam, W., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104*, 19181.
- [94] Seo, M. S.; Kim, N. H.; Cho, K.-B.; So, J. E.; Park, S. K.; Clémancey, M.; Garcia-Serres, R.; Latour, J.-M.; Shaik, S.; Nam, W., *Chemical Science* **2011**, *2*, 1039.
- [95] Comba, P.; Fukuzumi, S.; Koke, C.; Martin, B.; Löhr, A.-M.; Straub, J., *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 11129.
- [96] Hong, S.; Lee, Y.-M.; Cho, K.-B.; Sundaravel, K.; Cho, J.; Kim, M. J.; Shin, W.; Nam, W., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11876.
- [97] Hirao, H.; Kumar, D.; Que, L.; Shaik, S., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8590.
- [98] Shaik, S.; Danovich, D.; Fiedler, A.; Schröder, D.; Schwarz, H., *Helvetica Chimica Acta* **1995**, *78*, 1393.
- [99] Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H., *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 139.
- [100] Kleespies, S. T.; Oloo, W. N.; Mukherjee, A.; Que, L., *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 5053.
- [101] Hirao, H.; Que Jr, L.; Nam, W.; Shaik, S., *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 1740.

- [102] Kwon, Y. H.; Mai, B. K.; Lee, Y.-M.; Dhuri, S. N.; Mandal, D.; Cho, K.-B.; Kim, Y.; Shaik, S.; Nam, W., *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 1472.
- [103] Mandal, D.; Ramanan, R.; Usharani, D.; Janardanan, D.; Wang, B.; Shaik, S., *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 722.
- [104] Comba, P.; Rajaraman, G., *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 78.
- [105] Janardanan, D.; Wang, Y.; Schyman, P.; Que Jr., L.; Shaik, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3342.
- [106] Lee, N. Y.; Mandal, D.; Bae, S. H.; Seo, M. S.; Lee, Y.-M.; Shaik, S.; Cho, K.-B.; Nam, W., *Chemical Science* **2017**, *8*, 5460.
- [107] Banerjee, S.; Rasheed, W.; Fan, R.; Draksharapu, A.; Oloo, W. N.; Guo, Y.; Que Jr., L., *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 9608.
- [108] Comba, P.; Maurer, M.; Vadivelu, P., *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 10389.
- [109] Straub, J. Dissertation, Universität Heidelberg, **2016**.
- [110] Schöneboom, J. C.; Neese, F.; Thiel, W., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5840.
- [111] Bukowski, M. R.; Koehntop, K. D.; Stubna, A.; Bominaar, E. L.; Halfen, J. A.; Münck, E.; Nam, W.; Que, L., *Science* **2005**, *310*, 1000.
- [112] Mössbauer, R., **1961**, Nobel Lecture, Nobel Media AB 2019, 5 Dec 2019, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1961/mossbauer/lecture/>.
- [113] De-Ping, Y. In *Encyclopedia of Applied Spectroscopy*; Andrews, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- [114] Schünemann, V.; Paulsen, H. In *Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; Scott, R. A.; Lukehart, C. M., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [115] Waerenborgh, J. C.; Tavares, P.; Pereira, A. S. In *Radiation in Bioanalysis*; Pereira, A.; Tavares, P.; Limao-Vieira, P., Eds.; Springer: Cham **2019**.
- [116] Gütllich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. In *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [117] Neese, F.; Petrenko, T. In *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [118] Neese, F., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2006**, *100*, 716.
- [119] Krzystek, J.; England, J.; Ray, K.; Ozarowski, A.; Smirnov, D.; Que, L.; Telser, J., *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 3483.
- [120] Corrie, A. R.; Nugent, J. H. A.; Evans, M. C. W., *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1991**, *1057*, 384.
- [121] Hallahan, B. J.; Ruffle, S. V.; Bowden, S. J.; Nugent, J. H. A., *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1991**, *1059*, 181.
- [122] Nugent, J. H. A., *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2001**, *1504*, 288.
- [123] Lacy, D. C.; Gupta, R.; Stone, K. L.; Greaves, J.; Ziller, J. W.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 12188.
- [124] Gupta, R.; Lacy, D. C.; Bominaar, E. L.; Borovik, A. S.; Hendrich, M. P., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 9775.
- [125] Bigi, J. P.; Harman, W. H.; Lassalle-Kaiser, B.; Robles, D. M.; Stich, T. A.; Yano, J.; Britt, R. D.; Chang, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 1536.
- [126] Krieg, S. Masterarbeit, Universität Heidelberg, **2016**.
- [127] Comba, P.; Morgen, M.; Wadepohl, H., *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 6481.
- [128] Morgen, M. Dissertation, Universität Heidelberg, **2013**.
- [129] Comba, P.; Jermilova, U.; Orvig, C.; Patrick, B. O.; Ramogida, C. F.; Rück, K.; Schneider, C.; Starke, M., *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 15945.
- [130] Watson, D. J.; Dowdy, E. D.; Li, W.-S.; Wang, J.; Polniaszek, R., *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 1827.
- [131] Albert, A.; Goldacre, R.; Phillips, J., *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 2240.
- [132] Kolanowski, J. L.; Jeanneau, E.; Steinhoff, R.; Hasserodt, J., *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 8839.
- [133] Comba, P.; Starke, M.; Wadepohl, H., *ChemPlusChem* **2018**, *83*, 597.
- [134] Starke, M. Dissertation, Universität Heidelberg, **2019**.

- [135] Bukowski, M. R.; Comba, P.; Limberg, C.; Merz, M.; Que, L.; Wistuba, T., *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1283.
- [136] Bautz, J.; Comba, P.; Que, L., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7077.
- [137] Wunderlich, S. Dissertation, Universität Heidelberg, **2010**.
- [138] Cho, K.-B.; Hirao, H.; Shaik, S.; Nam, W., *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 1197.
- [139] Russell, G. A., *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 3871.
- [140] Howard, J. A.; Ingold, K. U., *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1056.
- [141] Rana, S.; Bag, S.; Patra, T.; Maiti, D., *Advanced Synthesis & Catalysis* **2014**, *356*, 2453.
- [142] Puri, M.; Biswas, A. N.; Fan, R.; Guo, Y.; Que, L., *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2484.
- [143] Carmalt, C. J.; Crossley, J. G.; Knight, J. G.; Lightfoot, P.; Martín, A.; Muldowney, M. P.; Norman, N. C.; Orpen, A. G., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 2367.
- [144] Logan, S. R., *Transactions of the Faraday Society* **1967**, *63*, 3004.
- [145] Ito, H.; Fujii, M.; Masago, Y.; Waite, T. D.; Omura, T., *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2015**, *154*, 81.
- [146] López-Linares, F.; Gonzalez, M. G.; Páez, D. E., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *145*, 61.
- [147] Wagenknecht, H.-A.; Woggon, W.-D., *Chemistry & Biology* **1997**, *4*, 367.
- [148] Barman, P.; Faponle, A. S.; Vardhaman, A. K.; Angelone, D.; Löhr, A.-M.; Browne, W. R.; Comba, P.; Sastri, C. V.; de Visser, S. P., *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10170.
- [149] Xiong, K.; Yin, C.; Chao, J.; Zhang, Y.; Huo, F., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016**, *166*, 79.
- [150] Bleher, K. Unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Heidelberg.
- [151] Mayilmurugan, R.; Stoeckli-Evans, H.; Suresh, E.; Palaniandavar, M., *Dalton Transactions* **2009**, 5101.
- [152] Visvaganesan, K.; Suresh, E.; Palaniandavar, M., *Dalton Transactions* **2009**, 3814.
- [153] Achord, J. M.; Hussey, C. L., *Analytical Chemistry* **1980**, *52*, 601.
- [154] Thallaj, N. K.; Rotthaus, O.; Benhamou, L.; Humbert, N.; Elhabiri, M.; Lachkar, M.; Welter, R.; Albrecht-Gary, A.-M.; Mandon, D., *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 6742.
- [155] Comba, P.; Lee, Y.-M.; Nam, W.; Waleska, A., *Chemical Communications* **2014**, *50*, 412.
- [156] Feig, A. L.; Lippard, S. J., *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 759.
- [157] Barton, D. H. R.; Gastiger, M. J.; Motherwell, W. B., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 41.
- [158] Barton, D. H. R.; Doller, D., *Accounts of Chemical Research* **1992**, *25*, 504.
- [159] Barton, D. H. R., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5805.
- [160] Barton, D. H. R.; Hu, B.; Taylor, D. K.; Wahl, R. U. R., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, 1031.
- [161] Bardin, C.; Barton, D. H. R.; Hu, B.; Rojas-Wahl, R.; Taylor, D. K., *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 5805.
- [162] Barton, D. H. R., *Chemical Society Reviews* **1996**, *25*, 237.
- [163] Stavropoulos, P.; Çelenligil-Çetin, R.; Tapper, A. E., *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 745.
- [164] Knight, C.; Perkins, M. J., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 925.
- [165] Minisci, F.; Fontana, F.; Zhao, L.; Banfi, S.; Quici, S., *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 8033.
- [166] Perkins, M. J., *Chemical Society Reviews* **1996**, *25*, 229.
- [167] He, Y.; Goldsmith, C. R., *Synlett* **2010**, *2010*, 1377.
- [168] Guan, Y.; Wang, K.; Shen, J.; Xu, J.; Shen, C.; Zhang, P., *Catalysis Letters* **2017**, *147*, 1574.
- [169] Wu, W.; Fu, Z.; Wen, X.; Wang, Y.; Zou, S.; Meng, Y.; Liu, Y.; Kirk, S. R.; Yin, D., *Applied Catalysis A: General* **2014**, *469*, 483.
- [170] Gribov, L. A.; Novakov, I. A.; Pavlyuchko, A. I.; Korolkov, V. V.; Orlinson, B. S., *Journal of Structural Chemistry* **2004**, *45*, 771.
- [171] Lennartson, A.; McKenzie, C. J., *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 6767.
- [172] Kruppa, G. H.; Beauchamp, J. L., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 2162.
- [173] Bagrii, E.; Nekhaev, A.; Maksimov, A., *Petroleum Chemistry* **2017**, *57*, 183.
- [174] Prat, I.; Company, A.; Postils, V.; Ribas, X.; Que Jr., L.; Luis, J. M.; Costas, M., *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 6724.

- [175] Chen, K.; Que, L., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6327.
- [176] Costas, M.; Chen, K.; Que, L., *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *200-202*, 517.
- [177] Gosiewska, S.; Permentier, H. P.; Bruins, A. P.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. K., *Dalton Transactions* **2007**, 3365.
- [178] Kojima, T.; Leising, R. A.; Yan, S.; Que, L., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 11328.
- [179] Schiavon, M. A.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O. R.; Assis, M. d. D., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *174*, 213.
- [180] Groves, J. T.; Nemo, T. E., *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6243.
- [181] Comba, P.; Wadepohl, H.; Wunderlich, S., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 5242.
- [182] Abu-Odeh, M. Masterarbeit, Universität Heidelberg, **2019**.
- [183] Gomez-Hens, A.; Perez-Bendito, D., *Analytica Chimica Acta* **1991**, *242*, 147.
- [184] Faltermeier, D. Dissertation, Universität Heidelberg, **2019**.
- [185] Comba, P.; Faltermeier, D.; Krieg, S.; Martin, B.; Rajaraman, G., *Dalton Transactions* **2019**, *submitted manuscript*.
- [186] Aue, D. H.; Webb, H. M.; Bowers, M. T., *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 318.
- [187] Hancock, R. D.; Martell, A. E., *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1875.
- [188] Bender, M. L.; Neveu, M. C., *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 5388.
- [189] Houston, P. *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*; Dover Publications: Mineola, New York, **2006**.
- [190] Laidler, K. J., *Journal of Chemical Education* **1984**, *61*, 494.
- [191] Kupper, C.; Mondal, B.; Serrano-Plana, J.; Klawitter, I.; Neese, F.; Costas, M.; Ye, S.; Meyer, F., *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 8939.
- [192] Wang, X.; Wang, S.; Li, L.; Sundberg, E. B.; Gacho, G. P., *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7799.
- [193] Ménage, S.; Vincent, J. M.; Lambeaux, C.; Fontecave, M., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1994**, 2081.
- [194] Comba, P.; Maurer, M.; Vadivelu, P., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 13028.
- [195] Comba, P.; Rajaraman, G.; Rohwer, H., *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3826.
- [196] Benzing, K., Universität Heidelberg, **2015**.
- [197] Usharani, D.; Janardanan, D.; Li, C.; Shaik, S., *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 471.

10 Anhang

10.1 Kristallstrukturdaten

Bezeichnung	[Fe ^{II} (Cl ₃ -N ₂ py _{3o})Cl]OTf co_skr10
Summenformel	C ₃₃ H ₃₂ Cl ₄ F ₃ FeN ₇ O ₈ S
molare Masse	941.36 g/mol
Temperatur	120(1) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 10.73351(17) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.6581(12)$ $b = 11.08278(17) \text{ \AA}$ $\beta = 85.1586(12)$ $c = 16.6906(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 89.5206(13)$
Zellvolumen	1962.16(5) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.593 Mg·m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.783 mm ⁻¹
F(000)	960
Kristallgröße	0.196 · 0.158 · 0.107 mm ³ (irregular)
Gemessener θ -Bereich	2.181 bis 34.181 °
Gesammelte Reflexe	164860
Unabhängige Reflexe	15796 [0.0469]
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13584
Indexbereich (h, k, l)	-16 ... 16, -17 ... 17, -26 ... 26
Vollständigkeit bis $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Transmissionsfaktor: max, min	1.000, 0.709
Strukturlösung	iterativ (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009)
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2 (ShelXL (Sheldrick, 2015) Vers. 2018/3)
Daten/ Beschränkungen/ Parameter	15796 / 0 / 519
Goodness of fit	1.057
R-Werte [$F_o > 4 \sigma(F_o)$] R(F), wR(F ²)	0.0464, 0.1160
R-Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0564, 0.1213
Restelektronendichte: rms, max, min	0.098, 2.045, -0.916 e·Å ⁻³

10.2 GC-MS Spektren

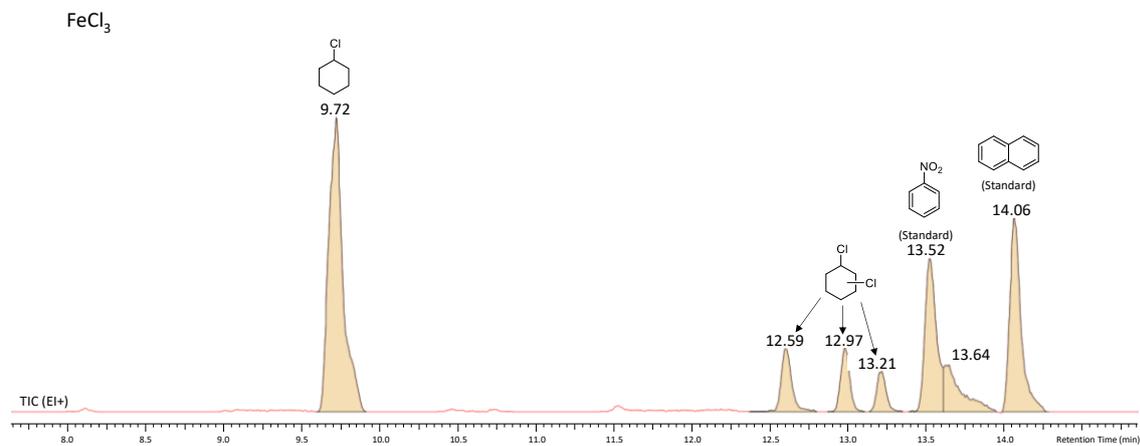


Abbildung 10.1: Chromatogramm der entstandenen Produkte bei der Reaktion von Cyclohexan mit FeCl_3 .

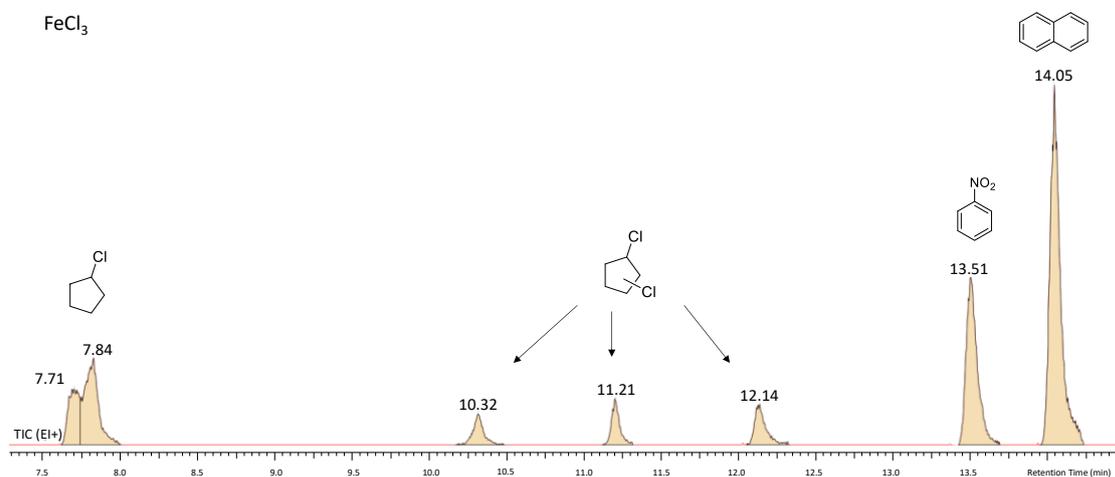


Abbildung 10.2: Chromatogramm der entstandenen Produkte bei der Reaktion von Cyclopentan mit FeCl_3 .

10.3 Kinetische Messungen

10.3.1 Oxidation von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$

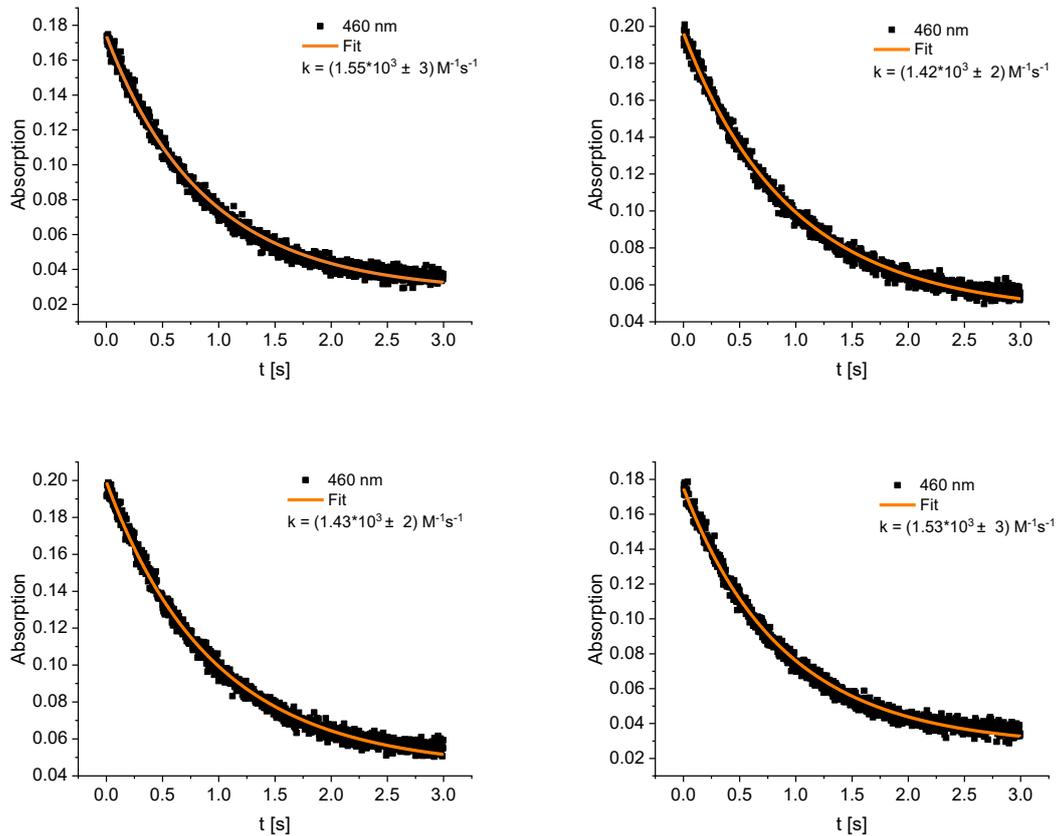


Abbildung 10.3: Zeitabhängige Absorption bei 460 nm für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Oxidation von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ ($75 \mu\text{M}$) mit sPhIO (10 eq) bei 183 K in EtCN. Die Fits für eine Reaktion 2. Ordnung erfolgten mit ReactLab KINETICS. Der Mittelwert $k_1 = (1.48 \pm 0.06) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wurde aus 5 Messungen gebildet.

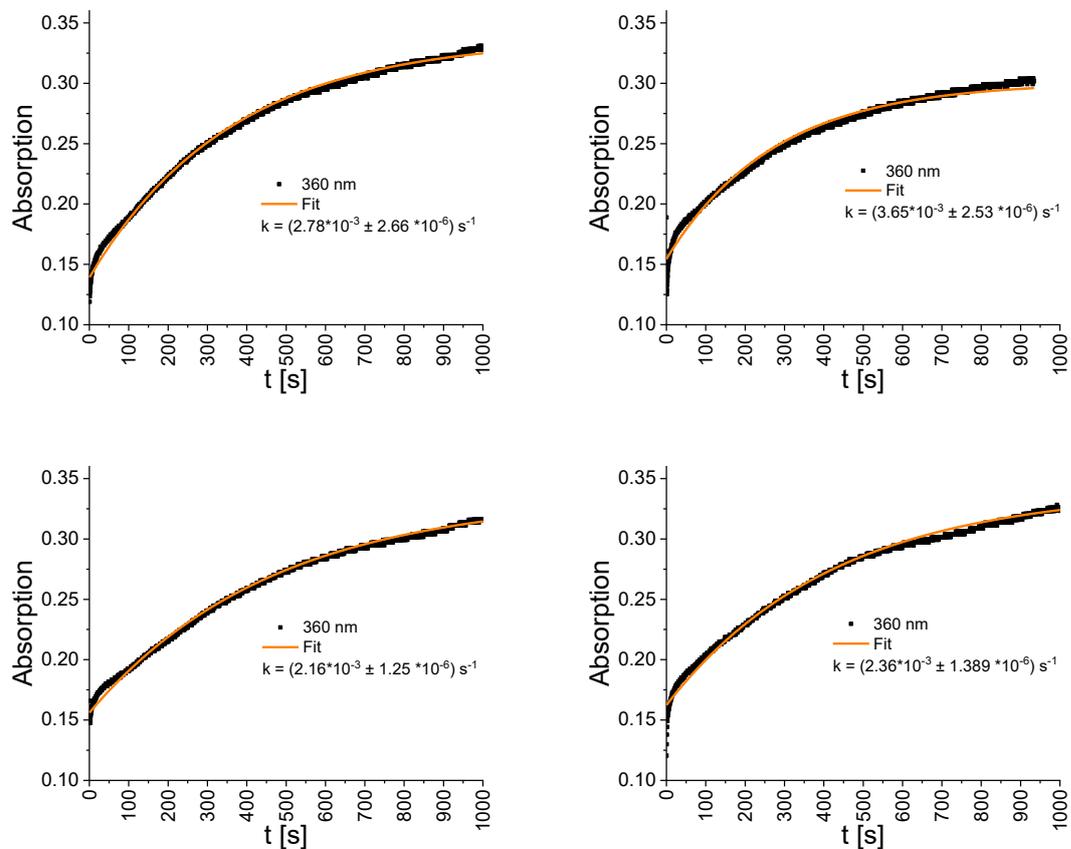


Abbildung 10.4: Zeitabhängige Änderung der Absorption bei 360 nm für den Reaktionsverlauf von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ ($40 \mu\text{M}$) mit sPhIO (10 eq) in EtCN bei 183 K. Die Fits für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgte mit ReactLab KINETICS. Der Mittelwert $k_{360 \text{ nm}} = (2.86 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ wurde aus 5 Messungen gebildet.

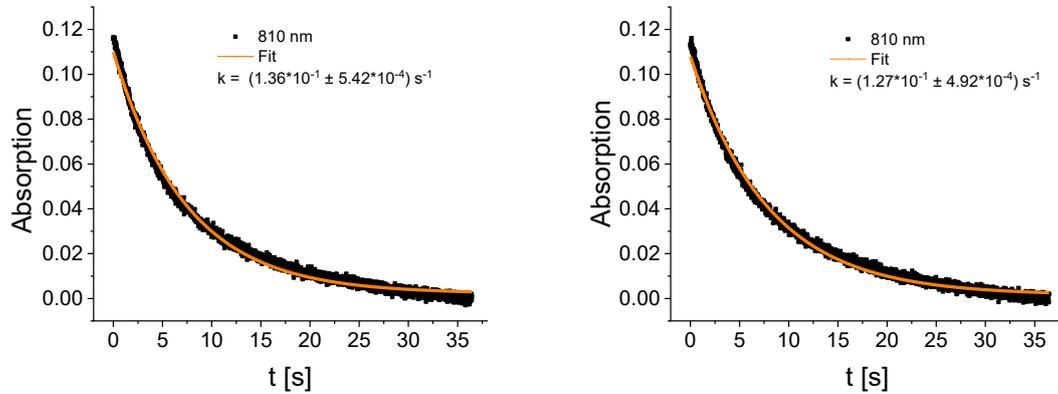
10.3.2 Oxidation des dinuklearen Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_4]$ 

Abbildung 10.5: Zeitlicher Verlauf der Absorption der Bande bei 810 nm bei der Reaktion von $[\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_4]$ (2 mM) mit sPhIO (5 eq) in MeOH bei 193 K. Die Fits für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgten mit der Software OriginPro 2018G. Der Mittelwert $k = 0.13 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$ wurde aus 5 Messungen gebildet.

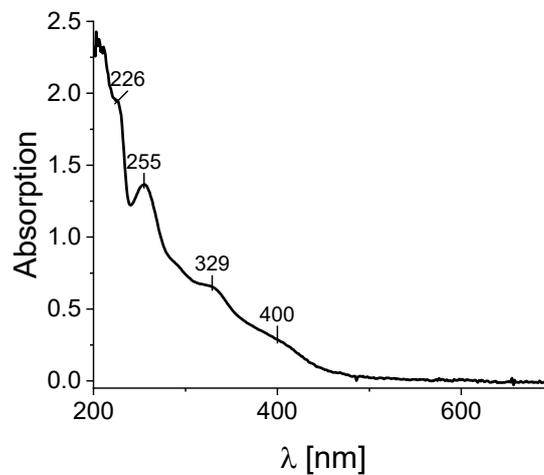


Abbildung 10.6: UV/vis-NIR-Spektrum des dinuklearen μ -oxido-verbrückten Eisen(III)-Komplexes $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ (40 μM) in MeCN bei rt.

10.3.3 Temperaturabhängige Messungen

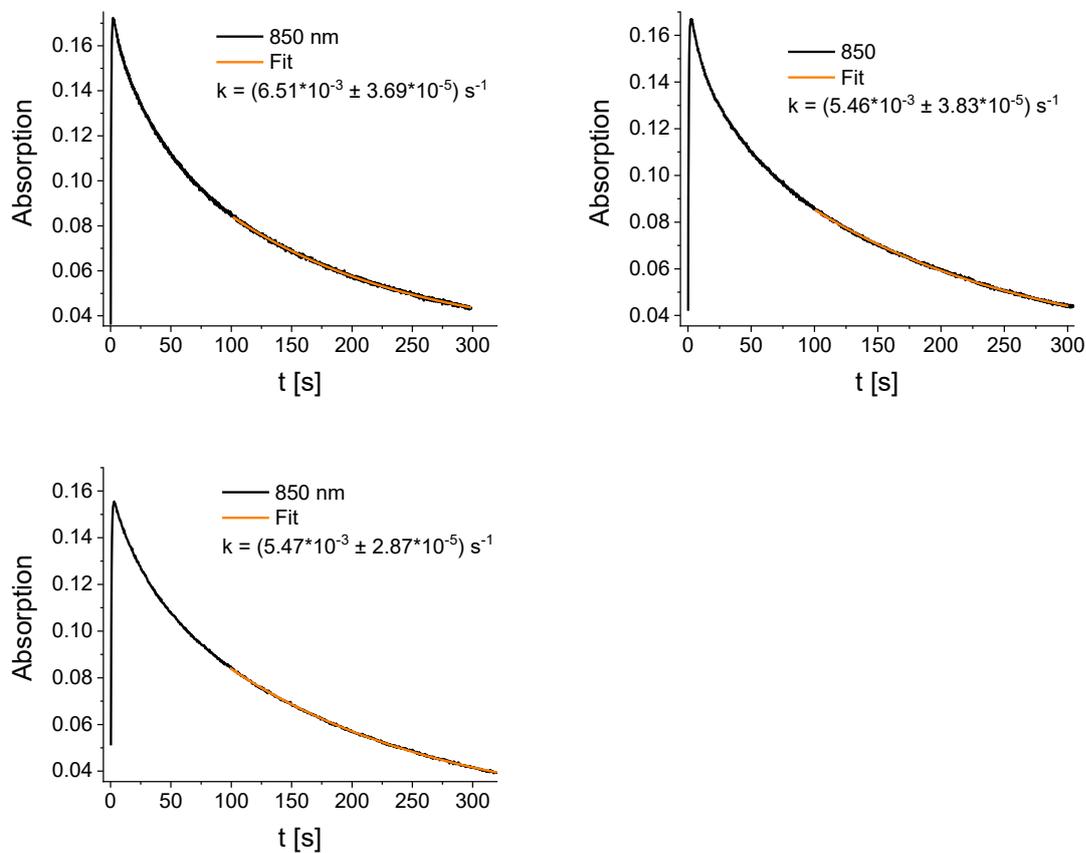


Abbildung 10.7: Zeitlicher Verlauf der Bildung und des Zerfalls der Bande bei 850 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ bei 183 K. Die Fits für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgten mit der Software OriginPro 2018G.

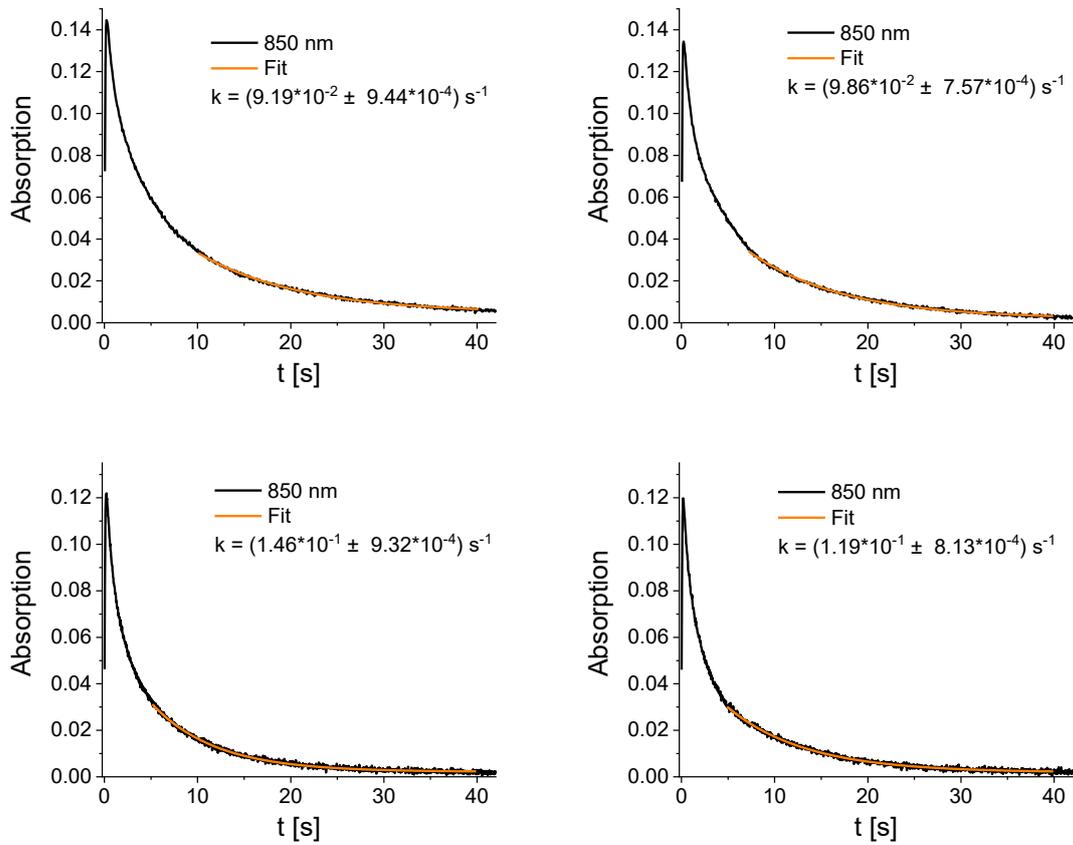


Abbildung 10.8: Zeitlicher Verlauf der Bildung und des Zerfalls der Bande bei 850 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ bei 203 K. Die Fits für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgten mit der Software OriginPro 2018G.

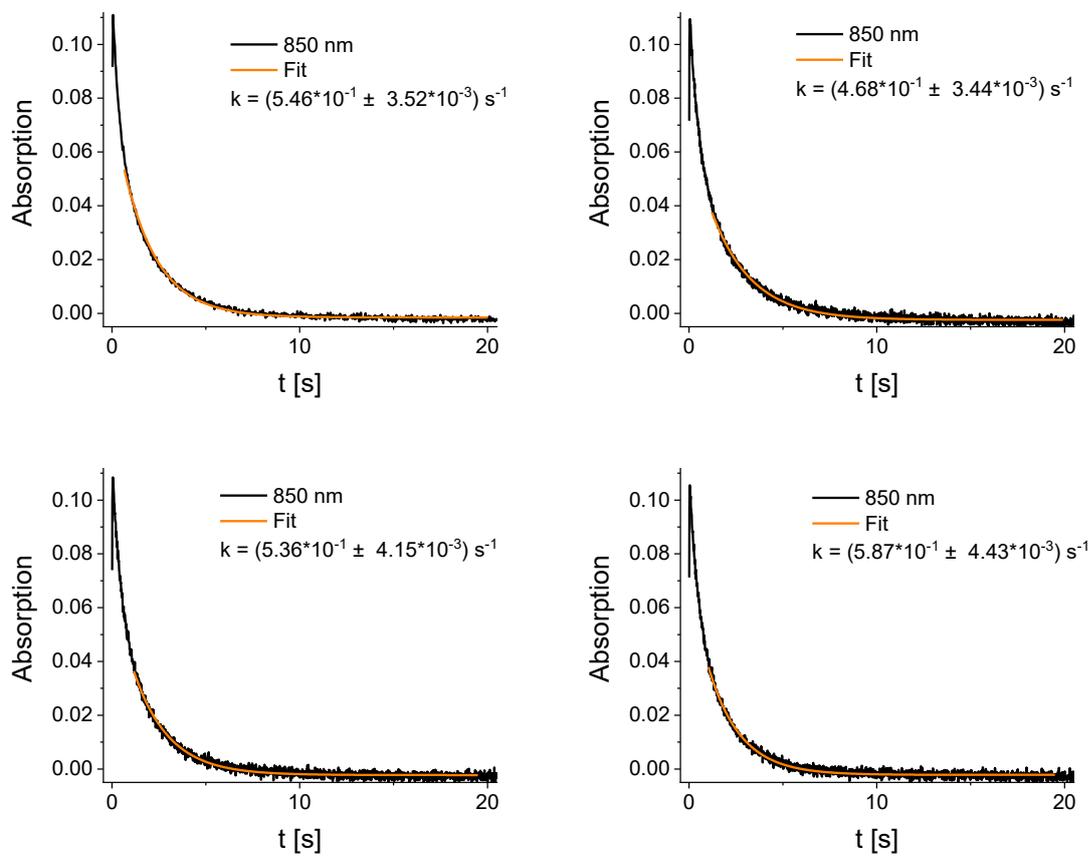


Abbildung 10.9: Zeitlicher Verlauf der Bildung und des Zerfalls der Bande bei 850 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ 213 K. Die Fits für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgten mit der Software OriginPro 2018G.

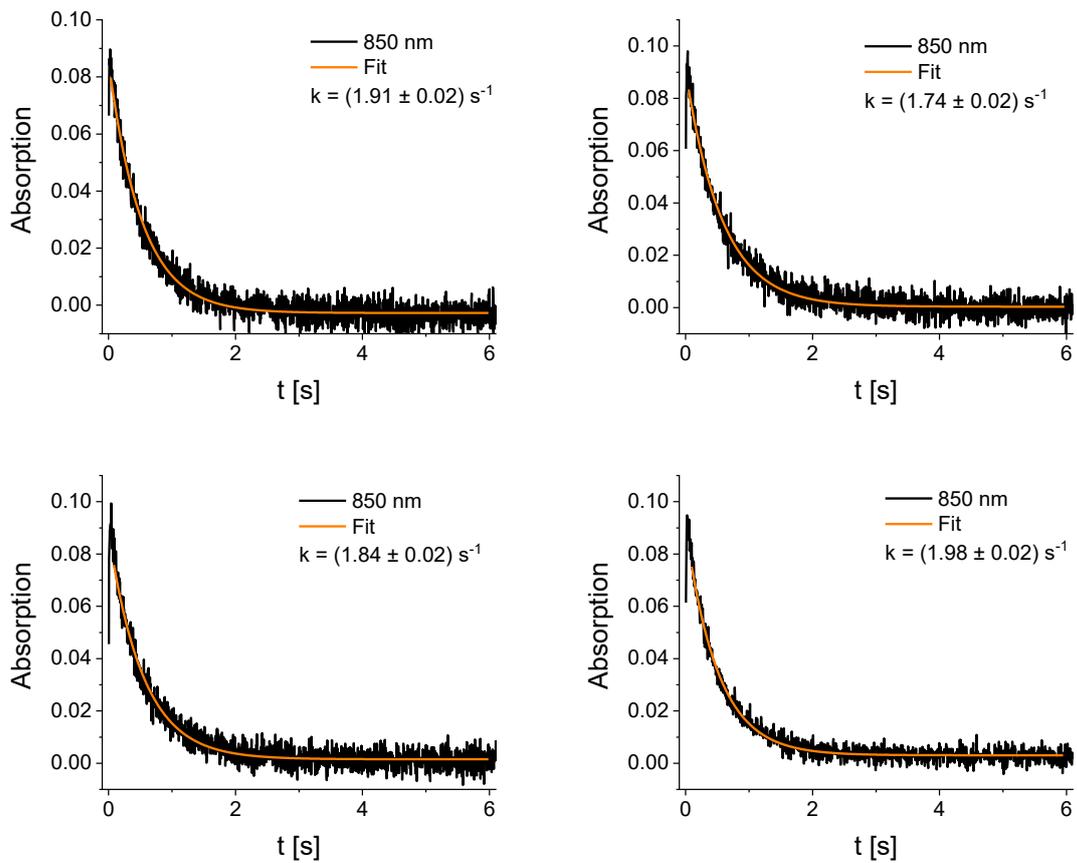


Abbildung 10.10: Zeitlicher Verlauf der Bildung und des Zerfalls der Bande bei 850 nm von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ 223 K. Die Fits für eine Reaktion 1. Ordnung erfolgten mit der Software OriginPro 2018G.

10.3.4 Oxidation von Cyclohexan

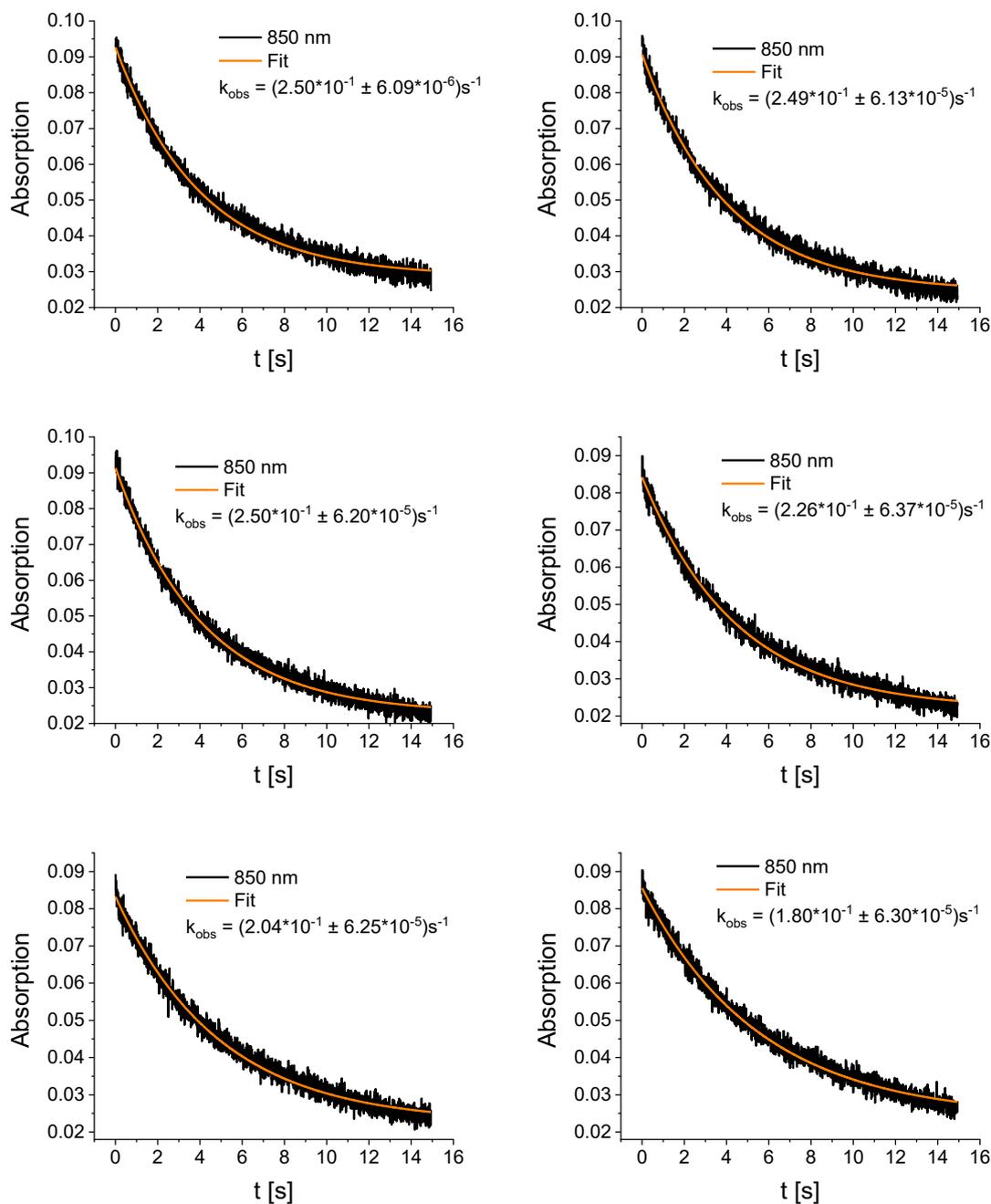


Abbildung 10.11: Zeitlicher Verlauf der Bande bei 850 nm während der Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ mit Cyclohexan bei 183 K in EtCN. Die Zugabe von Cyclohexan erfolgte 2 s (obere Reihe und mittlere Reihe links) bzw. 3 s (mittlere Reihe rechts und untere Reihe) nach der Oxidation des Eisen(II)-Komplexes (2 mM) mit sPhIO (5 eq). Die Fits für eine Reaktion pseudo-1. Ordnung erfolgte mit ReactLab KINETICS.

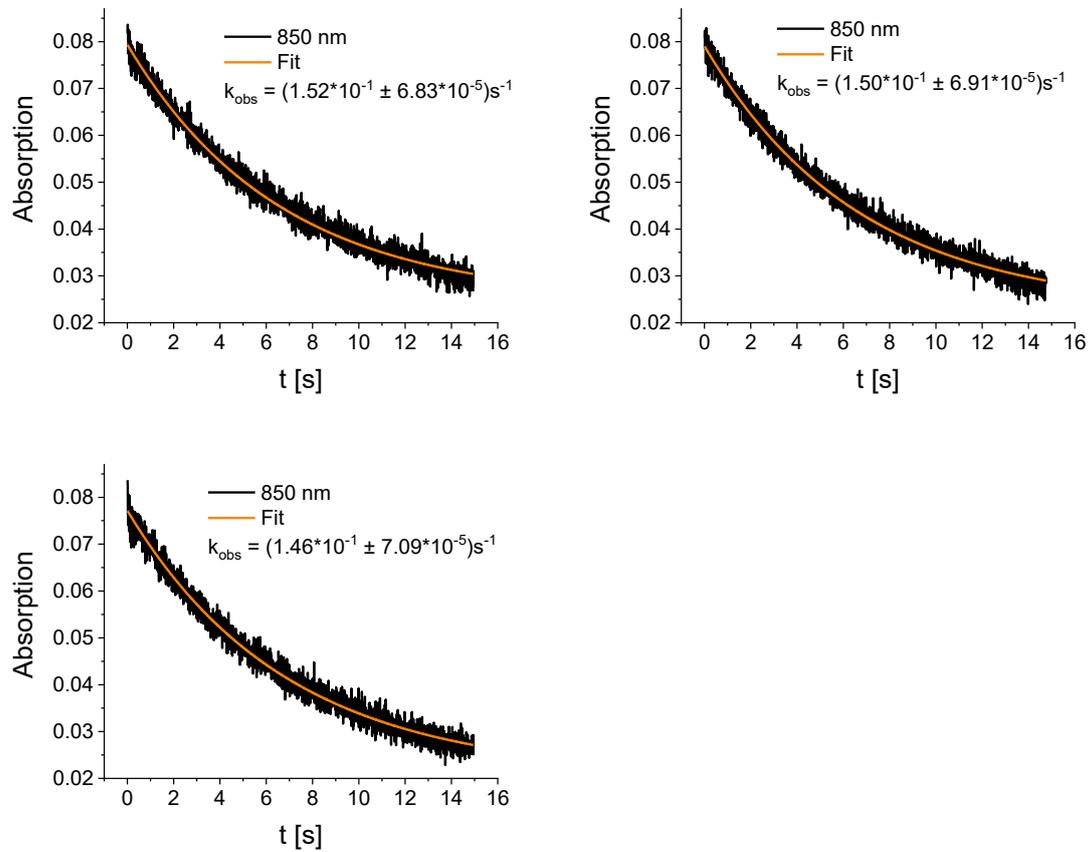


Abbildung 10.12: Zeitlicher Verlauf der Bande bei 850 nm während der Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}]^+$ mit Cyclohexan bei 183 K in EtCN. Die Zugabe von Cyclohexan erfolgte 4 s nach der Oxidation des Eisen(II)-Komplexes (2 mM) mit sPhIO (5 eq). Die Fits für eine Reaktion pseudo-1. Ordnung erfolgte mit ReactLab KINETICS.

10.4 Mößbauermessungen

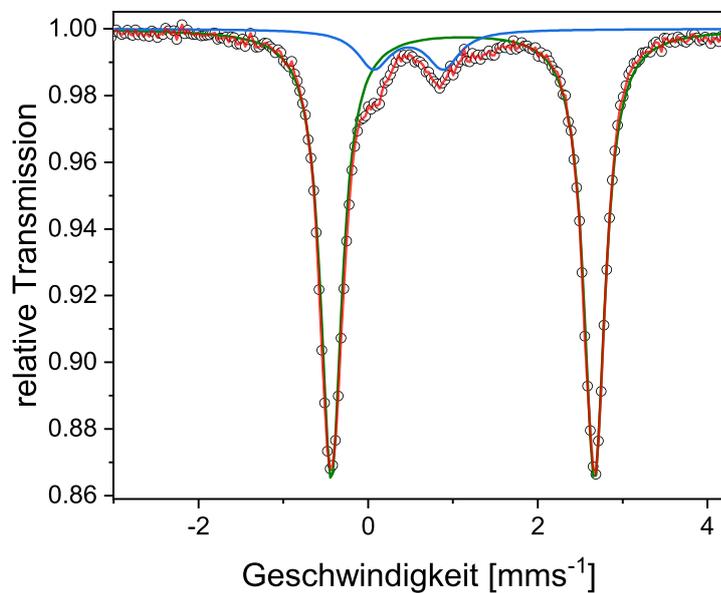


Abbildung 10.13: Mößbauerspektrum von der Reaktion von $[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{py}_2)\text{Cl}_2]$ und sPhIO bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ in EtCN. Der grün simulierte Kurvenverlauf kann mit $\delta = 1.12\text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 3.10\text{ mms}^{-1}$ einem *high spin* Eisen(II)-Komplex zugeordnet werden. Der blau simulierte Kurvenverlauf kann mit $\delta = 0.48\text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.82\text{ mms}^{-1}$ deutet auf eine Eisen(III)-Spezies hin, die durch den Zerfall des Eisen(IV)oxido-Komplexes entstehen kann.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle bedanke ich mich bei Peter für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die vielen Diskussionen über die Faszination und Tücken der Eisen(IV)oxo-Chemie, die Hilfestellungen und für die Gruppenaktivitäten außerhalb der Uni, wobei natürlich an erster Stelle das Skiseminar steht.

Für die Übernahme der Zweitkorrektur möchte ich Dr. Joachim Ballmann danken.

Mein weiterer Dank gilt...

...Dr. Eckhard Bill und Bernd Mienert für die lehrreichen Kurzaufenthalte am MPI in Mülheim und für das erfolgreiche Messen meiner Mößbauerproben.

...Prof. Dr. Kallol Ray für das ermöglichen meines Aufenthalts in Berlin. Ich hatte eine schöne Woche durch die herzliche Aufnahme der Leute in seiner Arbeitsgruppe. Für das Messen der rRaman-Spektren möchte ich mich bei Katrin Warm und Jennifer Deutscher besonders bedanken.

... allen Angestellten des chemischen Instituts, für das Messen meiner Proben, die Hilfe bei Reparaturen und Reinigungen, sowie die netten Gespräche auf den Fluren.

...Florian Schön, für die freundliche Versorgung mit trockenem Propionitril.

...den Korrekturlesern Katha, Julia, Miri, Marion und Benni, die sich die Zeit genommen haben alle kleinen und größeren Fehler in diesem Text zu entdecken.

...meinen eifrigen Forschungspraktikanten Laura, Stefan, Marius, Rebeka und Michael, für die Motivation sich mit den Projekten auseinanderzusetzen und dabei eigene Ideen zu entwickeln.

...allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Combas und des AK Lintis, die mit mir durch die Höhen und Tiefen meiner Promotion gegangen sind. Mein besonderer Dank gilt dabei meinen langjährigen Laborpartnern Miri und Patrick, die aus Rücksicht auf mich nicht ihren Hang für Elektromusik ausleben konnten, Thomas für die große Hilfsbereitschaft bei allen kleineren und größeren Laborproblemen, Dieter für unterhaltsame Kaffeepausenbeschäftigungen und Asha für die Verbreitung von guter Laune, sobald sie den Raum betritt.

...Bodo, der mir Zugang zu allen möglichen Auswerteprogrammen beschafft hat und auch sonst bei allen PC/tok Problemen zur Hilfe kam.

...Marion, für die Diskussionen über komische Messergebnisse, sowie die Einweisung in die Geheimnisse des ESR-Geräts.

...Karin und Marlies, für die Gespräche in der morgendlichen Kaffeerunde und die Hilfe bei allen Anträgen, Reisekostenabrechnungen,...

... Maik, dem liebsten und grummeligsten Menschen im AK, für die Hilfe bei allen Messgeräten, die Gespräche in den Pausen und das Angebot kurzfristig meine gefrorenen Proben nach Mülheim zu fahren.

...Katha, meiner Eisen-Schwester, ohne die mir die Arbeit nur halbsoviel Spaß gemacht hätte und sie auch niemals so gut geworden wäre. Mit dir kann man Bäume fällen, Schwäbisch schwätza und Lösungen für alle Probleme finden. Danke!

...der Semesteressensgruppe, bestehend aus Julia, Anki, Michi, Philipp, Sev und Benni für die vielen unterhaltsamen Mittagspausen mit anschließendem exquisiten DKFZ-Kaffee und darüber hinaus für die schöne Zeit während des Studiums.

...meinen Freundinnen von zu Hause, die seit der Schulzeit zu mir halten und mir die Welt außerhalb der Chemikerblase zeigen. Besonders bedanken will ich mich bei Lisa, für die besondere Freundschaft die uns verbindet und die vielen kleinen Motivationshilfen, die mir die letzten Wochen vor der Abgabe sehr geholfen haben.

...Benni, der mich immer unterstützt, mir hilft, mich zum Lachen bringt und sich um mich kümmert. Jetzt haben wir es beide geschafft, yeay ;)

...meiner Familie, die immer für mich da ist. Meinem Bruder Baschdie, der mich schon in der Kindheit gelehrt hat alles zu hinterfragen und nichts einfach zu glauben, meiner Omi, die auf alles stolz ist was ich mache und meinen Eltern, die mich in all meinen Plänen immer unterstützt haben. Danke!

Eidesstattliche Erklärung

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema **Bispidin-Eisen(IV)oxido-Komplexe: Elektronische Struktur, Reaktivität und mechanistische Untersuchungen** 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 Erklärungen 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 (Saskia Krieg)