

Bispidin-basierte Kupfer- und Eisennitrenkomplexe

Charakterisierung, mechanistische Studien,
katalytische Anwendung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Thomas Josephy

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Thomas Josephy, M. Sc.
aus Kirchentellinsfurt

Tag der mündlichen Prüfung
12. August 2022

Bispidin-basierte Kupfer- und Eisennitrenkomplexe

Charakterisierung, mechanistische Studien, katalytische Anwendung

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

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2018 bis Juli 2022 unter der Betreuung von *Prof. Dr. Peter Comba* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt. Ein Teil der hier beschriebenen Ergebnisse wurden von *Christine Müller, Jana Stein* und *Sandra Kronenberger* im Rahmen ihrer Forschungspraktika im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Peter Comba* unter meiner Anleitung erhalten.

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits in

Katharina Bleher, Peter Comba, Michael Gast, Sandra Kronenberger, Thomas Josephy, *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, 532, 120752.

und

Katharina Bleher, Peter Comba, Jürgen H. Gross, Thomas Josephy, *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 8625–8639.
veröffentlicht.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Reihe neuartiger Bispidin-basierter Kupfer- und Eisennitrenkomplexe synthetisiert, charakterisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften und deren zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen untersucht. Die Arbeit wurde dabei in zwei große Abschnitte unterteilt.

Im ersten Teil lag der Fokus auf Kupfer-basierten Komplexen und deren Anwendung in der katalytischen Aziridinierung von Styrol. Aufbauend auf der modularen und somit einfach zu verändernden Bispidinsynthese wurde eine Reihe alkylsubstituierter Liganden synthetisiert. Durch die systematische Substitution der Methylgruppe an N7 durch einen Ethyl-, *iso*-Propyl-, *iso*-Butyl-, *tert*-Butyl- bzw. Benzylrest wurde sowohl der elektronische als auch der sterische Einfluss des Substituenten auf die Eigenschaften der Kupferkomplexe sowie deren Katalysefähigkeit untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss von Liganden mit unterschiedlichen Seitengruppen sowie sekundären anstelle der sonst üblichen tertiären Amine analysiert. Hierbei konnte zunächst die aus vorherigen Arbeiten bekannte Abhängigkeit einer gesteigerten katalytischen Reaktivität mit Zunahme des $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ Redoxpotentials bestätigt werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass bereits geringe Änderungen wie die Verseifung oder Reduktion der Seitengruppen ebenfalls zu einer höheren Reaktivität führen. Während die meisten Modifikationen nur eine moderate Steigerung der katalytischen Eigenschaften zur Folge hatten, wurde durch die Substitution der tertiären Amine durch sekundäre eine Reaktivitätssteigerung um das bis zu 1000-fache gegenüber den etablierten Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{+2+}$ mit tetradentaten Bispidinliganden L1 (N_2py_2) beobachtet. Die massive Steigerung der katalytischen Aktivität wurde dabei durch eine reversible Deprotonierung der sekundären Amine im Katalysezyklus erklärt. In der Folge konnte die Plausibilität der Deprotonierung durch die Bestimmung des pK_S -Wertes des sekundären Amins demonstriert werden. Zusätzlich wurde durch die Charakterisierung des deprotonierten Kupfer(II)komplexes der Einfluss der Deprotonierung auf die optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde ein um einen reversiblen Deprotonierungsschritt erweiterter Katalysezyklus für die Aziridinierung von Styrol postuliert, der die beobachtete Reaktivitätssteigerung erklärt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Fokus auf Eisen-basierte Nitrenkomplexe gelegt. Dabei wurde erstmals eine Eisennitrenspezies eines Bispidinkomplexes nachgewiesen. Die Untersuchungen wurden anhand von zwei Komplexen mit fünfzähligen Bispidinliganden und einem Komplex mit vierzähligen Bispidinligand, mit zwei unterschiedlichen Koliganden, durchgeführt. Während für den Komplex mit vierzähligen Ligand die Nitrenspezies nur indirekt nachgewiesen werden konnte, gelang der Nachweis für die beiden Komplexe mit fünfzähligen Liganden sowohl direkt, mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie und Massenspektrometrie, als auch indirekt, anhand des Transfers der NTs-Gruppe auf Styrol und Thioanisol. Die erfolgreich nachgewiesenen Nitrenspezies wurden in der Folge mittels Mößbauerspektroskopie hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht. Den reaktiven Eisennitrenspezies beider Komplexe konnte dabei eine Oxidationsstufe von +IV mit einem Spin von $S = 1$ zugeordnet werden. Zusätzlich wurden die Nitrenspezies durch kinetische Untersuchungen hinsichtlich ihrer Reaktivität in der C-H Aktivierung und des NTs-Gruppentransfers untersucht. Hierbei stellten sich die Bispidinkomplexe gegenüber vergleichbaren Modellkomplexen als besonders reaktiv heraus. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die untersuchten Eisenkomplexe vergleichbar hohe Ausbeuten in der katalytischen Aziridinierung von Styrol erreichen wie ihre analogen Kupferkomplexe und dabei hinsichtlich ihrer Reaktivität teilweise überlegen sind. Zuletzt wurden die Abbauspezies der Eisennitrenkomplexe mit tetra- und pentadentaten Bispidinliganden untersucht. Diese wurden für alle Komplexe bereits in den ersten

Untersuchungen der Nitrenspezies anhand von charakteristischen Absorptionsbanden beobachtet. Hierbei wurden neben den Eigenschaften der Abbauspezies auch deren Bildung und die zugrundeliegenden Mechanismen analysiert, wodurch ein besseres Verständnis der Reaktionswege und Abbaumechanismen der Nitrenspezies erlangt wurde. Abschließend wurde durch den Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Eisennitrenkomplexe mit ihrer nahverwandten Eisenoxidokomplexe große Gemeinsamkeiten der Spezies hinsichtlich ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften sowie ihrer Reaktivität identifiziert.

Abstract

In the present thesis, a series of novel bispidine-based copper and iron nitrene complexes were characterized and investigated regarding their optical, electronic and catalytic properties. Due to the different metal species, the work is divided into two sections.

The first part is dedicated to copper-based bispidine complexes and their application in the catalytic aziridination of styrene. Due to the modular and thus easy to modify bispidine synthesis, a series of alkyl-substituted ligands were synthesized. By systematically substituting the methyl group at N7 with an ethyl, *iso*-propyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl or benzyl group, the electronic and steric influence of the substituents on the properties of the copper complexes and their influence on the catalytic activity were investigated. Furthermore, the influence of ligands with different side groups as well as secondary instead of tertiary amines was analysed. First of all, the dependence of an enhanced catalytic reactivity on an increase in the Cu^I/Cu^{II} redox potential, known from previous work, was confirmed. Additionally, it was shown that even minor changes such as hydrolysis or reduction of the methyl ester side groups lead to an enhanced reactivity. While most modifications resulted only in minor to moderate changes in the catalytic properties of the complexes, changing tertiary to secondary amines resulted in an up to 1000-fold increase in reactivity compared to the established copper(I) and copper(II) complexes [Cu^{I/II}L1 MeCN]⁺²⁺ with the tetradentate bispidine ligand L1 (N₂py₂). The massive increase was explained by a reversible deprotonation of the secondary amines in the catalytic cycle. Subsequently, the plausibility of the deprotonation was demonstrated by determining the pK_a value of the secondary amine. By characterizing the deprotonated copper(II) complex, the influence of the deprotonation on the electronic and therefore catalytic properties of the complexes was investigated. Based on these results, a catalytic cycle for the aziridination of styrene was postulated, which is extended to include a reversible deprotonation step.

In the second part of this thesis, iron-based nitrene complexes were investigated. For the first time, the existence of an iron-nitrene species for a complex with a bispidine ligand was demonstrated. The studies were carried out using two complexes with pentadentate ligands and one complex with a tetradentate ligand and two different coligands. For both complexes with a pentadentate bispidine ligand, the nitrene species were observed directly by UV-Vis-NIR spectroscopy and mass spectrometry and indirectly by the successful transfer of the NTs group to styrene and thioanisole. In contrast, the nitrene species of the complex with a tetradentate bispidine ligand was only observed indirectly by the NTs group transfer. Subsequently, the successfully detected nitrene species of the complexes with pentadentate ligands were investigated by Mößbauer spectroscopy regarding their electronic properties. For both iron nitrene species an oxidation state of +IV with an intermediate spin of S = 1 was determined. Furthermore, the nitrene species were investigated by kinetic studies with respect to their reactivity in C-H activation and NTs group transfer. Once more, the bispidine complexes turned out to be particularly reactive compared to similar model complexes. The iron complexes were also shown to achieve yields comparable to those of their analogous copper complexes regarding the catalytic aziridination of styrene and, in some cases, to be superior in terms of reactivity. Lastly, the degradation products of the tetradentate and pentadentate iron nitrene complexes were studied. These were observed for all complexes during the studies of the nitrene species by their characteristic absorption bands. Detailed characterization of the degradation products and elucidation of the underlying mechanisms leading to their formation also provided a better understanding of the reaction pathways of the nitrene species with substrates. Finally, by comparing of the iron nitrene with their closely related iron oxido complexes, great similarities were revealed between the two species in terms of their electronic and optical properties as well as their catalytic reactivity.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	3
2.1 Kupfer-katalysierte Aziridinerung von Olefinen	3
2.2 Bispidin-basierte Kupferkomplexe in der katalytischen Aziridinerung von Styrol	4
2.3 Einfluss verschiedener Alkylsubstituenten an N7 auf die Komplexgeometrie von Kupfer(II)bispidinkomplexen	6
2.4 Mechanismus der Kupfer-katalysierten Aziridinerung von Olefinen	7
2.5 Bispidin-basierte Eisen(IV)oxido Komplexe	9
2.6 Nicht-Häm Eisennitrenmodellkomplexe	10
2.7 Substratreaktionen und Abbauprozesse hochvalenter Eisenspezies	12
2.8 Elektronische Struktur von Metallnitrenspezies	14
3 Zielsetzung	17
4 Untersuchung von Bispidin-basierten Kupfernitrenkomplexen	19
4.1 Hintergrund und Motivation	19
4.2 Kristallographische Daten	21
4.3 Elektrochemische Untersuchung der Kupferbispidinkomplexe	25
4.4 Aziridinerung von Styrol	28
4.5 Vergleich der Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe	35
4.6 Massenspektrometrische Untersuchungen der Kupfernitrenspezies	36
4.7 Einfluss eines sekundärenamins in Position N3 auf die katalytische Aktivität	40
4.8 Untersuchungen zur Deprotonierung der Komplexe mit sekundärem Amin	42
4.9 Bestimmung des pK_S -Wertes des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$	44
4.9.1 Position der Nitrengruppe	46
4.10 Weitere Charakterisierung des deprotonierten Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$	49
4.11 Zusammenfassung	52
4.12 Fazit und Ausblick	53
5 Untersuchung Bispidin-basierter Eisennitrenkomplexe	55
5.1 Hintergrund und Motivation	55
5.2 Identifikation und Nachweis der Eisennitrenspezies	56
5.2.1 Untersuchungen der Eisennitrenkomplexe mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie	56
5.2.2 Indirekter Nachweis der Eisennitrenspezies via Gruppentransfer	60
5.2.3 Massenspektrometrische Untersuchungen der Eisennitrenkomplexe	62
5.3 Kinetisch Untersuchungen der Nitrenkomplexe $[\text{FeL5}(\text{NTs})]^{2+}$ und $[\text{FeL6}(\text{NTs})]^{2+}$	68
5.3.1 Untersuchung des NTs-Gruppentransfers mit Thioanisol	70
5.3.2 Untersuchung der C-H Aktivierung mit 1,3-Cyclohexadien	71
5.4 Bestimmung der Oxidationsstufen mittels Mößbauerspektroskopie	73

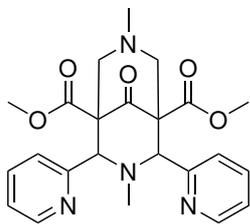
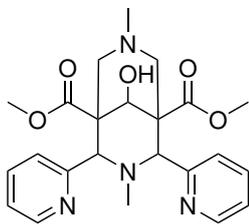
5.5	Vergleich der Bispidinkomplexe mit anderen Modellkomplexen	76
5.6	Abbauprodukte und Zerfallsprozesse der Nitrenkomplexe	79
5.6.1	Untersuchung der Abbauprodukte der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$	79
5.6.2	Untersuchung der Abbauprodukte des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$	86
5.6.3	Untersuchung der Abbauprodukte des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$	91
5.7	Zusammenfassung	97
5.8	Fazit und Ausblick	99
6	Experimentalteil	103
6.1	Materialien und Methoden	103
6.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	103
6.1.2	Methoden zur Charakterisierung	103
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	105
6.2.1	Aziridinierung von Styrol	105
6.2.2	Kinetikmessungen	107
6.2.3	Mößbauermessungen	109
6.2.4	ESI- und Tandem-MS Messungen der Eisennitrenkomplexe und ihrer Abbauprodukte	110
6.2.5	ESR Messungen	111
6.2.6	UV-Vis-NIR Messungen der Kupfer(II)komplexe	111
6.2.7	Bestimmung des pK_S -Wertes des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$	111
6.3	Ligandensynthesen	114
6.3.1	Allgemeine Vorschrift der Piperidonsynthese	114
6.3.2	Allgemeine Vorschrift der Bispidonsynthese	114
6.4	Komplexsynthesen	120
6.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift der Kupfer(I)komplexe	120
6.4.2	Allgemeine Synthesevorschrift der Kupfer(II)komplexe	122
6.4.3	Eisen(II)bispidinkomplexe	129
6.4.4	^{57}Fe -Eisen(II)-bispidinkomplexe	130
7	Anhang	143
7.1	Cyclovoltammetrie	143
7.2	Röntgenstrukturanalyse	145
7.3	NMR Spektren der neuen Liganden	155
7.4	Auswertung der Kupfer-katalysierte Aziridinierung	160
7.5	Kinetiken - Thioanisol	161
7.6	Kinetiken - Cyclohexadien	165
7.7	Tandem-MS Messungen	169

Abkürzungsverzeichnis

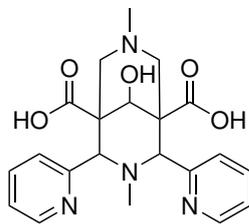
ΔE_Q	Quadrupolverschiebung
δ	Isotopenverschiebung
1,3-CHD	1,3-Cyclohexadien
ⁱ Bu	<i>iso</i> -Butyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TOF _{Az}	Wechselzahl (TOF) bzgl. der Aziridinbildung
abs.	absolut
Bn	Benzyl
CV	Cyclovoltammetrie
DBU	Diazabicycloundecen
DIPEA	Diisopropylethylamin
EA	Elementaranalyse
eq	Äquivalente
ESI-MS	Elektrospray-Massenspektrometrie
Et	Ethyl
EXAFS/XANES	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl.: <i>extended X-ray absorption fine structure / X-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i>)
HAA	Wasserstoffatomabstraktion
HOTf	Trifluormethansulfonsäure
L1 (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
L10	Dimethyl 7- <i>tert</i> -butyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L11	Dimethyl 7-benzyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L12	Dimethyl 3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L13	Dimethyl 9-hydroxy-3-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L14	Dimethyl 7-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L15	Dimethyl 9-hydroxy-7-methyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L16	Dimethyl 9-hydroxy-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat

L2	Dimethyl 9-hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]-nonan-1,5-dicarboxylat
L3	9-hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbonsäure
L4	9-hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-diyl)-dimethanol
L5 (N ₂ py ₃ ^O)	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
L6 (N ₂ py ₃ ^U)	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
L7	Dimethyl 7-ethyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L8	Dimethyl 7-isopropyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L9	Dimethyl 7-isobutyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
LBr	Dimethyl 2,4-bis(6-bromopyridin-2-yl)-3,7-dimethyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
LMe	Dimethyl 3,7-dimethyl-2,4-bis(6-methylpyridin-2-yl)-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NIR	nah-infraroter Bereich des elektromagnetischen Spektrums (engl.: <i>near-infrared</i>)
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NTsAT	NTs-Gruppentransfer
OAT	Sauerstoffatomtransfer
PhINTs	N-(p-toluolsulfonyl)imino)phenyliodinan
Py	Pyridyl
Q-TOF	Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer (engl.: <i>quadrupol time-of-flight mass spectrometry</i>)
rel. Int.	relative Intensität
TMB	1,3,5-Trimethoxybenzol
TMS	Tetramethylsilan
TOF	Wechselzahl (engl.: <i>turn over frequency</i>)
TON	Anzahl der Katalysezyklen pro Komplex (engl.: <i>turn over number</i>)
UV	ultraviolett
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums (engl.: <i>visible</i>)

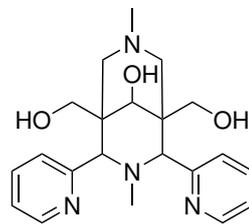
Ligandenverzeichnis

L1 (N_2py_2)

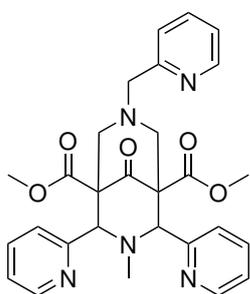
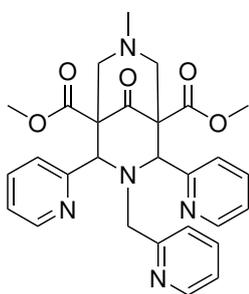
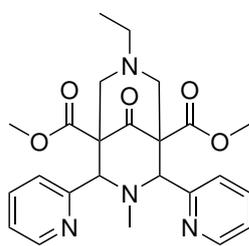
L2



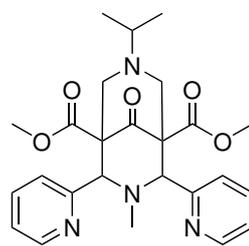
L3



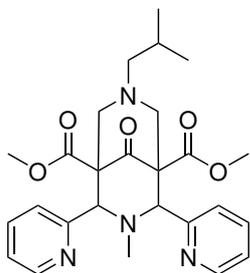
L4

L5 ($N_2py_3^0$)L6 ($N_2py_3^U$)

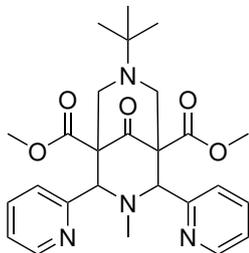
L7



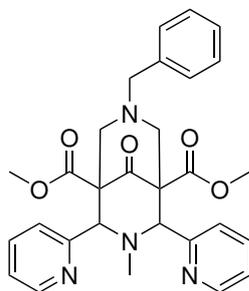
L8



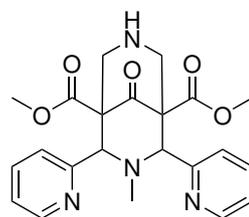
L9



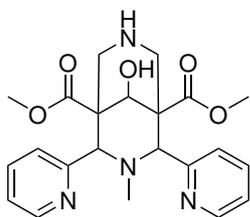
L10



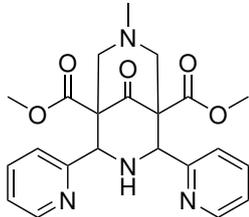
L11



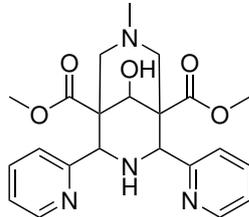
L12



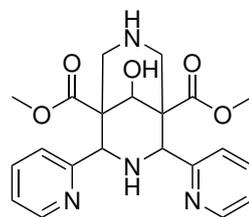
L13



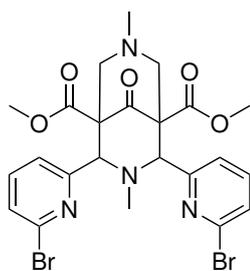
L14



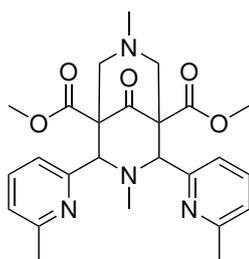
L15



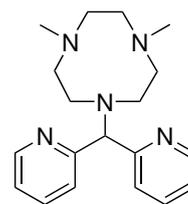
L16



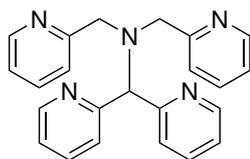
LBr



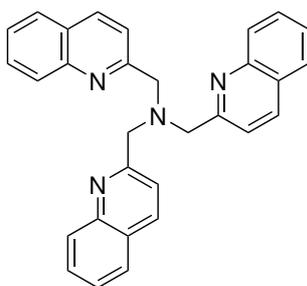
LMe



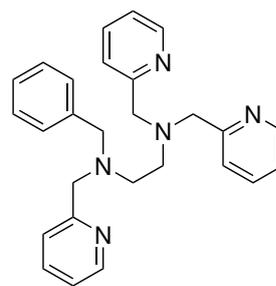
Me₂py₂TACN



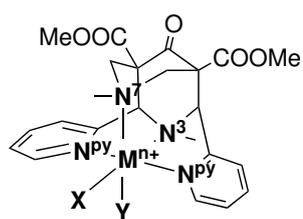
N₄py



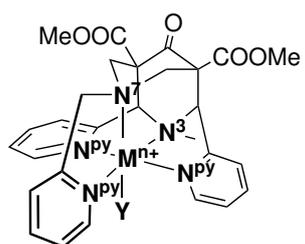
TQA



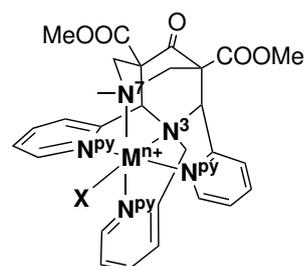
BnTPEN



[ML1(X)(Y)]ⁿ⁺



[ML5(Y)]ⁿ⁺



[ML6(X)]ⁿ⁺

1 Einleitung

Hochvalente Metallkomplexe sind ein zentraler Bestandteil in zahlreichen biologischen Prozessen. Sie sind die reaktiven Zentren von Enzymen und bilden die Basis vieler Prozesse, ohne die das Leben in der Form wie wir es kennen nicht möglich wäre.^[1-6] Eine besondere Rolle spielt dabei die Häm-basierte Enzymfamilie Cytochrom P450, die zahlreiche Reaktionen katalysiert und eine zentrale Rolle in vielen Stoffwechselprozessen spielt.^[7,8] In den letzten Jahren konnte sowohl durch *in vitro* als auch *in vivo* Experimente gezeigt werden, dass neben reaktiven Sauerstoffintermediaten auch Stickstoffintermediate von Cytochrom P450, zum Beispiel für Nitrentfernungprozesse sowie Zyklisierungen, eine zentrale Rolle spielen.^[9-11] Auf Grund der Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen, die für diese Enzymfamilie beobachtet wurden, stellt Cytochrom P450 für die Forschungen im Bereich der bioanorganischen Chemie eine Art Leitmotiv dar.^[1,12-16] Ziel dieser Untersuchungen ist es ein besseres Verständnis der biologischen Prozesse zu erreichen, das reaktive Zentrum durch Modellkomplexe nachzuahmen sowie die über Jahrmillionen optimierten Reaktionen auch für die chemische und pharmazeutische Industrie verfügbar zu machen.^[1,17,18] Während inzwischen zahlreiche Häm-basierte Modellkomplexe bekannt sind, wächst das Interesse an Nicht-Häm Komplexen stetig, da diese zumeist eine höhere Reaktivität auf Grund der größeren Flexibilität der Liganden aufweisen.^[19] Die Charakterisierung der aktiven Spezies von Nicht-Häm Enzymen sowie von Nicht-Häm Modellkomplexen stellt jedoch durch ihre hohe Reaktivität eine große Herausforderung dar.^[9,10,20-22] Im Umkehrschluss besteht auf Grund der hohen Reaktivität auch seitens der chemischen und pharmazeutischen Industrie ein großes Interesse an Nicht-Häm Komplexen und ihrer Erforschung, um diese als nachhaltige und umweltfreundliche Katalysatoren einzusetzen.^[23-25] Im Fokus stehen dabei hochvalente Eisenmodellkomplexe bzw. Katalysatoren, die in der Lage sind C-H Bindungen zu aktivieren und somit Substrate zu oxidieren, halogenieren, hydroxylieren, zyklisieren, aminieren oder reaktive Gruppen zu übertragen.^[26-34] Neben den bereits seit Jahrzehnten stark beforschten Eisenoxidokomplexen, wächst zunehmenden das Interesse an Eisennitrenkomplexen.^[35,36] Bislang konnten jedoch nur vergleichsweise wenige hochvalente Eisennitrenspezies isoliert und charakterisiert werden, obwohl diese als reaktive Intermediate unterschiedlicher Reaktionen postuliert wurden.^[10,20,37,38] Aus diesem Grund ist über Eisennitrenkomplexe, im Gegensatz zu ihren nahverwandten Oxidospezies, nur wenig hinsichtlich ihrer elektronischen, optischen und reaktiven Eigenschaften bekannt. Ein Teil dieser Arbeit wurde daher der Untersuchung von Eisennitrenkomplexen gewidmet. Die Untersuchungen wurden dabei unter Verwendung des für hochvalente Eisenoxidokomplexe etablierten Ligandensystems der Bispidinkomplexe durchgeführt. Einerseits sollte so, durch die Erfahrungen aus der Oxidochemie, ein vielversprechender Forschungsansatz gewährleistet und andererseits Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede der nahverwandten Spezies ergründet werden.

Während die Forschung an Eisennitrenkomplexen noch an ihrem Anfang steht, werden Kupfernitrenkomplexe bereits seit mehreren Jahrzehnten für die Herstellung von Arzneimitteln und chemischen Grundstoffen eingesetzt.^[39,40] Bereits in den 1960er Jahren wurde in Anwesenheit von Kupferpulver die Bildung von Aziridinen sowie zahlreichen anderen Oxidationsprodukten aus Tosylazid und Cyclohexen beobachtet.^[41] In den folgenden Jahren konnte die hohe katalytische Aktivität zahlreicher Kupfersalze und Komplexe gezeigt werden, wobei sich Kupfer gegenüber zahlreichen (Edel-)Metallen hinsichtlich seiner katalytischen Effizienz sowie durch seine hohe Verfügbarkeit und geringen Toxizität als bevorzugtes Metall herausstellte.^[42-45] Bis heute ist Kupfer(II)triflat einer der reaktivsten Katalysato-

ren für die Aziridinerung von Olefinen. Jedoch wurden auch zahlreiche Kupferkomplexe synthetisiert und eingesetzt, um die Katalysen besser steuern zu können, enantioselektive Produkte zu erhalten, die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen sowie mechanistische Studien durchzuführen.^[46-51] Auch hierbei stellte sich die Klasse der Bispidine als geeignetes Ligandensystem heraus, da die Eigenschaften der Komplexe durch die modulare Synthese der Liganden besonders gut manipuliert werden können.^[47,52,53] Im Rahmen dieser Forschung wurde der Fokus hauptsächlich auf die Manipulation des Redoxpotentials der Komplexe gelegt, da gezeigt werden konnte, dass die katalytische Aktivität der Komplexe stark mit diesem korreliert. Dabei gelang es durch die Verwendung unterschiedlicher Pyridinreste einen hoch-effizienten Katalysator für die Aziridinerung von Styrol zu entwickeln.^[47] Weitere Einflüsse auf die katalytische Aktivität der Komplexe wurden hingegen vernachlässigt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde deshalb die Forschung an Bispidin-basierten Kupfernitrenkomplexen fortgesetzt. Analog zu den Eisennitrenkomplexen wurde dabei der Fokus auf ein besseres Verständnis der Bispidinkomplexe und ihrer reaktiven Spezies gelegt und nicht auf die Synthese eines möglichst reaktiven Komplexes. Um dies zu erreichen wurden unterschiedliche Ligandenmodifikationen und deren Einflüsse auf die katalytische Aziridinerung von Styrol untersucht, sowie die Zusammenhänge der unterschiedlichen Einflüsse analysiert.

2 Kenntnisstand

2.1 Kupfer-katalysierte Aziridinierung von Olefinen

Die katalytische Synthese von Aziridinen, den Stickstoffanaloge von Epoxiden, wurde 1967 erstmals von Kwart und Khan beschrieben, wobei das Aziridin als Nebenprodukt der Zersetzung von Benzen-sulfonylazid in Cyclohexan in Anwesenheit von Kupferpulver beobachtet wurde.^[41] Unter Verwendung von N-(p-toluolsulfonyl)imino)phenyliodinan (PhINTs) gelang es Evans *et al.* in der Folge Aziridine mit Ausbeuten von 55 – 95 % gezielt durch die Kupfer-katalysierte Aziridinierung von Olefinen herzustellen (vgl. Abbildung 1).^[54] Im Rahmen dieser Studie konnte einerseits gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Kupfersalzen eine Vielzahl unterschiedlicher aliphatischer sowie aromatischer Olefine umgesetzt werden können. Andererseits konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Kupfersalze $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{ClO}_4$ gegenüber den in anderen Arbeiten eingesetzten Mangan- und Eisenkomplexen mit Porphyrinliganden deutlich überlegen sind.^[44,55,56] In der Folge wurden zahlreiche weitere Metallsalze hinsichtlich ihrer Eignung in der katalytischen Aziridinierung von Olefinen getestet, wobei auch für die sonst häufig überlegenen Edelmetalle wie Rhodium und Palladium deutlich geringere Ausbeuten im Vergleich zu den eingesetzten Kupfersalzen gefunden wurden.^[43,45,46,57–59] Innerhalb der Kupfersalze stellten sich zudem Salze mit schwach koordinierenden Gegenionen wie Perchlorat oder Triflat als besonders effizient heraus.^[52,60] Überraschenderweise wurden dabei mitunter nur geringe Unterschiede bei der Verwendung des jeweiligen Kupfer(I)- oder Kupfer(II)salzes beobachtet.^[43] Parallel zu den Arbeiten von Evans *et al.* publizierten Jacobsen *et al.* eine Möglichkeit der enantioselektiven katalytischen Aziridinierung von Olefinen. Dabei wurden unterschiedliche Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe mit 1,2-Diaminocyclohexan-basierten Liganden als Katalysatoren eingesetzt (vgl. Abbildung 2).^[48] In Abhängigkeit des eingesetzten Komplexes und Substrats konnten dabei mit 60 – 98 % Enantiomerenüberschuss hohe Selektivitäten erreicht werden, wobei jedoch die Aktivität der Komplexe hinter den Kupfersalzen zurückblieb. Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden in den folgenden Jahren zahlreiche weitere Komplexsysteme als Katalysatoren getestet und detailliert studiert.^[40,50,61] Dabei wurden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Eine Vielzahl an Arbeiten beschäftigte sich mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus, wobei im Besonderen die elektronische Struktur der reaktiven Kupferspezies im Vordergrund stand.^[47,62–69] In Abhängigkeit des eingesetzten Komplexsystems wurde dabei der reaktiven Spezies ein Oxidationszustand von +I, +II oder +III zugeordnet, wobei für die meisten Systeme ein experimenteller Nachweis der postulierten Spezies auf Grund der hohen Reaktivität nicht erbracht werden konnte.^[43,47,62,63] Aus diesem Grund wurde in weiteren Arbeiten der Fokus auf die Synthese besonders stabiler Intermediate gelegt.^[63,70,71] Dazu wurden häufig die Strukturen der Komplexe stark verändert, so dass die Ergebnisse nur begrenzt auf besonders reaktive Komplexe übertragen werden können.^[72] Zuletzt wurden auch zahlreiche weitere Katalysatoren für eine besonders effiziente bzw.

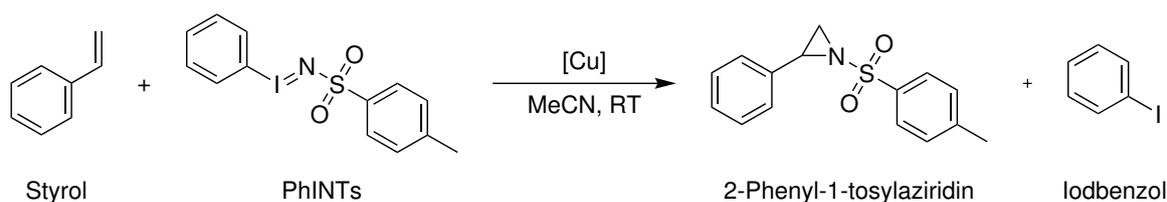


Abbildung 1: Reaktionsschema der katalytischen Aziridinierung von Styrol.

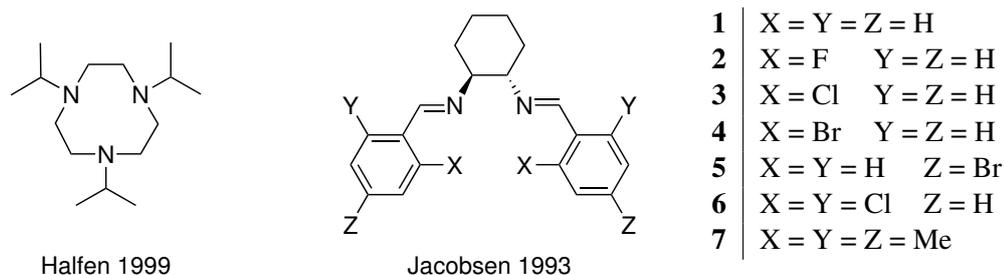


Abbildung 2: Struktur der von Halfen *et al.* bzw. Jacobsen *et al.* eingesetzten Liganden für die katalytische Aziridierung von Olefinen.^[46,48]

selektive Aziridierung entwickelt.^[46,49–51] Unter Verwendung von Styrol als Substrat wurde bereits 1999 durch Halfen *et al.* von einer quantitativen Umsetzung des Oxidationsmittels hinsichtlich der katalytischen Aziridierung berichtet. Die vollständige Umsetzung erfolgte dabei in 16 h unter Verwendung von 1 mol% eines Kupfer(II)komplexes mit einem *iso*-Propyl-substituierten Triazacyclononan Ligand bezüglich des Oxidationsmittels (PhINTs) (vgl. Abbildung 2).^[46] Die Reaktivität wurde im Folgenden kontinuierlich gesteigert. Ein direkter Vergleich der in aktuellen Arbeiten untersuchten Katalysatoren ist jedoch auf Grund von stark variierenden Reaktionsbedingungen, unterschiedlichen Substraten und nicht zuletzt unterschiedlichen Lösungsmitteln und Reaktionszeiten nicht möglich. Dabei wurde in mehreren Publikationen von quantitativen Umsätzen des Oxidationsmittels in 5 – 10 min für die katalytische Aziridierung von Styrol berichtet.^[47,49,53] Im Folgenden wird genauer auf den Einsatz Bispidin-basierter Kupferkomplexe in der katalytischen Aziridierung eingegangen.

2.2 Bispidin-basierte Kupferkomplexe in der katalytischen Aziridierung von Styrol

Kupferbispidinkomplexe wurden erstmals 2003 für die katalytische Aziridierung von Olefinen durch die Arbeitsgruppe Comba eingesetzt.^[52] Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kupfer(II)komplexe von fünf unterschiedlichen Liganden L1, L5, L6, LMe sowie einem Liganden mit Imidazol- anstelle der sonst üblichen Pyridylreste (LIm) hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysator in der Aziridierung von Olefinen untersucht (vgl. Abbildung 3). Zusätzlich wurden auch die Kupfer(I)komplexe der Liganden L5, L6 und LMe als Katalysatoren eingesetzt. Die Oxidation erfolgte, wie in den meisten Studien, durch PhINTs.^[40,44,46,50,61,73–75] Unter Verwendung von Styrol als Substrat wurden für die Kupfer(II)komplexe der beiden fünfzähligen Liganden L5 und L6 keine bzw. für die Kupfer(I)komplexe mit 6 – 7 % nur eine geringe Produktbildung beobachtet. Im Gegensatz dazu stellten sich die Kupfer(II)komplexe mit tetradentaten Liganden mit 41 – 94 % Ausbeute als gute Katalysatoren heraus.^[52] Zudem wurde für alle untersuchten Kupfer(I)komplexe eine deutlich höhere Ausbeute sowie eine kürzere Reaktionsdauer als für die jeweiligen Kupfer(II)komplexe beobachtet.¹ Anhand der beschriebenen Ausbeuten konnte in dieser Arbeit für die Kupferbispidinkomplexe eine qualitative Abhängigkeit zwischen den Ausbeuten und den Redoxpotentialen der untersuchten Kupfer(II)komplexe gezeigt werden (vgl. Abbildung 4). Die geringen Ausbeuten der Komplexe mit pentadentaten Liganden wurden sowohl durch die besonders negativen Redoxpotentiale und der damit verbundenen hohen Stabilität der Kupfer(II)spezies als auch durch den höheren sterischen Anspruch der fünfzähligen Liganden erklärt.^[52,76,77] Basierend auf der höhe-

¹Für die Katalysen wurden 5 mol% Kupfer(II)komplex bzw. 1.7 mol% Kupfer(I)komplex bzgl. des eingesetzten Oxidationsmittels eingesetzt. Die Katalysen wurden dabei in 2 ml wasserfreiem Acetonitril unter Zugabe von 1 ml Styrol unter Argonatmosphäre bei RT durchgeführt. Die Ausbeuten wurden nach einer Reaktionsdauer von 7 h bestimmt und sind bezüglich des eingesetzten Oxidationsmittels angegeben.

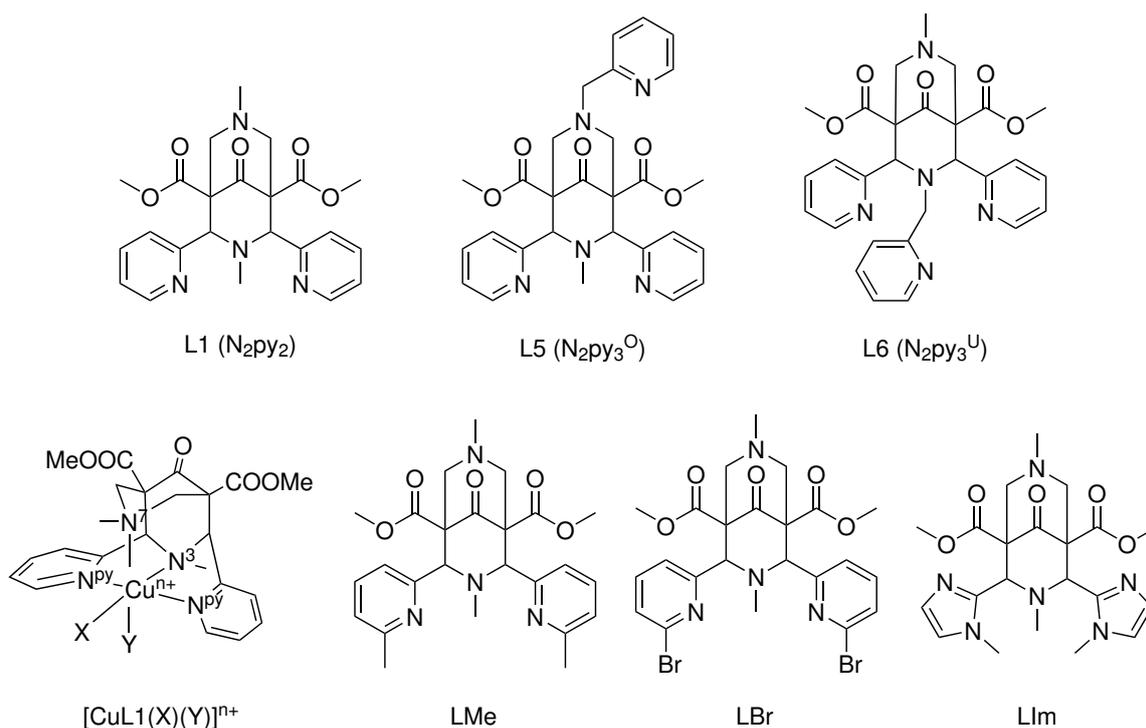


Abbildung 3: Allgemeine Liganden- und Komplexstruktur Bispidin-basierter Kupferkomplexe für die katalytische Aziridinerung von Styrol.

ren Reaktivität der Kupfer(I)komplexe wurde ein Reaktionsmechanismus für die untersuchten Komplexe postuliert, in welchem die eingesetzten Kupfer(II)komplexe zunächst durch einen Elektronentransfer zur katalytisch aktiven Kupfer(I)spezies reduziert werden müssen. Die hohe Reaktivität des Komplexes $[Cu^{II}LMe(MeCN)]^{2+}$ wurde, aufbauend auf diesem Mechanismus, durch eine begünstigte Reduktion der Kupfer(II)- zur Kupfer(I)spezies sowie durch eine besonders geringe Stabilität der Kupfer(II)spezies erklärt.^[52]

In der Folge wurden die Untersuchungen an Bispidinkomplexen für die katalytische Aziridinerung in zwei weiteren Arbeiten fortgeführt.^[47,53] In einer ersten Arbeit wurde dabei unter Verwendung eines stark modifizierten Bispidinliganden ohne Pyridylreste und mit trigonal-bipyramidaler Koordinationsgeometrie ein effizienter Katalysator entwickelt.^[53] In der zweiten Arbeit wurden die Untersuchungen von 2003 fortgeführt indem zahlreiche weitere vierzähligen sowie fünfzähligen Bispidinliganden synthetisiert und deren Kupfer(II)komplexe hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysator experimentell sowie durch quantenchemische Rechnungen untersucht wurden.^[47] Die Abhängigkeit zwischen einer gesteigerten Ausbeute bei positiverem Redoxpotential konnte dabei bestätigt werden (vgl. Abbildung 4). Die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Komplexe wurden dabei durch die Verwendung unterschiedlicher Pyridylreste systematisch manipuliert. So wurde durch den Einsatz eines Liganden mit Brom-substituierten Pyridylresten (LBr) ein Kupfer(II)komplex mit besonders positivem Redoxpotential ($-38 \text{ mV vs. } Fc/Fc^+$) und besonders hoher katalytischer Aktivität synthetisiert. Unter den selben Reaktionsbedingungen wie in der Studie von 2003 wurde für den Komplex $[Cu^{II}LBr(MeCN)]^{2+}$ ebenfalls eine Ausbeute von 94 % bestimmt. Jedoch wurde die Ausbeute bereits nach einer Reaktionsdauer von 30 min anstelle von 7 h ermittelt.^[47] Der Komplex $[Cu^{II}LMe(MeCN)]^{2+}$ wurde ebenfalls erneut untersucht, um die Reaktivität der beiden Komplexe direkt vergleichen zu können. Dabei wurde die Katalyse

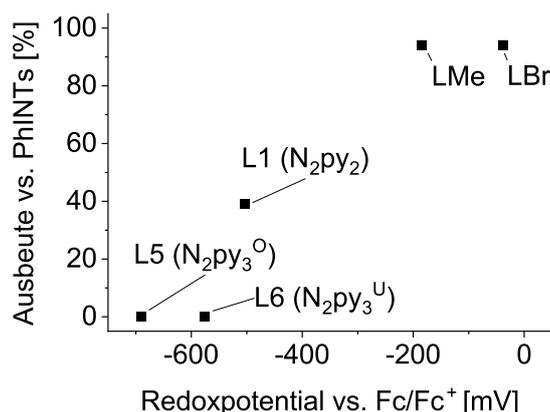


Abbildung 4: Graphische Darstellung der Abhängigkeit zwischen den Redoxpotentialen von Kupfer(II)bispidinkomplexen und deren Ausbeuten in der katalytischen Aziridinerung von Styrol nach 7 h. (Ausbeuten und Redoxpotentiale wurden aus den Publikationen von Comba *et al.* entnommen.^[47,52])

bereits nach 2 h beendet. Anstelle von 94 % Ausbeute nach 7 h wurde dabei lediglich eine Ausbeute von 52 % nach 2 h erhalten. Vergleicht man die Ausbeuten in Abhängigkeit der Reaktionsdauer ergibt sich hieraus für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine etwa achtmal höhere Reaktivität als für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LMe}(\text{MeCN})]^{2+}$.² Die hohe Reaktivität des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde auch in dieser Arbeit durch das besonders positive Redoxpotential sowie den hohen sterischen Anspruch der Bromsubstituierten Pyridylreste erklärt.^[47] Der sterische Anspruch ist dabei so hoch, dass die normalerweise bevorzugte Koordinationsstelle *trans* N3 (X) im Kupfer(II)vorläuferkomplex nicht besetzt ist, sondern stattdessen der Koligand in Position *trans* N7 (Y) koordiniert (vgl. Abbildung 3).^[78–80] Im Gegensatz dazu ist im Methyl-substituierten Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LMe}(\text{MeCN})]^{2+}$ trotz des hohen sterischen Anspruchs der Methylsubstituenten die Koordinationsstelle *trans* N3 (X) durch einen Koliganden besetzt.^[47,53,79] Inwieweit die katalytischen Eigenschaften eines Komplexes durch einen in Richtung der äquatorialen Koordinationsstelle (X) orientierten Rest manipuliert werden kann, wird in dieser Arbeit untersucht.

2.3 Einfluss verschiedener Alkylsubstituenten an N7 auf die Komplexgeometrie von Kupfer(II)bispidinkomplexen

Der Einfluss von Alkylsubstituenten an N7 auf die Komplexgeometrie von Kupfer(II)bispidinkomplexen wurde anhand von vier fünfzähligen Liganden durch Analyse ihrer Kristallstrukturdaten untersucht (vgl. Abbildung 5).^[79] Dabei wurde gezeigt, dass die Reste einen starken Einfluss auf die Jahn-Teller-Verzerrung der untersuchten Komplexe haben. Ausgehend vom Methyl-substituierten Liganden L6 mit dem geringsten sterischen Anspruch steigt die Bindungslänge Cu-N7 bis zum *iso*-Propyl-substituierten Liganden L6_{*i-Pr*} von 2.11 Å auf 2.60 Å (vgl. Tabelle 1). Der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}_{\text{i-Bu}}]^{2+}$ weist dabei mit 2.47 Å eine gleich lange Bindung wie der Komplex mit Ethyl-substituiertem Ligand $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}_{\text{Et}}]^{2+}$ auf. Betrachtet man jedoch die Bindungslänge N7-Cu-py3 steigt die Länge der Achse von 4.13 Å (Me) auf 4.97 Å (*iso*-Bu) an. Für den Komplex mit *iso*-Propyl-substituiertem Ligand wurde eine Länge von 4.89 Å bestimmt. Interessant ist, dass mit steigendem sterischen Anspruch eine längere Cu-N7 Bindung beobachtet wird, jedoch mit steigendem induktiven Effekt der Substituten die Länge der Achse N7-Cu-py3

²Die Ergebnisse zeigen, dass die katalytische Aktivität nur ungenügend über die Ausbeute oder TON (Anzahl der Katalysezyklen pro Komplex (engl.: *turn over number*)) beschrieben wird.

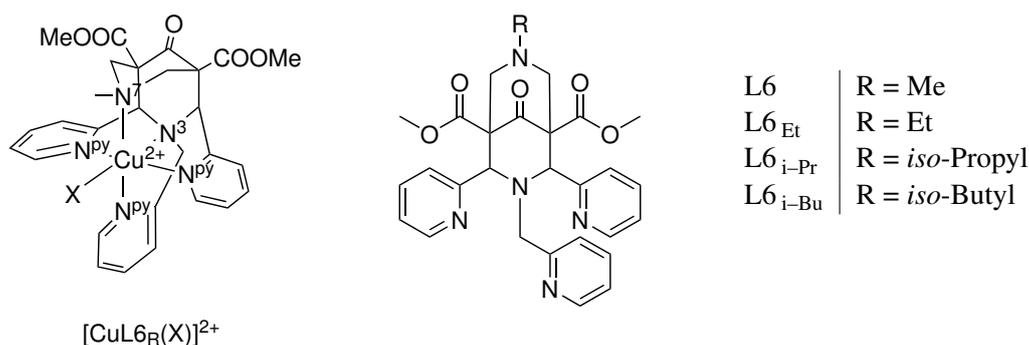


Abbildung 5: Liganden L6 mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten R (Me, Et, *iso*-Propyl, *iso*-Butyl) an N7 und Komplexstruktur des Kupfer(II)komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{X})]^{2+}$.

Tabelle 1: Kristallstrukturdaten der Liganden L6 mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten (Me, Et, *iso*-Propyl, *iso*-Butyl) an N7.^[79]

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{X})]^{2+}$	X	Cu-N3	Cu-N7	Cu-X	py1-Cu-py2	N3-Cu-X	N7-Cu-py3
L6	MeCN	2.105	2.106	2.015	4.613	4.120	4.133
L6 _{Et}	MeCN	2.063	2.472	2.022	3.986	4.085	4.751
L6 _{i-Pr}	MeCN	2.056	2.604	2.014	4.004	4.070	4.893
L6 _{i-Bu}	H ₂ O	2.031	2.466	1.958	3.975	3.989	4.965

zunimmt (vgl. Tabelle 1). Trotz vermeintlich geringer Unterschiede zwischen den Liganden resultiert aus den einzelnen Modifikationen ein starker Einfluss auf die Komplexgeometrie. Die weiteren Bindungslängen werden hingegen durch die Modifikation nur schwach beeinflusst. Die einzige Ausnahme bildet der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_6]^{2+}$, in welchem die py1-Cu-py2 Achse mit 4.61 Å die längste im Komplex ist, während die Achse in den anderen Komplexen eine Länge von 3.98 – 4.00 Å aufweist und somit bedeutend kürzer ist (vgl. Tabelle 1). Durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Resten mit einem starken induktiven Effekt wurde somit die Jahn-Teller-Achse verändert.^[79]

2.4 Mechanismus der Kupfer-katalysierten Aziridinierung von Olefinen

Der Mechanismus der Kupfer-katalysierten Aziridinierung von Olefinen wurde in zahlreichen Publikationen und unter Verwendung unterschiedlicher Komplexe und Salze experimentell sowie mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht.^[47,53,62–67,81] Dabei wurden unterschiedliche Reaktionsmechanismen postuliert, wobei der Mechanismus in den meisten Fällen entweder über ein hochvalentes oder radikalisches Intermediat verläuft (vgl. Abbildung 6).^[82–84] Ein zentrales Problem dieser Untersuchungen stellt die Charakterisierung der reaktiven Spezies dar. Auf Grund ihrer hohen Reaktivität konnten diese vielfach nicht isoliert und somit nur bedingt experimentell untersucht werden.^[43,47,62] Obwohl sich als Katalysator sowohl Kupfer(I)- als auch Kupfer(II)komplexe eignen, wird trotz unterschiedlicher Mechanismen davon ausgegangen, dass in den meisten Fällen eine Kupfer(I)spezies als katalytisch aktive Spezies fungiert.^[47,53,62] Wird ein Kupfer(II)komplex als Katalysator eingesetzt, wird dieser zunächst durch das eigentliche Oxidationsmittel (PhINTs) zum reaktiven Kupfer(I)komplex reduziert. Die Reduktion kann dabei auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen (vgl. Abbildung 6). Einerseits in Form eines *outer sphere* Elektronentransfers, wobei PhINTs zu PhINTs⁺ oxidiert wird, oder in Form eines *inner sphere* Elektronentransfers, wobei durch eine heterogene Spaltung des Oxidationsmittels PhI⁺ abgespalten und eine Kupfernitrenspezies (CuNTs) gebildet wird.^[62] Für die in dieser Arbeit untersuchten

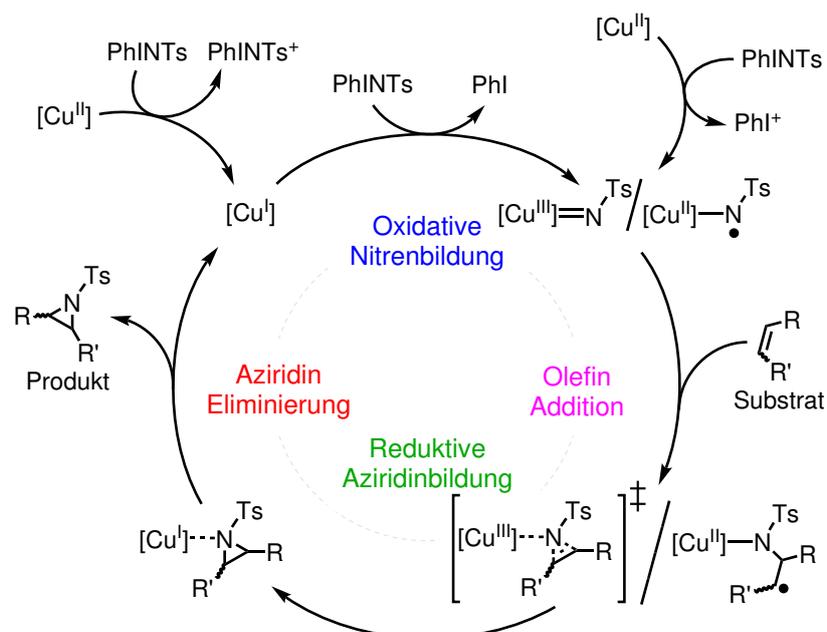


Abbildung 6: Allgemeiner Katalysezyklus der Aziridinierung von Olefinen mit Kupferkomplexen.^[85]

Bispidin-basierten Kupferkomplexe wurde in vorherigen Arbeiten ein *inner sphere* Elektronentransfer postuliert.^[47,52] Für einen *outer sphere* Elektronentransfer spricht hingegen, dass selbst für die reaktivsten Bispidinkomplexe eine maximale Ausbeute von 94 % bestimmt wurde.^[47] Bei einem *outer sphere* Elektronentransfer wird pro eingesetztem Komplex ein Äquivalent Oxidationsmittel für die Reduktion der Kupfer(II)spezies verbraucht, wodurch bei den eingesetzten 5 mol% Katalysator eine maximale Ausbeute von 95 % erreicht werden kann. Dies passt zu den bestimmten Ausbeuten und kann daher als Indiz für einen *outer sphere* Elektronentransfer betrachtet werden. Da der Mechanismus der Reduktion der Kupfer(II)spezies nicht abschließend geklärt werden konnte, wird im Folgenden der Katalysezyklus ausgehend von einer Kupfer(I)spezies diskutiert (vgl. Abbildung 6).

Im Katalysezyklus wird die Kupfer(I)spezies zunächst durch PhINTs oxidiert. Die oxidative Addition erfolgt dabei unter homogener Spaltung der N=I-Bindung, wobei die NTs-Gruppe vom Oxidationsmittel auf den Kupferkomplex übertragen wird. Wie bereits zuvor erwähnt, sind dabei für die CuNTs Spezies mehrere Formen möglich.^[47,82–84] Einerseits kann die Spezies als Kupfer(III)komplex mit einer doppelt gebundenen NTs-Gruppe vorliegen ($\text{Cu}^{\text{III}}=\text{NTs}$), andererseits als radikalische Kupfer(II)spezies ($\text{Cu}^{\text{II}}-\dot{\text{N}}\text{Ts}$), wobei das Radikal auf der NTs-Gruppe lokalisiert ist. Welche der beiden Formen energetisch bevorzugt ist, hängt vom eingesetzten Kupferkomplex ab (vgl. Kapitel 2.8). Unabhängig davon in welcher Form die Kupfernitrenspezies vorliegt, greift im nächsten Schritt die NTs-Gruppe die Doppelbindung des als Substrat eingesetzten Olefins an. Die Addition kann dabei ebenfalls auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden erfolgen. Einerseits ist ein konzertierter Mechanismus möglich, wobei zunächst ein dreigliedriger Übergangszustand und hieraus direkt das Aziridin gebildet wird. Alternativ kann der Angriff stufenweise erfolgen. Dabei greift die NTs-Gruppe zunächst an einem der beiden Kohlenstoffatome des Olefins an, wobei eine offenkettige Spezies mit einem Radikal am benachbarten Kohlenstoffatom entsteht. Im nächsten Schritt erfolgt der Ringschluss zum Aziridin. Durch die reduktive Aziridinbildung fungiert das Aziridin als Ligand und wird anschließend vom Komplex abgespalten, wobei der Komplex als Kupfer(I)spezies erneut in den Katalysezyklus eintreten kann (vgl. Abbildung 6).^[47,85]

2.5 Bispidin-basierte Eisen(IV)oxido Komplexe

Wie in den vorherigen Kapiteln diskutiert, eignet sich das Bispidingrundgerüst ausgezeichnet für die Komplexierung von Kupfer(II)ionen.^[77,80,86] Durch die bereits erwähnte leicht modifizierbare Synthese der Liganden wurden in den letzten Jahrzehnten auch für zahlreiche andere Metallionen von Chrom(III) bis Ytterbium(III) stabile Komplexe hergestellt und für verschiedene Anwendungen optimiert.^[80,86–89] Jedoch ist das wohl am intensivsten beforschte Bispidinsystem, das der Eisen(IV)oxido-komplexe.^[26,80,90–98] Die Bispidinkomplexe dienen dabei als Modellsystem für Nicht-Häm-Enzyme wie z.B. die α -Ketoglutarat-abhängige Taurin-Dioxygenase (TauD) oder die Phenylalaninhydroxylase (PAH). Auch hierbei spielt die Anpassungsfähigkeit der Bispidinliganden eine entscheidende Rolle, so dass in Abhängigkeit des eingesetzten Liganden besonders stabile oder besonders reaktive Eisen(IV)oxido-komplexe erhalten wurden.^[93,99–102]

Nicht-Häm Enzyme und ihre Modellkomplexe zeichnen sich, im Gegensatz zu Porphyrin-basierten (Häm) Komplexen, durch das Fehlen eines starren äquatorialen Ligandensystems aus.^[19] Dadurch werden anpassungsfähigere Komplexe erhalten, die anstelle der verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre, wie sie für Häm-Komplexe beobachtet wird, eine trigonal-bipyramidale, tetraedrische oder stark verzerrte oktaedrische Komplexstruktur aufweisen.^[1,103,104] Dies führt dazu, dass Nicht-Häm-Enzyme genauso wie ihre Modellkomplexe dazu in der Lage sind selbst starke C-H Bindungen zu aktivieren und zahlreiche Reaktionen wie Hydroxylierungen, Halogenierungen, Epoxidierungen, Zyklisierungen oder die Oxidation von Heteroatomen zu katalysieren.^[26–31,33] Durch ihre hohe Reaktivität konnte der Nachweis der katalytisch aktiven Eisen(IV)oxidospezies für Nicht-Häm Enzyme lange Zeit nicht erbracht werden. Erst Anfang der 2000er gelang es in TauD durch die Kombination von Mößbauer-, ESR-Spektroskopie und *stopped flow* Experimenten die aktive Spezies nachzuweisen.^[105,106] Seitdem ist das Interesse an Nicht-Häm Modellsystemen zur Erforschung der Eisen(IV)oxidospezies stark gestiegen. Neben dem in dieser Arbeit eingesetzten Bispidinliganden wurde dazu eine Reihe weiterer Liganden (z.B.: TMC, TPA, N₄py, TACN Derivate, BnTPEN, TMG₃tren, TQA) entwickelt (vgl. Abbildung 7).^[22,24,104,107–111] Unter Verwendung des Liganden TMC gelang es 2003 erstmals die Eisen(IV)oxidospezies eines Modellkomplexes vollständig zu charakterisieren und dabei neben der Untersuchung der elektronischen und optischen Eigenschaften auch eine Kristallstruktur der Spezies zu erhalten.^[22] Im Gegensatz zu den aktiven Eisen(IV)spezies in Enzymen, die einen Spinzustand von $S = 2$ aufweisen, wurde für den TMC Komplex, genauso wie für zahlreiche weitere Modellkomplexe (z.B.: TMC, TPA, N₄py, Me₂py₂TACN, BnTPEN, N₂py₃^O, N₂py₃^U N₂py₂), ein Spin von $S = 1$ bestimmt.^[21,22,97,100,101,104,107–109] Der unterschiedliche Spinzustand wurde in der Folge als Ursache für die deutlich geringe Reaktivität der Oxidospezies der Modellkomplexe im Vergleich zu den Oxidospezies von Enzymen angenommen. Nach dem inzwischen auch einige Modellkomplexe mit einer Eisen(IV)oxidospezies mit einem Spin von $S = 2$ bekannt sind (z.B.: TMG₃tren und TQA), musste diese Theorie verworfen werden.^[110–115] Stattdessen handelt es sich beim derzeit reaktivsten Modellkomplex [Fe(N₂py₂)(Cl)₂] um einen Oxidokomplex mit vierzähligem Bispidinliganden, für dessen reaktive Spezies ebenfalls ein Spin von $S = 1$ bestimmt wurde.^[21,93,97,100] Für diesen Komplex wurde bezüglich der Halogenierung von Cyclohexan bei -90°C erstmals eine Reaktivität in der Größenordnung von Enzymen beobachtet. Für die hohe Reaktivität wurden dabei unterschiedliche Erklärungsansätze vorgeschlagen. Zum einen wurde nur ein geringer energetischer Unterschied zwischen dem Spinzustand $S = 1$ und $S = 2$ bestimmt.^[26] Aufbauen auf dem *two-state-reactivity* (TSR) Modell wurde postuliert, dass durch den geringen Energieunterschied des Triplett- ($S = 1$) und

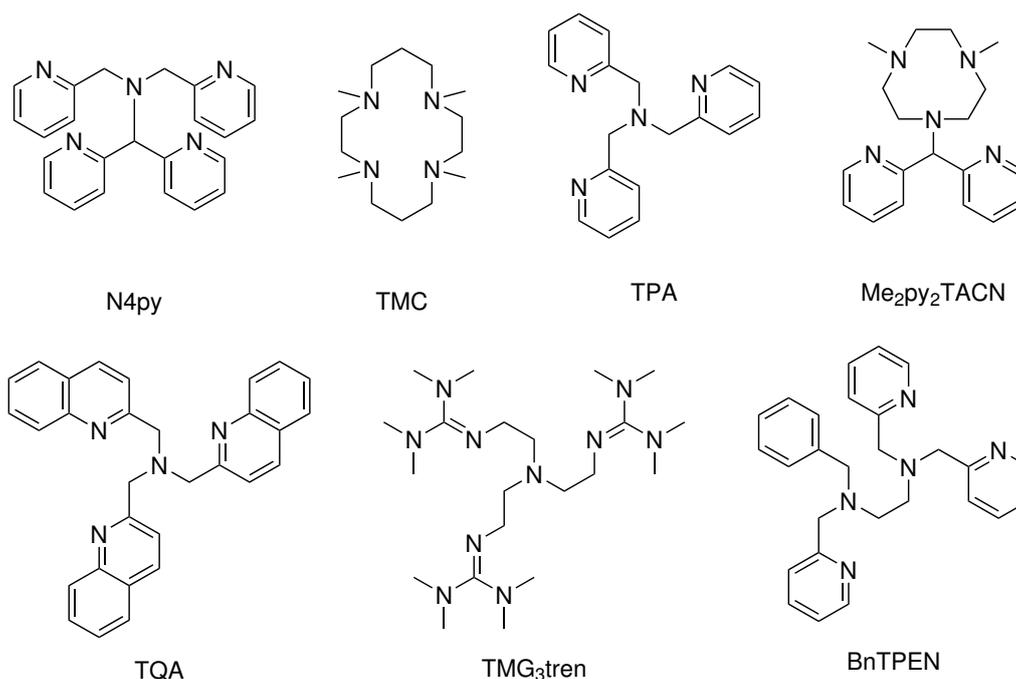


Abbildung 7: Liganden für Nicht-Häm Eisenmodellkomplexe.

Quintettzustandes ($S = 2$) die Reaktionen trotz des Triplettgrundzustandes über einen *high spin* Übergangszustand ablaufen können.^[116–118] Dabei gilt je geringer der Energieunterschied und desto stärker die Spin-Bahn Kopplung, desto wahrscheinlicher erfolgt der *spin cross over* und desto höher ist die Reaktivität des Komplexes.^[21,97,119,120] Andererseits kann die hohe Reaktivität auch durch die Rigidität des verwendeten Liganden erklärt werden. Wie bereits zuvor erwähnt, können Bispidinliganden in Abhängigkeit des zu komplexierenden Metallions angepasst werden.^[77,121–125] Jedoch ist durch das steife Adamantgrundgerüst der Bispidinliganden die Kavität der Liganden nur bis zu einem gewissen Grad anpassungsfähig.^[86,126] Für die Eisenkomplexe hat dies zur Folge, dass die Stabilität der eingesetzten Eisen(II)komplexe vergleichsweise hoch ist. Im Gegensatz dazu ist bereits ein Eisen(III)ion zu klein für die Kavität und kann aus diesem Grund auch nicht direkt durch einen Bispidinliganden komplexiert werden. Wird ein Eisen(II)bispidinkomplex jedoch oxidiert, wird das oxidierte Eisenion durch die beiden Amin- und Pyridindonoren soweit stabilisiert, dass sie im Liganden verbleiben. Die für das Eisenion zu große Kavität führt dabei zu einer geringen Elektronendichte am Zentralatom und somit zu einem besonders hohen Redoxpotential. Letztlich führt die beobachtete hohe Reaktivität dazu, dass Bispidin-basierte Eisen(IV)oxidokomplexe analog zu natürlichen Nicht-Häm-Enzymen dazu in der Lage sind starke C-H Bindungen zu aktivieren und ebenfalls Hydroxylierungen, Halogenierungen, Epoxidierungen sowie die Oxidation von Heteroatomen zu katalysieren.^[26,86,96,121–125,127–129]

2.6 Nicht-Häm Eisennitrenmodellkomplexe

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, stellt die Erforschung von hochvalenten Eisenoxodiokomplexen einen zentralen Aspekt der bioanorganischen Chemie dar.^[130,131] Im Gegensatz dazu wurden ihre nahverwandten Eisennitrenspezies weniger intensiv untersucht.^[35,36,132] Analog zu den Modellkomplexen der Eisenoxidospezies fokussiert sich auch hier die Forschung zu einem großen Teil auf Porphyrin-basierte Ligandensysteme.^[55,133–135] Bis heute wurden im Bereich der Nicht-Häm Modellkomplexe lediglich

Tabelle 2: Mößbauerparameter von Nitren- und Oxidomodellkomplexen (Isotopenverschiebung (δ) [mms^{-1}], Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) [mms^{-1}]). *) Inhalt dieser Arbeit.

δ (ΔE_Q)	$\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}}$	$\text{N}_2\text{py}_3^{\text{U}}$	N_2py_2	N_4py	BnTPEN	$\text{Me}_2\text{py}_2\text{TACN}$	TPA	TMC
Oxido	0.01 ^[100] (1.34)	0.02 ^[101] (0.69)	0.01 ^[100] (0.92)	-0.04 ^[108] (0.93)	0.01 ^[109] (0.87)	-0.01 ^[104] (0.93)	0.01 ^[107] (0.92)	0.17 ^[22] (1.24)
Nitren	*	*		0.02 ^[108] (1.03)		0.06 ^[136] (0.73)		

Tabelle 3: Absorptionsmaxima (λ_{max} [nm]) und Extinktionskoeffizienten (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) der untersuchten Nitrenkomplexe sowie weiterer Nitren- und Oxidomodellkomplexe. *) Inhalt dieser Arbeit. (Bei Absorptionen für die kein Zahlenwert für den Extinktionskoeffizient angegeben sind (sh) handelt es sich um schwache Schultern die von einer stärkeren Absorption überlagert sind, so dass kein Extinktionskoeffizient ermittelt wurde.)

λ_{max} (ϵ)	$\text{N}_2\text{py}_3^{\text{O}}$	$\text{N}_2\text{py}_3^{\text{U}}$	N_2py_2	N_4py	BnTPEN	$\text{Me}_2\text{py}_2\text{TACN}$	TPA	TMC
Oxido	730 ^[102] (380)	730 ^[101] (400)	760 ^[142] (130)	695 ^[108] (400)	739 ^[109] (400)	740 ^[104] (340)	724 ^[107] (300)	820 ^[22] (400)
	896 (sh)	916 (sh)	-	-	900 (sh)	900 (200)	-	-
Nitren	*	*		445 ^[108] (2700)	460 ^[137] (4100)	456 ^[136] (3600)		
				660 (250)	650 (330)	740 (170)		

vier Eisennitrenmodellssysteme mit oktaedrischem Ligandenfeld eingehend untersucht.^[108,136–140] Dabei wurden die aus der Oxidochemie bekannten Ligandenklassen N_4py , BnTPEN , $\text{Me}_2\text{py}_2\text{TACN}$ und TPA eingesetzt. Ein Großteil der Forschung beruht aus diesem Grund auf dem Vergleich der Oxido- und Nitrenspezies.^[139,141] Für alle Komplexe wurden dabei große Gemeinsamkeiten zwischen den Oxido- und Nitrenspezies beobachtet. So wurde bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften für alle hier diskutierten Oxido- und Nitrenspezies ein Oxidationszustand von +IV und ein Spin von $S = 1$ für das Eisenzentralatom ermittelt. Auch hinsichtlich der Mößbauerparameter wurden dabei zwischen der jeweiligen Nitren- und Oxidospezies nur geringe Unterschiede detektiert (vgl. Tabelle 2). Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die UV-Vis-NIR Spektren der untersuchten Komplexe vergleichsweise stark. Die Absorption der Oxidospezies wird dabei in allen Komplexen von einer *dd*-Absorptionsbande im Bereich von 695 – 740 nm geprägt (vgl. Tabelle 3). Zusätzlich wird für die meisten Komplexe eine schwache Absorption in Form einer Schulter im Bereich von 900 nm detektiert. Auch für die Nitrenspezies wird eine *dd*-Absorption zwischen 650 – 740 nm beobachtet, wodurch erneut die großen Gemeinsamkeiten der Spezies deutlich werden. Zusätzlich wird für die Komplexe eine markante Absorption in Form einer *Charge-Transfer* Bande bei etwa 450 nm detektiert.

Während oktaedrisch koordinierte Eisennitren- und Eisenoxidokomplexe hinsichtlich ihrer elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften nur geringe Unterschiede aufweisen, werden für Oxido- und Nitrenspezies mit tetraedrischer oder trigonal-bipyramidaler Geometrie stark abweichende Eigenschaften beobachtet. Dabei wird für Eisen(IV)nitrenkomplexe zumeist einen Spin von $S = 0$ bestimmt,

während ihre Eisenoxidoanaloga häufig einen $S = 2$ Spinzustand bevorzugen.^[20,143,144] Eine *high spin* Eisen(IV)nitrenspezies konnte hingegen bislang nur formal durch eine anti-ferromagnetische Kopplung eines tetraedrisch koordinierten Eisen(III)zentralatoms ($S = 5/2$) mit einem radikalischen Nitrenliganden ($S = 1/2$) beobachtet werden.^[145,146] Im Allgemeinen ist die Vielfalt der elektronischen Eigenschaften der Eisennitrenkomplexe groß, so dass heute Eisenspezies mit einem Oxidationszustand von +II – +V und einem Spin von $S = 0 - 5/2$ bekannt sind (Fe^{II} : $S = 0$; Fe^{III} : $S = 1/2, 3/2, 5/2$; Fe^{IV} : $S = 0, 1$; Fe^{V} : $S = 1/2$).^[82,141,147] Die meisten Spezies weisen dabei unabhängig von ihrem Oxidations- und Spinzustand eine hohe Reaktivität auf. Diese wird einerseits in unterschiedlichen Substratreaktionen wie Aminierungen, Aziridinierungen, Zyklisierungen oder Oxidationen beobachtet, sowie andererseits, in Abwesenheit eines Substrats, durch intramolekulare Angriffe am Liganden.^[140,148–150] Analoge Prozesse sind ebenfalls für zahlreiche andere Modellkomplexe wie die zuvor diskutierten Eisenoxidokomplexe bekannt und werden im folgenden Unterkapitel diskutiert.

2.7 Substratreaktionen und Abbauprozesse hochvalenter Eisenspezies

In den letzten Jahren wurde neben hochvalenten Metallspezies auch deren Reaktionsmechanismen und Abbauprozesse intensiv untersucht.^[69,81,93,151–153] Ziel dieser Untersuchungen war es einerseits die stark variierenden Reaktivitäten und Stabilitäten der Metallspezies besser zu verstehen und andererseits strukturelle Faktoren zu identifizieren, wie besonders stabile oder besonders reaktive Spezies erhalten werden können. Für hochvalente Eisenoxidospezies können die Substratreaktionen dabei in zwei Gruppen unterteilt werden. Gruppentransferreaktionen wobei die reaktive Oxidogruppe auf das Substrat übertragen wird und C-H Aktivierungen in deren Folge ein Substrat hydroxyliert, halogeniert, olefiniert oder zyklisiert werden kann.^[26–31,33] Da bereits in Kapitel 2.4 eingehend auf den Gruppentransfer am Beispiel der Kupfer-katalysierten Aziridinierung eingegangen wurde, werden im Folgenden C-H Aktivierungen und deren Folgereaktionen am Beispiel von Eisenoxidospezies diskutiert.

Wie der Name bereits verrät ist der zentrale Schritt dieser Reaktionen die Aktivierung einer C-H Bindung. Die Aktivierung kann dabei sowohl in einem intermolekularen Prozess an einem Substrat stattfinden, als auch durch einen intramolekularen Prozess am eigenen Liganden.^[93,110] Die C-H Aktivierung erfolgt dabei durch einen radikalischen Angriff der reaktiven (Oxido-)Gruppe am Wasserstoffatom der C-H Bindung. Dies führt dazu, dass das Wasserstoffatom auf die reaktive Gruppe übertragen wird (Wasserstoffatomtransfer (HAA)), wobei ein Radikal auf dem Kohlenstoffatom zurück bleibt und ein Hydroxidokomplex gebildet wird (vgl. Abbildung 8). In der Folge sind unterschiedliche Reaktionen möglich. Zum einen kann ein zweiter HAA stattfinden wobei ein weiteres Wasserstoffatom vom Substrat auf die reaktive Gruppe übertragen wird, so dass die beiden Radikale unter Zyklisierung oder Olefinierung miteinander rekombinieren können. Zum anderen kann durch einen *rebound* das Radikal mit dem durch den HAA gebildeten Hydroxidokomplex rekombinieren. Dabei kann die OH-Gruppe des Eisenkomplexes auf das Substrat übertragen werden, wobei das Substrat hydroxyliert und der reduzierte Eisenkomplex zurück erhalten wird. Analog kann auch ein Koligand (beispielsweise ein Halogenid) mit dem Radikal rekombinieren wobei das Substrat halogeniert wird und ebenfalls der reduzierte Komplex erhalten wird. Alternativ kann nach dem HAA das radikalische Substrat auch durch einen *cage escape* die unmittelbare Nähe des Komplex verlassen und in der Folge mit einem Lösungsmittelmolekül oder anderen vorliegenden Spezies reagieren. Anstelle des reduzierten Eisen(II)komplexes wird dabei jedoch ein Eisen(III)hydroxidokomplex erhalten, der in der Folge nicht erneut oxidiert werden kann.^[18,26–33,154,155]

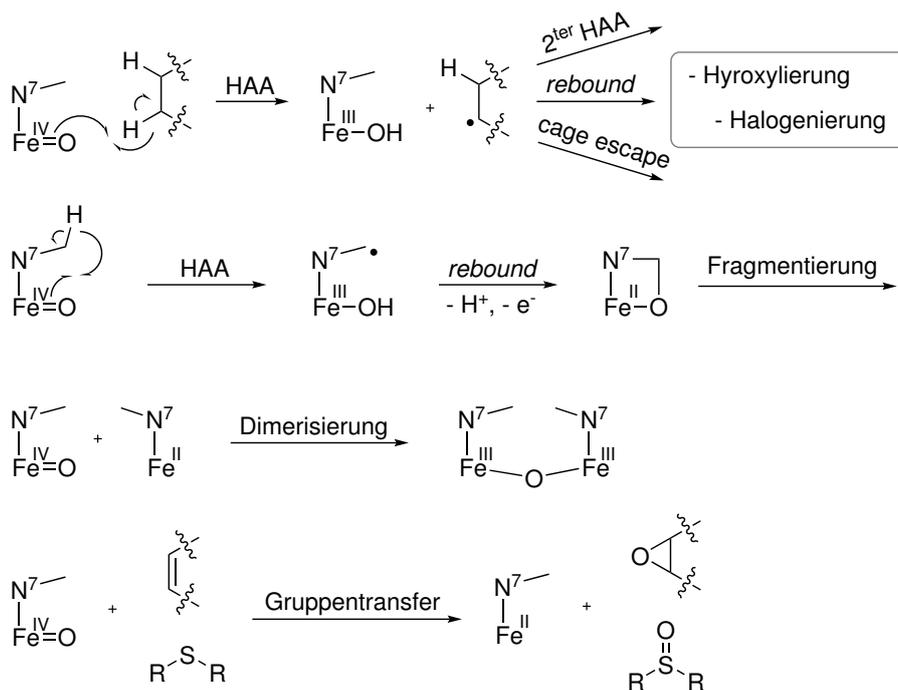


Abbildung 8: Schematische Darstellung von Substratreaktionen und Zerfallsprozessen hochvalenter Eisenoxidospezies am Beispiel des Komplexes $[\text{FeO}(\text{N}_2\text{py}_2)(\text{X})]^{+/2+}$. (Zur besseren Übersicht sind nur beteiligte Atome und Bindungen dargestellt).^[93]

Neben der intermolekularen C-H Aktivierung an einem Substrat wird für viele Oxido- und Nitrenspezies ein intramolekularer HAA am eigenen Liganden beobachtet. Der Angriff findet an einer sich in der Nähe der reaktiven Gruppe befindlichen Methylgruppe statt. Als Folge des intramolekularen HAAs findet dabei häufig ein *rebound* zwischen dem auf dem Liganden lokalisierten Radikal und der reaktiven Gruppe statt, wobei unter Abspaltung eines Protons und eines Elektrons ein Alkoxyligand gebildet wird (vgl. Abbildung 8). Durch die zyklische Struktur und weitere Koordination des Liganden handelt es sich dabei um eine vergleichsweise stabile Spezies die bereits für unterschiedliche Komplexe nachgewiesen und charakterisiert werden konnte.^[81,93,110,140,156] Trotzdem wird ausgehend von dieser Spezies häufig ein weiterer Zerfall beobachtet, wobei ein Teil des Liganden zusammen mit der reaktiven Gruppe als Aldehyd vom Liganden abgespalten wird.^[93,157] Vergleichbare Prozesse wurden in den letzten Jahren für zahlreiche Oxido- und Nitrenspezies von Kupfer-, Eisen- und Kobaltkomplexe beobachtet.^[81,110,140,151,158–160]

Neben Gruppentransferreaktionen und C-H Aktivierungen wird für zahlreiche hochvalente Metallspezies auch die Bildung von dinuklearen Metallkomplexen beobachtet. Dabei reagiert die hochvalente Metallspezies mit einem zweiten, nicht oxidierten Komplex unter Ausbildung eines μ -verbrückten dinuklearen Komplexes (vgl. Abbildung 8). Auch die Dimerisierung wird sowohl für Oxido- als auch Nitrenkomplexe unterschiedlicher Metallionen beobachtet.^[93,161–167] Dabei fungieren die dinuklearen Spezies auf Grund ihrer hohen Stabilität auch in unterschiedlichen Katalysen als *resting state*. Durch eine heterogene Spaltung können in der Folge die reaktive hochvalente Metallspezies sowie der nicht oxidierte Komplex erneut gebildet werden. Die Dimerisierung führt daher einerseits dazu, dass hochvalente Metallspezies bedeutend länger in Reaktionen als aktive Spezies agieren können als anhand ihrer Lebensdauer vermutet wird und kann zudem vorübergehend intramolekulare Abbauprozesse verhindern. Zugleich führt die Dimerisierung jedoch zu einer geringeren katalytischen Reaktivität in Substratreaktionen da ein Teil des Katalysators in seinem dimeren *resting state* vorliegt.^[26,163,168,169]

2.8 Elektronische Struktur von Metallnitrenspezies

Wie bereits zuvor erwähnt, können hochvalente Metallnitrenspezies in unterschiedlichen Oxidationsstufen und Spinzuständen vorliegen (vgl. Kapitel 2.4 und 2.6). Dabei werden unterschiedliche Nitrenformen beobachtet, wobei der Stickstoffdonor entweder in Form einer Doppelbindung mit dem Zentralatom wechselwirkt (Singulett-Nitren) oder in Form einer Einfachbindung, wobei eines der Elektronen am Stickstoff die Bindung ausbildet, während das zweite Elektron als Radikal am Stickstoff vorliegt (Triplett-Nitren). Angelehnt an Carbenkomplexe werden die Nitrenspezies zusätzlich den Fischer-artigen oder Schrock-artigen Nitrenkomplexen zugeordnet (vgl. Abbildung 9). Welche Form vorliegt, hängt dabei stark vom Metall, der Oxidationsstufe des Metalls sowie den im Komplex vorliegenden Koliganden ab.^[82,84,147,149]

Schrock- und Fischer-artige Nitrenkomplexe unterscheiden sich dabei stark hinsichtlich der Polarisierung der Metall-Stickstoffbindung, so dass das Nitren entweder einen nukleophilen oder einen elektrophilen Charakter aufweist. Nitrenkomplexe früher Übergangsmetalle weisen häufig ein Schrock-artigen Nitrencharakter auf. Durch die elektronisch hoch liegenden, nur wenig besetzten *d*-Orbitale am Zentralatom liegt die Elektronendichte dabei hauptsächlich auf dem Stickstoffliganden, wodurch die Koordination als Metall-zu-Ligand σ -Hinbindung beschrieben werden kann. Zusätzlich liegt eine π -Rückbindung vom Stickstoffdonor in eines der leeren *d*-Orbitale vor, was zur Stabilisierung der Nitrenspezies führt (vgl. Abbildung 9).^[82,84,147,149] Durch die Polarisierung der Nitrenbindung reagiert die Nitrenspezies in Substratreaktionen als Nukleophil. Entgegengesetzt stellt sich die Situation in Nitrenkomplexen später Übergangsmetalle dar. Durch die energetisch niedrig liegenden, stark besetzten *d*-Orbitale werden diese Nitrenspezies als Fischer-artig beschrieben, wobei die Elektronendichte vermehrt am Metallatom lokalisiert ist (vgl. Abbildung 9). Nitrenspezies später Übergangsmetalle wie Kupfer können daher durch eine Ligand-zu-Metall σ -Hinbindung beschrieben werden, die durch eine Metall zu Ligand π -Rückbindung stabilisiert wird. Je nach Nitrenform wird somit entweder vom Metallion (Schrock-artig) oder vom Stickstoffatom (Fischer-artig) die koordinative Bindung ausgebildet. In beiden Formen liegen die Elektronen dabei gepaart vor, so dass sie als Singulett-Zustand beschrieben werden (vgl. Abbildung 9).^[82,84,147,149] Im Gegensatz dazu weisen viele reaktive Nitrenkomplexe eine radikalische Nitrenform auf. Die radikalische Nitrenform kann dabei sowohl ausgehend von einer Schrock-artigen Nitrenspezies durch eine (formelle) Oxidation als auch ausgehend von einer Fischer-artigen Nitrenspezies durch eine (formelle) Reduktion erreicht werden. In beiden Formen wird die Metall-Ligand Bindung dabei von einem Elektron des Zentralatoms sowie einem Elektron des Stickstoffs ausgebildet, so dass ein ungepaartes Elektron am Stickstoff vorliegt (vgl. Abbildung 9).^[82,84] Für späte Übergangsmetalle wird die radikalische Nitrenform dabei durch Elektronen-reiche Koliganden begünstigt, die die Elektronendichte am Zentralatom erhöhen. Dies führt dazu, dass die Metall-Stickstoffbindung geschwächt und somit die Reaktivität der Nitrenspezies erhöht wird. Für Nitrenkomplexe früher Übergangsmetalle ist die Situation entsprechend entgegengesetzt.^[82,84]

Für die in dieser Arbeit untersuchten Bispidin-basierten Kupfernitrenkomplexe wurde der Charakter des Nitrens durch quantenchemische Rechnungen am Beispiel des Komplexes $[\text{CuLMe}(\text{MeCN})]^{2+}$ untersucht.^[47] Dabei wurde ein Energieunterschied von 19 kJ/mol zwischen der energetisch günstigeren radikalischen Triplett-Form und der energetisch ungünstigeren Singulett-Form ermittelt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass durch den Elektronen-reichen Liganden die Elektronendichte am Kupferzentralatom so stark erhöht ist, dass anstelle des für einen Kupferkomplex erwarteten Fischer-artigen Nitrencharakters ein Charakter entsprechend eines reduzierten Fischer-artigen Nitrenkomplexes

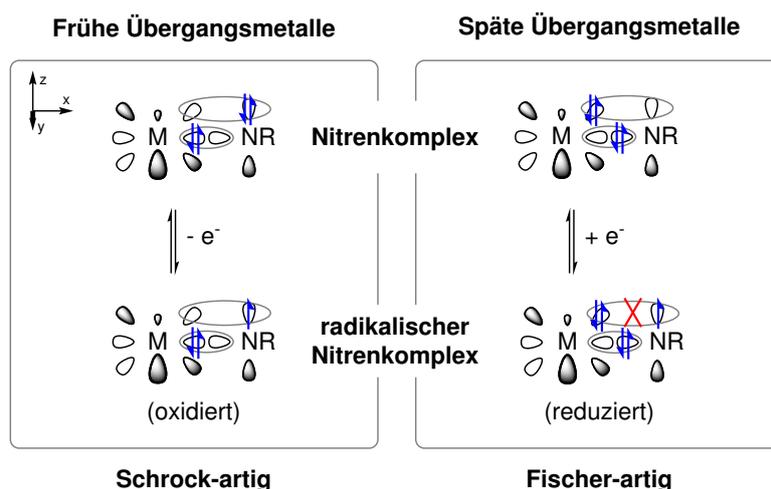


Abbildung 9: Elektronische Struktur von Nitrenspezies früher bzw. später Übergangsmetalle.^[84,149] Dargestellt sind die beiden Grenzformen Schrock- bzw. Fischer-artig in ihrer Singulett-Form sowie deren oxidierte bzw. reduzierte radikalische Form. (Orbitale, die miteinander eine Bindung ausbilden, sind durch ein Ellipsoid gekennzeichnet und abstoßende Wechselwirkungen durch ein rotes Kreuz markiert.)

vorliegt. Dies ist im Besonderen deshalb interessant, da in der ursprünglichen Publikation der Nitrencharakter als Ursache für die hohe Reaktivität dieses Komplexes nicht diskutiert wurde (vgl. Kapitel 2.2). Inwieweit die Reaktivität von Bispidin-basierten Kupfernitrenkomplexen durch Änderung der Donorstärke manipuliert werden kann, wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit durch die Substitution der Seitengruppen sowie des Alkylrestes an N7 untersucht.

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Kupfernitrenspezies ist die Beschreibung von Eisennitrenspezies noch einmal komplizierter. Da Eisen weder den frühen noch den späten Übergangsmetallen zugeordnet werden kann, weisen Eisennitrenkomplexe Eigenschaften auf die den frühen oder den späten Übergangsmetallen zugeordnet werden. Betrachtet man die Elektronenkonfiguration von Kupfernitrenspezies, die durch die Oxidation eines Kupfer(I)komplexes mit PhINTs gebildet werden, ist durch die d^{10} -Elektronenkonfiguration des Kupfer(I)zentralatoms in Kombination mit den 6 Elektronen des Stickstoffdonors entweder ein Orbital unbesetzt oder zwei Orbitale halb besetzt. Alle übrigen Orbitale sind hingegen vollbesetzt, so dass zwei Singulett-Zustände (Schrock- oder Fischer-artig) sowie ein radikalischer Triplett-Zustand möglich sind. Im Gegensatz dazu ist die Elektronenkonfiguration eines Eisen(II)komplexes der durch PhINTs oxidiert wird bedeutend komplizierter. Der Eisen(II)komplex weist dabei eine d^6 -Elektronenkonfiguration auf, wodurch in Kombination mit den 6 Elektronen des Stickstoffdonors 12 Elektronen auf 10 Orbitale verteilt werden, so dass zahlreiche unterschiedliche Zustände denkbar sind. In der Praxis sind jedoch nicht alle Möglichkeiten zugänglich. Trotzdem wurden wie bereits zuvor erwähnt Eisennitrenspezies mit einem Oxidationszustand zwischen +II und +V sowie Spinzustände von $S = 0$ bis $S = 5/2$ beobachtet (vgl. Kapitel 2.6).^[145–147] Aus diesem Grund beschränkt sich die Beschreibung von Eisennitrenspezies in den meisten Fällen auf die Oxidationsstufe sowie den Spinzustand des Zentralatoms.

3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen unterschiedliche Bispidin-basierte Kupfer- und Eisennitrenkomplexe charakterisiert sowie hinsichtlich ihres Einsatzes in der katalytischen Aziridinerung von Styrol untersucht werden. Die Arbeit soll dazu in zwei große Abschnitte unterteilt werden. Im ersten Teil soll zunächst der Einfluss unterschiedlicher Ligandenmodifikationen auf die katalytischen Eigenschaften der Kupfernitrenkomplexe untersucht werden. Anschließend sollen im zweiten Teil erstmals Bispidin-basierte Eisennitrenkomplexe und deren Abbauprodukte nachgewiesen und charakterisiert werden.

Die Eignung Bispidin-basierter Kupfernitrenkomplexe als Katalysatoren in der Aziridinerung von Styrol wurde bereits durch vorherige Forschungsarbeiten im AK Comba demonstriert. Die Untersuchungen erfolgten dabei sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Rechnungen. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde gezeigt, dass unterschiedliche Faktoren, wie die Anzahl freier Koordinationsstellen, die elektronischen Eigenschaften der Komplexe und der sterische Anspruch der Liganden, einen großen Einfluss auf die Aktivität, Effizienz und Lebensdauer der Katalysatoren haben. Durch den Einsatz von Liganden mit unterschiedlich substituierten Pyridylresten wurde der Fokus dabei auf die Manipulation des Redoxpotentials der eingesetzten Komplexe gelegt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Faktoren untersucht werden, um die katalytischen Eigenschaften der Bispidinkomplexe zu optimieren. Dazu sollen zahlreiche neue Liganden mit unterschiedlichen Alkylresten an N7, unterschiedlichen Seitengruppen sowie mit sekundären anstelle der sonst üblichen tertiären Amindonoren synthetisiert werden. Durch die systematische Substitution der Methylgruppe an N7 soll der sterische sowie der elektronische Einfluss der Alkylsubstituenten auf die katalytischen Eigenschaften der Kupferkomplexe untersucht werden. Zudem sollen durch den Einsatz sekundärer Amine die Grenzen der Substitution ausgetestet sowie der Einfluss der beiden Donoren N3 und N7 analysiert werden. Dabei soll der Fokus nicht auf die Entwicklung eines besonders effizienten Katalysators oder die Optimierung der Reaktionsbedingungen gelegt werden, sondern stattdessen auf das Verständnis wie die katalytischen Eigenschaften der Kupferkomplexe manipuliert und je nach Einsatzgebiet eingestellt werden können. Der Fokus soll daher auf die Charakterisierung der Komplexe sowie den Einfluss unterschiedlicher Modifikationen gelegt werden und nicht auf rein empirische Untersuchungen der Katalyseergebnisse.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen erstmals Bispidin-basierte Eisennitrenkomplexe untersucht werden. Das erste Ziel dieser Untersuchungen ist daher der Nachweis sowie die Charakterisierung der postulierten Nitrenspezies. Dazu sollen Untersuchungen mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie, ESI- und Tandem-Massenspektrometrie sowie, analog zu den Kupfernitrenkomplexen, Untersuchungen des NTs-Gruppen-transfers durchgeführt werden. Werden die Nitrenkomplexe erfolgreich nachgewiesen, sollen diese in der Folge zusätzlich mittels Mößbauerspektroskopie untersucht werden, um ihre elektronischen Eigenschaften zu ermitteln. Zusätzlich sollen die Geschwindigkeitskonstanten des NTs-Gruppen-transfers, sowie die der C-H Aktivierung, unter Verwendung unterschiedlicher Substrate bestimmt werden. Zuletzt sollen auch die Abbauprodukte der postulierten Nitrenspezies untersucht werden, um die Reaktionsmechanismen der Eisennitrenkomplexe besser zu verstehen und Gemeinsamkeiten zwischen den Eisennitren- sowie den nahverwandten Eisenoxidokomplexen aufzudecken. Die Untersuchungen der Eisennitrenkomplexe sollen dazu anhand der am besten untersuchten Bispidinkomplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ durchgeführt werden.

4 Untersuchung von Bispidin-basierten Kupfernitrenkomplexen

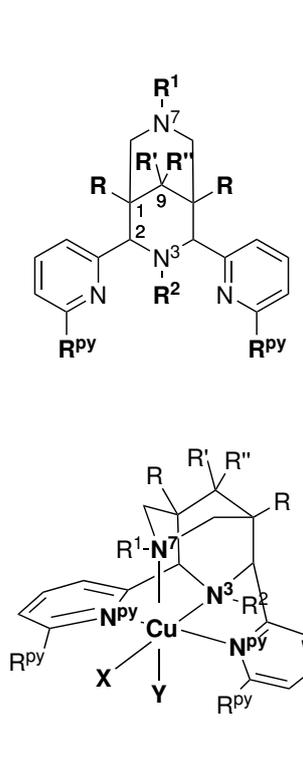
4.1 Hintergrund und Motivation

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, konnte durch mehrere Arbeiten im Arbeitskreis Comba gezeigt werden, dass sich Kupferbispidinkomplexe als Katalysatoren für die Aziridinerung von Olefinen eignen.^[47,52,53] Dabei gelang es durch die Einführung von *ortho*-Brom-substituierten Pyridinringen einen hocheffizienten Komplex für die katalytische Aziridinerung von Styrol zu entwickeln. Die herausragende Effizienz wurde dabei durch sein außerordentlich hohes Redoxpotential erklärt, durch das einerseits die eingesetzten Kupfer(II)komplexe besonders leicht zum katalytisch aktiven Kupfer(I)-komplex reduziert werden und andererseits eine Beschleunigung des Katalysezyklus durch die Destabilisierung der hochvalenten Kupferspezies erzwungen wird.^[47,52] Durch die Untersuchung weiterer Komplexe mit anderweitig modifizierten Pyridinringen wurde zudem eine qualitative Abhängigkeit zwischen dem Redoxpotential der untersuchten Komplexe und der Ausbeute in der katalytischen Aziridinerung beobachtet.^[47] Obwohl die Eigenschaften von Bispidinkomplexen gut über die Wahl eines geeigneten Bispidinliganden manipuliert werden können und die Synthese neuer Bispidinliganden auf Grund der modularen und nur wenige Schritte umfassenden Synthese leicht möglich ist, wurden in der Folge keine weiteren Optimierungen für eine Anwendung in der katalytischen Aziridinerung durchgeführt.^[80,124,126,128,170–174] Jedoch zeigen weitere Publikationen, in denen Bispidinkomplexe anderer Metalle, wie Eisen oder Cobalt, untersucht wurden, dass die für die Katalyse entscheidenden Faktoren auch durch Modifikationen am Bispidinrückgrat angepasst werden können.^[90,159,173,175,176] Für die Katalyse sind dabei neben dem Redoxpotential die Komplexgeometrie, die Bindungsstärke zu den Kolliganden und die Abschirmung der reaktiven Gruppe von besonderem Interesse.^[102,128,154,177]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Auswirkungen unterschiedlicher Modifikationen am Bispidinrückgrat auf die katalytischen Eigenschaften der Kupferkomplexe untersucht werden (vgl. Abbildung 10). Dafür sollen zahlreiche neue tetradentate Liganden, sowie deren Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe, synthetisiert und anschließend bezüglich ihrer Eignung als Katalysator in der Aziridinerung von Styrol analysiert werden.³ Der Fokus soll dabei einerseits auf die Manipulation der elektronischen Eigenschaften und andererseits auf den Einfluss sterisch anspruchsvoller Reste am Ligand gelegt werden. Abschließend sollen die Eigenschaften der neuen Komplexe mit denen bereits Literatur-bekannter Komplexe verglichen werden, um den Einfluss der einzelnen Modifikationen besser zu verstehen und einordnen zu können. Zusätzlich sollen die Literatur-bekanntesten Komplexe mit den beiden pentadentaten Liganden L5 ($N_2py_3^O$) und L6 ($N_2py_3^U$) erneut untersucht werden, um den Einfluss mehrerer freier Koordinationsstellen am Kupferzentralatom, sowie die Eignung von Komplexen mit nur einer freien Koordinationsstelle, für die Katalyse aufzuklären.

Um den Einfluss der Manipulationen separat voneinander untersuchen zu können, wurden die Kupferkomplexe in vier Gruppen unterteilt, wobei in jeder Gruppe eine der angesprochenen Manipulationen im Vordergrund steht.

³Auf die Ligandensynthese wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen, da diese großteils der Literatur-bekanntesten Bispidinsynthese entsprach und bereits ausgiebig in zahlreichen Arbeiten und Publikationen diskutiert wurde.^[89,170–172,178,179] Eine allgemeine Synthesevorschrift sowie die Synthesevorschriften der erstmals in dieser Arbeit untersuchten Liganden und Komplexe befinden sich im Experimentalteil.



	R ¹	R ²	R	R'/R''	R ^{Py}	Gruppe
L1	Me	Me	COOMe	=O	H	2
L2	Me	Me	COOMe	OH/H	H	
L3	Me	Me	COOH	OH/H	H	
L4	Me	Me	CH ₂ OH	OH/H	H	
L5	Py	Me	COOMe	=O	H	3
L6	Me	Py	COOMe	=O	H	
L7	Et	Me	COOMe	=O	H	1
L8	ⁱ Pr	Me	COOMe	=O	H	
L9	ⁱ Bu	Me	COOMe	=O	H	
L10	^t Bu	Me	COOMe	=O	H	
L11	Bn	Me	COOMe	=O	H	
L12	H	Me	COOMe	=O	H	4
L13	H	Me	COOMe	OH/H	H	
L14	Me	H	COOMe	=O	H	
L15	Me	H	COOMe	OH/H	H	
L16	H	H	COOMe	OH/H	H	
LBr	Me	Me	COOMe	=O	Br	
LMe	Me	Me	COOMe	=O	Me	

Abbildung 10: Allgemeine Liganden- und Komplexstruktur der untersuchten Bispidinkomplexe inklusive der verwendeten Nomenklatur.

Die erste Gruppe basiert dabei auf einer Reihe neuer, Literatur-unbekannter Liganden, die im Unterschied zum klassischen Bispidinliganden L1 (N₂py₂) anstelle der Methylgruppe unterschiedliche Reste (Ethyl (L7), *iso*-Propyl (L8), *iso*-Butyl (L9), *tert*-Butyl (L10), Benzyl (L11)) am Stickstoffdonor N7 aufweisen (vgl. Abbildung 10). Durch die unterschiedlichen Substituenten sollen die elektronischen Eigenschaften und damit das Redoxpotential durch Veränderung der Bindungsstärke zwischen dem Stickstoffdonor N7 und dem Kupferzentralatom verändert werden. Zusätzlich soll auch der Einfluss des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der Alkylreste auf die Komplexgeometrie und den *trans*-N3 positionierten Kolliganden genauer untersucht werden.

Die zweite Gruppe an Komplexen basiert auf Liganden, bei denen die Reste der beiden Stickstoffdonoren N3 und N7 nicht verändert wurden. Stattdessen wurde die Ketogruppe an C9 zum Alkohol reduziert (L2), sowie die Seitengruppen der Liganden verändert, in dem sie entweder zu Carbonsäuren verseift (L3) oder zu primären Alkoholen reduziert wurden (L4) (vgl. Abbildung 10). Durch diese Modifikationen soll eine Reihe von Komplexen untersucht werden, die sich nicht hinsichtlich ihrer Sterik, sondern ausschließlich durch die elektronische Struktur ihrer Liganden unterscheiden.^[175]

Die dritte Gruppe umfasst die beiden Liganden L5 (N₂py₃^O) und L6 (N₂py₃^U). Beide Liganden unterscheiden sich deutlich von den anderen eingesetzten Liganden, da diese anstelle eines vierzähligen einen fünfzähligen Donorsatz aufweisen. In beiden Komplexen ist daher nur eine freie Koordinationsstelle am Kupferzentralatom verfügbar. Wie bereits erwähnt soll anhand dieser beiden Komplexe die Frage geklärt werden, ob wie in vorherigen Arbeiten beschrieben, zwei benachbarte freie Koordinationsstellen für die

katalytische Aziridiniierung benötigt werden.^[47,48,52] Zusätzlich soll anhand dieser Komplexe die Frage beantwortet werden, ob die Position des Nitrens (*trans*-N3 oder *trans*-N7) einen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Komplexes hat.

Die vierte Gruppe umfasst Liganden mit sekundären Aminen anstelle der sonst eingesetzten tertiären Amine. Hierbei wurde sowohl das tertiäre Amin in Position N7 (L12, L13) als auch in Position N3 (L14, L15) ersetzt und jeweils die Komplexe der Liganden mit Ketogruppe an C9 ($[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{+/2+}$) sowie die der Liganden mit Alkoholgruppe an C9 ($[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{+/2+}$) untersucht. Zusätzlich soll auch der Komplex mit zwei sekundären Aminen in Position N3 und N7, sowie einem Alkohol an C9 ($[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$) untersucht werden. Das entsprechende Derivat mit Ketogruppe an C9 kann auf Grund der in der Ligandensynthese benötigten Schutzgruppen nicht hergestellt werden. Durch die Einführung sekundärer Amine sollen im Besonderen die elektronischen Eigenschaften der Komplexe weiter manipuliert werden. Dabei stellt sich die Frage, ob diese Komplexe die gleichen Abhängigkeiten und Trends, hinsichtlich ihrer Eigenschaften und katalytischen Fähigkeiten, aufweisen, wie sie in den vorherigen Arbeiten für die Komplexe mit ausschließlich tertiären Aminen bereits beobachtet wurden.^[47,52] Außerdem soll ein besonderer Fokus auf die Katalyseausbeute dieser Komplexe gelegt werden. Basierend auf Beobachtungen an anderen hochvalenten Metallkomplexen, bei welchen der koordinierte Ligand durch die hochvalenten Metallspezies angegriffen wird, werden analoge Prozesse auch für die Kupferbispidinkomplexe als wahrscheinliche Nebenreaktionen angenommen.^[81,93,157,159,180] Die Substitution tertiärer durch sekundäre Amine könnte folglich diese Nebenreaktionen unterdrücken und dadurch zu höheren Ausbeuten führen.

4.2 Kristallographische Daten

Die neu synthetisierten Komplexe wurden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie analysiert, um den Einfluss der unterschiedlichen Ligandenmodifikationen auf die Komplexstrukturen zu untersuchen. Dabei wurde der Fokus auf die Bindungen der Amine N3 und N7 zum Kupferzentralatom gelegt. Es wurde erwartet, dass durch sterisch anspruchsvolle Reste am Donor N7 die Bindung zwischen dem Kupferzentralatom und dem Donor N7 gestreckt wird, wodurch eine stärker verzerrte Komplexstruktur beobachtet wird. Neben dem sterischen Effekt, wurde zudem erwartet, dass durch das Einbringen von Alkylresten auch die elektronische Struktur der Liganden und somit der Komplexe verändert wird. Da in den Kupfer(II)komplexen auf Grund ihres Kupferzentralatoms mit d^9 -Elektronenkonfiguration das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital bereits halb und alle anderen d -Orbitale voll besetzt sind, sollte eine erhöhte Elektronendichte an einem Donor, durch Einbringen eines elektronenschiebenden Alkylrests, zu einer höheren Elektronendichte im anti-bindende σ^* -Orbital führen. Es wurde daher erwartet, dass der elektronenschiebende Charakter der Alkylreste an N7 die postulierte Verzerrung der Komplexgeometrie durch den sterischen Anspruch der Reste weiter verstärkt, was sich anhand deutlich längerer Cu-N7 Bindungen zeigen sollte. Abschließend soll der Einfluss der Bindungslängen auf das Redoxpotential genauer untersucht werden. Im Fokus steht dabei die Frage, ob das Redoxpotential durch alle Donoren in gleichem Umfang beeinflusst wird oder ob die Änderung der Bindungslänge zu einem der Donoren einen größeren Einfluss hat als zu den anderen. Dies ist im Besonderen interessant, da sich daraus mögliche Ansätze für weitere Ligandenmodifikationen ergeben könnten.

Für die Untersuchung der Komplexgeometrien wurden zunächst Einkristalle der Komplexe gewonnen und diese anschließend mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Komplexe, für die bereits Kristalldaten bekannt waren, wurden nicht erneut vermessen, auch wenn dadurch teilweise unterschiedliche Koliganden in den Komplexen vorliegen. Alle relevanten Bindungslängen sind in Tabelle 4 aufgelistet.⁴ Betrachtet man die Bindungslänge Cu-N7 der Kupfer(II)komplexe aus Gruppe 1 bestätigt sich, dass diese den Erwartungen entsprechend mit steigendem induktiven Effekt des Alkylsubstituenten ansteigt (Me = Et < ⁱBu < ^tBu). Die einzige Ausnahme bildet dabei der Komplex [Cu^{II}L8 (H₂O)]²⁺ mit *iso*-Propylrest an N7, für welchen eine kürzere Bindungslänge als für den Komplex [Cu^{II}L1 (MeCN)(ClO₄)]⁺ ermittelt wurde. Eine weitere Besonderheit stellt der Komplex [Cu^{II}L9 (H₂O)]²⁺ dar, für den in einer Elementarzelle zwei unterschiedliche Strukturen gemessen wurden. Dabei entspricht die Bindungslänge einer der beiden Strukturen der erwarteten Bindungslänge Cu-N7, während die andere Struktur eine stark verkürzte Bindung aufweist. Die Komplexe [Cu^{II}L11 (H₂O)]²⁺, mit einer Benzylgruppe an N7, und [Cu^{II}L12 (MeCN)]²⁺, mit einem sekundären Amin in Position N7, reihen sich ebenfalls entsprechend ihrer induktiven Effekte in die Komplexe ein. Für die Bindungslänge Cu-N7 ergibt sich somit folgende Reihenfolge (H < (ⁱBu) < ⁱPr < Me = Et < ^tBu < Bn < ^tBu). Für die entsprechenden Kupfer(I)komplexe wird die gleiche Reihenfolge, mit Ausnahme des Komplexes [Cu^IL12 (MeCN)]⁺ mit sekundärem Amin, beobachtet (ⁱPr < Me < H < Et < Bn < ^tBu).⁵ Die Differenz zwischen der längsten und kürzesten Cu-N7 Bindung liegt dabei für die Kupfer(I)komplexe bei 0.11 Å und für die Kupfer(II)komplexe bei 0.16 Å. Die Bindungslänge Cu-N3 unterscheidet sich hingegen sowohl für die Kupfer(I)- als auch für die Kupfer(II)komplexe aus Gruppe 1 nur minimal (vgl. Tabelle 4).

In der zweiten Gruppe an Komplexen zeigt sich, dass die beiden Derivate [Cu^{II}L1 (MeCN)(ClO₄)]⁺ und [Cu^{II}L2 (MeCN)]²⁺, die sich nur durch die reduzierte Ketogruppe an C9 unterscheiden, den Erwartungen entsprechend, fast identische Bindungslängen aufweisen. Die Änderung der Seitengruppen hat jedoch, entgegen den Erwartungen, einen ähnlich starken Einfluss auf die Bindungslänge Cu-N7 wie die unterschiedlichen Substituten an N7. Im Gegensatz zur Gruppe 1 wird hierbei jedoch keine Verlängerung, sondern eine Verkürzung der Bindung gegenüber dem Komplex [Cu^{II}L1 (MeCN)(ClO₄)]⁺ um 0.05 Å für den Komplex [Cu^{II}L4 (MeCN)]²⁺ bzw. 0.10 Å den Komplex [Cu^{II}L3 (MeCN)]²⁺ beobachtet (vgl. Tabelle 4). Anders als bei den Kupfer(II)komplexen unterscheiden sich die Kupfer(I)komplexe [Cu^IL1 (MeCN)]⁺ und [Cu^IL2 (MeCN)]⁺ hinsichtlich ihrer Bindungslängen deutlich. Dabei wird eine Verlängerung der Bindung Cu-N3 um 0.12 Å sowie eine Verlängerung der Bindung Cu-N7 um 0.04 Å durch die Reduktion der Ketogruppe an C9 zum Alkohol beobachtet. Für die Liganden L3 und L4 wurden die Kupfer(I)komplexe nicht synthetisiert.

Die Kristallstrukturen der Komplexe aus Gruppe 3 sind Literatur-bekannt und wurden bereits detailliert untersucht und diskutiert.^[52,183] An dieser Stelle wird daher lediglich herausgestellt, dass durch den zusätzlichen Pyridindonor an N3 (L6) bzw. N7 (L5) die Position des Koliganden *trans*-N7 bzw. *trans*-N3 erzwungen wird. Obwohl es sich bei den beiden Komplexen um isomere Strukturen handelt, werden auf Grund der Position der Pyridylreste am Bispidingrundgerüst stark unterschiedliche Bindungslängen

⁴Alle weiteren kristallographischen Daten befinden sich im Anhang. Die Ergebnisse der Strukturanalysen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden, wurden bereits publiziert und in der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* veröffentlicht.^[85]

⁵Die Bindungslänge für den Komplex [Cu^IL9 (MeCN)]⁺ fehlt, da im Rahmen dieser Arbeit keine Kristallstruktur des Komplexes gemessen wurde.

Tabelle 4: Auswahl der kristallographischen Daten der Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe. ^(a): Hydrolysiertes Bispidinrückgrat an C9 ($C=O \rightarrow C(OH)_2$), ^(b): Es wurden zwei Isomere beobachtet (eines mit vierfacher und eines mit fünfacher Koordination. Angegeben sind die Daten des fünfach koordinierten Komplexes, welcher in zwei unterschiedlichen Geometrien in der Einheitszelle vorliegt.), ^(c): Teilweise durch H_2O substituiert, ^(d): Abstand N7-Cu-Y, ^(e): tetraedrische Struktur (der Koligand liegt nicht in der N3-Cu-N7 Ebene), ^(f): trigonal pyramidale Struktur.)

Cu^{II}L(X)(Y) [Å]	X/Y	Cu-N3	Cu-N7	Cu-X/Y	Py1-Cu-Py2	N3-Cu-X
L1 ^[176]	MeCN/ ClO ₄ ⁻	2.022 (2)	2.353 (2)	1.972 (2)/ 2.757 (2)	3.997	3.994
L2 ^[176]	MeCN/	2.023 (2)	2.241 (2)	1.972 (2)/	4.026	3.995
L3	MeCN/	2.011 (1)	2.255 (1)	1.976 (1)/	4.032	3.987
L4	MeCN/	2.010 (1)	2.297 (1)	1.971 (1)/	4.023	3.981
L5 ^{a)[52]}	Py/ Cl ⁻	2.036 (2)	2.368 (2)	2.029 (2)/ 2.717 (-)	4.057	4.065
L6 ^[178]	MeCN/ Py	2.105 (2)	2.082 (3)	2.015 (2)/ 2.027 (-)	4.613	4.120
L7 ^{a)}	OTf ⁻ /	2.012 (2)	2.355 (2)	1.990 (2)/	3.950	4.345
L8 ^{a)}	H ₂ O/	2.010 (3)	2.310 (3)	1.943 (2)/	4.026	3.953
L9 ^{b)}	H ₂ O/	2.030 (2)	2.395 (2)	1.987 (2)/	3.984	4.017
	H ₂ O/	1.999 (2)	2.291 (2)	1.945 (2)/	4.011	3.944
L10 ^{a)}	H ₂ O/	2.014 (2)	2.347 (2)	1.951 (2)/	4.042	3.964
L11 ^{a)}	H ₂ O/	2.014 (1)	2.448 (1)	1.964 (1)/	3.952	3.977
L12 ^{a)}	MeCN/	2.018 (3)	2.242 (3)	1.953 (4)/	4.011	3.971
L13	MeCN/	2.014 (2)	2.263 (2)	1.957 (3)/	4.012	3.971
L14 ^{a)[181]}	Cl ⁻ /	2.007 (2)	2.358 (2)	2.228 (6)/	4.022	4.235
L15 ^[181]	Cl ⁻ /	2.005 (2)	2.346 (2)	2.235 (9)/	4.042	4.240
L16	MeCN/	2.003 (2)	2.291 (2)	1.962 (2)/	4.015	3.965
LBr ^{a)[47]}	MeCN/ MeCN ^(c)	2.050 (4)	2.103 (4)	1.985 (5)/ 2.051 (-)	4.835	4.035
LMe ^{a)[174]}	/ Cl ⁻	2.147 (3)	2.120 (3)	/ 2.221 (2)	4.125	4.002 ^(d)
Cu^IL(X) [Å]	X	Cu-N3	Cu-N7	Cu-X	Py1-Cu-Py2	N3-Cu-X
L1 ^{b)[174]}	MeCN	2.244 (5)	2.158 (5)	1.893 (6)	4.530	4.137
L2	MeCN	2.368 (7)	2.198 (7)	1.967 (9)	4.257	4.335
L5 ^[182]	Py	2.275 (3)	2.238 (4)	1.948 (3)	4.939	4.223
L7 ^{b)}	MeCN	2.183 (2)	2.154 (2)	1.889 (2)	4.825	4.072
	MeCN	2.299 (2)	2.168 (2)	1.957 (2)	4.410	4.256
L8 ^(e)	MeCN	2.177 (1)	2.157 (1)	1.892 (1) ^(e)	5.175	4.069
L10	MeCN	2.243 (1)	2.251 (1)	1.952 (1)	4.488	4.195
L11 ^{b) e) f)}	MeCN	2.176 (2)	2.144 (2)	1.870 (2) ^(e)	5.328	4.046
	MeCN	2.196 (2)	2.189 (2)	1.927 (3) ^(f)	4.669	4.123
L12	MeCN	2.442 (1)	2.161 (-)	1.970 (1)	4.239	4.411

für Cu-N7 und Cu-N3 gemessen. Dabei ist im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}(\text{Cl})]^+$ der Abstand N3-Cu-Koligand (N3-Achse) etwa gleich lang wie der Abstand Pyridin-Cu-Pyridin (Pyridinachse) (4.065 vs. 4.057 Å). Im Gegensatz dazu ist die N3-Achse gegenüber der Pyridinachse im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ deutlich gestreckt (4.325 vs. 3.999 Å). In beiden Komplexen ist jedoch die N7-Achse mit ca. 5 Å die längste Achse. Obwohl sich die beiden Komplexe mit pentadentaten Liganden durch ihren zusätzlichen Pyridindonor stark von den Komplexen mit vierzähligen Liganden unterscheiden, weisen die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})(\text{ClO}_4)]^+$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 1.972 bzw. 2.015 Å nur geringe Unterschiede bezüglich der Bindungslänge zum Acetonitril-Koliganden auf. Der zusätzliche Donor *trans*-N7 im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ scheint somit nur einen geringen Einfluss auf die Bindungsstärke des Koliganden *trans*-N3 zu haben.

In der vierten Gruppe werden für die Bindungen zum jeweiligen sekundären Amin kürzere Cu^{II}-N Abstände gemessen als für die entsprechenden Bindungen in den Komplexen mit ausschließlich tertiären Aminen. Zugleich ist die Bindung zum verbliebenen tertiären Amin etwas länger (vgl. Tabelle 4). Die kürzeren Bindungen der sekundären Amine resultieren dabei analog zur Gruppe 1 aus dem induktiven Effekt des Protons (Substituenten) am Stickstoffdonor. Durch die geringere Elektronendichte sind dabei die repulsiven Kräfte geringer, so dass die Bindung verkürzt wird. Die etwas längere Bindung zum verbliebenen tertiären Amin resultiert aus der Rigidität des Bispidingrundgerüsts. Dabei wird durch die relative Bewegung des Kupferzentralatoms in Richtung des sekundärenamins die Distanz zum verbliebenen tertiären Amin automatisch erhöht. Alternativ ist es auch möglich, dass durch die kürzere Bindung zum sekundären Amin die Elektronendichte am Kupferzentralatom erhöht ist, wodurch die Bindung zum verbliebenen tertiären Amin geschwächt wird. In den Komplexen mit sekundärem Amin N3 ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{Cl})]^+$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{Cl})]^+$) führt dies dazu, dass die Bindungslänge zum tertiären Amin N7 genauso stark gestreckt ist wie im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L10}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ mit *tert*-Butylrest an N7. Zusätzlich zeigt sich erneut, dass die Reduktion der Ketogruppe zum Alkohol an C9 fast keinen Einfluss auf die Bindungslängen in den jeweiligen Kupfer(II)komplexen hat (vgl. Tabelle 4). Zuletzt wird der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit zwei sekundären Aminen analysiert. Hier liegen die Bindungslängen Cu-N3 und Cu-N7 zwischen den Bindungslängen der Komplexe mit einem sekundären Amin ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{Cl})]^+$). Wird der Komplex allerdings mit dem Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit zwei Methyl-substituierten tertiären Aminen, verglichen fällt auf, dass durch die sekundären Amine beide Bindungen deutlich verkürzt sind (N3: 2.003 vs. 2.022 Å; N7: 2.291 vs. 2.353 Å). Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass die Änderung der Bindungslängen sowohl aus der Rigidität des Bispidinrückgrats als auch aus der höheren Elektronendichte am Kupferzentralatom resultiert. Zusätzlich wird im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 4.015 Å gegenüber 3.997 Å im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine längere Pyridinachse beobachtet. Dies wird als weiterer Hinweis darauf gewertet, dass durch die Substitution tertiärer Amine durch sekundäre Amine eine höhere Elektronendichte am Kupferzentralatom vorliegt, woraus eine schwächere Koordination der anderen Donoren resultiert.

Vergleicht man abschließend die Bindungslängen der hier untersuchten Komplexe mit den beiden Literatur-bekanntesten Komplexen, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LMe}(\text{Cl})]^+$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, führen die hier untersuchten Modifikationen zu vergleichsweise geringen Änderungen. Die bislang stärksten Veränderungen innerhalb der Kupfer-Bispidinkomplexe mit vierzähligen Liganden wurden durch die Einführung eines

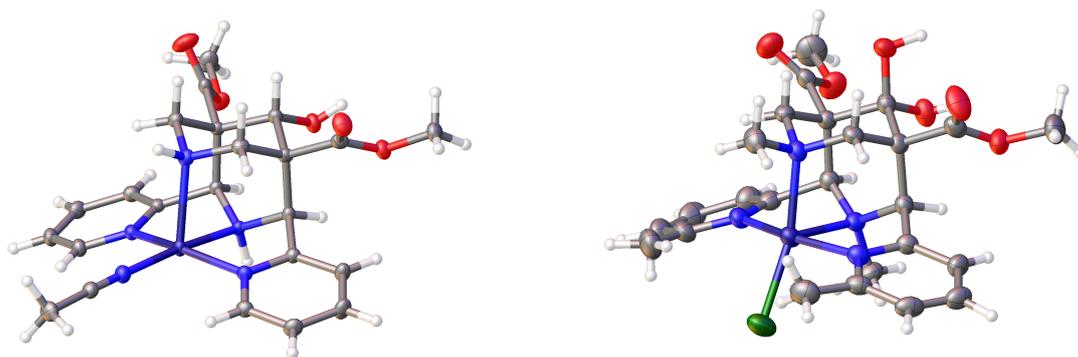


Abbildung 11: Exemplarische Kristallstrukturen der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ (links) und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LMe}(\text{Cl})]^{+}$ ^[178] (rechts) mit einem Koligand *trans*-N3 (MeCN) bzw. *trans*-N7 (Cl⁻). Die Ellipsoide zeigen 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit. Weitere Lösungsmittelmoleküle und nicht koordinierende Gegenionen sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. (blau: N, dunkelblau: Cu, grau: C, grün: Cl, rot: O, weiß: H.)

Bromatoms in *ortho*-Position der Pyridylreste beobachtet ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})_2]^{2+}$). Dabei wurden für die Bindungen Cu-N7 und Cu-N3 mit 2.103 bzw. 2.050 Å zwei fast gleiche Bindungslängen beobachtet. Besonders auffällig ist dabei jedoch die um ca. 0.8 Å längere Pyridinachse. Im Gegensatz zu der ansonsten für Kupfer(II)bispinkomplexe üblichen Jahn-Teller Verzerrung entlang der N7-Achse liegt hier die Verzerrung entlang der Pyridinachse vor.

Im Folgenden werden die elektronischen Eigenschaften der Kupferkomplexe sowie deren Eigenschaften in der katalytischen Aziridinerung genauer untersucht. Hierbei ist von besonderem Interesse Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Eigenschaften herauszuarbeiten bzw. bereits postulierte Abhängigkeiten, wie die Steigerung der katalytischen Aktivität mit steigendem Redoxpotential, hinsichtlich ihrer Gültigkeit für die hier untersuchten Komplexe zu überprüfen.^[47]

4.3 Elektrochemische Untersuchung der Kupferbispidinkomplexe

Wie bereits zuvor erwähnt konnte in vorherigen Arbeiten gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität bzgl. der Aziridinerung von Styrol vom jeweiligen Redoxpotential des Kupferbispidinkomplexes abhängt. Dabei wurde der Fokus auf die Modifikation der Pyridylreste gelegt, um ein möglichst positives Potential zu erhalten.^[47,80] Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit weitere Faktoren, abseits des Redoxpotentials, zur Steigerung der katalytischen Aktivität untersucht werden sollten, wurde das Redoxpotential auch hier zunächst für alle Komplexe bestimmt, um einerseits die Gültigkeit der beobachteten Abhängigkeit zu überprüfen und andererseits den Einfluss der neuartigen Ligandenmodifikationen besser abschätzen zu können. Die Bestimmung der Redoxpotentiale erfolgte mittels Cyclovoltammetrie (CV). Dabei war es jedoch nicht möglich, die Nitrenspezies selbst zu untersuchen, da diese auf Grund ihrer geringen Stabilität und hohen Reaktivität nicht isoliert werden konnten. Stattdessen wurde, wie in vorherigen Arbeiten, das Kupfer(II)/(I)-Potential des jeweiligen Komplexes in Acetonitril als Vergleichswert bestimmt. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und diskutierten Werte sind gegen Ferrocen angegeben, um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen.

Tabelle 5: Kupfer(II/I)-Redoxpotentiale der untersuchten Bispidinkomplexe. Alle Potentiale sind gegen Fc/Fc^+ angegeben. (Messbedingungen: 25 °C, 0.1 M $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$, GCE-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgNO_3 -Referenzelektrode (0.01 M)).

Gruppe 1		Gruppe 2		Gruppe 3		Gruppe 4	
L	$E_{1/2}$ [mV]	L	$E_{1/2}$ [mV]	L	$E_{1/2}$ [mV]	L	$E_{1/2}$ [mV]
L1	-504	L1	-504	L1	-504	L1	-504
L7	-466	L2	-473	L5	-690	L12	-516
L8	-415	L3	-500	L6	-576	L13	-478
L9	-375	L4	-581			L14	-395
L10	-394			LBr ^[47]	-38	L15	-514
L11	-466			LMe ^[183]	-185	L16	-577

Den Erwartungen entsprechend wurden vergleichsweise geringe Änderungen des Redoxpotentials durch die in dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen beobachtet (vgl. Tabelle 5). Für die Komplexe mit vierzähligen Liganden wurde dabei die negativsten Redoxpotentiale für die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L4}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ mit ca. -580 mV und das positivste Redoxpotential mit -375 mV für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L9}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ bestimmt. Im Gegensatz dazu liegt das Redoxpotential der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LMe}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, mit in *ortho*-Position substituierten Pyridylresten, bei -38 bzw. -185 mV. Werden die einzelnen Gruppen im Detail betrachtet fällt auf, dass in Gruppe 1 die Komplexe entsprechend ihrer Substituenten, mit steigendem induktiven Effekt, positivere Redoxpotentiale aufweisen ($\text{H} (-516 \text{ mV}) < \text{Me} < \text{Et} < \text{Bn} < {}^i\text{Pr} < {}^t\text{Bu} < {}^i\text{Bu} (-375 \text{ mV})$). Im Gegensatz zu den Untersuchungen der Bindungslängen reiht sich dabei auch der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L8}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, mit *iso*-Propylrest an N7, entsprechend seines induktiven Effekts zwischen den Komplexen mit Ethyl- und Butylresten ein. Die einzige Überraschung stellt das Redoxpotential des Komplexes mit *iso*-Butylrest dar, für den ein um 20 mV positiveres Redoxpotential als für den Komplex mit *tert*-Butylrest bestimmt wurde.

In der zweiten Gruppe unterscheiden sich die Redoxpotentiale der Komplexe, wie bereits auf Grund der Bindungslängen vermutet, weniger stark als in Gruppe 1. Das positivste Redoxpotential wurde dabei mit -473 mV für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ gemessen, das negativste für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L4}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ (-581 mV). Trotzdem ist der Unterschied mit etwa 100 mV größer als zunächst erwartet. Es konnte somit auch anhand der Redoxpotentiale gezeigt werden, dass durch die Veränderung der Seitengruppen die Eigenschaften der Komplexe, wenn auch in geringerem Umfang, gesteuert werden können.

Die Redoxpotentiale der beiden Literatur-bekanntesten Komplexe mit fünfzähligen Liganden (Gruppe 3), liegen erwartungsgemäß am negativen Ende der untersuchten Komplexe. Das vergleichsweise niedrige Redoxpotential resultiert dabei aus der höheren Elektronendichte am Kupferzentralatom durch den zusätzlichen Pyridindonor. Interessanterweise werden dabei jedoch starke Unterschiede zwischen dem Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{+/2+}$ mit einem Redoxpotential von -690 mV und dem Redoxpotential des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ von -576 mV beobachtet. Letzteres liegt im Bereich der negativsten Redoxpotentiale der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe mit vierzähligen Liganden (vgl. Tabelle 5: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L4}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$).

Abschließend wurden die Redoxpotentiale der Komplexe mit sekundären Aminen bestimmt (Gruppe 4). Für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, mit zwei sekundären Aminen und einer Alkoholgruppe an C9, wurde dabei mit -577 mV das negativste Redoxpotential aller Komplexe mit tetradentatem Ligand gemessen. Interessanterweise ist dabei der Einfluss des sekundären Amins je nachdem ob es in Position N3 oder N7 vorliegt sehr unterschiedlich. Durch die Substitution des tertiären Amins in Position N7 wird nur ein geringfügiger Unterschied von $5 - 10$ mV zwischen den Methyl-substituierten Komplexen $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ (-504 mV) und $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ (-473 mV) sowie den beiden Komplexen mit sekundärem Amin $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ (-516 mV) und $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ (-478 mV) beobachtet. Dabei wurde für die reduzierten Komplexe mit Alkoholgruppe an C9 ein höheres Redoxpotential als für die Komplexe mit Ketogruppe an C9 ermittelt ($[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L16}]^{+/2+} < [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L12}]^{+/2+} = [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L1}]^{+/2+} < [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L13}]^{+/2+} = [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L2}]^{+/2+}$). Im Gegensatz dazu ist der Einfluss des sekundären Amins in Position N3 deutlich stärker. Für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, mit einer Ketogruppe an C9, wurde ein Redoxpotential von -395 mV gemessen und somit ein um 110 mV positiveres Potential als für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ (-504 mV). Für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, mit einem sekundären Amin an N3 und einer Alkoholgruppe an C9, wurde hingegen mit -514 mV ein deutlich negatives Potential ermittelt, wobei der zuvor beobachtete Trend eines höheren Potentials durch die Reduktion der Ketogruppe an C9 invertiert wird. Ordnet man die Komplexe nach aufsteigendem Redoxpotential ergibt sich folgende Reihenfolge: ($[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L16}]^{+/2+} < [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L15}]^{+/2+} = [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L1}]^{+/2+} < [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L2}]^{+/2+} = [\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L14}]^{+/2+}$).

In diesem internen Vergleich fallen vor allem die Derivate mit sekundärem Amin an N3 auf. Zum Einen wurde für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, mit zwei sekundären Aminen, das negativste Redoxpotential dieser Gruppe gemessenen, zum Anderen wird für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ das positivste Potential der Gruppe ermittelt. Des Weiteren führt nur für die Komplexe mit sekundärem Amin N3 die Reduktion der Ketogruppe zu einem niedrigeren Redoxpotential. Im Gegensatz dazu spiegeln die Komplexe mit sekundärem Amin N7, die beobachteten Trends der Komplexe mit tertiären Aminen wieder und passen entsprechend ihres induktiven Effekts in die Reihe der Komplexe aus Gruppe 1. Die Reduktion der Ketogruppe führt dabei wie bei den Methyl-substituierten Komplexen zu einem positiveren Redoxpotential, wobei die gleiche Differenz des Redoxpotentials ermittelt wurde. Durch die Substitution des tertiären Amins in Position N3 wurde somit ein von den anderen Modifikationen deutlich abweichendes Verhalten beobachtet. Inwieweit sich diese Unterschiede auch in der katalytischen Aktivität der Komplexe widerspiegelt, wird im nächsten Kapitel genauer untersucht.

4.4 Aziridiniierung von Styrol

Zuletzt wurden die hier diskutierten Bispidinkomplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der Aziridiniierung von Olefinen untersucht. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Arbeiten zu ermöglichen wurde Styrol als Substrat gewählt (vgl. Abbildung 12).^[89,170–172,178,179] Die Katalysen wurden dabei unter inerten Bedingungen durchgeführt, um etwaige externe Einflüsse wie Wasser oder Sauerstoff zu eliminieren. Um die katalytische Aktivität der Komplexe zu quantifizieren und die Einflüsse der einzelnen Ligandenmodifikationen vergleichen zu können, wurde die jeweilige Wechselzahl (TOF - *turn over frequency*) bestimmt. Dazu wurden Katalysen mit 5 mol% Kupferkomplex und 5 eq Styrol bezüglich des Oxidationsmittels (PhINTs) eingesetzt (Stoffmengenverhältnis Cu : PhINTs : Styrol = 1 : 20 : 100) und deren Reaktionsdauer gemessen. Zur Bestimmung der Reaktionsdauer wurde sich der geringen Löslichkeit des Oxidationsmittels bedient. Diese hat zur Folge, dass sobald eine klare Reaktionslösung erhalten wird, die Reaktion als beendet angenommen werden kann.^[47,53] Neben der reinen Katalysatoraktivität (Umsatz des Oxidationsmittels pro Stunde) wurde auch die Katalyseausbeute nach 18 – 24 h bestimmt und aus diesen beiden Werten die Katalysatoreffizienz hinsichtlich der Aziridinbildung (TOF_{Az} - Produktbildung pro Stunde) berechnet.

Beim Vergleich der TOFs aller Komplexe fällt zunächst auf, dass sich die TOFs für die meisten Komplexe nur in geringem Maß unterscheiden, jedoch die drei Komplexe mit sekundärem Amin in Position N3 ($[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$) deutlich höhere TOFs sowohl für die Kupfer(I)- als auch Kupfer(II)komplexe aufweisen (vgl. Tabelle 6). Mögliche Erklärungen für die gesteigerte Katalyseaktivität werden in Kapitel 4.7 im Detail diskutiert. Zuvor wird jedoch der Einfluss der einzelnen Modifikationen und die damit einhergehenden Änderungen genauer untersucht.

Aufbauend auf den bisherigen Arbeiten wurde zunächst die Abhängigkeit zwischen Redoxpotential und katalytischer Aktivität genauer analysiert. Dazu wurde das Redoxpotential der Komplexe gegen die bestimmte TOF aufgetragen (vgl. Abbildung 13). Entgegen den Literatur-bekanntem Ergebnissen wird dabei, auch jenseits der deutlich reaktiveren Komplexe mit sekundärem Amin N3, keine eindeutige Abhängigkeit zwischen Redoxpotential und Katalysatoreffizienz beobachtet. Es zeigt sich jedoch, dass der Großteil der Komplexe den Trend der höheren Aktivität mit steigendem Redoxpotential bestätigt. Die Abweichung einiger Komplexe von diesem Trend zeigt jedoch, dass zahlreiche weitere Faktoren einen starken Einfluss auf die TOF haben. Dabei fällt zunächst in Gruppe 1 auf, dass Komplexe mit einem hohem sterischen Anspruch eine besonders starke Abweichung von einer linearen Abhängigkeit zeigen (vgl. Abbildung 13: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L9}(\text{MeCN})]^{2+}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L10}(\text{MeCN})]^{2+}$). Während für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L10}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit *tert*-Butylrest, der Trend noch klar zu erkennen ist, fällt der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L9}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit *iso*-Butylrest an N7, vollständig aus der Reihe. Eine mögliche Erklärung dafür ergibt sich aus der Struktur des Substituenten. Obwohl es sich bei beiden Substituenten um Bu-

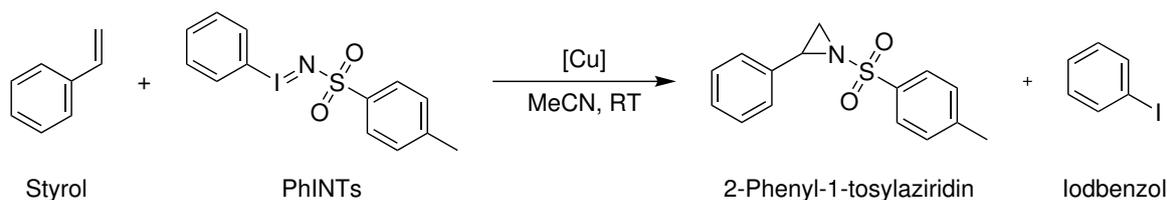


Abbildung 12: Reaktionsschema der katalytischen Aziridiniierung von Styrol.

Tabelle 6: Auflistung der untersuchten Kupferkomplexe und ihrer Eigenschaften in der katalytischen Aziridierung von Styrol. Angegeben ist das Redoxpotential ($E_{1/2}$), die Reaktionsdauer (Zeit), die prozentuale Ausbeute bzgl. PhINTs (Azir.), die Wechselzahl ($\text{TOF} = \text{Zeit}^{-1}$) und die Wechselzahl der Produktbildung ($\text{TOF}_{\text{Az}} = \text{TOF} \cdot \text{Azir.}$). Die angegebenen Werte wurde mindestens doppelt bestimmt. Der Fehler ist dabei in Klammern angegeben.

L	$E_{1/2}$ vs. Fc/Fc ⁺ [mV]	[Cu ^I L(MeCN)] ⁺				[Cu ^{II} L(MeCN)] ²⁺			
		Zeit [min]	Azir. [%]	TOF [h ⁻¹]	TOF _{Az} [h ⁻¹]	Zeit [min]	Azir. [%]	TOF [h ⁻¹]	TOF _{Az} [h ⁻¹]
L1	-504	1 890 (90)	30.0 (3.0)	0.6 (0.0)	0.2 (0.0)	960 (0.0)	35.0 (0.0)	1.3 (0.0)	0.4 (0.0)
L2	-473	1 615 (15)	35.5 (1.5)	0.7 (0.0)	0.3 (0.0)	840 (0.0)	40.5 (0.5)	1.4 (0.0)	0.6 (0.0)
L3	-500					378 (8.0)	49.0 (1.0)	3.2 (0.1)	1.6 (0.0)
L4	-581					563 (8.0)	49.0 (1.0)	2.1 (0.0)	1.0 (0.0)
L5	-690	125 (0.0)	75.5 (0.5)	9.6 (0.0)	7.2 (0.0)	1 380 (0.0)	22.0 (2.0)	0.9 (0.0)	0.2 (0.0)
L6	-576	95.0 (5.0)	81.5 (1.5)	12.6 (0.7)	10.3 (0.6)	870 (0.0)	33.5 (0.5)	1.4 (0.0)	0.5 (0.0)
L7	-466	27.0 (0.0)	77.5 (2.5)	44.4 (0.0)	34.4 (1.1)	200 (10)	66.5 (1.5)	6.0 (0.3)	4.0 (0.2)
L8	-415	9.5 (0.5)	73.0 (3.0)	126 (7.0)	92.2 (6.2)	133 (3.0)	66.5 (1.5)	9.1 (0.2)	6.0 (0.2)
L9	-375	333 (13)	73.5 (2.5)	3.6 (0.1)	2.7 (0.1)	600 (10)	55.5 (2.5)	2.0 (0.0)	1.1 (0.1)
L10	-394	31.0 (0.0)	77.0 (1.0)	38.7 (0.0)	29.8 (0.4)	168 (3.0)	67.5 (1.5)	7.2 (0.1)	4.8 (0.1)
L11	-466	31.0 (0.0)	79.5 (4.5)	38.7 (0.0)	30.8 (1.7)	173 (8.0)	73.0 (0.0)	7.0 (0.3)	5.1 (0.2)
L12	-516	90.0 (0.0)	75.5 (0.5)	13.3 (0.0)	10.1 (0.1)	138 (8.0)	71.5 (0.5)	8.7 (0.5)	6.2 (0.3)
L13	-478					240 (0.0)	59.0 (2.0)	5.0 (0.0)	3.0 (0.1)
L14	-395	2.1 (0.1)	76.5 (0.5)	565 (33)	432 (26)	2.3 (0.1)	81.5 (1.5)	527 (14)	430 (13)
L15	-514	1.0 (0.0)	87.0 (1.0)	1 263 (22)	1 099 (23)	2.4 (0.1)	81.0 (1.0)	505 (27)	409 (22)
L16	-577					2.4 (0.1)	84.0 (3.0)	500 (14)	420 (19)
LBr ^[47]	-38					30.0 (-)	90.0 (-)	400 (-)	360 (-)
LMe ^[47]	-185					120 (-)	52.0 (-)	10.0 (-)	5.2 (-)
freies Cu ^{III}		1.4 (0.1)	84.5 (0.5)	889 (66)	751 (56)	0.9 (0.0)	70.5 (1.5)	1 371 (65)	967 (50)

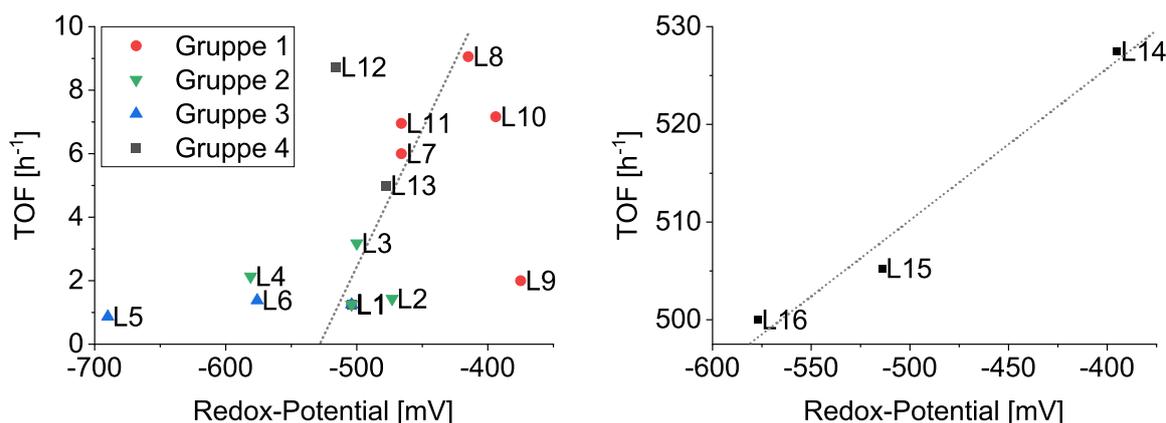


Abbildung 13: Graphische Darstellung der Abhängigkeit zwischen Redoxpotential und Wechselzahl (TOF) der untersuchten Kupfer(II)komplexe (links). Auf Grund ihrer hohen TOFs sind die Komplexe der Liganden mit sekundärem Amin (L14, L15, L16) getrennt abgebildet (rechts).

tylreste handelt, unterscheiden sich diese stark in ihrem jeweiligen sterischen Anspruch. Dabei ist die Orientierung des Substituenten der entscheidende Faktor. Während sich der sterische Anspruch des *tert*-Butylrests durch Drehung um die N⁷-C-Bindung nur geringfügig ändert, führt eine Drehung um diese Bindung am *iso*-Butylrest dazu, dass sich die Richtung des Raumanpruchs stark verändert (vgl. Abbildung 14). Dies ist im Besonderen in Bezug auf einen *trans*-N3 positionierten Koliganden entscheidend (vgl. Abbildung 14). Für den *tert*-Butylrest gilt zugleich, dass dessen sterischer Anspruch durch maximal drei aufeinanderfolgende Atome (C-C-H) in Richtung des Koliganden nicht größer ist als bei einem entsprechend ausgerichteten Ethyl- oder *iso*-Propylrest. Anders verhält es sich beim Liganden L9 mit *iso*-Butylrest, der eine maximale Kettenlänge von vier Atomen (C-C-C-H) aufweist. Durch die eingeschobene CH₂-Gruppe entspricht die Form des Substituenten eher einem langen Arm. Wird dieser Substituent um die N⁷-C-Bindung gedreht, verändert sich der sterische Anspruch gegenüber dem *trans*-N3 positionierten Liganden stark. Während bei einer Ausrichtung parallel zur Cu-N7-Achse lediglich der sterische Anspruch entsprechend einer Methylgruppe auf den *trans*-N3 positionierten Liganden ausgeübt wird, führt die Ausrichtung des *iso*-Butylrests in Richtung des Koliganden dazu, dass die Endgruppen in etwa auf der Position der Koordinationsstelle liegen (vgl. Abbildung 14). Der *iso*-Butylrest kann daher sowohl die Bildung des Nitrens in Position *trans*-N3 stören, als auch eine bereits in *trans*-N3 Position angelagerte NTs-Gruppe durch die Rotation des Rests aus ihrer Position verdrängen. Der *iso*-Butylrest hat daher einen großen Einfluss auf die Bildung und Stabilität der Kupfernitrenspezies. Auch der *tert*-Butylrest führt durch seinen sterischen Anspruch zu einer Störung der Nitrenbildung und zu einer Abstoßung zwischen dem Substituenten und dem Koligand. Auf Grund des näherungsweise sphärischen Raumanpruchs ist die Störung durch den Substituenten schwächer. Dabei wird durch eine geringe Abweichung des Koligands aus der äquatorialen Position der störende Einfluss so weit reduziert, dass nur ein geringer Einfluss auf die katalytische Aktivität beobachtet wird (vgl. Abbildung 14).⁶

⁶Der sterische Anspruch der unterschiedlichen Liganden kann dabei gut anhand der jeweiligen Kupfer(II)kristallstrukturen verfolgt werden. Als Maß dienen dabei die beiden Winkel N7-Cu-Koligand und N3-Cu-Koligand. Während im Komplex [Cu^{II}L1 (MeCN)]²⁺, mit Methylgruppe an N7, die Winkel 100 bzw. 177° betragen, liegen sie im Komplex [Cu^{II}L10 (MeCN)]²⁺, mit *tert*-Butylrest, bei 111 bzw. 163°. Der Koligand wird somit um etwa 10° aus seiner angestrebten äquatorialen Position gedrückt. Im Komplex [Cu^{II}L9 (MeCN)]²⁺, mit *iso*-Butylrest, werden Winkel von 101 bzw. 172° beobachtet. Die Winkel entsprechen damit näherungsweise denen des Komplexes [Cu^{II}L1 (MeCN)]²⁺. Dabei liegt in der Kristallstruktur jedoch der *iso*-Butylrest parallel zur Cu-N7-Bindung vor und somit mit minimalem Raumanpruch in Richtung des Koliganden.



Abbildung 14: Einfluss des *iso*-Butylrests (links) bzw. *tert*-Butylrests (rechts) auf eine *trans*-N3 positionierte NTs-Gruppe durch Rotation um die N⁷-C Einfachbindung.

Im Gegensatz zur ersten Gruppe wird in der zweiten Gruppe keine Abhängigkeit zwischen Redoxpotential und TOF beobachtet, obwohl sich die Redoxpotentiale der Komplexe um mehr als 100 mV unterscheiden ($[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L4}(\text{MeCN})]^{+/2+}$: -581 mV, $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{+/2+}$: -473 mV) und somit in der gleichen Größenordnung variieren wie die Komplexe der Gruppe 1 (vgl. Abbildung 13). Stattdessen sticht heraus, dass für die beiden Derivate $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{2+}$ besonders niedrige TOFs bestimmt wurden und auch die TOFs der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L3}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L4}(\text{MeCN})]^{2+}$ am unteren Ende liegen (vgl. Abbildung 13). Stattdessen lautet die Reihenfolge, mit aufsteigender TOF, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}]^{2+} < [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}]^{2+} < [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L4}]^{2+} < [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L3}]^{2+}$. Interessanterweise entspricht dies der Reihenfolge der Bindungslänge Cu-N7, wobei die TOF näherungsweise linear mit Abnahme der Bindungslänge ansteigt. Da es sich dabei jedoch lediglich um einen Effekt innerhalb dieser Gruppe handelt, kann dieses Verhalten nicht verallgemeinert werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Modifikationen in dieser Gruppe, wie bereits zuvor diskutiert, keine direkten Auswirkung auf eine der Kupferbindungen hat, sondern stattdessen die Elektronendichte des gesamte Bispidinrückgrats manipuliert wird und somit alle Donoren in ähnlichem Maße hinsichtlich ihrer Donorstärke verändert werden. Es ist daher nicht weiter überraschend, dass innerhalb dieser Gruppe eine eigene Abhängigkeit bezüglich der Katalyseaktivität gefunden wird.

Die dritte Gruppe umfasst die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit fünfzähligen Liganden. Für diese Komplexe wurde in den vorherigen Arbeiten von keiner oder nur einer sehr geringen Aziridinbildung berichtet.^[47,52] Überraschenderweise wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit eine Aktivität in der gleichen Größenordnung wie für die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{2+}$ beobachtet. Dabei fügt sich der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ gut in den in Gruppe 1 beobachteten Trend ein (vgl. Abbildung 13). Ob in den Komplexen eine oder zwei benachbarte freie Koordinationsstellen zur Verfügung stehen, scheint auf die Reaktivität der untersuchten Bispidinkomplexe keinen Einfluss zu haben, so dass die zuvor diskutierte Annahme, dass zwei freie benachbarte Koordinationsstellen für die Aziridinierung benötigt werden,^[47,48,52] an dieser Stelle widerlegt werden konnte. Im Gegensatz dazu passt der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ nicht in den beobachteten Trend (vgl. Abbildung 13). Eine mögliche Erklärung dafür liefert die Struktur der Komplexe (vgl. Abbildung 15). Dabei liegt der größte Unterschied in der Position der Nitrengruppe. Diese kann im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ nur *trans*-N7 koordinieren und nicht, wie bei allen anderen Komplexen, *trans*-N3, da die Position *trans*-N3 bereits durch den zusätzlichen Pyridindonor belegt ist. Werden die Kristallstrukturen der Komplexe bezüglich der daraus resultierenden Unterschiede genauer analysiert, fällt auf, dass die Bindung zum Chlorid-Koligand (*trans*-N7) im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}(\text{Cl})]^+$ etwa 2.7 Å lang ist. Im Gegensatz dazu ist die Bindung zum Koligand in den anderen Komplexen (*trans*-N3), mit ca. 2.0 Å (MeCN) bzw. 2.2 Å (Cl^-), deutlich kürzer. Da sich somit auch die Bindungslänge zur NTs-Gruppe im Nitrenkomplex deutlich unterscheiden sollte, entspricht die im Vergleich zu den anderen Komplexen deutlich abweichende Reaktivität den Erwartungen. Ob die geringe Katalysatoraktivität dabei durch eine Hinderung der oxidativen Nitrenbildung, des Gruppentransfers, der Eliminierung des Aziridins oder durch eine verringerte Stabilität des Nitrenkomplexes verursacht wird,

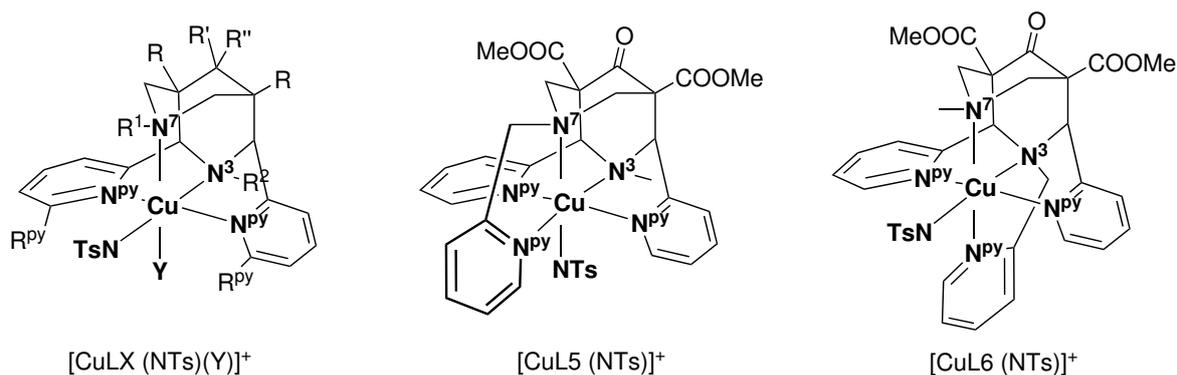


Abbildung 15: Schematische Struktur der Kupfer-Nitrenkomplexe (links: allgemeine Struktur der Komplexe mit vierzähligen Liganden $[\text{CuLX}(\text{NTs})(\text{Y})]^+$, mitte: $[\text{CuL5}(\text{NTs})]^+$, rechts: $[\text{CuL6}(\text{NTs})]^+$.)

konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Abschließend wird der Einfluss der sekundären Amine auf die Aziridinierung diskutiert. Wie bereits zuvor erwähnt, wurden für die Derivate mit sekundärem Amin N3 deutlich höhere TOFs von über 500 h^{-1} für die Kupfer(II)komplexe bzw. von über 1200 h^{-1} für den Kupfer(I)komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L15}(\text{MeCN})]^+$ ermittelt (vgl. Tabelle 6). Dies stellt nicht nur innerhalb der Bispidinsysteme ein Novum dar, sondern übersteigt auch im Falle des Kupfer(I)komplexes die TOF von freiem Kupfertriflat,⁷ einem der besten Katalysatoren für die Aziridinierung von Styrol.^[43,44] Die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit sekundärem Amin N7 und tertiärem Amin N3, zeigen im Gegensatz dazu keine auffällige katalytische Aktivität unter den untersuchten Bedingungen. Stattdessen entspricht die beobachtete TOF des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit reduziertem Bispidinrückgrat, genau dem in Gruppe 1 beobachteten Trend zwischen TOF und Redoxpotential (vgl. Abbildung 13). Für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde hingegen eine leicht gesteigerte Aktivität beobachtet. Dabei entspricht die TOF etwa dem Doppelten bis Dreifachen des Wertes der sich aus dem Trend aus Gruppe 1 ergeben würde. Die TOFs von ca. 500 h^{-1} wie sie für die Kupfer(II)komplexe mit sekundärem Amin N3 beobachtet werden, entsprechen hingegen dem etwa 100-fachen der zu erwartenden Werte. Dabei unterscheiden sich diese mit 500 h^{-1} $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$, 505 h^{-1} $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$ und 527 h^{-1} $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ untereinander nur geringfügig. Interessanterweise wird jedoch erneut eine näherungsweise lineare Abhängigkeit zwischen TOF und steigendem Redoxpotential innerhalb dieser Derivate beobachtet (vgl. Abbildung 13). Mögliche Ursachen für die massive Steigerung der katalytischen Aktivität durch die Substitution des tertiärenamins in Position N3 werden im Folgenden diskutiert (vgl. Kapitel 4.7). Zunächst werden jedoch weitere Ergebnisse der Katalysen besprochen.

Im Gegensatz zu den hier präsentierten Daten wurde in vorherigen Untersuchungen die Katalyseaktivität nicht anhand der TOF untersucht, sondern ausschließlich basierend auf der Ausbeute an Aziridin abgeschätzt.^[43,44,47,53,177] Für den Vergleich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexen und bereits Literatur-bekanntem Derivaten konnte die TOF daher nicht als Maß verwendet werden.

⁷Dies ist an dieser Stelle im Besonderen deshalb herauszustellen, da somit eindeutig gezeigt werden kann, dass die Katalyse nicht auf freiem Kupfer basiert, welches durch Dekomplexierung aus den Komplexen freigesetzt werden könnte. Eine Dekomplexierung kann auch abgesehen von dieser Beobachtung als äußerst unwahrscheinlich angenommen werden, da Bispidinkomplexe im Allgemeinen sowohl für ihre hohe Stabilität hinsichtlich der Komplexierung von Kupfer in der Oxidationsstufe (+I) als auch im Besonderen durch eine herausragende Stabilität von Kupfer in der Oxidationsstufe (+II) bekannt sind.^[184]

Um trotzdem eine Einordnung durchführen zu können, wurde die TOF der Literatur-bekanntesten Komplexe aus den publizierten Daten abgeschätzt.^[47] Die Katalysen in dieser Veröffentlichung wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, jedoch für mindestens 30 min gerührt und die Reaktionsdauer nicht explizit vermerkt. Daher konnten die TOFs nicht direkt aus den publizierten Daten ermittelt werden. Stattdessen wurden die TOFs durch die unterschiedlichen Konzentrationen der eingesetzten Komplexe und der daraus resultierenden unvollständigen Umsetzung abgeschätzt. Für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde dabei folgendermaßen vorgegangen: Für eine vollständige Reaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 5 mM und 20 eq PhINTs ist eine Ausbeute von 94 % angegeben.^[47] Daher werden 94 % als maximal erreichbare Ausbeute des Komplexes angenommen. Für eine Reaktion mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mM mit 200 eq PhINTs sind dagegen nur 90 % Ausbeute angegeben, so dass davon auszugehen ist, dass diese Reaktion nach 30 min zu etwa 95 % abgelaufen ist. Hieraus ergibt sich eine Reaktionsdauer von ca. 31 min für die Umsetzung von 200 eq PhINTs bzw. eine Reaktionsdauer von 186 s bis zur vollständigen Umsetzung von 20 eq PhINTs. Es konnte somit für den bislang effektivsten Bispidin-basierten Katalysator $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})]^{2+}$ für die Aziridinerung von Styrol eine TOF von etwa 400 h^{-1} abgeschätzt werden (siehe Tabelle 6). Hieraus ergibt sich, dass der in dieser Arbeit neu entwickelte Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit einer TOF von 527 h^{-1} , der reaktivste Kupfer(II)bispidinkatalysator für die Aziridinerung von Styrol ist.

Um auch die katalytische Effizienz der hier präsentierten Komplexe zu untersuchen und zusätzlich eine weitere Vergleichsmöglichkeit der Katalysatoren zu haben, wurde, analog zu bekannten Publikationen, die Ausbeuten der jeweiligen Kupferkomplexe nach 18 – 24 h bestimmt.⁸ Dabei fällt für die Kupfer(II)-komplexe zunächst auf, dass die Ausbeute stark zwischen den jeweiligen Gruppen variiert, jedoch innerhalb der Gruppen ähnlich Ausbeuten beobachtet werden (vgl. Tabelle 6). Die Ausbeuten der Komplexe aus Gruppe 1, ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L7}(\text{MeCN})]^{2+}$ - $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$), liegen dabei zwischen 65 und 75 %. Lediglich der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L9}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit einem *iso*-Butylrest weist mit 55 % eine signifikant geringere Ausbeute auf. Interessanterweise handelt es sich dabei um den selben Komplex für den bereits eine, im Vergleich zu den anderen Komplexen aus seiner Gruppe, auffällig niedrige TOF bestimmt wurde (vgl. Tabelle 6). Vergleicht man die Ausbeuten dieser Gruppe jedoch mit der des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ (35 %, lit. 38.5 %^[47]) zeigt sich, dass jeder der Komplexe aus Gruppe 1 eine etwa doppelt so hohe Ausbeute wie dieser Vergleichskomplex aufweist.

Auch die Ausbeuten der Komplexe aus Gruppe 2 liegen mit 49 % für die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L3}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L4}(\text{MeCN})]^{2+}$, bzw. 40 % für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{2+}$, über der Ausbeute des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$, jedoch deutlich unterhalb den Ausbeuten aus Gruppe 1. Auch hier wird erneut beobachtet, dass entgegen den Erwartungen die Modifikationen der Seitengruppen einen deutlichen Einfluss auf die Katalysatoren haben und zu einer Steigerung der Katalysatorperformanz führen.

⁸Die hier angegebenen Ausbeuten wurden, mit Ausnahme der explizit benannten Referenzkomplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LMe}(\text{MeCN})]^{2+}$, im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Dabei wurden auch die Ausbeuten der bereits untersuchten Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ erneut bestimmt, um eine Vergleichbarkeit mit den in der Literatur veröffentlichten Werten zu ermöglichen. Gründe für eine Abweichung zwischen den in der Literatur veröffentlichten und den hier bestimmten Werten können durch Unterschiede in der Reinheit des Oxidationsmittels und Styrols sowie dem Wassergehalt des Acetonitrils erklärt werden. Zusätzlich können kleine Unterschiede in der Aufarbeitung, Temperatur, Konzentration und Durchmischung der Reaktionsgemische (Rührgeschwindigkeit) nicht ausgeschlossen werden. Die in dieser Arbeit präsentierten Werte wurden aus diesem Grund innerhalb weniger Wochen und unter Verwendung des selben Ansatzes an Oxidationsmittel, sowie dem selben Lösungsmittel und Styrol, bei gleicher Rührgeschwindigkeit und möglichst gleichbleibenden Bedingungen bestimmt. Weitere Details siehe Experimententeil.

Wie bereits erwähnt, wurden für eine bessere Vergleichbarkeit die Ausbeuten der Komplexe mit fünfzähligen Liganden erneut bestimmt. Dabei wurde eine Ausbeute von 22 % für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ (lit: 0 – 1 %) bzw. 33 % für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ (lit: 0 – 9 %) bestimmt, obwohl diese laut Literatur als näherungsweise unreaktiv beschrieben wurden.^[47,52] Worauf der Unterschied zwischen den in dieser Arbeit gemessenen und den Literatur-bekanntem Werten beruht, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Eine plausible Erklärung könnte dabei im Lösungsmittel vorhandenes Wasser oder eine Verunreinigungen durch einen Inhibitor, beispielsweise ein Halogenid als Kolligand, in der Katalyse sein.

Betrachtet man zuletzt die Ausbeuten innerhalb der Gruppe 4 fällt analog zu den beobachteten TOFs auf, dass die Komplexe mit sekundärem Amin N3 mit 80 – 85 % besonders hohe Ausbeuten aufweisen, während für die Derivate mit sekundärem Amin N7 lediglich durchschnittliche Ausbeuten von 59 % für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$ bzw. 71 % für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$ bestimmt wurden. Die Komplexe mit sekundärem Amin N7 liegen somit erneut hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften im Trend der Komplexe aus Gruppe 1.

Abschließend werden auch hier die Werte mit den Literatur-bekanntem Ausbeuten von 91 % für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}(\text{MeCN})]^{2+}$ bzw. 35 % für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LMe}(\text{MeCN})]^{2+}$ verglichen.^[47] Dabei fällt auf, dass durch die hier untersuchten Modifikationen ähnlich effiziente Katalysatoren hinsichtlich der Ausbeute gefunden wurden. Es kann zudem davon ausgegangen werden, dass die Ausbeuten durch Optimierung der Bedingungen während der Katalyse noch einmal deutlich gesteigert werden können. So gelang es Sandra Kronenberger in einem im Rahmen dieser Arbeit betreuten Forschungspraktikum eine Ausbeute von 93 % für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L8}(\text{MeCN})]^{2+}$ zu erreichen. Worauf die deutlich höhere Ausbeute beruht, konnte nicht vollständig geklärt werden. Eine mögliche Erklärung könnte das von ihr eingesetzte frischere Oxidationsmittel sein. Letztlich zeigt das Ergebnis jedoch, dass selbst für Komplexe, für die in dieser Arbeit vergleichsweise geringe Ausbeuten bestimmt wurden (67 %), fast quantitative Ausbeuten erreicht werden können.

Wie anhand der hier präsentierten TOFs und Ausbeuten gut zu erkennen ist, kann die Katalyseaktivität der untersuchten Komplexe nicht ausreichend durch die alleinige Bestimmung der Ausbeute beschrieben werden. Während die TOF ausschließlich den zeitabhängigen Umsatz des Oxidationsmittels bzw. die Bildung des Produkts beschreibt, hängt die Ausbeute von der Reaktionsdauer, Katalyseaktivität, Katalyseeffizienz (Verhältnis von Produktbildung zu Nebenreaktionen) und der Katalysatorlebensdauer ab. Vergleicht man zudem die hier gefundene Ausbeute von 70 % für $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 92 %, ^[43] zeigt sich, dass die Ausbeute eine sehr empfindliche Größe ist, die für die Entwicklung eines hochreaktiven Katalysators nicht als alleiniges Maß herangezogen werden sollte. Um den Einfluss des eingesetzten Präkatalysators zu untersuchen, wurden abschließend die Ausbeuten für die jeweiligen Kupfer(I)komplexe bestimmt (vgl. Tabelle 6). Hierbei fällt auf, dass der Unterschied in den Ausbeuten zwischen den einzelnen Kupfer(I)komplexen mit 73 – 87 % ($[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L5}]^+$ - $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L15}]^+$) deutlich geringer ausfällt. Selbst die beiden Komplexe mit fünfzähligen Liganden $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L5}]^+$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L6}(\text{MeCN})]^+$ liegen dabei mit 75 bzw. 82 % im mittleren Bereich. Die einzigen beiden Komplexe mit deutlich geringerer Ausbeute sind $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L1}(\text{MeCN})]^+$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L2}(\text{MeCN})]^+$ mit 30 bzw. 36 %. Der Vergleich der Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe sowie die Einordnung und Interpretation dieser Ergebnisse wird im nächsten Kapitel genauer diskutiert.

4.5 Vergleich der Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe

Der Vergleich der katalytischen Aktivität der Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe zeigt, dass für die meisten Kupfer(I)komplexe höhere TOFs bestimmt wurden als für ihr jeweiliges Kupfer(II)pendant (vgl. Tabelle 6). Dabei stechen im Besonderen die Komplexe aus Gruppe 1 und 3 heraus, für die eine fünf- bis siebenfach höhere TOF der Kupfer(I)komplexe bestimmt wurde. Auch die Komplexe mit sekundärem Amin ($[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$) weisen für die Kupfer(I)komplexe höhere TOFs auf, wenn auch mit deutlich geringerem Unterschied (vgl. Tabelle 6). Die einzigen beiden Komplexe für die dieser Trend nicht beobachtet wird, sind die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{+/2+}$. Für die beiden Komplexe wurde stattdessen eine etwa halb so hohe TOF der Kupfer(I)komplexe gegenüber der TOF der Kupfer(II)komplexe ermittelt.⁹

Werden anschließend die Ausbeuten der Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe verglichen, fällt zudem auf, dass die höheren TOFs der Kupfer(I)komplexe, mit wenigen Ausnahmen, mit einer höheren Ausbeute einhergehen (vgl. Tabelle 6). Hierbei ist der Unterschied für die beiden Komplexe mit fünfzähligen Liganden, $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L5}]^{+/2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, mit einer Steigerung der Ausbeute auf etwa das Dreifache besonders groß. Im Gegensatz dazu liegt der Unterschied für die meisten Komplexe mit vierzähligen Liganden bei 5 – 10 % und ist somit vergleichsweise gering. Die allgemein höhere Ausbeute für die Kupfer(I)komplexe unterstützt den postulierten und in der Einleitung diskutierten Mechanismus, wonach die Kupfer(II)komplexe zunächst aktiviert werden müssen (vgl. Kapitel 2.4). Die Aktivierung erfolgt indem sie, durch das in der Katalyse als Oxidationsmittel agierende PhINTs, zum jeweiligen Kupfer(I)komplex reduziert werden. Im Falle eines *outer sphere* Elektronentransfers wird dabei pro Kupfer(II)komplex ein Äquivalent PhINTs zu PhINTs^+ oxidiert, wodurch sich die maximale erreichbare Ausbeute bei 20 eq PhINTs um 5 % auf 95 % verringert. Die Kupfer(I)komplexe sind hingegen bereits selbst die katalytisch aktive Spezies, so dass kein PhINTs für die Aktivierung verbraucht wird und somit das Oxidationsmittel vollständig für die Katalyse zur Verfügung steht (vgl. Kapitel 2.4). Dieser initiale Aktivierungsschritt spiegelt sich auch in den ermittelten TOFs wieder und wird durch Elektrospray-Ionisation Massenspektrometrie (ESI-MS) Messungen weiter unterstützt (vgl. Kapitel 4.6). Die höheren TOFs der Kupfer(I)komplexe resultieren dabei aus der Tatsache, dass 100 % des eingesetzten Kupferkomplexes bereits zu Beginn der Reaktion katalytisch aktiv sind. Im Gegensatz dazu muss für die Kupfer(II)komplexe zunächst der initiale Aktivierungsschritt erfolgen. Je langsamer dieser abläuft bzw. je geringer die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Reduktion ist, desto weniger Kupfer(I)komplex und somit aktiver Katalysator steht für die Katalyse zur Verfügung. Sowohl die geringere Aktivität (TOFs) als auch die geringeren Ausbeuten der Kupfer(II)komplexe entsprechen daher den Erwartungen und sind im Einklang mit dem postulierten Mechanismus.

Abschließend wurde durch das Verhältnis der TOF von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)komplex formell der Anteil an aktivem Kupferkomplex bestimmt. Hierbei zeigt sich erneut, dass Derivate mit sekundärem Amin besonders hohe Werte aufweisen ($[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$: 93 %, $[\text{Cu}^{\text{I/II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$: 40 %). Sie sind somit vermeintlich leicht zu reduzieren, obwohl das dem vergleichsweise negativen Redoxpotential

⁹Weshalb in diesem Fall die Kupfer(II)komplexe höhere Aktivitäten zeigen, konnte nicht abschließend geklärt werden. Eine mögliche Erklärung könnten jedoch die sehr langen Reaktionszeiten von über 24 h darstellen, die benötigt wurden bis das Oxidationsmittel vollständig verbraucht war. Auftretende Nebenreaktionen, zum Beispiel durch Spuren von Verunreinigungen, könnten dadurch einen deutlich größeren Einfluss haben, so dass bereits Unterschiede von wenigen ppm Wasser zu deutlich unterschiedlichen Reaktionszeiten und dadurch TOFs führen könnten.

des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{+2+}$ (-514 mV) widerspricht. Die anderen Komplexe, im Besonderen aus Gruppe 1 und 3, weisen auf Grund der großen Unterschiede hinsichtlich ihrer TOFs lediglich etwa 10 – 20 % an katalytisch aktivem Kupferkomplex auf. Die einzige Ausnahme in Gruppe 1 bildet der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L9}(\text{MeCN})]^{2+}$ für den ein Verhältnis von 55 % beobachtet wird. Für die beiden Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L2}(\text{MeCN})]^{2+}$ kann der Anteil an aktivem Komplex auf diese Weise hingegen nicht bestimmt werden, da für beide Komplexe ein Verhältnis von über 100 % berechnet wird (vgl. Tabelle 6). Eine mögliche Erklärung dafür stellen die benötigten, extrem hohen Reaktionsdauern der beiden Komplexe dar. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dadurch höchstwahrscheinlich nicht von der Aktivierung des Kupfer(II)komplexes dominiert. Stattdessen spielen Nebenreaktionen, die während der Katalyse ablaufen und möglicherweise den aktiven Kupfer(I)komplex wieder zum Kupfer(II)komplex oxidieren, eine zunehmende Rolle. Unabhängig von der Oxidationsstufe des eingesetzten Kupferkomplexes stellt sich somit ein Gleichgewicht ein, wobei der Kupfer(II)komplex als eine Art *resting state* (Ruhezustand) betrachtet werden kann. Dies hat zur Folge, dass einerseits nur geringe Ausbeuten und TOFs ermittelt werden und andererseits das Verhältnis der Ausbeuten zwischen Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplex seine Aussagekraft verliert.

4.6 Massenspektrometrische Untersuchungen der Kupfernitrenspezies

Um ein besseres Verständnis für den Katalysemechanismus und die während der Katalyse ablaufenden Prozesse zu bekommen, sollten die Kupfernitrenspezies untersucht und charakterisiert werden. Wie bereits zuvor erwähnt, konnten die Kupfernitrenspezies auf Grund ihrer hohen Reaktivität nicht isoliert werden (vgl. Kapitel 4.3). Da es zudem nicht möglich war mittels UV-Vis-NIR Experimenten die Nitrenspezies eindeutig zu identifizieren, wurden die Kupferkomplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L1}(\text{MeCN})]^+$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ (N3: Methyl-, N7: Methylrest) sowie die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ (N3: Methyl-, N7: Pyridylrest) und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ (N3: Pyridyl-, N7: Methylrest) mittels ESI-MS untersucht. Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Jana Stein im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt. Die Komplexe wurden dabei mit 3 eq PhINTs versetzt und anschließend schnellstmöglich, sowie nachdem die Lösungen für 30 min gerührt wurden, analysiert.

Zunächst wurden die beiden Komplexe mit pentadentaten Liganden $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ untersucht (vgl. Tabelle 7). Durch die pentadentaten Liganden wurde für diese Komplexe eine höhere Stabilität der Nitrenspezies, als für die Komplexe mit tetradentaten Liganden, erwartet. Sowohl in der Messung nach 3 min, als auch in der Messung nach 30 min, wurde für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ ein Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) von 727.0979, entsprechend einer Summenformel $[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTf}^-$ als Hauptspezies gefunden, sowie eine Spezies mit einem m/z von 749.1575, mit 20 % relativer Intensität des Hauptsignals (rel. Int.), entsprechend der Summenformel $[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTs}^-$. Zusätzlich wurden mit einem m/z von 773.1687 (rel. Int.: 50 %) bzw. 604.1490 (rel. Int.: 5 %) zwei Signale gefunden, denen je eine Spezies mit abgespaltener CH_3 -Gruppe zugeordnet werden konnte ($[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{CuNTs}]^+ + \text{MeCN}$ bzw. $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Cu}]^+ + \text{MeCN}$). Interessanterweise wurden dabei nur kleine Unterschiede in der relativen Intensität zwischen den Messungen nach 3 bzw. 30 min beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass sich die Zusammensetzung der Reaktionslösung in diesem Zeitraum nur geringfügig ändert. Anhand der Messungen konnte gezeigt werden, dass eine Kupfernitrenspezies entsteht, jedoch wurde die erwartete Spezies $[\text{LCuNTs}]^{2+}$ nicht beobachtet. Wie bereits zuvor erwähnt, konnte jedoch ein Signal einem Kupfernitrenkomplex mit

Tabelle 7: Beobachtete Spezies der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ in zeitabhängigen ESI-MS Experimenten.

Kupferspezies	m/z-Verhältnis	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$		$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}]^{2+}$	
		3 min Int. [%]	30 min Int. [%]	3 min Int. [%]	30 min Int. [%]
$[\text{L}_{\text{-H}}\text{CuNTs}]^+$	746.1578	-	-	100	100
$[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{CuNTs}]^+ + \text{MeCN}$	773.1687	52.2	53.8	5.6	8.4
$[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Cu}]^+ + \text{MeCN}$	604.1490	4.9	3.2	9.4	5.2
$[\text{L}_{\text{-CH}_2}\text{CuNHTs}]^+$	734.1578	-	-	4.4	6.6
$[\text{L}_{\text{-CH}_2}\text{Cu}]^{2+} + \text{OAc}^-$	623.1436	-	3.1	10.7	16.0
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTf}^-$	727.0979	100	100	8.9	6.9
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTs}^-$	749.1575	19.7	19.5	-	-
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{Cl}^-$	613.1148	4.0	7.3	5.8	3.1
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{OAc}^-$	637.1592	-	-	3.4	7.8

abgespaltener CH_3 -Gruppe zugeordnet werden ($[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{CuNTs}]^+ + \text{MeCN}$). Ob es sich hierbei jedoch um eine intakte Kupfernitrenspezies handelt, konnte nicht geklärt werden. Alternativ könnte es sich dabei auch um ein Umlagerungsprodukt handeln, bei dem die NTs-Gruppe nicht mehr als solche vorliegt, sondern ein H-Atom vom Liganden abstrahiert hat oder selbst auf den Liganden übertragen wurde, wie es für andere Kupfernitrenkomplexe beobachtet wird (vgl. Kapitel 2.7).^[81]

Als zweites wurde der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ eingesetzt. Dabei wurden sowohl in der Messung nach 3 min als auch in der Messung nach 30 min die Hauptspezies mit einem m/z-Verhältnis von 746.1578, entsprechend einer Summenformel $[\text{L}_{\text{-H}}\text{CuNTs}]^+$, beobachtet. Es wurden zudem auch hier die Spezies $[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{CuNTs}]^+ + \text{MeCN}$ bei 773.1687 m/z (rel. Int.: ca. 6 bzw. 8 %) und $[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Cu}]^+ + \text{MeCN}$ bei 604.1490 m/z (rel. Int.: ca. 10 bzw. 5 %) gefunden (vgl. Tabelle 7). Neben dem Verlust einer CH_3 -Gruppe wurde hier auch der Verlust einer CH_2 -Gruppe anhand der beiden Summenformeln $[\text{L}_{\text{-CH}_2}\text{CuNHTs}]^+$ und $[\text{L}_{\text{-CH}_2}\text{Cu}]^{2+} + \text{OAc}^-$ beobachtet, die den m/z-Verhältnissen 734.1578 (rel. Int.: ca. 5 bzw. 7 %) bzw. 623.1436 (rel. Int.: ca. 11 bzw. 16 %) zugeordnet wurde. Es wurden zudem, den Erwartungen entsprechend, Kupfer(II)komplexe mit intaktem Ligand und unterschiedlichen Kolidanden identifiziert (vgl. Tabelle 7).

Neben den beiden Komplexen mit fünfzähligen Liganden wurde der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ auf Grund seiner vergleichsweise geringen Reaktivität, und daher möglicherweise stabilen Nitrenspezies, untersucht (vgl. Tabelle 8). Die Messungen wurden dabei analog durchgeführt. Hierbei konnte in beiden Messungen, nach 3 und nach 30 min, der Komplex $[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTf}^-$ der Hauptspezies zugeordnet werden. Es wurden zudem die m/z-Verhältnisse 671.1469, entsprechend der Summenformel $[\text{LCuNHTs}]^+$ (rel. Int.: 1 bzw. 11 %), 546.1170, entsprechend der Summenformel $[\text{L}_{\text{-CH}_2}\text{Cu}]^{2+} + \text{OAc}^-$ (rel. Int.: 7 bzw. 84 %) und 527.1224, entsprechend der Summenformel $[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Cu}]^+ + \text{MeCN}$ (rel. Int.: 1 bzw. 15 %), beobachtet. Zusätzlich wurden auch hier der intakte Kupfer(II)komplex mit OAc^- bzw. Cl^- als Gegenion gefunden. Die erhoffte Nitrenspezies $[\text{LCuNTs}]^{2+}$ konnte jedoch erneut nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Messungen der Komplexe mit pentadentaten Liganden fällt auf, dass sich die Verhältnisse der Spezies zwischen den beiden Messungen veränderten. Dabei werden für alle Spezies, mit Ausnahme des eingesetzten $[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTf}^-$, in der Messung nach 30 min deutlich höhere Intensitäten beobachtet als

in der Messung nach 3 min. Dies gilt im Besonderen für die Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_2}\text{Cu}]^{2+} + \text{OAc}^-$ mit abgespaltener CH_2 -Gruppe.

Neben dem Kupfer(II)komplex wurde auch der entsprechende Kupfer(I)komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L1}(\text{MeCN})]^+$ massenspektrometrisch untersucht (vgl. Tabelle 8). Durch den Vergleich der beobachteten Spezies und deren relativen Intensitäten sollten Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Reaktionsgemische, in Abhängigkeit der Oxidationsstufe des eingesetzten Kupferkomplexes, untersucht werden. Sollten dabei die gleichen Spezies beobachtet werden, würde das den postulierten Mechanismus unterstützen, wonach der Kupfer(II)komplex durch Reduktion zum Kupfer(I)komplex aktiviert werden muss bevor er katalytisch aktiv ist. Dabei zeigt sich, dass auch in den Untersuchungen des Kupfer(I)komplexes das m/z -Verhältnis von 671.1469, entsprechend der Summenformel $[\text{LCuNHTs}]^+$, beobachtet wird (vgl. Tabelle 8). Die relativen Intensitäten waren dabei jedoch mit 32 bzw. 100 %, in den Messungen nach 3 bzw. 30 min, gegenüber den Untersuchungen des Kupfer(II)komplexes, mit 1 bzw. 11 %, deutlich erhöht. Auch für die Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Cu}]^+ + \text{MeCN}$ (rel. Int.: ca. 79 bzw. 48 %), mit abgespaltener CH_3 -Gruppe, sowie für die Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_2}\text{Cu}]^{2+} + \text{OAc}^-$ (rel. Int.: ca. 83 bzw. 91 %), mit abgespaltener CH_2 -Gruppe, wurden höhere Anteile gefunden (vgl. Tabelle 8). Die Ergebnisse unterstützen somit den postulierten Aktivierungsschritt.

Da zudem in den Untersuchungen des Kupfer(I)komplexes nach 30 min deutlich höhere relative Intensitäten der diskutierten Spezies als in den Untersuchungen des Kupfer(II)komplexes beobachtet wurden, wird davon ausgegangen, dass der reduktive Aktivierungsschritt nur langsam abläuft. Dies hat zur Folge, dass auch in der Katalyse nur ein geringer Anteil des verfügbaren Komplexes nach 30 min als katalytisch aktiver Komplex vorliegt. Die geringe katalytische Aktivität der CuL1 -Komplexe resultiert somit nicht nur aus einer langsamen bzw. ineffizienten Oxidation des Kupfer(I)komplexes zur Nitrenspezies, wie anhand der geringen TOF des Kupfer(I)komplexes bereits deutlich wurde, sondern auch aus einer langsamen reduktiven Aktivierung des Kupfer(II)präkatalysators. Dies wird im Besonderen dadurch deutlich, dass die beiden Kupfer(II)komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}]^{2+}$ näherungsweise konstante relative Intensitäten für alle zugeordneten Spezies in den Messungen nach 3 und 30 min gezeigt haben und der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}]^{2+}$ eine NTs-Spezies bereits in der Messung nach 3 min als Hauptspezies aufweist. Die Reduktion des Kupfer(II)komplexes muss hier also im Gegensatz zum Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ innerhalb weniger Minuten ablaufen.

Tabelle 8: Beobachtete Spezies der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L1}(\text{MeCN})]^+$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ in zeitabhängigen ESI-MS Experimenten.

Kupferspezies	m/z-Verhältnis	$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L1}]^+$		$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}]^{2+}$	
		3 min Int. [%]	30 min Int. [%]	3 min Int. [%]	30 min Int. [%]
$[\text{LCuNHTs}]^+$	671.1469	32.2	100	0.8	11.3
$[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{CuNTs}]^+ + \text{MeCN}$	696.1422	10.5	2.7	-	2.2
$[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Cu}]^+ + \text{MeCN}$	527.1224	78.5	47.6	0.9	14.6
$[\text{L}_{-\text{CH}_2}\text{Cu}]^{2+} + \text{OAc}^-$	546.1170	82.6	91.1	6.9	84.1
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTf}^-$	650.0714	-	-	-	100
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{OTf}^- + \text{H}_2\text{O}$	668.0820	-	-	100	65.4
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{Cl}^-$	536.0882	12.4	90.2	2.5	39.2
$[\text{LCu}]^{2+} + \text{OAc}^-$	560.1327	29.0	95.9	2.4	41.7

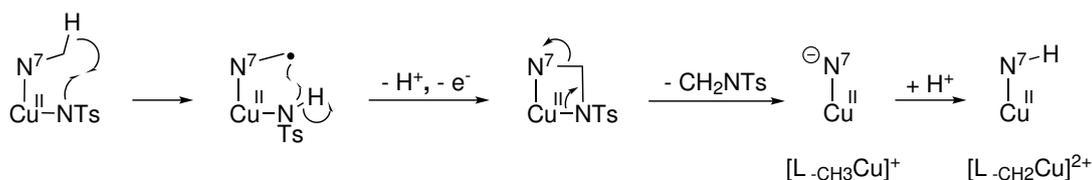


Abbildung 16: Postulierter Mechanismus für den Verlust einer CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppe aus einer Kupfernitrenspezies angelehnt an analoge Prozesse der Eisenoxidospezies nach Bleher *et al.* Bleher.^[93] (Dargestellt ist der Angriff am Substituent N7. Der Angriff an N3 wird analog postuliert.)

Eine weitere Auffälligkeit stellen die Spezies mit abgespaltener CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppe dar. Interessanterweise wurden diese Spezies bei allen Komplexen gefunden. Jedoch fällt auf, dass die relativen Intensitäten der einzelnen Spezies stark vom eingesetzten Komplex abhängen. Besonders hoch ist der Anteil dabei in den Experimenten der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L1}(\text{MeCN})]^+$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$. Die Spezies werden zudem nur in Messungen mit Oxidationsmittel beobachtet, so dass davon ausgegangen wird, dass diese aus der jeweiligen Nitrenspezies entstehen. Eine mögliche Erklärung ist dabei ein intramolekularer Angriff der Nitrengruppe am Substituenten (Methylgruppe) des benachbarten Stickstoffdonors.¹⁰ Der postulierte Angriff umfasst dabei mehrere aufeinanderfolgende Reaktionen. Dabei wird zunächst der Methylrest am benachbarten Donor von der Nitrengruppe angegriffen, was in der Folge zum Verlust von CH_2NTs oder CH_2NHTs^+ aus dem Komplex führt (vgl. Abbildung 16). Eine vergleichbare Reaktion wurde bereits für andere Kupfernitrenkomplexe beobachtet, sowie für die nahverwandten Bispidin-basierten Eisenoxido-komplexe und zahlreiche andere hochvalente Oxido- und Nitrenmetallspezies.^[81,93,140,145,158,159,185]

Neben den reinen Abbauprodukten wurden auch die entsprechenden reoxidierten Spezies mit zusätzlicher NTs-Gruppe gefunden. Hierbei ist die relative Intensität der reoxidierten Spezies für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ besonders hoch, während für die anderen Komplexe die reoxidierten Spezies nur mit geringer Intensität beobachtet wurden. Um den Einfluss dieser Nebenreaktion auch unter katalytischen Bedingungen abschätzen zu können, wurden zusätzlich Messungen des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L6}(\text{MeCN})]^+$ unter Zugabe von Styrol durchgeführt. Hierbei wurden in einer Messung nach 30 min die selben Signale in ähnlichen Intensitäten gefunden wie in der Messung des Kupfer(II)komplexes ohne Styrol. Dies zeigt, dass der intramolekulare Angriff auch auf die Katalyse von Styrol einen starken Einfluss haben kann. Zudem ergibt sich hieraus eine mögliche Erklärung für die deutlich gesteigerten Katalyseaktivitäten und Ausbeuten der modifizierten Komplexe. So könnte eine Änderung des Substituenten an N7 dazu führen, dass Nebenreaktionen weniger wahrscheinlich werden, da die Substituenten aus sterischen oder elektronischen Gründen die Wasserstoffatomabstraktion (HAA) oder die Abspaltung des Substituenten erschweren. Diese Vermutung wird durch die geringe Steigerung der Katalyseaktivität in Gruppe 2 unterstützt, in welcher keine Änderungen der Substituenten an N3 oder N7 durchgeführt wurden. Zusammenfassend muss davon ausgegangen werden, dass Nebenreaktionen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Katalysatorlebensdauer und damit einhergehend auf die Katalysatoreffizienz haben.

¹⁰Durch die Koordinationsgeometrie der verwendeten pentadentaten Liganden findet im Komplex $[\text{CuL5NTs}]^+$ der Angriff am *trans*-N7-positionierten Substituenten bzw. im Komplex $[\text{CuL6NTs}]^+$ am *trans*-N3-positionierten Substituenten statt. Im Komplex $[\text{CuL1NTs}]^+$ ist je nach Position der NTs-Gruppe entweder die Methylgruppe an N3 oder N7 benachbart. Da die Position der NTs-Gruppe nicht bekannt ist, ist somit ein Angriff an beiden Methylgruppen denkbar.

4.7 Einfluss eines sekundärenamins in Position N3 auf die katalytische Aktivität

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, zeigen die Komplexe mit sekundärem Amin in Position N3 ($[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{+/2+}$, $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{+/2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{+/2+}$) außergewöhnliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität. Hierbei übersteigen die bestimmten TOFs die der anderen Derivate um das etwa 100-fache (vgl. Tabelle 6). Die gesteigerte Reaktivität kann dabei nicht ausreichend durch die bereits bekannten Faktoren, wie zum Beispiel durch ein besonders positives Redoxpotential oder günstige Bindungsverhältnisse, erklärt werden. Besonders auffällig ist dabei, dass für die strukturell nahverwandten Derivate mit sekundärem Amin in Position N7 keine vergleichbare Steigerung der katalytischen Aktivität beobachtet wurde und sich diese daher stark von den Derivaten mit sekundärem Amin N3 unterscheiden.

Werden zunächst die TOFs der Kupfer(II)komplexe mit sekundärem Amin N3 untereinander verglichen fällt auf, dass sich diese nur geringfügig unterscheiden ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}]^{2+}$: 527, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}]^{2+}$: 505, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}]^{2+}$: 500 h^{-1}). Dabei zeigen weitere Veränderungen wie die Reduktion der Ketogruppe an C9 nur vergleichsweise geringfügige Einflüsse (vgl. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}]^{2+}$ vs. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}]^{2+}$). Selbst die Einführung eines weiteren sekundärenamins in Position N7 ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}]^{2+}$) hat keinen großen Effekt auf die Katalyseeigenschaften der Komplexe.

Um den Einfluss des sekundärenamins in Position N3 besser zu verstehen, müssen zunächst die Unterschiede zwischen einem tertiären und einem sekundären Amin im Allgemeinen betrachtet werden. Der größte Unterschied liegt dabei in der Natur des sekundärenamins. Im Gegensatz zu Liganden mit tertiären Aminen können Liganden mit sekundärem Amin durch eine ausreichend starke Base deprotoniert werden. Weniger offensichtlich ist, dass der in Kapitel 4.6 diskutierte intramolekulare Angriff im Nitrenkomplex nicht möglich ist, da die Nitrengruppe zu weit vom Proton des sekundärenamins entfernt ist. Es ist jedoch denkbar, dass vergleichbare intermolekulare Prozesse ablaufen oder die Nitrengruppe selbst als Base fungiert. Aus diesem Grund wird der Fokus in diesem Kapitel auf die mögliche Deprotonierung des sekundärenamins gelegt und die damit einhergehenden Folgen theoretisch betrachtet.

Durch eine Deprotonierung des sekundärenamins in Position N3 würde die Elektronendichte am Stickstoffdonor erhöht werden. Dies hat zur Folge, dass auch eine höhere Elektronendichte am Kupferzentralatom zu erwarten ist, wodurch Spezies mit hohen Oxidationsstufen ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$) stabilisiert werden, während Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen (Cu^{I}) destabilisiert werden. Eine Deprotonierung hat somit einen direkten Einfluss auf das Redoxpotential des Komplexes. Die höhere Elektronendichte am Kupferzentralatom und die damit verbundene bessere Stabilisierung hoher Oxidationsstufen führt dabei zu einer Absenkung des Redoxpotentials gegenüber den zuvor bestimmten Werten (vgl. Kapitel 4.3). Basierend auf der beobachteten Abhängigkeit zwischen Redoxpotential und katalytischer Aktivität sollte dies jedoch zu einer geringeren katalytischen Aktivität der Komplexe führen. Eine permanente Deprotonierung wäre folglich kontraproduktiv und kann die außergewöhnlichen Reaktivitäten dieser Komplexe nicht erklären. Wird jedoch von einer reversiblen Deprotonierung ausgegangen, könnte der Komplex im Katalysezyklus je nach Oxidationsstufe protoniert oder deprotoniert vorliegen. Wendet man die reversible Deprotonierung auf den Katalysezyklus an lässt sich daraus der folgender modifizierte Mechanismus postulieren (vgl. Abbildung 17).¹¹

¹¹Der Zyklus wird ausgehend vom Kupfer(I)komplex beschrieben. Wird ein Kupfer(II)komplex eingesetzt wird dieser, wie bereits zuvor diskutiert, zunächst zum Kupfer(I)komplex reduziert und dadurch aktiviert.

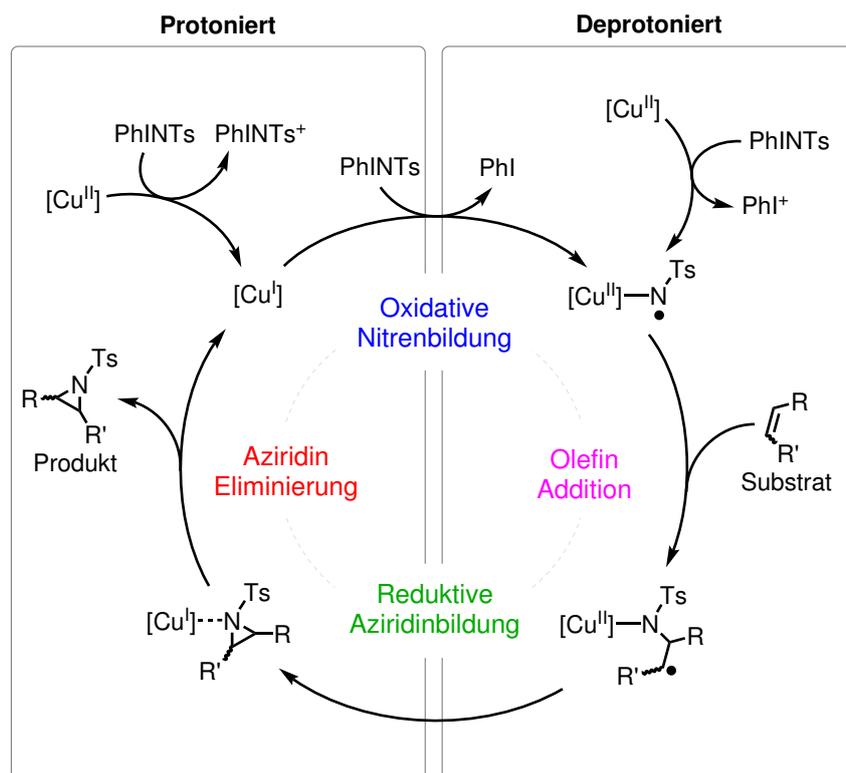


Abbildung 17: Modifizierter Katalysezyklus für die Komplexe mit sekundärem Amin N3 unter Berücksichtigung einer reversiblen Deprotonierung. Durch den deprotonierten Komplex wird dabei die Nitrenspezies in ihrer radikalischen Form begünstigt.

Zunächst liegt der Kupfer(I)komplex, entsprechend seiner eingesetzten Form, mit protoniertem sekundärem Amin vor. Dies führt einerseits dazu, dass der Kupfer(I)komplex gut stabilisiert ist und andererseits, dass das Redoxpotential dem im Kapitel 4.3 bestimmten Potential entspricht. Die Oxidation des Kupfer(I)komplexes zur Nitrenspezies erfolgt somit ohne Hinderung, analog zu einem Komplex mit tertiärem Amin. Durch die hohe Oxidationsstufe des Nitrenkomplexes ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$) wird nun jedoch mehr Elektronendichte vom sekundären Amin zum Kupferzentralatom gezogen. Dies führt dazu, dass das Proton am sekundären Amin azider wird. Findet eine Deprotonierung der Nitrenspezies statt, kann gegenüber den Komplexen mit tertiären Aminen deutlich mehr Elektronendichte vom Donor zum Kupferzentralatom verschoben werden. Dies führt einerseits zu einer Stabilisierung des hochvalenten Kupferkomplexes und andererseits zu einer Verschiebung des Redoxpotentials zu einem negativeren Wert. Zusätzlich führt die höhere Elektronendichte am Kupferzentralatom dazu, dass der Elektronenbedarf des Kupferzentralatoms gegenüber der NTs-Gruppe sinkt. Dies begünstigt die radikalische Form der Nitrenspezies und steigert somit die Reaktivität des Nitrenkomplexes (vgl. Kapitel 2.8). Nach erfolgtem Gruppentransfer liegt der Komplex wieder in der Oxidationsstufe (+I) vor. Der Elektronenbedarf des Kupferzentralatoms ist somit wieder geringer, wodurch die Elektronendichte vermehrt am sekundären Amin vorliegt. Dies führt zur Reprotonierung des sekundärenamins, so dass der zuvor eingesetzte Kupferkomplex mit seinem ursprünglichen Redoxpotential zurück erhalten wird und der Katalysezyklus erneut starten kann (vgl. Abbildung 17).

Der postulierte Katalysezyklus demonstriert, dass eine zusätzlich ablaufende reversible Deprotonierung des eingesetzten Komplexes zu einer Beschleunigung des Katalysezyklus führt. Die reversible Deprotonierung wird daher als wahrscheinliche Ursache für die gesteigerte Reaktivität der Komplexe mit sekundärem Amin N3 angenommen. Ob ein solcher Deprotonierungsschritt, unter den Bedingungen der Katalyse, für die hier untersuchten Derivate überhaupt möglich ist, wird im nächsten Unterkapitel experimentell untersucht.

4.8 Untersuchungen zur Deprotonierung der Komplexe mit sekundärem Amin

Um zu untersuchen, ob die zuvor diskutierte Deprotonierung der sekundären Amine überhaupt möglich ist, wurden die jeweiligen Kupfer(II)komplexe mit Triethylamin (NEt_3) versetzt und anschließend analysiert. Dabei wurde Triethylamin als Base gewählt, da das protonierte Triethylammoniumionkation einen pK_S -Wert von 10.65 in Wasser hat,^[186] und somit eine für die Katalyse plausible Basizität aufweist. Zusätzlich zeichnet sich Triethylamin durch seine sehr gute Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln aus und ist durch seinen sterischen Anspruch als Ligand ungeeignet.

Als Vorexperiment wurde zunächst von jedem Komplex eine 1 mM Lösung mit 10 eq Triethylamin versetzt. Dabei wurde für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit sekundärem Amin N3, bereits mit bloßem Auge eine deutliche Veränderung der Farbe, von blau zu einem leuchtenden grün, beobachtet. Die Lösungen der anderen Komplexe änderten ihre Farbe nicht oder nur sehr schwach. Die Lösungen der Komplexe mit sekundärem Amin $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$ - $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$, sowie der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L7}(\text{MeCN})]^{2+}$, wurden anschließend mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie genauer untersucht (vgl. Abbildung 18).

Werden zunächst die Spektren des Referenzkomplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L7}(\text{MeCN})]^{2+}$ betrachtet (als Vertreter mit zwei tertiären Aminen und mit einem Ethylrest an N7), fällt auf, dass sich das Spektrum durch die Zugabe von Triethylamin nur geringfügig ändert. Das Spektrum ohne Triethylamin weist dabei die für Kupfer(II)bispidinkomplexe typischen *dd*-Absorptionsbanden mit einem Maximum bei 619 nm

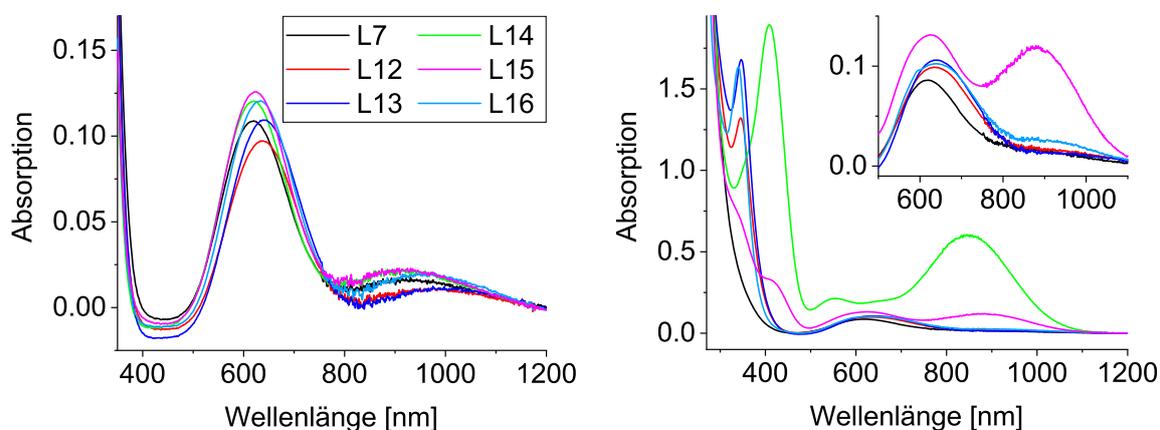


Abbildung 18: UV-Vis-NIR Absorptionsspektren ohne (links) und mit NEt_3 der Kupfer(II)-komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$ (sek. Amin N3), $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$ (sek. Amin N7), $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ (sek. Amin N3 und N7) und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L7}(\text{MeCN})]^{2+}$ (tert. Amin N3 Me und N7 Et). ($C_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \text{ mM}$, MeCN, RT (links) + 10 eq NEt_3 (rechts)).

($d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) und einem zweiten Maximum bei 919 nm ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) auf (vgl. Abbildung 18). Im Spektrum mit Triethylamin ist die *dd*-Bande bei etwa 619 nm etwas weniger intensiv. Die Form der Bande und die Position des Absorptionsmaximums sind jedoch gleich. Im Gegensatz dazu wird die zweite *dd*-Bande mit einem Maximum bei ca. 919 nm nicht mehr beobachtet. Auch für die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit sekundärem Amin N7, werden, wie bereits durch die nur schwachen Farbänderungen der Komplexlösungen vermutet, vergleichbar geringe Änderungen in den Absorptionsspektren gefunden. Auch hier wird für die Banden bei etwa 640 nm eine geringere Intensität beobachtet, während die Banden bei etwa 980 nm nicht mehr detektiert werden. Die Absorptionsmaxima bei ca. 640 nm liegen dabei, genauso wie beim Vergleichskomplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L7}(\text{MeCN})]^{2+}$, auch nach Zugabe des Triethylamins bei exakt den gleichen Wellenlängen (vgl. Abbildung 18).

Auch für die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit sekundärem Amin N3, unterscheiden sich die Positionen der Maxima nach Zugabe von Triethylamin nur geringfügig (< 10 nm, vgl. Abbildung 18). Die Änderungen im Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$, mit zwei sekundären Aminen, entsprechen dabei den Änderungen, die bereits für die Komplexe mit ausschließlich sekundärem Amin N7 beobachtet wurden. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Spektren der beiden Komplexe mit nur einem sekundärem Amin in Position N3, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$, vergleichsweise stark. Durch die Zugabe der Base wird in beiden Spektren je eine neue Bande bei 800 – 900 nm sowie eine neue Bande bei ca. 410 nm beobachtet. Besonders auffällig ist dabei das Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$, bei welchem deutlich intensivere Banden als für die anderen Komplexe detektiert werden (vgl. Abbildung 18). Auf Grund der hohen Intensität der Bande bei 410 nm wird dieser Bande ein *Charge-Transfer* Übergang zugeordnet.

Basierend auf den hier vorgestellten Experimenten konnte für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ gezeigt werden, dass die Deprotonierung des sekundärenamins in Position N3 durch Triethylamin oder eine vergleichbar starke Base möglich ist. Für die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ konnte die Deprotonierung durch NEt_3 anhand der beobachteten UV-Vis-NIR Spektren nicht eindeutig geklärt werden. Zunächst deuten die nur geringfügigen Änderungen der Banden bei 600 – 650 nm darauf hin, dass keine Deprotonierung der Komplexe durch die Zugabe von Triethylamin stattgefunden hat. Dies gilt im Besonderen, da den Banden die elektronische Anregung $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ zu Grunde liegt. Durch die Deprotonierung eines Komplexes in Position N3 und die damit verbundene höhere Elektronendichte am Donor sollte das in Richtung des Donors N3 ausgerichtete und am Übergang beteiligte Orbital $d_{x^2-y^2}$ energetisch angehoben werden, so dass ein deutlich verändertes Absorptionsspektrum, entsprechend dem Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$, erwartet wird. Auf der anderen Seite wurden durch die Zugabe von Triethylamin in den Spektren der beiden Komplexe zusätzliche Banden beobachtet, die nur durch eine Veränderung der Koordination des Kupferzentralatoms erklärt werden können. Da auf Grund des sterischen Anspruchs ausgeschlossen wird, dass Triethylamin als Koligand an den Komplex koordiniert, muss die beobachtete Veränderung der elektronischen Struktur des Kupferzentralatoms aus einer Manipulation des koordinierten Bispidinliganden resultieren. Die Deprotonierung der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ durch NEt_3 kann somit weder bestätigt noch eindeutig widerlegt werden. Auf Grund der Ergebnisse wird jedoch davon ausgegangen, dass der pK_S -Wert der Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ höher als der des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ ist, so dass durch die Verwendung einer stärkeren Base die Spektren der vollständig deprotonierten Komplexe erhalten werden.

Für die Derivate mit sekundärem Amin N7 stellt sich ebenfalls die Frage, ob eine Deprotonierung durch die Zugabe von Triethylamin stattgefunden hat. Auch in diesen Komplexen wird keine Veränderung der Banden bei etwa 620 nm beobachtet. Dies ist insofern erstaunlich, da durch die Variation der Substituenten an N7 durch verschiedene Alkylreste (Gruppe 1) die Absorptionsbande um bis zu 25 nm verschoben wird (615 – 640 nm, vgl. Tabelle 19 - Experimentalteil). Die Zugabe von Triethylamin scheint somit in den Komplexen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$, im Gegensatz zur Variation der Substituenten an N7, keinen Einfluss auf die Bindungsstärke des Donors N7 zu haben. Es wird daher auch für diese Komplexe davon ausgegangen, dass die pK_S -Werte höher als die des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ sind, so dass für eine vollständig Deprotonierung der Komplexe erneut eine stärkere Base verwendet werden müsste.

Zuletzt deutet jedoch die Tatsache, dass durch die Zugabe von Triethylamin für alle Komplexe mit sekundärem Amin, jedoch nicht für den Referenzkomplex mit tertiären Aminen, zusätzliche *Charge-Transfer* Banden beobachtet werden, auf eine teilweise stattfindende Deprotonierung aller Komplexe durch Triethylamin hin. Weitere Experimente unter Verwendung von stärkeren Basen wie Diazabicycloundecen (DBU) oder Diisopropylethylamin (DIPEA) für eine erfolgreiche Deprotonierung aller Komplexe wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Stattdessen wurde der Fokus auf den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ gelegt, für den die Deprotonierung mit Triethylamin gezeigt werden konnte.

4.9 Bestimmung des pK_S -Wertes des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$

Vor der Bestimmung des pK_S -Wertes des sekundärenamins N3 im Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}$ wurde zunächst untersucht, ob die Deprotonierung des Komplexes reversibel verläuft. Dazu wurde eine Lösung des Komplexes sukzessiv mit Triethylamin versetzt und die Veränderung mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt. Es wurden Spektren mit 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 und 5.0 eq NEt_3 im Bezug zur Kupferkomplekonzentration aufgenommen (vgl. Abbildung 19). Den Erwartungen entsprechend wurde dabei mit zunehmender Triethylaminkonzentration die Zunahme der Intensität der zuvor beschriebenen *Charge-Transfer* Banden bei 410 und 880 nm beobachtet. Bereits bei Zugabe von einem Äquivalent NEt_3 wurde dabei eine Absorption von mehr als 50 % der Intensität des vollständig deprotonierten Komplexes beobachtet. Zudem änderte sich das Spektrum ab einer Zugabe von etwa 3.0 eq NEt_3 nur noch geringfügig. Anschließend wurde durch Zugabe von zweimal 2.5 eq Trifluormethansulfonsäure (HOTf) die Reversibilität der Deprotonierung überprüft, wobei das ursprüngliche Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ erhalten wurde. Es fällt dabei jedoch auf, dass sich das Start- und das Endspektrum hinsichtlich ihrer Intensität im Bereich der *dd*-Bande leicht unterscheiden (vgl. Abbildung 19). Die Verringerung der Absorption wird dabei neben der Verdünnung durch die Zugabe von Säure und Base durch eine geringere Stabilität des deprotonierten Kupfer(II)komplexes erklärt.

In einer zweiten Messreihe sollte nun der pK_S -Wert des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ bestimmt werden. Da der Komplex nicht in Wasser löslich ist, erfolgte die Bestimmung in Acetonitril, wobei analog zu einer Publikation von Kaljurand *et al.* vorgegangen wurde.^[187] Die Basenstärke des Komplexes wurde dabei gegen Triethylamin bestimmt, da Acetonitril im Gegensatz zu Wasser weder als Protonenakzeptor noch als Protonendonator fungieren kann. Für die Bestimmung wurden, analog zu den vorherigen UV-Vis-NIR Untersuchungen, Lösungen des Kupfer(II)komplexes angesetzt und diese jeweils mit 10 eq NEt_3 sowie 1 – 8 eq Trifluoressigsäure (TFA) versetzt. Die Lösungen wurden anschließend mittels UV-Vis-NIR

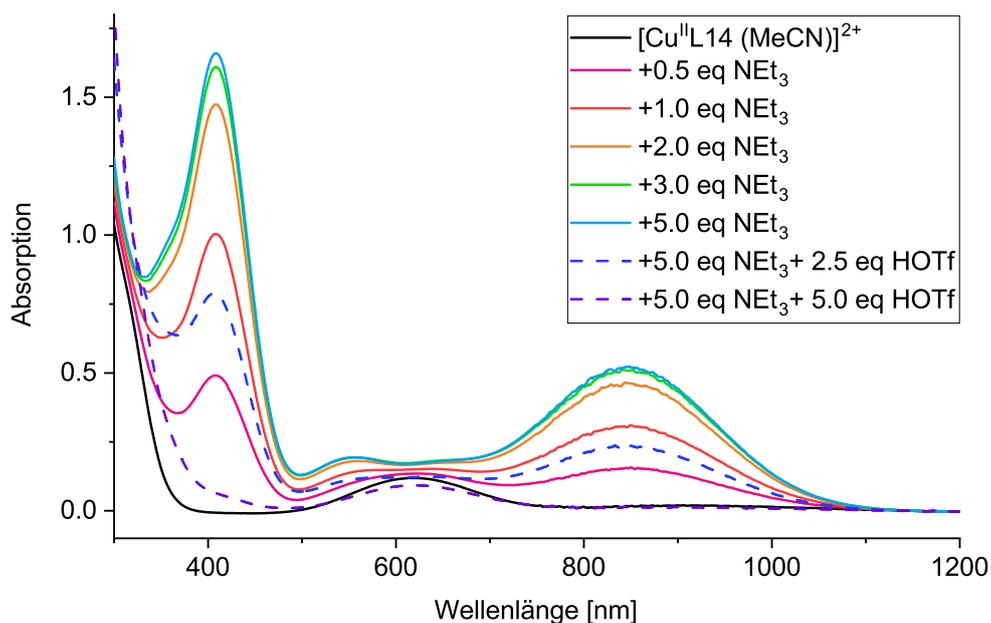


Abbildung 19: UV-Vis-NIR Spektren des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 0 – 5 eq NEt_3 , sowie 5 eq NEt_3 und 2.5 bzw. 5.0 eq HOTf . ($C_{\text{Cu}} = 1.0 \text{ mM}$, abs. MeCN , RT).

Spektroskopie untersucht und die jeweilige Absorption der durch die Deprotonierung neu entstandenen Bande bei 850 nm bestimmt (vgl. Abbildung 46 - Anhang). Anhand der dabei erhaltenen Absorptionswerte konnte das jeweilige Verhältnis aus deprotoniertem und protoniertem Komplex sowie das Verhältnis von Triethylamin und Triethylammoniumkation bestimmt werden. Anschließend wurde daraus analog zur Publikation von Kaljurand *et al.* der Unterschied zwischen dem pK_S -Wert des Kupferkomplexes und Triethylamin bestimmt.^[187] Dabei wurde eine Differenz (ΔpK_S) von -1.4 ± 0.3 berechnet, woraus sich für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ ein pK_S -Wert in Acetonitril ($\text{pK}_S(\text{MeCN})$) von 17.4 ± 0.3 ergibt. Der pK_S -Wert von NEt_3 in Acetonitril wurde in der gleichen Publikation mit 18.83 angegeben.^[187] Basierend auf einer Publikation von Rossini *et al.* wurde daraus für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ ein pK_S -Wert von 9.4 in Wasser abgeschätzt.^[188]

Durch die Bestimmung des pK_S -wertes konnte gezeigt werden, dass die Basizität des Amins eine Deprotonierung auch unter den Bedingungen der Katalyse nicht ausschließt. Zugleich weist der pK_S -Wert von 17.4 (in Acetonitril) jedoch darauf hin, dass sich dabei ein Gleichgewicht zwischen protonierter und deprotonierter Form einstellen könnte bzw. eine reversible Deprotonierung in Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Kupferkomplexes wahrscheinlich ist. Da jedoch keine Base aktiv zu den Katalysen hinzugefügt wurde, stellt sich die Frage, wodurch die Deprotonierung verursacht werden könnte.

Werden diesbezüglich die einzelnen Bestandteile der Katalysen hinsichtlich ihrer Lewis-Basizität genauer betrachtet, fällt der Fokus zunächst auf das Produkt 2-Phenyl-1-tosylaziridin sowie das Oxidationsmittel PhINTs. Beide könnten auf Grund ihrer freien Elektronenpaare am Stickstoff als Protonenakzeptor fungieren. Jedoch ist die Basizität beider Verbindungen geringer als die von Triethylamin, so dass im Besonderen für die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine Deprotonierung unwahrscheinlich erscheint. Weitaus plausibler ist hingegen, dass das gebildete Kupferniten selbst als Base

fungiert. Evans *et al.* haben diesbezüglich beobachtet, dass PhINTs in Anwesenheit einer Kupfer(I)-spezies unter anderem in Acetonitril innerhalb weniger Minuten zu Iodbenzol und p-Toluolsulfonamid zerfällt. Die für die Bildung des Toluolsulfonamids benötigten Protonen wurden dabei vom Lösungsmittel (MeCN) abstrahiert.^[44] Die Deprotonierung der vergleichsweise einfach deprotonierbaren sekundären Amine N3 im jeweiligen Komplex ist somit auch während der Katalyse plausibel. Zugleich könnten diese Ergebnisse auch die vergleichsweise geringe Reaktivität der Komplexe mit sekundärem Amin N7 erklären. Weisen diese, wie anhand der Deprotonierungsexperimente mit Triethylamin vermutet (vgl. Kapitel 4.8), eine geringere Säurestärke auf, reicht die Basizität der in der Katalyse vorliegenden Verbindungen nicht für eine reversible Deprotonierung der Komplexe in dem Maße aus, wie sie für die Komplexe mit sekundärem Amin N3 vermutet wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Komplexe mit sekundärem Amin N7 nur unwesentlich von den Komplexen ohne sekundärem Amin unterscheiden, was durch die Katalyseergebnisse bestätigt wird (vgl. Tabelle 6).

Die reversible Deprotonierung der Komplexe mit sekundärem Amin N3 wird, basierend auf diesen Ergebnissen, als wahrscheinlichste Ursache für die außergewöhnliche katalytische Aktivität dieser Komplexe angenommen. Um diese Frage abschließend zu beantworten, sollte jedoch in weiteren Experimenten eine starke Base wie DBU aktiv zur Deprotonierung in der Katalyse eingesetzt werden. Sollte dabei die Aktivität der Derivate mit sekundärem Amin N3 weiter gesteigert werden, so deutet vieles darauf hin, dass anstelle einer reversiblen Deprotonierung im Katalysezyklus lediglich die deprotonierten Komplexe eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen. Dies würde allerdings, wie zuvor diskutiert, den Erwartungen widersprechen. Sollte die Aktivität jedoch sinken, kann dies als weiterer Hinweis auf einen reversiblen Deprotonierungsschritt betrachtet werden. In diesem Fall wäre es interessant, ob die Aktivität durch einstellen eines idealen pH-Wertes weiter gesteigert werden kann. Zusätzlich könnte in weiteren Katalyseexperimenten unter Verwendung der Komplexe mit sekundärem Amin N7 ebenfalls eine starke Base zugesetzt werden, um auch diese aktiv zu deprotonieren. Sollte daraus eine gesteigerte Katalyseaktivität resultieren, würde dies den postulierten Mechanismus weiter unterstützen und zugleich eine allgemeine Gültigkeit des Mechanismus demonstrieren. Es könnte so ein neuer, allgemein gültiger Ansatz zur Steigerung der Aktivität von redoxaktiven Katalysatoren gefunden werden. Im nächsten Kapitel wird jedoch zunächst eine alternative Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Komplexe mit sekundärem Amin N3 und sekundärem Amin N7 diskutiert.

4.9.1 Position der Nitrengruppe

Wie zuvor diskutiert konnte für die Komplexe mit sekundärem Amin N7 nicht eindeutig gezeigt werden, ob eine Deprotonierung der Komplexe unter den Bedingungen der Katalyse möglich ist. In diesem Kapitel wird der Einfluss eines deprotonierten sekundären Amins N3 bzw. sekundären Amins N7 auf die elektronische Struktur des jeweiligen Komplexes genauer diskutiert. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die aus der jeweiligen Position resultierenden Unterschiede und deren denkbare Einflüsse auf die katalytische Aktivität der Komplexe gelegt.

Der wohl offensichtlichste Unterschied zwischen den Derivaten mit sekundärem Amin N3 und N7 ist ihre relative Position im Komplex. Dabei ist das Amin N7 in axialer Position koordiniert, während das Amin N3 in äquatorialer Position koordiniert ist. Hieraus resultieren deutlich unterschiedliche Bindungslängen

zwischen dem Kupferzentralatom und dem jeweiligen sekundären Amin. In den Derivaten mit sekundärem Amin N3 ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{Cl})]^+$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L15}(\text{Cl})]^+$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L16}(\text{MeCN})]^{2+}$) wird dabei ein Abstand von etwa 2.01 Å in den Kristallstrukturen der Kupfer(II)komplexe bestimmt, in den Derivaten mit sekundärem Amin N7 ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12}(\text{MeCN})]^{2+}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13}(\text{MeCN})]^{2+}$) beträgt die Distanz hingegen 2.24 – 2.26 Å (vgl. Kapitel 4.2: Tabelle 4). Dies könnte die Ursache für eine unterschiedliche Azidität der sekundären Amine in Position N3 und N7 sein. Zudem resultiert daraus positionsabhängig ein unterschiedlich starker Einfluss einer möglichen Deprotonierung auf die Elektronendichte am Kupferzentralatom.

Neben der Bindungslänge unterscheiden sich die beiden Positionen hinsichtlich ihrer relativen Lage bezüglich eines zusätzlich koordinierten Koliganden. Anhand der Kristallstrukturen der untersuchten Kupfer(II)komplexe zeigt sich, dass die äquatoriale Position *trans*-N3 bevorzugt besetzt wird (vgl. Kapitel 4.2: Abbildung 11). Auch wenn dies lediglich für die Kupfer(II)komplexe untersucht werden konnte, wird davon ausgegangen, dass auch in den Nitrenkomplexen der zusätzliche Ligand (die Nitrengruppe) bevorzugt in dieser Position (*trans*-N3) koordiniert. Einen weiteren Hinweis darauf liefern die Katalyseergebnisse. Der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$, in dem nur die Position *trans*-N3 zur Verfügung steht, reiht sich in den Trend zwischen Redoxpotential und katalytischer Aktivität ein, der für die Komplexe mit tetradentaten Liganden aus Gruppe 1 beobachtet wird. Im Gegensatz dazu weichen die Ergebnisse für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$, in dem nur die Position *trans*-N7 zur Verfügung steht, stark von diesem Trend ab (vgl. Kapitel 4.4: Abbildung 13). Es wird daher vermutet, dass in den Komplexen mit tetradentaten Liganden die Nitrengruppe, wie im Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6 NTs}]^+$, *trans*-N3 koordiniert. Die Katalyseergebnisse stehen somit im Einklang mit den Rückschlüssen aus den Kristallstrukturen.

Auch für die Komplexe mit einem sekundären Amin resultiert daraus, dass obwohl eine freie Koordinationsstelle *trans*-N3 als auch *trans*-N7 zur Verfügung steht, die Nitrengruppe bevorzugt *trans*-N3 koordiniert vorliegt. In Komplexen mit einem sekundären Amin in Position N7 ist die Nitrengruppe somit in *cis*-Position zum sekundären Amin koordiniert, während in Komplexen mit sekundärem Amin N3 sich das sekundäre Amin in *trans*-Position zur Nitrengruppe befindet. Die Deprotonierung hat daher in Komplexen mit sekundärem Amin N3 einen anderen Einfluss auf die Nitrengruppe als in Komplexen mit sekundärem Amin N7 (vgl. Abbildung 20). Es ist somit auch plausibel, dass sich die Komplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften stark unterscheiden. Der theoretische Hintergrund dazu wird im Folgenden genauer beleuchtet.

In Komplexen mit einem sekundären Amin N3 interagiert das sekundäre Amin mit den gleichen Orbitalen des Kupferzentralatoms wie die *trans*-positionierte Nitrengruppe (vgl. Abbildung 20). Dabei bilden beide Donoren mit dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupferzentralatoms eine σ -Bindung aus, wobei die Nitrengruppe wie auch das sekundäre Amin N3 Elektronendichte in das Orbital schieben und somit in direkter Wechselwirkung stehen. Im Gegensatz dazu bildet der *cis*-positionierte Donor N7 seine σ -Bindung mit dem d_{z^2} -Orbital und schiebt seine Elektronendichte in ein zur Nitrengruppe orthogonal orientiertes Orbital. Es findet daher keine direkte Wechselwirkung mit der σ -Bindung der NTs-Gruppe statt. Auf Grund der elektronischen Struktur der NTs-Gruppe mit sechs Elektronen in der Valenzschale des Stickstoffatoms kann dabei der Nitrenkomplex in zwei unterschiedlichen Formen vorliegen. Entweder in einer Singulett-Form (Fischer-artig), in der die beiden freien Elektronen am Stickstoffatom im selben p -Orbital liegen und somit ein freies senkrecht positioniertes p -Orbital am Stickstoff vorliegt, oder in

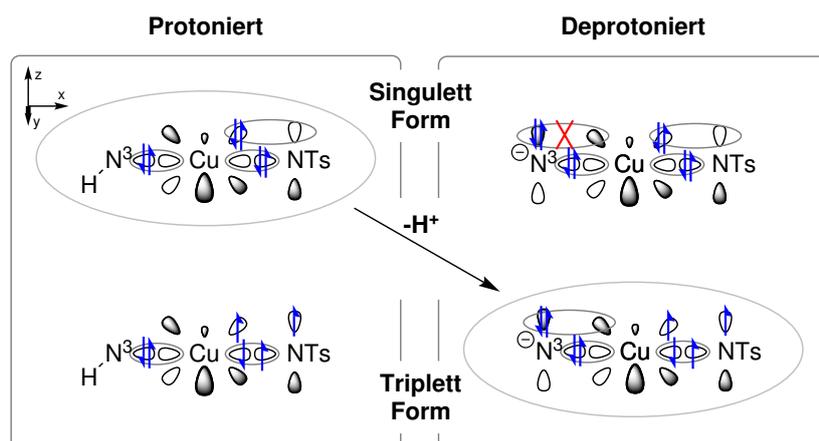


Abbildung 20: Einfluss der Deprotonierung des Donors N3 auf den elektronischen Zustand des Nitrenkomplexes. Dargestellt sind die für die Bindung relevanten Orbitale inklusive der für die Wechselwirkungen relevanten Elektronen. (N: sp^3 - protoniert, $sp^2 + p_z$ - deprotoniert, Cu: $d_{x^2-y^2} + d_{xz}$, NTs: $sp^2 + p_z$). Orbitale, die miteinander eine Bindung ausbilden, sind durch ein Ellipsoid gekennzeichnet und abstoßende Wechselwirkungen durch ein rotes Kreuz markiert.

einer Triplett-Form (radikalisch Fischer-artig), in der die beiden Elektronen je in einem der beiden verfügbaren p -Orbitalen lokalisiert sind (vgl. Abbildung 20).^[82,84] Die beiden Nitrenformen unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihrer Donorstärke. Die Singulett-Form führt zu einer starken σ -Hinbindung, durch welche verstärkt die Elektronendichte von der Nitrengruppe in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupferzentralatoms geschoben wird und zu einer π -Rückbindung, durch welche Elektronendichte aus dem d_{xz} -Orbital des Kupferatoms in das unbesetzte p -Orbital der Nitrengruppe geleitet wird. Die Singulett-Form kann daher durch eine Doppelbindung zwischen Nitrengruppe und Kupferzentralatom beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.8). In der Triplett-Form resultiert die σ -Bindung hingegen aus einem der beiden ungepaarten Elektronen am Stickstoffdonor und einem Elektron des Kupferzentralatoms. Dies hat zur Folge, dass weniger Elektronendichte vom Stickstoffdonor auf das Kupferzentralatom übertragen wird. In dieser Bindungsform liegt das nicht an der Bindung beteiligte Elektron des Stickstoffatoms als Radikal lokalisiert auf der Nitrengruppe vor. Auch wenn das Radikal eine zusätzliche π -Bindung mit einem weiteren Elektron des Kupferzentralatoms ausbilden kann, ist die Bindung schwächer als in der Singulett-Form. Die Triplett-Form wird daher auch als radikalische Spezies mit einer Einfachbindung zwischen dem Kupferzentralatom und der NTs-Gruppe beschrieben.

Betrachtet man nun die Deprotonierung des sekundären Amins in der jeweiligen Position unterscheiden sich die Auswirkungen auf die Nitrengruppe deutlich. Wird der Donor N3 in *trans*-Position zur Nitrengruppe deprotoniert führt dies zunächst zu einer Stärkung der Cu-N3 σ -Hinbindung und somit zu einer höheren Elektronendichte im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Zusätzlich liegt am Donor N3 ein senkrecht orientiertes, vollbesetztes p_z -Orbital vor, das Elektronendichte in das d_{xz} -Orbital des Kupferzentralatoms schiebt. Die Deprotonierung eines sekundären Amins in Position N3 führt somit zu einer höheren Elektronendichte in beiden Orbitalen, die mit der NTs-Gruppe wechselwirken. Wird stattdessen ein sekundäres Amin in Position N7 deprotoniert, wird ebenfalls mehr Elektronendichte in das Bindungsorbital geschoben. Im Gegensatz zur Deprotonierung in Position N3 wird dadurch die Elektronendichte im d_{z^2} -Orbital erhöht. Zusätzlich liegt auch hier am Donor ein freies Elektronenpaar senkrecht zur σ -Bindung vor. Dies führt dazu, dass auch durch die Deprotonierung in Position N7 mehr Elektronendichte in das d_{xz} -Orbital

geschoben wird. Die Deprotonierung eines sekundärenamins in Position N7 hat jedoch keinen direkten Einfluss auf die σ -Bindung der Nitrengruppe.

Werden abschließend die beiden möglichen sekundärenamine und die mit einer Deprotonierung einhergehenden Folgen verglichen, fällt auf, dass in beiden Fällen die Elektronendichte am Kupferzentralatom durch die Deprotonierung erhöht wird. Während die Deprotonierung eines sekundärenamins N7 jedoch nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Bindung der Nitrengruppe zum Kupferzentralatom hat, könnte die Deprotonierung in Position N3 zu einer Änderung des Nitrencharakters führen. Durch die höhere Elektronendichte im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital wird dabei die Triplett-Form des Nitrens, mit schwächerer σ -Hinbindung, energetisch günstiger, während die Singulett-Form, mit stärkerer σ -Hinbindung, energetisch ungünstiger wird (vgl. Abbildung 20). Der radikalische Charakter der Nitrengruppe wird dadurch erhöht und zugleich die Reaktivität des Nitrenkomplexes gesteigert.

4.10 Weitere Charakterisierung des deprotonierten Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$

Zuletzt wurde der deprotonierte Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit zusätzlichen Messmethoden analysiert, um eine genauere Aussage über die Auswirkungen der Deprotonierung treffen zu können. Da nur für diesen Komplex die Deprotonierung mit Triethylamin eindeutig gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel 4.8), wurden die anderen Komplexe mit sekundärem Amin an dieser Stelle nicht weiter untersucht.

Zunächst wurde der Komplex massenspektrometrisch mittels ESI-MS untersucht. Dazu wurde eine Probe des Komplexes mit 10 eq NEt_3 sowie eine Probe ohne NEt_3 in Acetonitril gelöst und anschließend analysiert. In der Probe ohne Triethylamin wurde als Hauptsignal eine $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}]^{2+}$ Spezies ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14} + \text{H}_2\text{O} + \text{OTf}^-$), entsprechend den Erwartungen beobachtet. Anschließend wurde die Probe mit Triethylamin untersucht. Auch in dieser Probe konnten den intensivsten Signalen ausschließlich Spezies mit protoniertem Ligand zugeordnet werden. Überraschenderweise konnte kein Signal dem deprotonierten Komplex direkt zugeordnet werden. Jedoch wurden zusätzlich zu den Signalen mit Triflat oder Hydroxyd als Gegenion für jede Kupfer(II)spezies auch Signale mit Acetat als Gegenion gefunden. Da Acetat in der Probe ohne Triethylamin nicht als Gegenion beobachtet wurde und die Messungen zudem direkt nacheinander durchgeführt wurden (zuerst die Probe ohne, dann die Probe mit Triethylamin), wird dies als Hinweis auf den deprotonierten Komplex betrachtet. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Komplex erfolgreich durch das zugesetzte Triethylamin deprotoniert wurde, jedoch beim Einspritzen der Probe, durch aus dem Gerät stammende Spuren von Essigsäure, reprotoniert wurde. Da sich dabei die Ladung des Komplexes erhöht, wird als Gegenion das freierwerdende Acetat beobachtet. Die Essigsäure stammt dabei vermutlich aus einer zuvor durchgeführten Messung und konnte durch Spülen des Messgeräts vor der Messung nicht vollständig entfernt werden.¹² Alternativ könnte das Acetat auch aus einem Austausch des Gegenions von Triflat zu Acetat resultieren. Da jedoch kein Austausch in der Probe ohne Triethylamin beobachtet wurde, wird diese Möglichkeit ausgeschlossen.

¹² Addukte mit zuvor gemessenen Bestandteilen bzw. Spezies unter Austausch des Gegenions stellen ein häufig beobachtetes Problem bei ESI-MS Messungen dar und werden als *memory effect* bezeichnet.^[93,189] Die Ursache dafür sind aus vorherigen Messungen stammende Verunreinigungen. Besonders häufig werden dabei Lösungsmitteladdukte sowie Protonierungen und Deprotonierungen durch Rückstände von Säuren und Basen beobachtet. Die Säuren und Basen stammen dabei aus zuvor gemessenen Proben, denen sie mitunter aktiv zugemischt wurden, um eine höhere Ionenkonzentration zu erreichen. Sie stellen daher eine typische Verunreinigung dar.

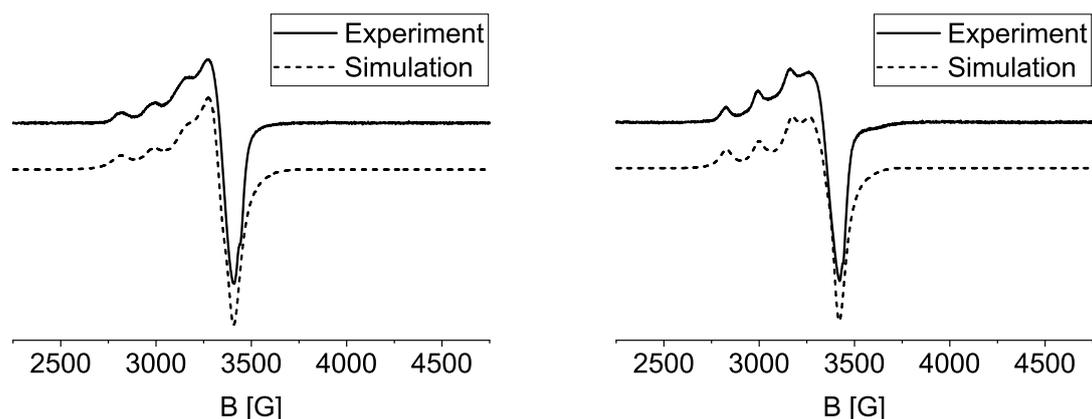


Abbildung 21: Simulierte und gemessene ESR-Spektren des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ ohne Triethylamin (links: $g_z = 2.240$, $g_{x,y} = 2.063$, $A_z = 174 \times 10^{-4}$ cm, $A_{x,y} = 15 \times 10^{-4}$ cm, $f = 9.629987$ GHz) und mit 100 eq NEt_3 (rechts: $g_z = 2.230$, $g_{x,y} = 2.060$, $A_z = 174 \times 10^{-4}$ cm, $A_{x,y} = 22 \times 10^{-4}$ cm, $f = 9.629241$ GHz). ($C_{\text{Cu}} = 1$ mM, 10 K, abs. MeCN).

Zusätzlich wurde der Komplex mittels Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie untersucht. Für die Untersuchungen wurden Lösungen des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ (1 mM) mit 0 und 100 eq NEt_3 analysiert. Interessanterweise wurden dabei entgegen den Erwartungen für alle Proben näherungsweise die selben g -Werte bestimmt. Für die Probe mit 100 eq NEt_3 wurden Werte von $g_z = 2.230$ und $g_{x,y} = 2.060$ ermittelt und für die Probe ohne Triethylamin Werte von $g_z = 2.240$ und $g_{x,y} = 2.063$ (vgl. Abbildung 21). Die Messungen wurden dabei in trockenem Acetonitril bei ca. 10 K durchgeführt. Um die Proben auf diese Temperatur abkühlen zu können, wurden diese vor der Messung mittels flüssigem Stickstoff auf 77 K vorgekühlt. Dabei änderte sich die Farbe der Probenlösungen mit Triethylamin von leuchtend-grün zu blau. Beim Auftauen der Probe erfolgte die Rückfärbung. Auch wenn die gefrorene Lösung der Probe mit Triethylamin sich in ihrer blauen Farbe optisch von der Probe ohne Triethylamin unterschied, wurde überprüft, ob durch den Phasenübergang eine Reprotonierung des Komplexes erfolgt. Durch diese könnte der geringe Unterschied zwischen den gemessenen g -Werten der beiden Proben erklärt werden. Um dies genauer zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen von 10 K bis zum Schmelzen der Lösung bei etwa -45 °C durchgeführt. Zusätzlich wurden bei Raumtemperatur isotrope Spektren der Lösungen mit und ohne Triethylamin aufgenommen. Dabei wurde keine temperaturabhängige Änderung der g -Werte beobachtet. Sowohl für die Proben bei RT als auch für die Proben bei 10 K wurden unabhängig von der Triethylaminzugabe annähernd die gleichen isotropen g -Werte bestimmt. Die Werte betragen dabei mit 100 eq Triethylamin $g_{\text{iso,RT}} = 2.116$, $g_{\text{iso,10K}} = 2.117$ und ohne Triethylamin $g_{\text{iso,RT}} = 2.117$, $g_{\text{iso,10K}} = 2.117$. Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass eine Reprotonierung durch den Phasenübergang ausgeschlossen werden kann und dass die Deprotonierung nur eine geringe Änderung der elektronischen Struktur des Komplexes verursacht. Diese Ergebnisse wurden zusätzlich durch DFT Rechnungen von Kevin Kirchgeßner simuliert. Auch wenn die dabei berechneten g_{iso} -Werte um etwa 0.03 – 0.05 von den experimentellen Werten abweichen, ergab sich auch hier nur ein geringer Unterschied in den g_{iso} -Werten von 0.027 zwischen dem protonierten und deprotonierten Komplex.

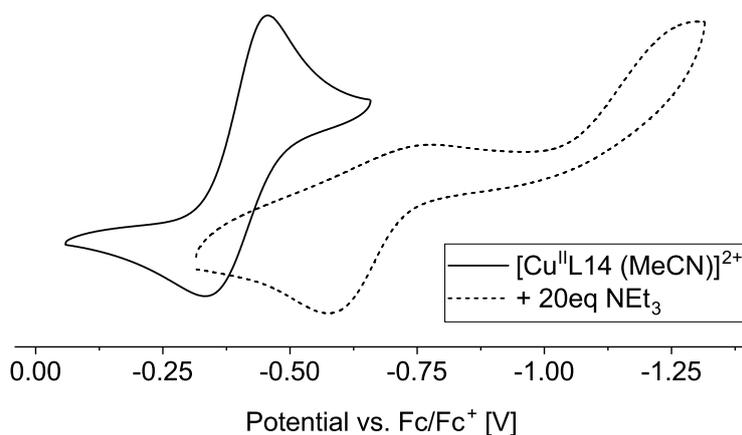


Abbildung 22: Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ ohne und mit 20 eq NEt_3 . ($C_{\text{Cu}} = 1 \text{ mM}$, RT, MeCN, Ar, $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$, Arbeitselektrode: GCE, Gegenelektrode: Pt, Referenzelektrode: Ag/AgNO_3 , Messrichtung: im Uhrzeigersinn).

Zuletzt sollte das Redoxpotential des deprotonierten Komplexes bestimmt werden. Die Messungen dazu wurden analog zu den vorherigen Bestimmungen der Redoxpotentiale durchgeführt. Dabei wurde eine 1 mM Lösung des Kupferkomplexes in trockenem Acetonitril mit 20 eq Triethylamin versetzt und anschließend mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Anhand der erhaltenen Daten stellte sich heraus, dass den Erwartungen entsprechend das Redoxpotential durch die Deprotonierung zu einem negativeren Wert verschoben wird. Jedoch konnte anhand dieser Messungen das Redoxpotential nicht eindeutig bestimmt werden, da anstelle eines reversiblen Signals, wie es für den Komplex ohne Triethylamin beobachtet wurde, ein nicht reversibles Signal detektiert wurde (vgl. Abbildung 22).

Bei der Betrachtung des Voltammogramms des deprotonierten Komplexes fallen mehrere Dinge auf. Während das anodische Signal, welches durch Erhöhung der Spannung beobachtet wird, gegenüber der Messung ohne Triethylamin lediglich zu einem negativeren Wert verschoben wird, wurden für die Messung mit Base zwei kathodische Signale beobachtet. Dabei ist nur ein sehr schwaches Signal bei einer Spannung von etwa $-0.7 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ zu erkennen, bei der das kathodische Signal für einen vollständig reversiblen Prozess erwartet wurde. Es wird jedoch ein weiteres stark verschobenes Signal bei ca. $-1.2 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ beobachtet. Durch Messungen mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten, wobei eine größere Separation der Signale bei höherer Scangeschwindigkeit beobachtet wurde, konnte gezeigt werden, dass beide Signale dem Komplex zugeordnet werden können (vgl. Abbildung A3 - Anhang). Die starke Separation des intensiven kathodischen und des anodischen Signals kann dabei durch einen Elektronentransfer mit anschließender Änderung des Systems erklärt werden.^[190] Ob es sich dabei um die Reprotonierung bzw. Anlagerung des Triethylammoniumkations an den deprotonierten Donor N3 handelt, konnte nicht geklärt werden. Alternativ könnte auch eine Änderung der Komplexgeometrie durch Abstraktion oder Positionswechsel des Liganden sowie eine chemische Reaktion für das beobachtete Verhalten verantwortlich sein. Da jedoch eindeutig eine Veränderung des Cyclovoltammogramms durch Zugabe von Triethylamin beobachtet wurde, kann dies als weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Deprotonierung interpretiert werden. Da zudem das Redoxpotential des deprotonierten Komplexes zu einem negativeren Wert verschoben ist, wird, wie zuvor diskutiert, die reine Deprotonierung des Komplexes als Ursache für die extreme Steigerung der katalytischen Aktivität als sehr unwahrscheinlich eingeschätzt.

4.11 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden zahlreiche neue Kupfer(I)- und Kupfer(II)bispidinkomplexe synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysator für die Aziridinierung von Styrol untersucht. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Substituenten an N7, die Reduktion und Verseifung der Seitengruppen, die Reduktion des Ketons am Bispidinrückgrat sowie der Einfluss von sekundären Amininen, anstelle von tertiären Amininen, in Position N3 und N7 untersucht. Es wurde gezeigt, dass durch die Einführung verschiedener Substituenten an N7, sowohl durch deren sterischen Anspruch als auch durch deren elektronische Eigenschaften, die Komplexeigenschaften manipuliert werden können. Dabei wurde beobachtet, dass jegliche Modifikationen, sterisch wie elektronisch, zu einer höheren katalytischen Aktivität und zu einer höheren Ausbeute in der katalytischen Aziridinierung gegenüber dem Referenzkomplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{+2+}$ führen. Zusätzlich wurde durch die Reduktion und Verseifung der Seitengruppen sowie durch die Reduktion des Bispidinrückgrats ebenfalls eine Steigerung der katalytischen Aktivität bewirkt. Überraschenderweise wurden dabei vergleichbar hohe Werte bestimmt wie für die Komplexe mit modifizierten Alkylresten an N7. Die ermittelten TOFs erreichten dabei sowohl für die Kupfer(I)- als auch für die Kupfer(II)komplexe das fünf- bis zehnfache der TOF des jeweiligen Referenzkomplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L1}(\text{MeCN})]^+$ bzw. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$. Die stärkste Änderung und damit herausragende katalytische Eigenschaften wurden durch die Einführung eines sekundärenamins an der Position N3 beobachtet. Dabei wurde für die Kupfer(II)komplexe eine 500-fach höhere TOF beobachtet und für die Kupfer(I)komplexe eine Steigerung der TOF auf mehr als das 1000-fache. Im Gegensatz dazu wurde für Komplexe mit sekundärem Amin in Position N7 nur eine Steigerung der katalytischen Aktivität um das 6- bis 20-fache beobachtet, so dass für diese vergleichbare Werte, wie für die zuvor erwähnten Komplexe mit Alkylresten an N7, ermittelt wurden.

Um die Auswirkungen der Modifikationen auf die katalytischen Eigenschaften besser zu verstehen, wurden die Komplexe hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, ihrer optischen Eigenschaften und ihres Redoxpotentials untersucht. Dabei konnte der in vorherigen Arbeiten beschriebene Trend einer höheren Katalyseaktivität mit steigendem Redoxpotential grundsätzlich bestätigt werden.^[47] Es zeigte sich jedoch, dass es sich hierbei lediglich um einen Faktor von vielen handelt, die schlussendlich die Katalyseaktivität der untersuchten Komplexe bestimmen. Neben dem Redoxpotential konnte dabei auch der sterische Anspruch des Liganden als weiterer Faktor identifiziert werden. Durch die erneute Untersuchung der beiden Komplexe mit fünfzähligen Liganden $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ konnte die zuvor postulierte Vermutung, dass für eine erfolgreiche katalytische Aziridinierung zwei benachbarte freie Koordinationsstellen benötigt werden, widerlegt werden. Stattdessen stellte sich heraus, dass die katalytischen Eigenschaften des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$, welcher eine freie Koordinationsstelle in äquatorialer Ebene aufweist, entsprechend der beobachteten Abhängigkeiten gut in die Reihe der Komplexe mit vierzähligen Liganden passt. Im Gegensatz dazu stellte sich der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ mit freier axialer Koordinationsstelle als vergleichsweise schlechter Katalysator heraus. Hieraus konnte geschlossen werden, dass auch in den Komplexen mit vierzähligen Liganden die Koordinationsstelle in äquatorialer Position bevorzugt durch die NTs-Gruppe besetzt wird und daher für die Katalyse entscheidend ist.

Für die Derivate mit einem sekundären Amin in Position N3 wurde eine Steigerung der katalytischen Aktivität beobachtet, die weder durch die elektronischen noch sterischen Eigenschaften der Komplexe ausreichend erklärt werden konnte. Stattdessen wurde für diese Derivate eine reversible Deprotonierung als wahrscheinlichste Ursache für die drastisch gesteigerte Katalyseaktivität identifiziert. Der direkte

Nachweis eines deprotonierten Kupferkomplexes in der Katalyse bzw. einer deprotonierten Nitrenspezies konnte jedoch nicht erbracht werden, da diese auf Grund ihrer hohen Reaktivität weder isoliert noch charakterisiert werden konnten. Stattdessen wurde die Deprotonierung des sekundärenamins in Position N3 anhand des Kupfer(II)komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ untersucht und charakterisiert. Durch die Bestimmung des pK_S -Wertes und die Bestätigung der Reversibilität der Deprotonierung anhand des Kupfer(II)komplexes konnte das Konzept der reversiblen Deprotonierung als wahrscheinliche Ursache für die außergewöhnliche Reaktivität in der Katalyse identifiziert werden. Zusätzlich wurde der deprotonierte Komplex mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie, ESI Massenspektrometrie und Cyclovoltammetrie genauer untersucht. Dabei konnte die Deprotonierung anhand einer veränderten optischen Absorption, eines negativeren Redoxpotentials und abweichenden Spezies in den Untersuchungen mittels ESI-MS beobachtet werden.

4.12 Fazit und Ausblick

Basierend auf den in diesem Kapitel präsentierten Ergebnissen ergeben sich zahlreiche Fragestellungen und interessante Möglichkeiten für weitere Experimente. Gleichzeitig konnten im Rahmen dieser Arbeit einige Fragen nicht eindeutig beantwortet werden, die in folgenden Forschungsprojekten weiter untersucht werden sollten. Dabei steht die Charakterisierung der aktiven Kupfernitrenspezies im Vordergrund. Alle Versuche, die im Rahmen dieser Arbeit dazu unternommen wurden, scheiterten letztendlich oder führten zu uneindeutigen Ergebnissen. Der vermeintlich vielversprechendste Ansatz ist dabei die Lebensdauer der Nitrenspezies durch tiefe Temperaturen zu erhöhen bzw. durch Verwendung von *freeze quench* Techniken Abbauprozesse sowie Reaktionen mit anderen Molekülen zu unterdrücken. Erste Versuche in diese Richtung wurden bereits durchgeführt. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass mit abnehmender Temperatur im besonderen Maße die Bildung der Nitrenspezies, sprich die Oxidation der Komplexe, gehemmt ist. In Untersuchungen bei unter $-30\text{ }^\circ\text{C}$ führte dies dazu, dass kein oder nur ein sehr langsamer Abbau des Oxidationsmittels beobachtet wurde, so dass keine Zuordnung einer Absorptionsbande zu einer Nitrenspezies möglich war. Im Gegensatz dazu konnte die Oxidation unterschiedlicher Kupfer(I)komplexe bei Raumtemperatur mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie beobachtet werden. Jedoch war es auch hierbei nicht möglich einer Nitrenspezies eine Absorptionsbande oder ein UV-Vis-NIR Spektrum eindeutig zuzuordnen. In zukünftigen Untersuchungen wäre es daher besonders interessant einen Komplex zu synthetisieren der die Nitrenspezies besonders gut stabilisiert. Dabei könnte der Fokus auf fünfzählige Liganden gelegt werden, die durch Einbringung sterischer Reste die Nitrengruppe abschirmen, oder auf Liganden, die elektronisch die Nitrengruppe deaktivieren und dadurch stabilisieren können.

Ein weiterer Fokus sollte zudem auf die Bestimmung der Oxidationsstufe der Nitrenspezies gelegt werden, um den Reaktionsmechanismus der katalytischen Aziridinierung durch Kupferbispidinkomplexe weiter aufzuklären. Von besonderem Interesse sind dabei Unterschiede zwischen den Komplexen mit sekundärem Amin N3, sekundärem Amin N7 und Komplexen mit ausschließlich tertiären Aminen in Anwesenheit und Abwesenheit einer Base. Die Oxidationsstufe könnte dazu möglicherweise durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS/XANES) der oxidierten Lösungen in flüssigem und gefrorenem Zustand bestimmt werden.

Zusätzlich sollte die Deprotonierung der Komplexe und die daraus resultierende postulierte Aktivierung der NTs-Gruppe direkt gezeigt werden. Wie bereits zuvor erwähnt, könnten dazu aktiv Basen den Katalysen zugesetzt werden. Basierend auf den daraus resultierenden Änderungen in der Reaktivität der

Komplexe sollten sich Hinweise für oder gegen einen reversiblen Deprotonierungsschritt in der Katalyse ergeben. Sollte dabei durch Verwendung einer starken Base wie DBU auch die Derivate mit sekundärem Amin N7 aktiviert werden, könnte einerseits die Aktivität der Komplexe durch Einstellen eines idealen pH-Werts weiter gesteigert und andererseits das Prinzip der reversiblen Deprotonierung auf weitere redoxaktive Katalysatoren übertragen werden. Mit diesem Hintergrund sollte der Einfluss sekundärer Amine auch auf andere Bispidinkomplexe, unter Verwendung anderer Metalle, untersucht werden. Dabei stehen die Eisenbispidinkomplexe an erster Stelle, die sowohl mittels PhINTs als Aziridinierungskatalysator eingesetzt werden können als auch durch unterschiedliche Sauerstoff-basierte Oxidationsmittel zu Eisenoxidospezies oxidiert werden und dadurch eine große Zahl unterschiedlicher Reaktionen eingehen können.

Des Weiteren wäre es interessant weitere Liganden zu synthetisieren, die unterschiedliche Substituenten an N3 aufweisen. Die in dieser Arbeit untersuchten Substitutionen würden dadurch logisch erweitert und zugleich wäre es möglich ein besseres Verständnis zu erlangen, wie die beiden Aminendonoren N3 und N7 die katalytische Aktivität der Komplexe beeinflussen.

5 Untersuchung Bispidin-basierter Eisennitrenkomplexe

5.1 Hintergrund und Motivation

Nachdem im ersten Kapitel dieser Arbeit der Fokus auf Kupfernitrenkomplexe und deren Einsatz in der katalytischen Aziridierung von Styrol gelegt wurde, sollen im zweiten Teil erstmals Bispidin-basierte Eisennitrenkomplexe untersucht werden. Das erste Ziel in diesem Kapitel ist daher die Existenz der postulierten Eisennitrenspezies nachzuweisen und diese zu charakterisieren. Die Untersuchungen werden dabei anhand der am besten untersuchten Eisenbispidinkomplexen, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ durchgeführt (vgl. Abbildung 23).^[21,34,90,92–94,104,125,128,191] Durch die Komplexe der beiden fünfzähligen Liganden, L5 und L6, sollen zunächst die Chancen maximiert werden, stabile Eisennitrenspezies zu erhalten, da für beide Komplexe bereits in vorherigen Forschungsarbeiten, zum Beispiel in Untersuchungen der nahverwandten Eisenoxidokomplexe, besonders stabile Derivate beobachtet wurden.^[90] Sollte es dabei gelingen die postulierten Nitrenspezies nachzuweisen, werden im Anschluss die beiden Komplexe mit vierzähligen Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ untersucht. Für die beiden Komplexe wird gegenüber den Komplexen mit fünfzähligen Liganden, analog zu den Eisenoxidiokomplexen und den zuvor untersuchten Kupfernitrenkomplexen, eine deutlich höhere Reaktivität erwartet (vgl. Kapitel 4.4). Durch den Einsatz des Acetonitrilkomplexes (mit Triflatgegenion) soll dabei einerseits ein vermeintlich stabiler Komplex mit vierzähligen Ligand untersucht werden, sowie durch den Einsatz des Chloridokomplexes ein Komplex für den eine besonders hohe Reaktivität erwartet wird.^[93,97]

Um die Nitrenspezies nachzuweisen, sollen zunächst die jeweiligen Eisen(II)komplexe analog zu den untersuchten Kupferkomplexen mit PhINTs oxidiert werden. Die Reaktion wird dabei mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt, um etwaige Änderungen im Absorptionsspektrum zu detektieren. Sollte es dabei gelingen die Oxidation zu beobachten, werden die Lösungen bei maximaler Intensität der jeweiligen Absorption mittels ESI-MS untersucht, um die Nitrenspezies anhand ihrer Summenformel zu identifizieren. Zusätzlich soll analog zu den zuvor untersuchten Kupfernitrenkomplexen der NTs-Gruppentransfer untersucht werden. Durch eine erfolgreiche Oxidation des eingesetzten Substrats könnten so die Nitrenspezies indirekt nachgewiesen werden, sollte der direkte spektroskopische Nachweis misslingen. Gelingt der direkte Nachweis hingegen, werden die Nitrenspezies zusätzlich hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften sowie ihrer Fähigkeit Substrate umzusetzen genauer untersucht. Dabei soll einerseits, analog zu den Untersuchungen der Kupfernitrenkomplexe, die TOF und Ausbeute in der katalytischen Aziridierung untersucht werden. Andererseits sollen zudem die Geschwindigkeitskonstanten des Gruppentransfers und die der C-H Aktivierung unter Verwendung verschiedener Substrate bestimmt werden.

Unabhängig vom Nachweis der Nitrenspezies werden zusätzlich die Abbauprodukte der Oxidationsreaktionen untersucht. Dadurch könnten einerseits, sollte der direkte Nachweis misslingen, weitere Hinweise auf die postulierten Nitrenspezies gesammelt werden und andererseits mögliche Reaktionen der Nitrenspezies sowie die zugrundeliegenden Prozesse besser verstanden werden. Zudem sollen die gesammelten Daten der Bispidin-basierten Nitrenkomplexe mit denen anderer Modellkomplexe ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_4\text{py}(\text{MeCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Me}_2\text{py}_2\text{TACN}(\text{MeCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{BnTPEN}(\text{MeCN})]^{2+}$) (vgl. Abbildung 23), für die bereits die Eisennitrenspezies nachgewiesen wurde, sowie mit ihren nahverwandten Oxidokomplexen, verglichen werden.^[136–140]

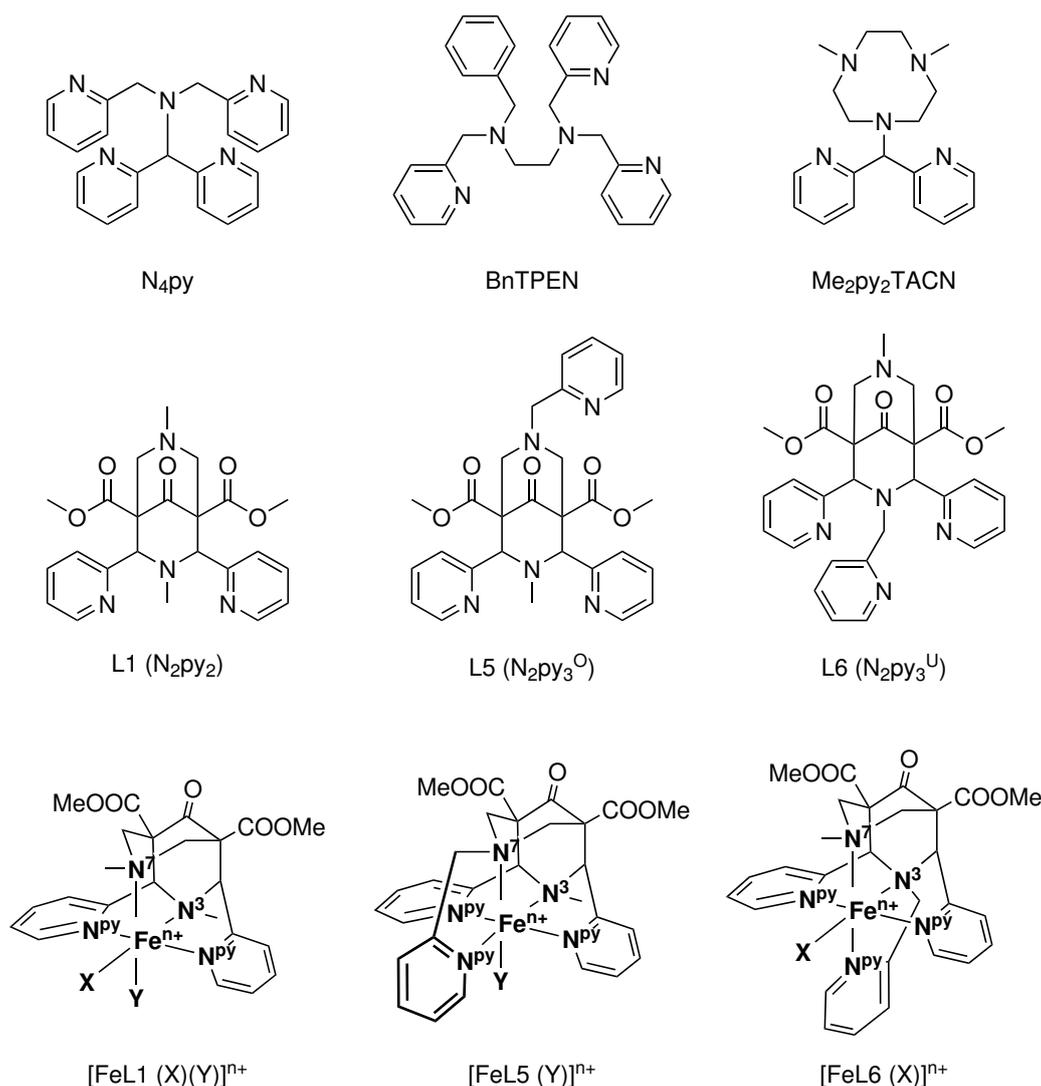


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Liganden ($L1$, $L5$, $L6$, N_4py , $BnTPEN$, Me_2py_2TACN) sowie die Komplexstrukturen der in diesem Kapitel untersuchten Eisenbispidinkomplexe. (X und Y stellen eine vom Liganden unbesetzte äquatoriale bzw. axiale Koordinationsstellen dar. Je nach Spezies repräsentieren sie: NTs, O, MeCN, MeOH, Cl^- , OTf^- , OMe^- bzw. den beschriebenen Donor/Koligand.)

5.2 Identifikation und Nachweis der Eisennitrenspezies

5.2.1 Untersuchungen der Eisennitrenkomplexe mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie

In den ersten Experimenten zur Untersuchung Bispidin-basierter Eisennitrenkomplexe wurden die Eisen(II)komplexe der beiden pentadentaten Bispidinliganden $L5$ und $L6$ mit PhINTs zur Reaktion gebracht und diese mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt. Anhand von Änderungen in der Absorption sollte dabei beobachtet werden, ob durch die Zugabe von PhINTs die eingesetzten Eisen(II)vorläuferkomplexe $[Fe^{II}L6(MeCN)]^{2+}$ bzw. $[Fe^{II}L5(MeCN)]^{2+}$ oxidiert werden. Zusätzlich sollte die Stabilität der oxidierten Spezies untersucht werden, um herauszufinden, ob unter den gewählten Bedingungen die Charakterisierung der oxidierten Spezies mit weiteren Messmethoden möglich ist. Im Anschluss an die beiden Komplexe mit fünfzähligen Liganden, die auf Grund ihrer relativ hohen Stabilität in Untersuchungen anderer hochvalenter Bispidinkomplexe gewählt wurden, sollten die Komplexe mit tetra-

dentaten Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ untersucht werden.^[90] Dabei sollte einerseits der Acetonitrilkomplex, durch Verwendung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$ mit Triflatgegenion, untersucht werden, sowie andererseits der Chloridokomplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$. Für die Acetonitrilspezies wurde dabei eine vergleichsweise hohe Stabilität erwartet, während für die Chloridospezies eine besonders hohe Reaktivität vermutet wurde.^[93,97]

Zunächst wurde der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ untersucht. Dazu wurde bei RT eine 0.5 mM Lösung des Eisen(II)komplexes in trockenem Acetonitril unter Argon Atmosphäre mit 3 eq PhINTs zur Reaktion gebracht. Bereits im ersten Versuch konnte, unter Abbau der charakteristischen Absorptionsbanden des Eisen(II)komplexes bei 350, 450 und 550 nm die Bildung einer *dd*-Bande bei 735 nm über einen Zeitraum von etwa 30 min beobachtet werden (vgl. Abbildung 24). Für das Maximum der Absorptionsbande wurde somit ein Unterschied von 5 nm im Vergleich zur Absorptionsbande der nahverwandten Oxidospezies (730 nm) ermittelt (vgl. Abbildung 26).^[90,102,104] Aus diesem Grund wurde die Bande einer der Oxidospezies analogen Eisennitrenspezies ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}$) zugeordnet. Um die Stabilität der Spezies zu untersuchen, wurde die oxidierte Lösung anschließend für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde über einen Zeitraum von etwa 90 min der Aufbau einer weiteren deutlich intensiveren Bande bei ca. 530 nm beobachtet, während die Intensität der Bande bei 735 nm zunächst nur geringfügig abnahm. In der Folge wurde jedoch der vollständige Abbau der Absorptionsbande bei 735 nm beobachtet, während die Intensität der Bande bei 530 nm näherungsweise konstant blieb (vgl. Kapitel 5.6.2, Abbildung 38). Durch die hohe Intensität der Absorption bei 530 nm konnte die Bildung der Bande mit bloßem Auge anhand einer intensiven roten Farbe der Lösung beobachtet werden. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für mehrere Tage stehen gelassen, wobei sich die Lösung langsam von rot zurück nach gelb färbte. Zum Schluss wurde eine Lösung erhalten, die hinsichtlich ihrer Farbe der Lösung des eingesetzten Eisen(II)vorläuferkomplexes entsprach. Beim Vergleich der Absorptionsspektren wurde jedoch für die erhaltene Lösung eine verringerte Intensität der Eisen(II)absorptionsbanden gegenüber der eingesetzten Lösung des Vorläuferkomplexes beobachtet. Das Experiment wurde im Folgenden mehrfach wiederholt. Dabei wurde die Absorption bei 530 nm mit unterschiedlich starker Intensität detektiert. Je geringer die Intensität der Bande ausfiel, desto länger konnte ein Aufbau der Bande bei 735 nm beobachtet werden und desto langsamer erfolgte der Abbau der postulierten Nitrenspezies (vgl. Kapitel 5.6.2, Abbildung 38). Auf Grund dieser Beobachtung wurde die Bande bei 530 nm einem Abbauprodukt zugeordnet. Auch wenn die Bildung der roten Abbauspezies in einzelnen Experimenten nicht beobachtet wurde, konnte die Bildung nicht systematisch verhindert werden. Diese Beobachtungen waren ein weiterer Grund neben der Nitrenspezies auch deren Abbauprodukte zu untersuchen und zu charakterisieren. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden getrennt von den Nitrenkomplexen im Kapitel 5.6.2 diskutiert.

Nachdem für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ erfolgreich die Oxidation des Eisen(II)komplexes unter Bildung einer neuen Absorptionsbande beobachtet werden konnte, wurde als zweites der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ untersucht. Die Experimente erfolgten dabei unter den gleichen Bedingungen. Erneut konnte die Oxidation der Eisen(II)spezies durch die Bildung einer neuen Absorptionsbande beobachtet werden (vgl. Abbildung 25). Die Reaktion erfolgte jedoch deutlich schneller. Nach Zugabe des Oxidationsmittels wurde innerhalb weniger Sekunden eine intensive Bande bei ca. 475 nm beobachtet, während

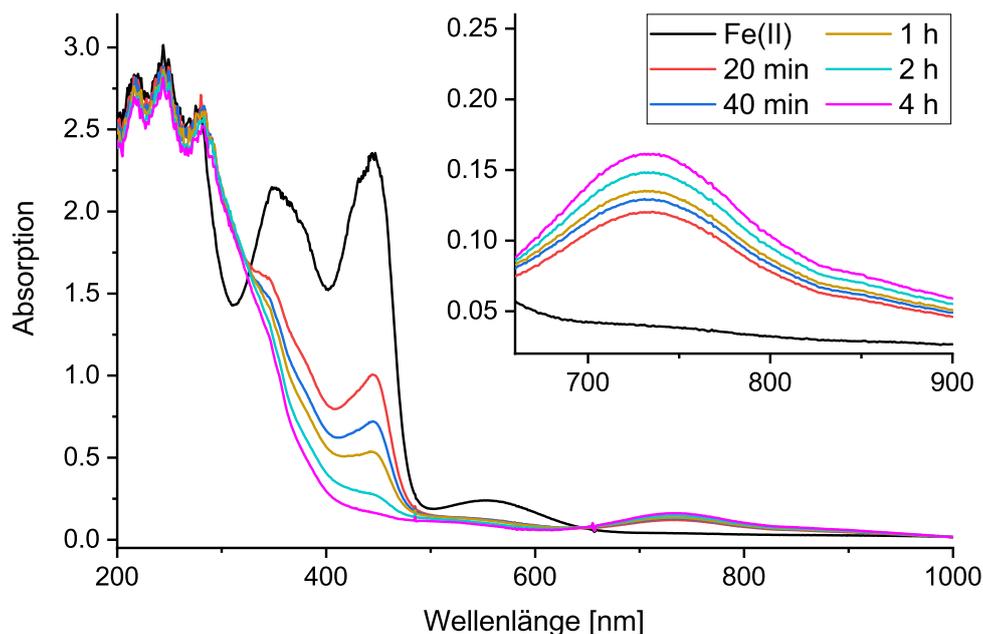


Abbildung 24: Zeitabhängiges UV-Vis-NIR Spektrum der Oxidation des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 3 eq PhINTs, MeCN, Ar, RT.)

die Absorption im Bereich der charakteristischen Eisen(II)bande bei 433 nm an Intensität verlor. Zusätzlich wurde auch in diesem Spektrum im Bereich von 730 nm eine Absorption in Form einer Schulter beobachtet, deren Maximum aufgrund der geringen Intensität jedoch nicht exakt bestimmt werden konnte (vgl. Abbildung 25). Anhand dieser Beobachtungen wurde auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine Nitrenspezies postuliert, die sich jedoch hinsichtlich ihres Absorptionsspektrums durch die *Charge-Transfer* Bande von der Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ unterscheidet. Interessanterweise unterscheidet sich dabei das Absorptionsspektrum auch von der Absorption der nahverwandten Oxidospezies, für die bei 730 nm eine charakteristische *dd*-Bande beobachtet wird (vgl. Abbildung 26). Neben den offensichtlichen Unterschieden weist jedoch die schwache *dd*-Absorption bei 730 nm auf Gemeinsamkeiten zwischen den isomeren Nitrenspezies, sowie den Nitren- und Oxidospezies hin. Basierend auf dem geringen energetischen Unterschied der *dd*-Absorption (730 vs. 735 nm) wurde daher eine ähnliche elektronische Struktur der Komplexe postuliert. Dies entspricht den Erwartungen der Ligandenfeldtheorie, da die Bande einer elektronische Anregung aus dem d_{xz} - bzw. d_{yz} -Orbital in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital entspricht. Da keines der Orbitale in Richtung der Oxido- bzw. Nitrengruppe orientiert ist, wäre nur eine stark veränderte Absorption zu erwarten, sollte das Eisenzentralatom einen anderen Oxidations- oder Spinzustand aufweisen. Aus diesem Grund wurde für beide Nitrenspezies analog zu den Oxidospezies ein Oxidationsstufe von +IV mit einem Spinzustand von $S = 1$ postuliert. Für die intensive *Charge-Transfer* Bande des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ konnte zunächst keine Erklärung gefunden werden. Es wäre jedoch denkbar, dass Unterschiede in der Fe-NTs Bindung den Ladungstransfer in der Nitrenspezies $[\text{FeL5}(\text{NTs})]^{2+}$ ermöglichen, während dieser in den anderen Spezies nicht möglich ist. Eine abschließende Aussage über die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der hier diskutierten Spezies konnte somit ohne weitere Untersuchungen nicht getroffen werden. Jedoch wurde die *dd*-Absorption als klarer Hinweis auf die postulierte Nitrenspezies betrachtet.

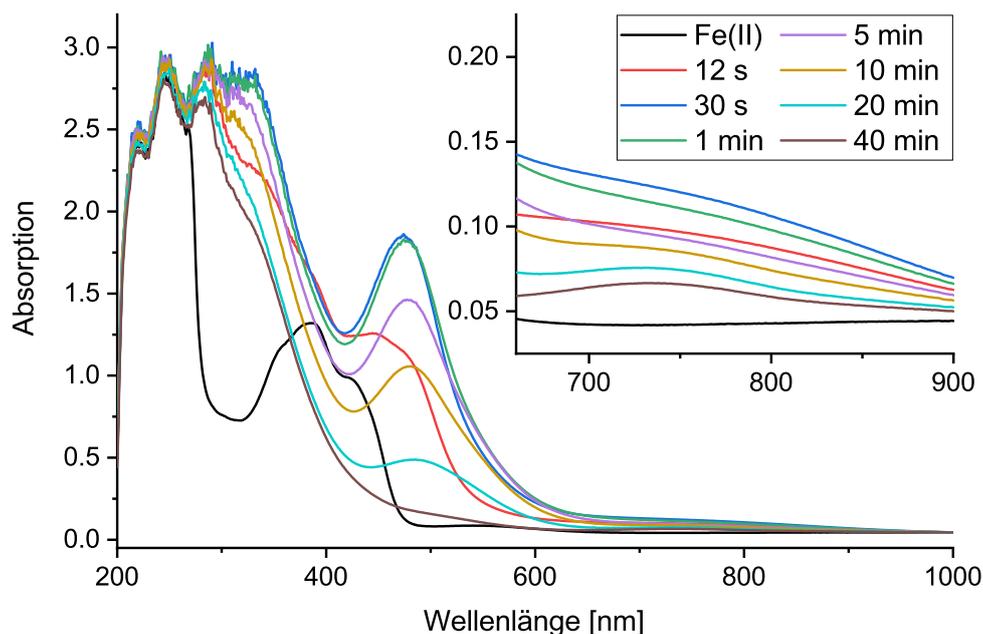


Abbildung 25: Zeitabhängiges UV-Vis-NIR Spektrum des oxidierten Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 3 eq PhINTs, MeCN, Ar, RT.)

Auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde die beobachtete Spezies hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Dazu wurde die Lösung, analog zu den Untersuchungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$, weiter bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde innerhalb von etwa 10 min eine Rotverschiebung der Bande bei 475 nm beobachtet, während zeitgleich die Bande an Intensität verlor. Innerhalb der nächsten Stunde wurde ein vollständiger Abbau der Bande beobachtet und ein neues Spektrum ohne markante Absorptionsbanden zwischen 400 und 1000 nm erhalten (vgl. Kapitel 5.6.3, Abbildung 41).

Auch hier wurde das Experiment mehrfach wiederholt. Dabei stellte sich heraus, dass auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ die Lebensdauer der oxidierten Spezies zwischen den Experimenten stark variierte. Zudem wurden große Unterschiede bezüglich der Rotverschiebung beobachtet. Während in manchen Experimenten eine maximale Verschiebung um bis zu 25 nm von 475 auf 500 nm detektiert wurde, konnte in anderen Experimenten während des Abbaus der Bande keine Verschiebung beobachtet werden. Vergleicht man die Rotverschiebung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit der Bildung der *Charge-Transfer* Bande des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$, zeigen sich große Gemeinsamkeiten. Beide Effekte treten dabei unsystematisch unter Abbau der bis dahin dominanten Absorption auf, wobei sich die Dauer stark zwischen den Experimenten unterscheidet. Zudem wurden beide Effekte in einzelnen Messungen gar nicht beobachtet. Dies deutet auf ein ähnliches, wenn auch zeitlich unterschiedliches Verhalten der beiden postulierten Nitrenspezies hin, so dass beide Beobachtungen dem Abbau der Nitrenspezies unter Bildung einer roten Abbauspezies zugeordnet wurden. Auch das rote Abbauprodukt der Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde deshalb im Folgenden weiter untersucht und separat von den Nitrenkomplexen in Kapitel 5.6.3 diskutiert.

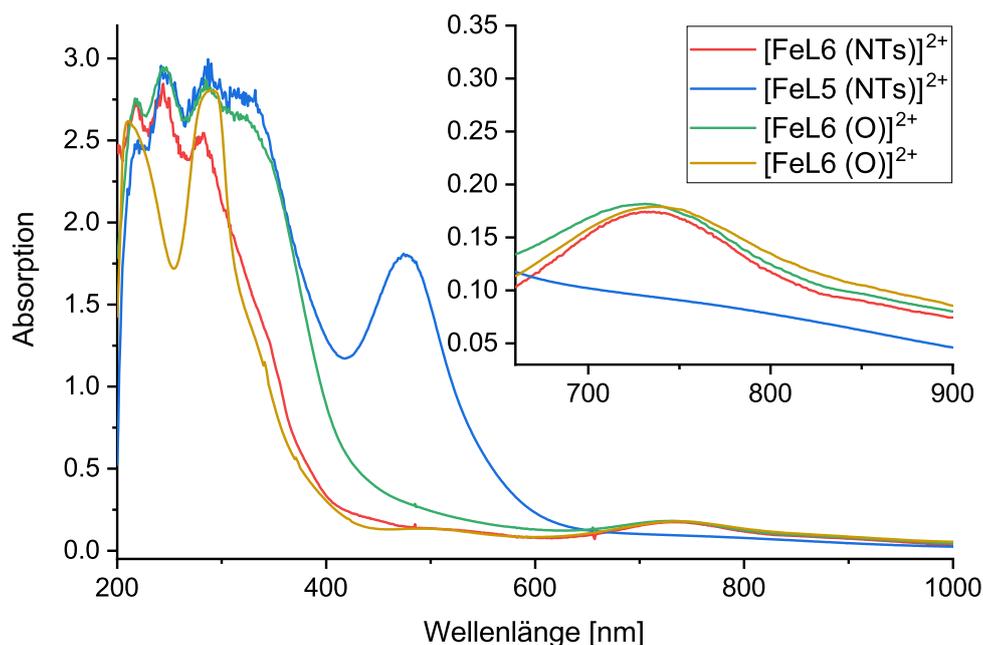


Abbildung 26: UV-Vis-NIR Spektren der Oxido- und Nitrenspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$. ($C_{\text{Fe}} = 0.5 \text{ mM}$, 3 eq Oxidationsmittel, MeCN, RT.)

Wie bereits zuvor erwähnt, wurde neben den Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit fünfzähligen Liganden auch die beiden Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ mit vierzähligen Liganden untersucht. Die Experimente wurden dabei analog zu den der Komplexe mit pentadentaten Liganden durchgeführt. Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen konnte dabei jedoch keine neue Absorption beobachtet werden, die einer Nitrenspezies zugeordnet werden konnte. Stattdessen wurde für beide Komplexe innerhalb wenigen Minuten der Aufbau einer *Charge-Transfer* Bande bei 500 nm (Triflatgegenion) bzw. bei 480 nm (Chloridgegenion) beobachtet, die über mehrere Tage nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 5.6.1, Abbildung 32). Auf Grund der hohen Stabilität sowie weiterer Experimente stellte sich dabei heraus, dass es sich auch hierbei um die Spektren von Abbauspezies handelt. Diese werden zusammen mit den Abbauspezies der Komplexe mit fünfzähligen Liganden in Kapitel 5.6 diskutiert.

5.2.2 Indirekter Nachweis der Eisennitrenspezies via Gruppentransfer

In den zuvor diskutierten UV-Vis-NIR Experimenten konnte für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ gezeigt werden, dass durch die Zugabe von PhINTs zu einer Lösung des jeweiligen Eisen(II)komplexes eine oxidierte Spezies gebildet wird. Um weitere Hinweise darauf zu erhalten, dass es sich dabei um die jeweilige Nitrenspezies handelt und kein anderes Oxidationsprodukt gebildet wurde, sollte der Transfer der NTs-Gruppe auf unterschiedliche Substrate untersucht werden. Die erfolgreiche Oxidation eines Substrats würde eindeutig zeigen, dass für den jeweiligen Komplex zumindest vorübergehend eine Nitrenspezies vorliegt, die in der Lage ist die NTs-Gruppe zu transferieren und damit die jeweilige Nitrenspezies indirekt nachweisen. Da die Stabilität der Nitrenspezies keinen Einfluss auf den Erfolg des Transfers hat, könnte zudem auch für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$

Tabelle 9: Ausbeuten und TOFs der Katalyseexperimente mit Styrol unter Verwendung verschiedener Eisenbispidinkomplexe sowie der analogen Kupferbispidinkomplexe. ($C_{\text{Fe(II)/Cu(I/II)}} = 5 \text{ mM}$, 20 eq PhINTs, 100 eq Styrol, MeCN, Ar, RT.)

Komplex	Ausbeute [% Ox]		Dauer		TOF [h^{-1}]	
	Cu(I)	Cu(II)	Cu(I)	Cu(II)	Cu(I)	Cu(II)
[Fe ^{II} L5](OTf) ₂	20.0 (1.2)		36 min		32.9 (2.3)	
[Fe ^{II} L6](OTf) ₂	33.5 (1.5)		3 h 13 min		6.2 (3.1)	
[Fe ^{II} L1](OTf) ₂	16.5 (3.3)		21 h 45 min		0.9 (0.5)	
[Fe ^{II} L1](Cl) ₂	39.0 (1.4)		1 h 4 min		18.5 (0.3)	
	Cu(I)	Cu(II)	Cu(I)	Cu(II)	Cu(I)	Cu(II)
[Cu ^I L5](OTf) ₂	75.5 (0.5)	22.0 (2.0)	2 h 5 min	23 h	9.6 (0.0)	0.9 (0.0)
[Cu ^I L6](OTf) ₂	81.5 (1.5)	33.5 (0.5)	1 h 35 min	14.5 h	12.6 (0.7)	1.4 (0.0)
[Cu ^I L1](OTf) ₂	30.0 (3.0)	35.0 (0.0)	31 h 30 min	16 h	0.6 (0.0)	1.3 (0.0)

die Nitrenspezies nachgewiesen werden, auch wenn diese mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie nicht beobachtet werden konnten. Deshalb sollte auch in diesen Experimenten neben den beiden Komplexen [Fe^{II}L5(MeCN)]²⁺ und [Fe^{II}L6(MeCN)]²⁺ mit fünfzähligen Liganden die Komplexe mit vierzähligen Liganden [Fe^{II}L1(MeCN)₂]²⁺ mit Triflat bzw. [Fe^{II}L1(Cl)₂] mit Chlorid als Gegenion untersucht werden. Zudem sollte durch die Experimente herausgefunden werden, ob die Komplexe mehrfach oxidiert werden können und sich somit als Katalysatoren eignen.

Als Substrat wurde zunächst Thioanisol gewählt, da bereits durch den erfolgreichen Sauerstofftransfer auf Thioanisol die Oxidospesies unterschiedlicher Modellkomplexe nachgewiesen werden konnte.^[90,99,104] Durch Blindmessungen stellte sich jedoch heraus, dass PhINTs dazu in der Lage ist Thioanisol direkt zu oxidieren und dafür keine Aktivierung durch ein Metallkomplex nötig ist. Aus diesem Grund wurde Styrol anstelle von Thioanisol als Substrat eingesetzt. Styrol hatte sich bereits in den Untersuchungen der zuvor besprochenen Kupfernitrenkomplexen sowie in weiteren Untersuchungen von Eisenoxidokomplexen als geeignetes Substrat bewährt und kann im Gegensatz zu Thioanisol nicht durch das Oxidationsmittel allein oxidiert werden (vgl. Kapitel 4.4).^[128]

Die Experimente wurden analog zu den zuvor diskutierten Katalysen der Kupferbispidinkomplexe durchgeführt. Dabei wurde unter anaeroben Bedingungen eine 5 mM Eisen(II)-Lösung des jeweiligen Komplexes mit 20 eq PhINTs und 100 eq Styrol in wasserfreiem Acetonitril umgesetzt.¹³ Anhand der Ergebnisse stellte sich heraus, dass alle vier Komplexe in der Lage sind die NTs-Gruppe zu übertragen und somit alle Komplexe zur jeweiligen Nitrenspezies oxidiert werden. Für den Komplex [Fe^{II}L5(MeCN)]²⁺ sowie für den Komplex [Fe^{II}L6(MeCN)]²⁺ wurden dabei mit 20 % bzw. 34 % die gleichen Ausbeuten bestimmt wie für die entsprechenden Kupfer(II)-Komplexe (vgl. Tabelle 9). Für den Komplex [Fe^{II}L1(MeCN)₂]²⁺ mit Triflatgegenion wurde mit 17 % etwa die Hälfte der Ausbeute des entsprechenden Kupfer(II)-Komplexes mit Triflatgegenion ermittelt. Im Gegensatz dazu wurde für den Komplex [Fe^{II}L1(Cl)₂] mit Chlorid als Gegenion mit 39 % eine deutlich höhere Ausbeute als für den Triflatkomplex bestimmt.

Zusätzlich wurde für die Eisenkomplexe die katalytische Aktivität anhand ihrer TOFs bestimmt. Dabei wurden auch hinsichtlich der TOFs für die Eisenkomplexe vergleichbare bzw. höhere Werte gefunden als für die entsprechenden Kupferkomplexe (siehe Tabelle 9). Die Aktivität des Komplexes [Fe^{II}L6(MeCN)]²⁺ liegt dabei über dem des entsprechenden Kupfer(II)-Komplexes, jedoch beträgt sie

¹³Details zur Durchführung sowie der Auswertung der Experimente sind im Experimentalteil angegeben.

nur etwa die Hälfte des entsprechenden Kupfer(I)komplexes. Im Gegensatz dazu übersteigt die TOF für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ die der Kupferkomplexe deutlich und ist mit 33 h^{-1} etwa viermal so groß wie die des Kupfer(I)komplexes bzw. 40-mal so hoch wie die des Kupfer(II)komplexes. Interessanterweise wurde für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ genau wie für die analogen Kupferkomplexe eine äußerst geringe Aktivität von weniger als 1 h^{-1} ermittelt. Jedoch übersteigt die Aktivität des Chloridokomplexes die des Acetonitrilkomplexes deutlich, wobei sie mit fast 19 h^{-1} zwischen denen der beiden Eisenkomplexe mit fünfzähligen Liganden liegt. Die geringe Aktivität des Acetonitrilkomplexes mit tetradentatem Ligand erscheint zunächst widersprüchlich zu der geringen postulierten Stabilität der Nitrenspezies. Vergleicht man diese Ergebnisse jedoch mit denen der Kupferkomplexe, fällt auf, dass sich der Ligand L1 bereits im Rahmen dieser Untersuchungen als besonders problematisch herausgestellt hat. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass wie bereits für den Kupferkomplex vermutet, ein großer Anteil des eingesetzten Komplexes durch Nebenreaktionen passiviert wird und somit für die Katalyse nicht zur Verfügung steht. Dies würde sowohl die kurze Lebensdauer der Nitrenspezies als auch die geringe Ausbeute und TOF des Komplexes erklären.

5.2.3 Massenspektrometrische Untersuchungen der Eisennitrenkomplexe

Nachdem für alle untersuchten Eisenkomplexe die Nitrenspezies durch einen erfolgreichen NTs-Gruppen-transfer indirekt nachgewiesen werden konnten, sollte im Anschluss die Zuordnung der Nitrenspezies zu den zuvor beobachteten UV-Vis-NIR Absorptionen durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden. Dazu wurden Lösungen der Eisen(II)vorläuferkomplexe analog zu den zuvor durchgeführten UV-Vis-NIR Experimenten oxidiert und anschließend zum Zeitpunkt der maximalen Intensität der jeweiligen Absorptionsbande mittels HR-ESI-MS untersucht. Zusätzlich zu den postulierten Nitrenspezies wurden auch deren Abbauprodukte untersucht und separat von den Nitrenspezies in Kapitel 5.6 diskutiert. Das genaue experimentelle Vorgehen der massenspektrometrischen Untersuchungen ist in Kapitel 6.2.4 beschrieben.

Erneut wurde zunächst der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ untersucht. Dabei wurde in einer ersten Messreihe eine Probe bei maximaler Intensität der Bande bei 735 nm analysiert (3 min nach Zugabe des Oxidationsmittels) sowie eine Probe bei maximaler Intensität der Bande bei 530 nm (nach 90 min). In der Messung nach 3 min wurde als Hauptsignal ein m/z-Verhältnis von 740.1710 beobachtet, das einer Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ zugeordnet wurde. Obwohl die Summenformel dem erwarteten Nitrenkomplex entspricht, überrascht dabei die einfache positive Ladung der Spezies. Das für den Nitrenkomplex erwartete Signal der zweifach positiv geladenen Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ ($m/z = 370.0852$) konnte hingegen nicht beobachtet werden. Weitere Signale wurden der Eisen(II)spezies $[\text{LFe}^{\text{II}}\text{Cl}]^+$ mit einer relativen Intensität von 25 % und der Spezies $[\text{LFe}^{\text{II}}\text{OTf}]^+$ (rel. Int.: 19 %) zugeordnet (vgl. Tabelle 10). In der Messung nach 90 min wurde das Signal bei einem m/z von 740.1710 entsprechend der Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ nur noch mit einer relativen Intensität von 20 % beobachtet. Auch in dieser Messung konnte kein Signal dem erwarteten zweifach geladenen Nitrenkomplex zugeordnet werden. Die weiteren Signale wurden erneut dem Eisen(II)komplex mit unterschiedlichen Gegenionen sowie vermeintlichen Abbauprodukten der Nitrenspezies zugeordnet. (Wie bereits zuvor erwähnt, werden die Abbauprodukte und deren Zerfallswege separat in Kapitel 5.6 diskutiert.) Die Messungen wurden in der Folge mehrfach wiederholt, wobei die unterschiedlichen Spezies mit stark variierenden relativen Intensitäten detektiert wurden. Dabei stellte sich heraus, dass bereits durch Spuren von Wasser und anderen protischen Lösungsmitteln die Intensität

Tabelle 10: Detektierte m/z-Verhältnisse und relative Intensitäten der massenspektrometrischen Untersuchungen des oxidierten Komplexes $[\text{FeL6}(\text{MeCN})]^{2+}$ sowie deren zugeordnete Summenformeln inklusive der daraus resultierenden Oxidationsstufen. (Nicht angegebene Oxidationsstufen konnten anhand der Messergebnisse nicht eindeutig ermittelt werden.)

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ Summenformel	m/z-Verhältnis	3 min Int. [%]	90 min Int. [%]	Q-TOF Int. [%]
$[\text{LFe}^{\text{III}}\text{NTs}]^+$	740.1710	100	20.2	100
$[\text{LFe}^{\text{III}}\text{NTs}]^{2+}$	370.0852			17.7
$[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{MeO}^-$	770.1816		11.7	
$[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Fe}]^{2+} + \text{OTf}^-$	705.0798		100	
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+}$	285.5767			55.4
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OTf}^-$	720.1033	18.9	91.3	39.5
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{Cl}^-$	606.1201	24.6	79.3	54.8
$[\text{LFe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{OH}^-$	294.0767			19.3
$[\text{L}_{\text{-H}}\text{Fe}]^{3+} + \text{OH}^-$	293.5728	0.4		17.0
$[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Fe}]^{2+} + \text{OH}^-$	573.1305		28.9	

des Signals bei 740.1710 stark reduziert wird bzw. die Spezies nicht detektiert werden kann. Trotzdem bestätigte sich der in den ersten Messungen beobachtete Trend, wonach in den Messungen nach 3 min eine deutlich höhere relative Intensität des Signals bei 740.1710 beobachtet wird als in den Messungen nach 90 min. Zudem gelang es im Rahmen einer Tandem-MS Messung unter Verwendung eines zum Zeitpunkt der Messung neuwertigen Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometers (Q-TOF) die zweifach positiv geladene Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ anhand des erwarteten Signals bei 370.0852 m/z mit einer relativen Intensität von 18 % zu detektieren. Auch in dieser Messung wurde als Hauptspezies das Signal bei 740.1710 entsprechend der einfach geladenen Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ beobachtet (vgl. Tabelle 10).

Zur weiteren Untersuchung wurde die Spezies mit einem m/z von 740.1710 mittels Tandem-MS isoliert und zur Fragmentierung gebracht (vgl. Abbildung 27).¹⁴ Dabei konnten erst bei einer Beschleunigungsspannung von 30 V Fragmentierungsprodukte mit nennenswerter Intensität bzw. bei 40 V die Mutterspezies nicht mehr als Hauptprodukt beobachtet werden. Die hohe Beschleunigungsspannung weist dabei auf eine äußerst stabile Mutterspezies hin. Die Zuordnung der Fragmentierungsprodukte erwies sich in der Folge als äußerst kompliziert, so dass nur für einen Teil der Signale die Summenformeln bestimmt werden konnten. Es gelang jedoch anhand der ermittelten Fragmentierungsprodukte die Abspaltung von H_2NTs sowie CH_2py aus der Mutterspezies zu identifizieren (vgl. Abbildung 27). Die große Anzahl an unterschiedlichen Spezies sowie die Abspaltung von CH_2py zeigen, dass bei dieser Spannung unterschiedliche kovalente Bindungen im Komplex gebrochen werden. Hieraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der isolierten Spezies um den intakten Nitrenkomplex handelt. Die Abspaltung von H_2NTs unterstützt diese Annahme, da kein Ligandenfragment zusammen mit der NTs-Gruppe abgespalten wurde, wie es für ein Abbau- bzw. Umlagerungsprodukt erwartet wird. Die Zuordnung des intakten Nitrenkomplexes zur beobachteten Spezies sowie zur Absorptionsbande bei 735 nm wurde so-

¹⁴Die Spezies wird dazu in der Gasphase isoliert und anschließend durch Stöße mit einem Kollisionsgas aktiv zur Fragmentierung gebracht. Die bei den Stößen übertragene Energie wird dabei durch die angelegte Beschleunigungsspannung eingestellt. Durch langsames Steigern der Spannung kann so die Stabilität der Verbindung getestet werden, wobei zunächst die schwächsten bzw. mit zunehmender Energie auch die stabileren Bindungen gespalten werden. In Abhängigkeit der angelegten Spannung können dabei unterschiedliche Fragmente der isolierten Spezies detektiert und daraus Informationen über die Struktur der untersuchten Spezies erhalten werden.^[151]

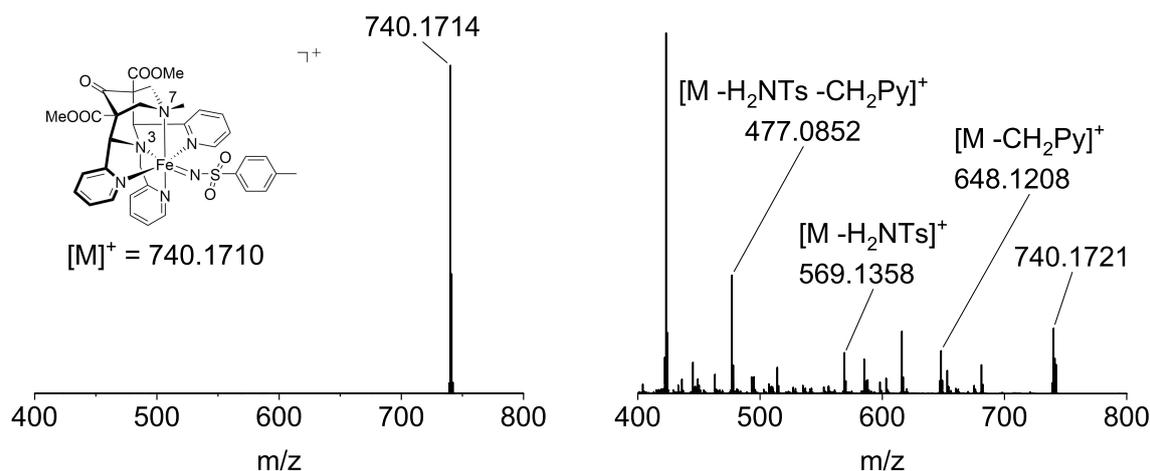


Abbildung 27: ESI-Tandem-MS Messung des Komplexes $[Fe^{II}L6(MeCN)]^{2+}$. Untersucht wurde die einfach positiv geladene Spezies $[LFeNTs]^+$ mit einem $m/z = 740.1710$. Dargestellt ist das Spektrum der isolierten Spezies (links) sowie das Spektrum bei einer Beschleunigungsspannung von 40 V (rechts).

mit bestätigt. Als Folge der Zuordnung kann zudem ausgeschlossen werden, dass die Absorption bei 530 nm durch den intakten Nitrenkomplex verursacht wird, da in den Messungen nach 90 min das Signal bei 740.1710 nur noch mit geringer Intensität beobachtet wurde. Die Absorption muss somit, wie bereits zuvor vermutet, durch ein Abbauprodukt des Nitrenkomplexes verursacht werden. Die zunächst überraschende Detektion der einfach geladenen Nitrenspezies kann zudem durch eine dem Messaufbau geschuldete Reduktion des zweifach geladenen Komplexes erklärt werden. Obwohl dies für eine Messung im positiven Modus ungewöhnlich ist, wurden vergleichbare Prozesse bereits für andere Systeme unter ESI-MS Bedingungen beobachtet. Die Reduktion findet dabei nach dem Zerstäuben der Probe in der Gasphase statt, wobei ein Ladungstransfer zwischen dem zweifach positiv geladenen Komplex und Lösungsmittelmolekülen bzw. negativ geladenen Ionen stattfindet. Da solche Prozesse besonders häufig für Komplexe mit reaktiven Stickstoffliganden beobachtet werden, ist dieses Verhalten auch für die hier untersuchten Komplexe plausibel.^[82,192–194]

Als zweites wurde der Komplex $[Fe^{II}L5(MeCN)]^{2+}$ untersucht. Für diesen Komplex konnte der Zeitpunkt der maximalen Konzentration des Nitrenkomplexes bzw. seines roten Abbauproduktes nicht bestimmt werden, da sich die Absorptionen der beiden Spezies mit einem Maximum bei 475 nm bzw. 500 nm stark überschneiden (vgl. Kapitel 5.2.1). Da zudem beide Spezies über einen Zeitraum von 60 – 90 min abgebaut werden, konnten der postulierte Nitrenkomplex nicht isoliert untersucht werden. Aus diesem Grund wurden Messungen eine Minute, 30 Minuten sowie fünf Stunden nach Zugabe des Oxidationsmittels durchgeführt. Durch die Messung nach einer Minute sollte zunächst der Nitrenkomplex möglichst unabhängig von Abbauprodukten untersucht werden, auch wenn zu diesem Zeitpunkt ein großer Anteil des noch nicht oxidierten Eisen(II)-Vorläuferkomplexes zu erwarten war. In der Messung nach 30 min sollte, wie anhand des stark verschobenen Absorptionsmaximums vermutet wurde, eine möglichst hohe Konzentration des postulierten Abbauproduktes vorliegen und zugleich der Nitrenkomplex nur noch mit geringer Intensität beobachtet werden. Zuletzt sollte in der Messung nach 5 h weder der Nitrenkomplex noch das rote Abbauprodukt beobachtet und somit eine eindeutige Zuordnung der Absorptionen zu den Spezies ermöglicht werden.

Tabelle 11: Detektierte m/z-Verhältnisse und relative Intensitäten der massenspektrometrischen Untersuchungen des oxidierten Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ sowie deren zugeordnete Summenformeln inklusive der daraus resultierenden Oxidationsstufen. (Nicht angegebene Oxidationsstufen konnten anhand der Messergebnisse nicht eindeutig ermittelt werden.)

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ Summenformel	m/z-Verhältnis	1 min Int. [%]	30 min Int. [%]	5 h Int. [%]
$[\text{LFe}^{\text{III}}\text{NTs}]^+$	740.1710	79.1	100	
$[\text{LFeNTs}]^{2+}$	370.0852	0.6	1	1.4
$[\text{LFeNTs}]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{MeCN}$	816.1664			5.3
$[\text{LFeNTs}]^{2+} + \text{OTf}^-$	889.1230	3.2	8.8	12.0
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+}$	285.5754	7.5	0.5	1.5
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{Cl}^-$	606.1201	14.0	92.3	100
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OTf}^-$	720.1033	64.9	16.5	46.9
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{3+} + \text{OTs}^-$	742.1629			28.6
$[\text{LFe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{MeO}^-$	301.0846	11.1		
$[\text{LFe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{MeO}^- + \text{OTf}^-$	751.1217	100		
$[\text{L-H}]^+$	514.2085	3.0	4.7	1.6

In der Messung nach einer Minute wurde wie für den isomeren Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ ein Signal bei einem m/z-Verhältnis von 740.1710 detektiert, das ebenfalls der Summenformel $[\text{LFeNTs}]^+$ (rel. Int.: 79 %) zugeordnet wurde. Zudem konnte mit einer geringen relativen Intensität von 0.6 % die entsprechende zweifach positiv geladene Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ bei einem m/z von 370.0852 beobachtet werden sowie mit Triflatgegenion bei einem m/z von 889.1230 (rel. Int.: 3.2 %). Das Hauptsignal bei 751.1215 m/z sowie die weiteren Signale wurden Eisen(II)- und Eisen(III)spezies mit unterschiedlichen Addukten zugeordnet (vgl. Tabelle 11). Die Eisen(III)spezies resultieren dabei aus der Oxidation des Eisen(II)vorläuferkomplexes. In der zweiten Messung nach 30 min wurde als Hauptsignal die Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ beobachtet. Zudem wurde erneut mit einer relativen Intensität von 1 % der zweifach positiv geladene Komplex ohne Gegenion sowie mit einer relativer Intensität von 8 % der zweifach positiv geladene Komplex mit Triflatgegenion beobachtet (vgl. Tabelle 11). Auch hier wurden die weiteren Signale Eisen(II)- bzw. Eisen(III)komplexen mit unterschiedlichen Addukten zugeordnet.

In der dritten Messung nach 5 h konnte das Signal bei 740.1710 nicht mehr beobachtet werden. Überraschenderweise wurden jedoch weiterhin Signale für die zweifach positiv geladene Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ mit unterschiedlichen Addukten beobachtet. Wie für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ konnte auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ mittels HR-ESI-MS erfolgreich die Summenformel der Nitrenspezies detektiert werden. Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden, wie es für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ möglich war, lassen die Ergebnissen hingegen nicht zu.

Analog zum Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurden die beobachteten Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ und $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ anschließend mittels Tandem-MS genauer untersucht, um zu überprüfen, ob es sich hierbei um die intakten Nitrenkomplexe handelt. Zunächst wurde die einfach positiv geladene Spezies mit einem m/z von 740.1710 zur Fragmentierung gebracht (vgl. Abbildung 28 A und B). Dabei wurde erneut erst ab einer Beschleunigungsspannung von 20 V die Fragmentierung der isolierten Spezies beobachtet. Durch die hohe Energie, die für die Fragmentierung benötigt wurde, konnte auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$

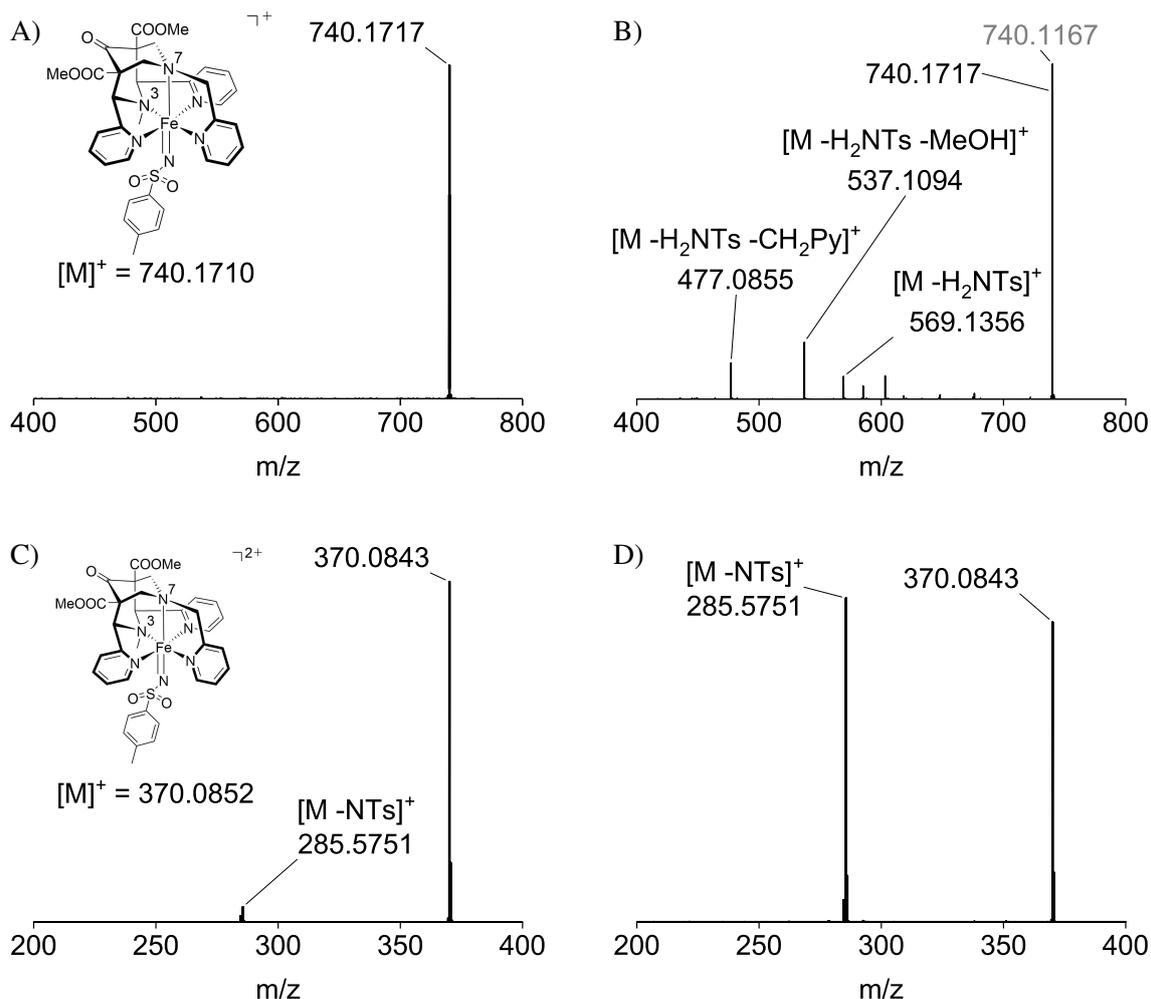


Abbildung 28: ESI-Tandem-MS Messungen des Komplexes $[Fe^{II}L5(MeCN)]^{2+}$. Untersucht wurde die einfach positiv geladene Spezies $[LFeNTs]^+$ mit einem $m/z = 740.1710$ (A: isolierte Spezies, B: 20 V Beschleunigungsspannung) und die zweifach positiv geladenen Spezies $[LFeNTs]^{2+}$ mit einem $m/z = 370.0843$ (C: isolierte Spezies, D: 10 V Beschleunigungsspannung).

eine hohe Stabilität der einfach geladenen Spezies nachgewiesen werden. Anhand der Fragmentierungsprodukte konnte zudem, analog zur Nitrenspezies des Komplexes $[FeL6(MeCN)]^{2+}$, die Abspaltung von H_2NTs und CH_2py beobachtet werden. Die relative Intensität der Fragmentierungsprodukte in der Messung bei 20 V liegen dabei jedoch höher als für die isomeren Spezies des Komplexes $[FeL6]^{2+}$. Bei genauer Betrachtung der Messergebnisse stellte sich jedoch heraus, dass in den Messungen ab einer Beschleunigungsspannung von 20 V anstelle der Nitrenspezies ($m/z = 740.1710$) das Hauptsignal bei 740.1167 m/z beobachtet wird (vgl. Abbildung 28 B). Für das Signal der Nitrenspezies wurde in der Messung bei 20 V eine relative Intensität von 90 % der Hauptspezies ermittelt. Die Spezies mit einem m/z -Verhältnis von 740.1167 konnte wegen ihres geringen Massenunterschieds, auf Grund der Limitierung des Messaufbaus, nicht von der Nitrenspezies abgetrennt werden. Dies hat zur Folge, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil der beobachteten Fragmentierungsprodukte aus dieser Spezies resultieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch davon ausgegangen, dass die zugeordneten Spezies Fragmente der Nitrenspezies sind, da das Signal bei 740.1710 m/z ab einer Spannung von 20 V deutlich

an Intensität verliert (rel. Int.: 13 % (30 V), 1 % (40 V)), während die Spezies bei 740.1167 m/z weiterhin als Hauptsignal detektiert wird. Abschließend konnte anhand dieser Ergebnisse trotz der beobachteten Störung das Signal bei 740.1710 m/z analog zum Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ der intakten Nitrenspezies zugeordnet werden.

Wie bereits erwähnt wurde neben der einfach geladenen Spezies auch die zweifach geladene Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ mit einem m/z von 370.0852 untersucht (vgl. Abbildung 28 C und D). Dabei wurde bereits im Spektrum der isolierten Spezies der Eisen(II)komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ mit abgespaltener NTs-Gruppe als Fragmentierungsprodukt beobachtet (vgl. Abbildung 28 C). In der Folge wurde bereits bei einer Beschleunigungsspannung von 10 V das Fragmentierungsprodukt zur Hauptspezies (vgl. Abbildung 28 D). Weitere Abbauprodukte konnten nicht beobachtet werden. Auch diese Ergebnisse weisen auf eine intakte Nitrenspezies hin. Die geringere Stabilität resultiert dabei aus der höheren Ladung der Spezies. Durch den großen Stabilitätsunterschied der beiden Spezies wird zugleich die Annahme unterstützt, dass der zweifach geladene Komplex im Messaufbau reduziert wird, da hierbei eine deutlich stabilere und somit auch energetisch günstigere Spezies gebildet wird.

Aus der Zuordnung der beiden Spezies zum intakten Nitrenkomplex resultiert jedoch ein Widerspruch zwischen den Ergebnissen der ESI-MS und den UV-Vis-NIR Experimenten. Während die Absorptionsbanden nach 90 min nicht mehr detektiert werden konnten, wurden unterschiedliche Spezies des zweifach geladenen Komplexes $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ auch noch in Messungen nach 5 h detektiert. Dies würde bedeuten, dass die mittels ESI-MS beobachteten Nitrenspezies nicht für die mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie beobachteten Absorptionsbanden verantwortlich sein können, obwohl diese aus der Oxidation des Eisen(II)komplexes resultieren. Zusätzlich werden die beiden Nitrenspezies in den einzelnen Messungen mit stark unterschiedlicher relativer Intensität beobachtet. Während die einfach geladene Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ in den Messungen nach einer bzw. 30 min mit etwa der zehnfachen Intensität der zweifach geladenen Spezies beobachtet wird, kann die einfach geladene Spezies nach fünf Stunden nicht mehr detektiert werden. Die aufsummierte Intensität aller zweifach geladenen Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ ist hingegen in allen Messungen etwa gleich groß.

Eine mögliche Lösung dieses Widerspruchs wäre, dass die Nitrenspezies und das rote Abbauprodukt das selbe m/z-Verhältnis aufweisen und somit nicht mittels ESI-MS unterschieden werden können. Um diese Theorie zu überprüfen müssten weitere Tandem-MS Experimente unter Verwendung einer gealterten Lösung durchgeführt werden. Sollte sich dabei das Verhalten der Spezies von den hier diskutierten Experimenten unterscheiden, könnte gezeigt werden, dass es sich um zwei unterschiedliche Spezies mit der gleichen Summenformel handelt. Eine alternative Erklärung wäre, dass es sich bei einem der beobachteten Signale um eine Nitrenspezies handelt, welche erst durch den Messaufbau der ESI-MS aus einem Abbauprodukt gebildet wird. Ein dabei in Frage kommendes Abbauprodukt wäre die Spezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$, welche durch den Transfer eines Wasserstoffatoms von einem Substrat auf den Nitrenkomplex (NTs-Gruppe) gebildet werden könnte und bereits für andere Nitrenkomplexe beobachtet wurde.^[136] Im Messaufbau könnte das Wasserstoffatom wieder vom Abbauprodukt abgespalten werden, wobei erneut der Nitrenkomplex gebildet und mittels ESI-MS detektiert wird. Letztlich kann nicht abschließend geklärt werden, warum die Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ auch noch in den Messungen nach 5 h beobachtet werden konnte.

Neben den beiden Komplexen mit pentadentaten Liganden wurden auch hier die beiden Komplexe mit tetradentaten Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ untersucht. Dabei konnte jedoch kein Signal beobachtet werden, dass einer Spezies $[\text{LFeNTs}]^{+/2+}$ zugeordnet werden konnte. Stattdessen wurden unterschiedliche Abbauprodukte detektiert, die ebenfalls in Kapitel 5.6 diskutiert werden. Die Ergebnisse entsprechen somit denen der UV-Vis-NIR Experimente und weisen auf eine sehr kurze Lebensdauer sowie eine hohe Reaktivität der Eisennitrenspezies mit vierzähligen Liganden hin.

5.3 Kinetisch Untersuchungen der Nitrenkomplexe $[\text{FeL5}(\text{NTs})]^{2+}$ und $[\text{FeL6}(\text{NTs})]^{2+}$

Nachdem für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ die Nitrenspezies erfolgreich nachgewiesen und diese für mehrere Minuten bis Stunden beobachtet wurden, sollte die Reaktivität der beiden Nitrenkomplexe untersucht werden. Dazu wurden Lösungen der oxidierten Komplexe mit unterschiedlichen Substraten versetzt und dabei der Abbau der zuvor beobachteten Absorptionsbanden mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt. Neben der Bestimmung der Reaktionskinetiken sollte dabei die Zuordnung der Absorptionsbanden zur jeweiligen Nitrenspezies bestätigt werden. Im Anschluss sollten die Geschwindigkeitskonstanten der Nitrenkomplexe mit denen der Bispidin-Oxidoderivate sowie weiteren Nitrenmodellkomplexen verglichen werden.

Zunächst wurde der NTs-Gruppentransfer untersucht. Als Substrat für diese Reaktion kamen erneut Thioanisol und Styrol in Frage. Um zu entscheiden welches Substrat besser geeignet ist, wurde zunächst untersucht wie schnell die Reaktion der Nitrenkomplexe mit dem jeweiligen Substrat ist. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion mit Thioanisol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten abläuft, wohingegen die Reaktion mit dem zuvor verwendeten Styrol unter gleichen Bedingungen mehrere Stunden benötigt. Aus wissenschaftlicher Sicht ist im Besonderen die lange Reaktionszeit bei der Verwendung von Styrol ein großes Problem. Etwaige Nebenreaktionen sowie die Reoxidation der Eisenkomplexe durch überschüssiges Oxidationsmittel haben so einen größeren Einfluss auf die Untersuchungen und würden die Güte der Daten reduzieren. Im Gegensatz dazu stellt die zuvor beobachtete direkte Oxidation von Thioanisol durch PhINTs kein Problem dar. Zum einen erfolgt die Bestimmung der Reaktionskinetiken anhand der Absorption der Eisennitrenkomplexe, wobei zunächst der Eisenkomplex oxidiert und anschließend das Substrat zugegeben wird, so dass die Reaktion von Thioanisol mit PhINTs nicht beobachtet wird. Zum anderen ist die Oxidation von Thioanisol mit PhINTs in Abwesenheit eines Metallkomplexes langsamer, so dass die Reaktion der Nitrenkomplexe bevorzugt abläuft. Da für die Experimente zudem nur 0.5 – 1.5 eq PhINTs jedoch 2.5 – 10 eq Substrat eingesetzt wurden, wurde ein signifikanter Einfluss durch eine mögliche Oxidation von Thioanisol durch überschüssiges PhINTs ausgeschlossen. Thioanisol eignet sich somit sowohl aus arbeitstechnischer als auch aus wissenschaftlicher Sicht besser als Substrat. Zusätzlich wurde Thioanisol auch in Studien anderer Eisennitren- und Eisenoxidokomplexe für kinetische Untersuchungen eingesetzt, so dass sich Thioanisol auch aus Gründen der Vergleichbarkeit gut als Substrat eignet.^[90,104,137,195,196] Neben dem NTs-Gruppentransfer sollte die C-H Aktivierung anhand von 1,3-Cyclohexadien (1,3-CHD) untersucht werden. Neben 1,3-CHD wurde auch Cyclohexan als Substrat getestet. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die Reaktion bei Raumtemperatur so langsam abläuft, dass sie nur bedingt verfolgt werden konnte und somit für kinetische Untersuchungen ungeeignet ist.

Vor dem Beginn der eigentlichen Messungen wurden mit jedem Komplex weitere qualitative Vorexperimente durchgeführt, um herauszufinden welche Banden sich am Besten für die Bestimmung der Kinetiken eignen. Auch hierbei wurde zunächst der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ untersucht. In den Experimenten wurde eine 1 mM Lösung des Eisen(II)komplexes mit 3 eq PhINTs unter UV-Vis-NIR Kontrolle oxidiert und nach Erreichen der maximalen Intensität der Nitrenbande bei 735 nm (nach etwa 30 min) Thioanisol zugegeben. Das Gleiche wurde mit einer zweiten Lösung für die postulierte Bande des Abbauprodukts bei 550 nm (nach ca. 90 min) wiederholt. Dabei zeigte sich, dass nach Zugabe des Substrats die Bande bei 735 nm innerhalb weniger Minuten vollständig verschwand, wobei das Spektrum des eingesetzten Eisen(II)komplexes zurück erhalten wurde. Für die Bande bei 550 nm wurde hingegen kein beschleunigter Abbau und somit keine Reaktion der beobachteten Spezies mit Thioanisol beobachtet. Es wurde somit die zuvor getroffene Zuordnung der beobachteten Banden zum Nitrenkomplex bzw. Abbauprodukt bestätigt. In den folgenden Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde aus diesem Grund die Nitrenspezies anhand der Bande bei 735 nm verfolgt. Zudem wurde ein Zeitraum von 20 – 40 min als ideale Dauer für die Oxidation des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ bestimmt, um eine möglichst hohe Konzentration des Nitrenkomplexes in den kinetischen Untersuchungen vorliegen zu haben.

Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurden vergleichbare Vorexperimente durchgeführt. Dabei wurde nach 5, 10 und 30 min Thioanisol zum oxidierten Komplex zugegeben. Anhand der Experimente zeigte sich, dass die Bande bei 475 nm innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Substrats verschwindet. Im Gegensatz dazu konnte für die Bande bei 500 nm kein beschleunigter Abbau durch Zugabe von Thioanisol beobachtet werden. Die zuvor getroffene Zuordnung der beiden Banden wurden somit auch für diesen Komplex bestätigt. Als idealer Zeitpunkt für die Zugabe des Substrats wurden 10 min ermittelt, da nach 10 min die maximale Konzentration des Nitrenkomplexes gerade überschritten wurde, so dass die Abnahme der Bande gut zu beobachten ist und nur eine geringe Menge an Abbauprodukt in der Lösung vorliegt. Zudem ist nach 10 min der Großteil des Oxidationsmittels verbraucht, so dass die zuvor diskutierten Nebenreaktionen durch überschüssiges Oxidationsmittel keinen Einfluss haben sollten.

Neben den beiden Komplexen mit pentadentaten Liganden wurden erneut die beiden Komplexe mit tetradentaten Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ untersucht, um die getroffene Zuordnung der Absorptionsbanden erneut zu überprüfen. Wie vermutet konnte dabei kein beschleunigter Abbau der Absorptionsbanden beobachtet werden, so dass die Zuordnung der Banden bei 480 bzw. 500 nm zu Abbauspezies weiter bestätigt wurde.

Wie sich anhand der hier diskutierten Vorexperimente herausstellt, können durch die Zugabe von Thioanisol die Absorptionen der Nitrenspezies gut von denen der Abbauspezies unterschieden werden. Aus diesem Grund wurden in der Folge weitere Experimente mit den beiden Komplexen mit vierzähligen Liganden durchgeführt. Durch tiefere Temperaturen sollten die zuvor indirekt nachgewiesenen Nitrenspezies der beiden Komplexe (vgl. Kapitel 5.2.2) besser stabilisiert und anschließend durch die Zugabe von Thioanisol direkt nachgewiesen werden. Erneut stellte sich jedoch heraus, dass selbst bei einer Temperatur von -30°C keine weiteren Absorptionsbanden beobachtet werden konnten. Erwartungsgemäß wurde jedoch mit abnehmender Temperatur eine deutlich langsamere Bildung der beiden Absorptionsbanden bei 480 bzw. 500 nm beobachtet. Bei Temperaturen unterhalb von -30°C konnte in den untersuchten Zeiträumen letztlich keine Oxidation der Eisen(II)komplexe mehr beobachtet werden. Dieses Verhalten überrascht, da davon ausgegangen wurde, dass auch die ablaufenden Abbauprozesse stark verlangsamt werden, so dass die reaktiven Nitrenspezies beobachtet werden können. Aus diesen Beobach-

tungen resultieren zwei mögliche Erklärungen. Einerseits ist es möglich, dass die Aktivierungsbarriere der Abbauprozesse deutlich geringer ist als die der Oxidation der Eisen(II)komplexe. Die Geschwindigkeitskonstante des Abbaus überschreitet somit die der Bildung deutlich, so dass unabhängig von der Temperatur nur Spuren der Nitrenspezies vorliegen. Ein direkter Nachweis wäre somit nur durch andere Messaufbauten möglich. Alternativ konnten die Nitrenspezies auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden, da deren Absorptionsbanden von intensiveren Banden überlagert werden oder außerhalb des untersuchten Bereichs liegen. Die Nitrenspezies könnten somit zumindest bei tieferen Temperaturen in Lösung vorliegen, jedoch müssten diese mit anderen Analysemethoden nachgewiesen werden. Der erhoffte direkte Nachweis konnte somit erneut nicht erbracht werden. Aus diesem Grund wurden in den folgenden Experimenten die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ nicht weiter untersucht, sondern stattdessen der Fokus auf die Untersuchungen ihrer Abbauprodukte gelegt (vgl. Kapitel 5.6).

5.3.1 Untersuchung des NTs-Gruppentransfers mit Thioanisol

Die kinetischen Untersuchungen des NTs-Gruppentransfers der beiden Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ erfolgte, wie zuvor diskutiert unter Verwendung von Thioanisol als Substrat. Die einzelnen Experimente wurden bei 25 °C durchgeführt, wobei jede Messung mindestens dreimal wiederholt wurde, um belastbare Ergebnisse zu erhalten (siehe Anhang 7.5). Aus den Mittelwerten der einzelnen Messungen wurde anschließend die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit (k_{obs}) für die eingesetzte Thioanisolkonzentration berechnet. Für die Bestimmung der konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten (k_2) wurden für beide Komplexe Messungen bei vier unterschiedlichen Thioanisolkonzentrationen durchgeführt. Die Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass die einzelnen Messungen im Bereich mehrerer Minuten lagen, um einerseits geringe statistische Abweichungen zu erhalten und andererseits den Einfluss von Nebenreaktionen möglichst zu unterdrücken. Das genaue experimentelle Vorgehen, die Berechnungen der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten (k_{obs}) sowie die Berechnung der daraus resultierenden konzentrationsabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten (k_2) werden im Experimentaltail detailliert erklärt (vgl. Kapitel 6.2.2).

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} der Nitrenspezies $[\text{FeL6}(\text{NTs})]^{2+}$ erfolgte bei Thioanisolkonzentrationen von 2.5, 5.0, 7.5 und 10.0 mM. Für die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} wurden dabei Werte von $(25.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$, $(46.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$, $(73 \pm 15) \times 10^{-3}$ und $(98 \pm 7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Durch Auftragen der bestimmten Werte gegen die eingesetzte Thioanisolkonzentration wurde anschließend die konzentrationsabhängige Geschwindigkeitskonstante k_2 mit $9.77 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.998$ erhalten (vgl. Abbildung 29 (links), Tabelle 12).

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Nitrenspezies $[\text{FeL5}(\text{NTs})]^{2+}$ erfolgte ebenfalls bei Thioanisolkonzentrationen von 2.5, 5.0, 7.5 und 10.0 mM. Dabei wurden für die Konzentrationen an Thioanisol Werte von (0.44 ± 0.03) , (0.69 ± 0.03) , (0.89 ± 0.16) und $(1.36 \pm 0.17) \text{ s}^{-1}$ als Mittelwerte bestimmt. Für die konzentrationsabhängige Geschwindigkeitskonstante k_2 wurde anschließend $117 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.963$ berechnet (vgl. Abbildung 29 (rechts)).

In vorherigen Arbeiten wurde bereits die konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für die entsprechenden Oxidokomplexe bestimmt. Dabei wurde für die Oxidospezies $[\text{FeL6}(\text{O})]^{2+}$ ein Wert von $k_{2(\text{Oxido})} = 5.7 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. für die Oxidospezies $[\text{FeL5}(\text{O})]^{2+}$ ein Wert von $k_{2(\text{Oxido})} = 480 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt (vgl. Tabelle 12).^[90] Vergleicht man die Werte miteinander, fällt auf, dass unabhängig von der transferierten Gruppe der oxidierte Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ bedeutend schneller als der oxidierte

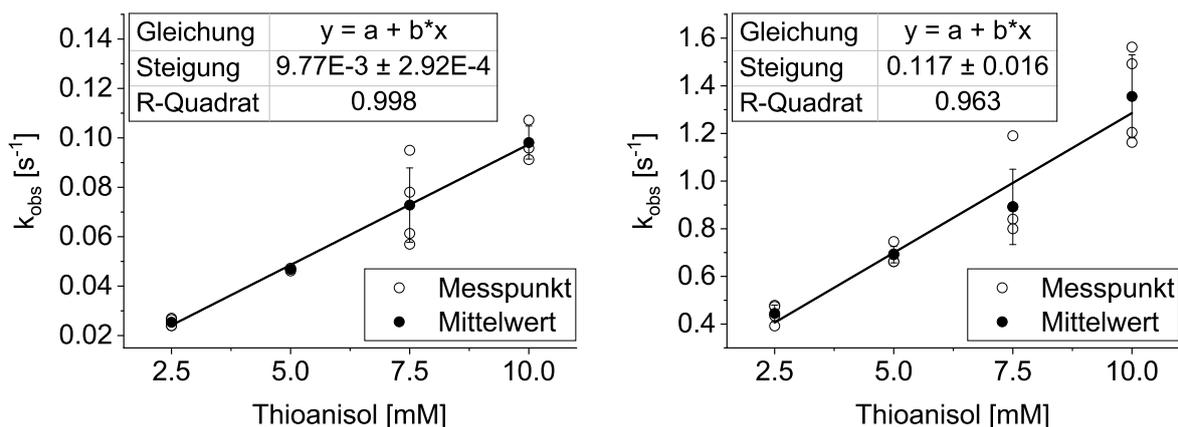


Abbildung 29: Bestimmung der konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten (k_2) der Nitrenspezies $[\text{FeL6(NTs)}]^{2+}$ (links) und $[\text{FeL5(NTs)}]^{2+}$ (rechts) mit Thioanisol. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, $0.5 - 1.5 \text{ eq PhINTs}$, $C_{\text{PhSMe}} = 2.5, 5.0, 7.5 \text{ und } 10.0 \text{ mM}$, MeCN, Ar, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.)

te Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ reagiert. Interessanterweise ist beim Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ der Sauerstoffatomtransfer (OAT) etwa dreimal so schnell wie der NTs-Gruppentransfer (NTsAT), während beim Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ der Transfer der NTs-Gruppe etwa doppelt so schnell abläuft wie der des Sauerstoffatoms (vgl. Tabelle 12). Die höhere Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ gegenüber dem Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ wird dabei durch die unterschiedliche Position der Oxido- bzw. Nitrengruppe (*trans*-N3 bzw. *trans*-N7) und eine daraus resultierende unterschiedlich hohe Bindungsstärke begründet.^[104] Auch für die Nitrenkomplexe wird deshalb davon ausgegangen, dass die Bindungsstärke der Nitrengruppe im Komplex $[\text{FeL5(NTs)}]^{2+}$ geringer ist als im Komplex $[\text{FeL6(NTs)}]^{2+}$. Dies ist auch im Einklang mit der geringeren Lebensdauer der jeweiligen Nitrenspezies. Weshalb jedoch der Nitrenkomplex $[\text{FeL6(NTs)}]^{2+}$ reaktiver ist als sein Oxidopendant, während der Nitrenkomplex $[\text{FeL5(NTs)}]^{2+}$ deutlich unreaktiver ist als der analoge Oxidokomplex, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

5.3.2 Untersuchung der C-H Aktivierung mit 1,3-Cyclohexadien

Analog zu den kinetischen Untersuchungen mit Thioanisol wurde wie bereits erwähnt die C-H Aktivierung an 1,3-Cyclohexadien untersucht. Sowohl die Probenpräparation als auch die Messbedingungen entsprachen dabei den Messungen mit Thioanisol. Die eingesetzten Konzentrationen an 1,3-CHD wurden jedoch höher gewählt, da bereits anhand von Vorexperimenten deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten als mit Thioanisol beobachtet wurden. Für die Nitrenspezies $[\text{FeL6(NTs)}]^{2+}$ wurden dabei Konzentrationen von 20, 25, 30 und 35 mM gewählt, wobei Reaktionsgeschwindigkeiten von $(9.93 \pm 0.05) \times 10^{-3}$, $(13.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$, $(16.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ und $(18.2 \pm 1.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurden. Daraus konnte eine konzentrationsabhängige Geschwindigkeitskonstante k_2 von $0.55 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.987$ ermittelt werden (vgl. Abbildung 30 (links), Tabelle 12). Für die Nitrenspezies $[\text{FeL5(NTs)}]^{2+}$ wurden Konzentrationen von 1,3-CHD von 10, 15, 20 und 25 mM gewählt, wobei Geschwindigkeitskonstanten von $(53 \pm 4) \times 10^{-3}$, $(73 \pm 2) \times 10^{-3}$, $(107 \pm 14) \times 10^{-3}$ und $(118 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt wurden. Daraus wurde die konzentrationsabhängige Geschwindigkeitskonstante k_2 von $4.55 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.969$ berechnet (vgl. Abbildung 30 (rechts), Tabelle 12)).

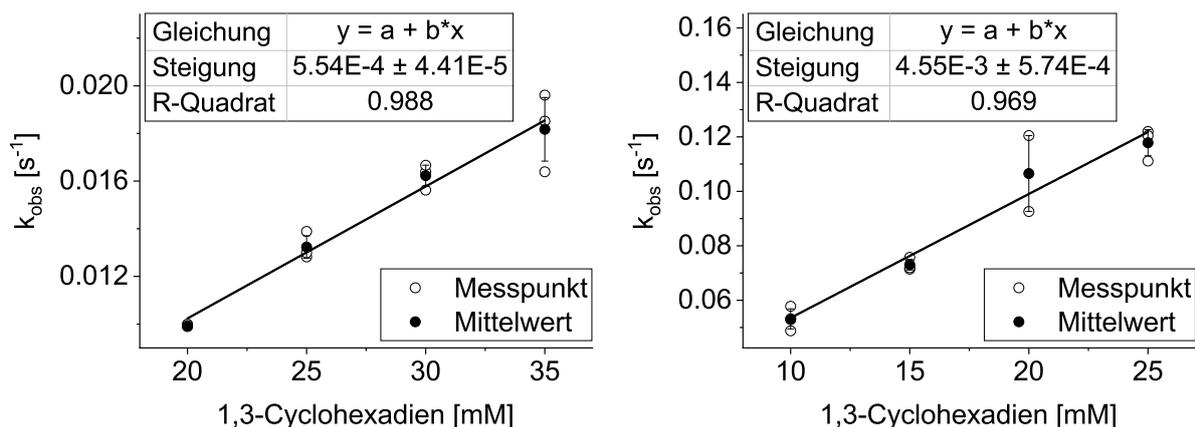


Abbildung 30: Bestimmung der konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten (k_2) der Nitrenspezies $[\text{FeL6}(\text{NTs})]^{2+}$ (links) und $[\text{FeL5}(\text{NTs})]^{2+}$ (rechts) mit 1,3-Cyclohexadien. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, $0.5 - 1.5 \text{ eq PhINTs}$, $C_{1,3\text{-CHD}} = 20, 25, 30 \text{ und } 35 \text{ mM}$ (FeL6), $C_{1,3\text{-CHD}} = 10, 15, 20 \text{ und } 25 \text{ mM}$ (FeL5), MeCN, Ar, 25°C .)

Im Gegensatz zu den hier durchgeführten Experimenten wurden vergleichbare Kinetikmessungen der Oxidokomplexe mit 1,3-CHD bei 233 K und nicht wie in dieser Arbeit bei 298 K durchgeführt (vgl. Tabelle 12).^[104] Versuche die Messungen in dieser Arbeit ebenfalls bei 233 K durchzuführen, scheiterten daran, dass bei dieser Temperatur weder die Oxidation der Komplexe zur Nitrenspezies noch die Reaktion der Nitrenspezies mit 1,3-CHD beobachtet werden konnten. Es konnte somit bereits anhand der unterschiedlichen Temperaturen festgestellt werden, dass die Oxidoderivate bezüglich der C-H Aktivierung deutlich reaktiver sind als die Nitrenkomplexe. Für den Oxidokomplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{O})]^{2+}$ wird bei 233 K ein Wert von $0.014 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ angegeben, für den Oxidokomplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{O})]^{2+}$ ein Wert von $0.37 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[104] Der Wert des Oxidokomplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{O})]^{2+}$ liegt somit bei 233 K in einer ähnlichen Größenordnung wie der Wert des Nitrenkomplexes $[\text{FeL6}(\text{NTs})]^{2+}$ bei einer um 60 K höheren Temperatur (vgl. Tabelle 12). Um trotzdem einen Vergleich der Komplexe zu ermöglichen, wurden die Werte der Nitrenkomplexe bei 233 K nach der *Van't Hoff* Regel abgeschätzt. Anhand der daraus resultierenden Werte liegt die Reaktivität der Oxidokomplexe etwa um den Faktor 10 – 100 höher als die der Nitrenkomplexe. Dabei zeigt sich, dass sowohl die Oxido- als auch die Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ bezüglich der C-H Aktivierung reaktiver sind als die isomeren Spezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$. Jedoch sind im Gegensatz zum Gruppentransfer beide Oxidokomplexe signifikant schneller als die Nitrenkomplexe (vgl. Tabelle 12).

Tabelle 12: Übersicht der konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_2 [$\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$] der Nitren- und Oxidokomplexe mit Thioanisol bzw. 1,3-Cyclohexadien. (#: Werte wurden mittels der *Van't Hoff* Regel abgeschätzt.)

	Thioanisol		1,3-Cyclohexadien	
	L5	L6	L5	L6
Oxido	480 (298K) ^[90]	5.65 (298K) ^[90]	0.37 (233K) ^[104]	0.014 (233K) ^[104]
Nitren	130 (298K)	9.77 (298K)	4.55 (293K)	0.554 (293K)
			0.01 (233K) [#]	0.001 (233K) [#]

5.4 Bestimmung der Oxidationsstufen mittels Mößbauerspektroskopie

Wie bereits in der Einleitung diskutiert, kann der Bindungscharakter zwischen Nitrenliganden und Zentralatom sowohl dem einer Doppelbindung entsprechen (Fischer- bzw. Schrock-artig) als auch dem einer Einfachbindung (radikalische Nitrenform) (vgl. Kapitel 2.8). Durch die unterschiedlichen Bindungsordnungen unterscheiden sich die Formen auch anhand der Oxidationsstufe des Zentralatoms. Während in einem Schrock-artigen Nitrenkomplex ($M=NTs$) die vier Bindungselektronen der NTs -Gruppe zugeordnet werden, liegt in der radikalischen Nitrenform ($M^{\bullet}-\bullet NTs$) ein Elektron am Eisenzentralatom vor. Dies hat zur Folge, dass die Oxidationsstufe in Schrock-artigen Nitrenkomplexen gegenüber radikalischen Nitrenkomplexen um eins erhöht ist. (In der Fischer-artigen Nitrenform ist das Zentralatom um zwei gegenüber der Schrock-artigen Nitrenform reduziert. Ein Fischer-artiger Nitrenkomplex wurde jedoch durch den Vergleich mit ihren isoelektronischen Oxidokomplexen ausgeschlossen.) Die Formen können daher durch Bestimmung der Oxidationsstufe des Zentralatoms unterschieden werden.^[147,149,197] Während die Bestimmung des Nitrencharakters für die Kupfernitrrenkomplexe auf Grund ihrer geringen Stabilität nicht möglich war, sollte dieser für die stabileren Eisennitrenspezies ermittelt werden können. Dazu sollte mittels Mößbauerspektroskopie die Oxidationsstufe der beiden Eisennitrenkomplexe bestimmt und anschließend mit denen der Oxidospezies verglichen werden. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Fridolin Röhs an der Universität Bielefeld durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu den zuvor durchgeführten Experimenten. Da in den Mößbauermessungen nur der Oxidationszustand des Eisenisotops 57 bestimmt werden kann, wurden anstelle der sonst verwendeten Eisenkomplexe mit natürlicher Isotopenverteilung $^{57}\text{Eisen}$ angereicherte Komplexe eingesetzt. Die Komplexe waren bereits von vorherigen Untersuchungen im Arbeitskreis Comba verfügbar und wurden nach Überprüfung ihrer Reinheit mittels ESI-MS und Elementaranalyse (EA) ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Zusätzlich wurden die Komplexe probeweise oxidiert, um etwaige Unterschiede zwischen den Komplexen hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens durch Spuren von Lösungsmitteln oder anderen Verunreinigungen ausschließen zu können. Den Erwartungen entsprechend wurden dabei keine Unterschiede festgestellt.

Die Mößbauermessungen der Nitrenkomplexe wurden zweimal durchgeführt, wobei für die erste Messreihe die Probenpräparation vor Ort in Bielefeld erfolgte. Die Oxidation der Eisen(II)komplexe wurde dabei in einer Glovebox durchgeführt, so dass die Bildung der Nitrenspezies nicht mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt werden konnte. Der Zeitpunkt der höchsten Nitrenspezieskonzentration konnte somit nicht exakt bestimmt werden, stattdessen erfolgte die Probenentnahme basierend auf den zuvor gesammelten Erfahrungen. Für die zweite Messreihe erfolgte die Probenpräparation in Heidelberg, so dass die Oxidationen unter UV-Vis-NIR Kontrolle durchgeführt werden konnten. Dabei wurden die Proben bei maximaler Konzentration des jeweiligen Nitrenkomplexes entnommen und möglichst schnell in flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Proben wurden anschließend in gefrorenem Zustand nach Bielefeld transportiert und dort vermessen. Details zur Probenpräparation sowie weitere Angaben zu den Messungen sind im Experimentalteil (vgl. Kapitel 6.2.2) angegeben. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Messungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ und anschließend die Ergebnisse des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ diskutiert. Die Nitrenspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})]$ konnte aus den zuvor diskutierten Gründen nicht untersucht werden.

In der ersten Messreihe gelang es nicht die Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ zu untersuchen. Das erhaltene Spektrum stimmte mit dem des zusätzlich untersuchten Abbauproduktes überein, dessen Probe 90 min nach Zugabe des Oxidationsmittels aus der gleichen Lösung entnommen wurde. Es wurde daher vermutet, dass durch eine mögliche Verunreinigung die Abbauspezies schneller gebildet bzw. durch nicht geklärte Umstände der Zeitpunkt der maximalen Nitrenkomplexkonzentration verpasst wurde. Wie bereits erwähnt wurde aus diesem Grund in der zweiten Messreihe die Oxidation mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt. Hierbei wurde anhand des Absorptionsspektrums jedoch keine Bildung der Abbauspezies beobachtet, so dass die Probe bis zur maximalen Intensität der charakteristischen Absorptionsbande des Nitrenkomplexes für 3 h gerührt wurde. Aus der Messung dieser Probe wurde eine Isotopenverschiebung (δ) von 0.00 mm s^{-1} mit einer Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) von 0.69 mm s^{-1} für die Nitrenspezies ermittelt. Der Anteil des Signals betrug dabei 92 % (vgl. Abbildung 31 (links)). Die Daten weisen wie für den analogen Oxidokomplex ($\delta = 0.02 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.69 \text{ mm s}^{-1}$)^[101] auf eine Eisen(IV)spezies mit einem Spinzustand von $S = 1$ hin. Die geringen Unterschiede in der Isotopenverschiebung sowie in der Quadrupolaufspaltung entsprechen den Erwartungen und sind im Einklang mit den Beobachtungen der UV-Vis-NIR Messungen. Diese hatten auf eine große Ähnlichkeit der Oxido- und Nitrenkomplexe hingewiesen (vgl. Kapitel 5.2.1). Anhand der UV-Vis-NIR Spektren in Kombination mit der Ligandenfeldtheorie wurde bereits vermutet, dass das Ligandenfeld sowie die energetische Lage der *dd*-Orbitale am Eisenzentralatom in beiden Komplexen sehr ähnlich sind. Dies wird nun durch die Ergebnisse der Mößbaurmessungen bestätigt. Das zweite beobachtete Signal wurde mit einem relativen Anteil von 8 % einer Eisen(II)spezies mit einem Spinzustand von $S = 1$ zugeordnet ($\delta = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.77 \text{ mm s}^{-1}$). Das Signal resultiert entweder aus nicht oxidiertem Eisen(II)vorläuferkomplex oder aus einem Abbauprodukt der Nitrenspezies.

Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde im Gegensatz zum Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ bereits in der ersten Messreihe erfolgreich die Nitrenspezies untersucht. Die Probenentnahme erfolgte dabei anhand des zuvor ermittelten Zeitpunktes der maximalen Nitrenkomplexkonzentration 7 min nach Zugabe des Oxidationsmittels. Für den Komplex wurde dabei eine Isotopenverschiebung von 0.07 mm s^{-1} sowie eine Quadrupolaufspaltung von 1.57 mm s^{-1} ermittelt (vgl. Abbildung 31 (rechts)). Der genaue Anteil des Nitrenkomplexes konnte nicht ermittelt werden, da auf Grund des niedrigen Signal-zu-Rauschen Verhältnisses keine weiteren Signale gefittet werden konnten. Aus diesem Grund sollten die ermittelten Ergebnisse durch eine weitere Messung im Rahmen der zweiten Messreihe bestätigt werden. In der zweiten Messung konnte jedoch die Nitrenspezies nicht beobachtet werden, da sich bereits das Abbauprodukt in hoher Konzentration gebildet hatte. Auch die Oxidation des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde in dieser Messung unter UV-Vis-NIR Kontrolle durchgeführt, so dass sichergestellt wurde, dass zum Zeitpunkt der Probenentnahme eine hohe Nitrenkonzentration vorlag. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Probe entweder während dem Transport nicht ausreichend gekühlt oder beim Einfrieren mit Spuren von Wasser verunreinigt wurde, so dass sich die Abbauspezies nach der Probenentnahme gebildet hat. Da eine weitere Messung nicht möglich war, werden im Folgenden trotz des niedrigen Signal-zu-Rauschen Verhältnisses die Ergebnisse aus der ersten Messreihe diskutiert. Wie bereits für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ beobachtet, liegen die Mößbaurparameter der Nitrenspezies $[\text{FeL5}(\text{NTs})]^{2+}$ in einem ähnlichen Bereich wie die der analogen Oxidospezies ($\delta = 0.01 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.34 \text{ mm s}^{-1}$).^[100] Die Unterschiede sind dabei jedoch mit $\Delta\delta = 0.06 \text{ mm s}^{-1}$ für die Isotopenverschiebung sowie $\Delta(\Delta E_Q) = 0.23 \text{ mm s}^{-1}$ für die Quadrupolaufspaltung größer als für den Komplex $[\text{FeL}^{\text{IV}}\text{6}(\text{NTs})]^{2+}$ (vgl. Tabelle 14). Auch wenn die Werte sowohl für den Nitrenkomplex als auch für den

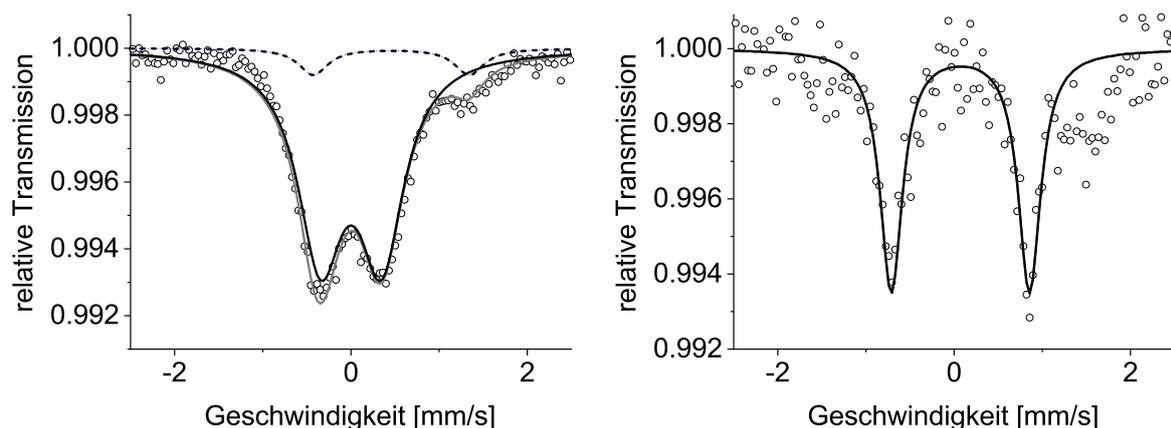


Abbildung 31: Mößbauermessungen der oxidierten Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ (links) und $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ (rechts). (Schwarze Linie: Nitrenkomplex (links: $\delta = 0.00 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.69 \text{ mm s}^{-1}$), (rechts: $\delta = 0.07 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.57 \text{ mm s}^{-1}$), gestrichelte Linie: Eisen(II)komplex (links: $\delta = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.77 \text{ mm s}^{-1}$), graue Linie: simulierte Messkurve. $C_{\text{Fe(II)}} = 1.0 \text{ mM}$, 2 – 3 eq PhINTs, MeCN, 80 K.)

Oxidokomplex auf eine Eisen(IV)spezies mit einem Spinzustand von $S = 1$ hindeuten, werden anhand der stärker abweichenden Werte kleine Unterschiede in der elektronischen Struktur der beiden Spezies deutlich. Dies ist im Einklang mit der zusätzlich beobachteten *Charge-Transfer* Bande im UV-Vis-NIR Absorptionsspektrum der Eisennitrenspezies (vgl. Kapitel 5.2.1, Abbildung 26).

Eine mögliche Erklärung bietet wie bereits zuvor erwähnt ein unterschiedlicher Bindungscharakter der Fe-NTs Bindung. Basierend auf dem geringen Unterschied in den Mößbauerparametern der Oxido- bzw. Nitrenspezies ergibt sich für beide Spezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}]^{2+}$ der gleiche Bindungscharakter. Dabei handelt es sich auf Grund der ermittelten Oxidationsstufe von +IV um Schrock-artige Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{NTs}]^{2+}$ mit einer geringen Anisotropie. Im Gegensatz dazu weisen die Mößbauerparameter des Oxido- bzw. Nitrenkomplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}]^{2+}$ auf unterschiedliche Bindungscharaktere hin. Zunächst zeigt die Isotopenverschiebung für beide Spezies eindeutig ein Eisen(IV)zentralatom und somit einen Schrock-artigen Oxido- bzw. Nitrenkomplex. Im Besonderen für die Nitrenspezies weist die größere Quadrupolaufspaltung und die größere Isotopenverschiebung jedoch auf eine deutlich höhere Anisotropie sowie eine etwas geringe Bindungsordnung als für die isomere Spezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ hin. Da die Schrock-artig Nitrenform lediglich eine Grenzform darstellt, kann der Bindungscharakter im Nitrenkomplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ als Schrock-artig mit radikalischem Anteil beschrieben werden. Dies ist im Einklang mit den unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Spezies. Durch den teilweise radikalischen Schrock-artigen Charakter des Nitrenkomplexes könnte ein Elektron vom Eisenzentralatom auf die NTs-Gruppe bzw. von der NTs-Gruppe auf das Zentralatom übertragen werden. Dies würde die beobachtete *Charge-Transfer* Bande des Nitrenkomplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ erklären und zugleich aufzeigen, weshalb für die übrigen Spezies keine *Charge-Transfer* Bande beobachtet wird. Letztlich bieten die hier erhaltenen Daten jedoch nicht genug Information, um diese Theorie eindeutig zu belegen, so dass die Gründe für die Unterschiede zwischen den Spezies nicht abschließend geklärt werden können. Aus diesem Grund sollten in weitere Experimente zum Bindungscharakter der beiden Spezies durchgeführt werden. Mögliche Analysemethoden um zusätzliche Informationen zu erhalten wären dabei Resonanzramanspektroskopie um die Bindungsstärke zu bestimmen sowie EXAFS um die Bindungslänge der Eisennitrenbindung aufzuklären.

5.5 Vergleich der Bispidinkomplexe mit anderen Modellkomplexen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden in den letzten Jahren verschiedene Modellkomplexe für hochvalente Eisenkomplexe etabliert und diese experimentell sowie mit quantenchemischen Rechnungen intensiv untersucht. Dabei standen neben den hier untersuchten Eisennitrenkomplexen im Besonderen die nahverwandten Eisenoxidokomplexe im Fokus der Forschung. Aus diesem Grund werden abschließend die in dieser Arbeit untersuchten Nitrenkomplexe sowohl mit anderen Nitrenkomplexen ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{N}_4\text{py}(\text{NTs})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{BnTPEN}(\text{NTs})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{py}_2\text{TACN}(\text{NTs})]^{2+}$ - vgl. Abbildung 23) als auch mit deren nahverwandten Oxidokomplexen verglichen und bezüglich ihrer Gemeinsamkeiten und Unterschiede analysiert.

Zunächst werden die optischen Eigenschaften der unterschiedlichen Nitrenkomplexe genauer betrachtet. Dabei fällt auf, dass sich die charakteristischen Absorptionsbanden der Nitrenspezies bezüglich ihrer Absorptionsmaxima sehr ähneln (vgl. Tabelle 13). Nur für die Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ wird ein abweichendes Absorptionsspektrum beobachtet. Im Gegensatz zu allen anderen hier diskutierten Nitrenkomplexen weist dieses keine *Charge-Transfer* Bande im Bereich von 445 ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{N}_4\text{py}(\text{NTs})]^{2+}$) bis 470 nm ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$) auf. Jedoch wird im Bereich der charakteristischen Absorption des Nitrenkomplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 735$ nm) auch für alle anderen Nitrenkomplexe eine *dd*-Absorption beobachtet ($\lambda_{\text{max}} = 650 - 740$ nm). Interessanterweise wird auch für alle analogen Oxidospezies im Bereich von 690 ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{N}_4\text{py}(\text{O})]^{2+}$) bis 740 nm ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Me}_2\text{py}_2\text{TACN}(\text{O})]^{2+}$) eine *dd*-Absorption beobachtet. Dabei wird für alle Oxidokomplexe, analog zum Nitrenkomplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$, keine weitere *Charge-Transfer* Banden im Bereich von 445 – 470 nm beobachtet. Die Maxima der *dd*-Absorption der jeweiligen Nitren- und Oxidospezies unterscheiden sich hingegen um weniger als 40 nm. Die einzige Ausnahme stellt der Komplex mit dem Liganden BnTPEN dar, für den ein Unterschied von 90 nm beobachtet wurde (vgl. Tabelle 13). Die für alle Komplexe gemeinsame *dd*-Absorption weist bereits auf eine ähnliche elektronische Struktur der Komplexe hin.

Die großen Gemeinsamkeiten zwischen den Nitren- und Oxidokomplexen zeigen sich auch anhand der ermittelten Mößbauerparameter. Für die Nitrenkomplexe wurden Isotopenverschiebungen zwischen $\delta = 0.00$ ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$) und 0.07 mm s^{-1} ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$) und Quadrupolaufspaltungen zwischen $\Delta E_Q = 0.69$ ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$) und 1.57 mm s^{-1} ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$) bestimmt. Auch hier liegen die Werte der Oxidokomplexe mit Isotopenverschiebungen zwischen $\delta = -0.04$ ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{N}_4\text{py}(\text{O})]^{2+}$) und

Tabelle 13: Absorptionsmaxima (λ_{max} [nm]) und spezifische Extinktionskoeffizienten (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) der untersuchten Nitrenkomplexe sowie weiterer Nitren- und Oxidomodellkomplexe. (Bei Absorptionen für die kein Zahlenwert für den Extinktionskoeffizient angegeben sind (sh), handelt es sich um schwache Schultern, die von einer stärkeren Absorption überlagert sind, so dass kein Extinktionskoeffizient ermittelt wurde.)

λ_{max} (ϵ)	L5	L6	N ₄ py	BnTPEN	Me ₂ py ₂ TACN
Oxido	730 (380) ^[102] 896 (sh)	730(400) ^[101] 916 (sh)	695 (400) ^[108] -	739 (400) ^[109] 900 (sh)	740(340) ^[104] 900(200)
Nitren	470 (3400) 730 (sh)	- 735 (310)	445 (2700) ^[108] 660 (250)	460 (4100) ^[137] 650 (330)	456 (3600) ^[136] 740 (170)

Tabelle 14: Mößbauerparameter (δ , ΔE_Q [mms⁻¹]) der untersuchten Nitrenkomplexe sowie von anderen Nitren- und Oxidomodellkomplexen. Berechnungen wurden mittels BP86 Basissatz durchgeführt.

δ (ΔE_Q)	L5	L6	N ₄ py	BnTPEN	Me ₂ py ₂ TACN
Oxido (exp.)	0.01 (1.34) ^[100]	0.02 (0.69) ^[101]	-0.04 (0.93) ^[108]	0.01 (0.87) ^[109]	-0.01 (0.93) ^[104]
(berechnet)	0.07 (1.24)	0.22 (0.17)	0.05 (0.93)	0.10 (0.83)	0.09 (0.55)
Nitren (exp.)	0.07 (1.57)	0.00 (0.69)	0.02 (1.03) ^[108]		0.06 (0.73) ^[136]
(berechnet)	0.17 (-1.58)	0.20 (-0.81)	0.14 (-1.33)	0.18 (-1.09)	0.18 (-0.81)

0.02 mms⁻¹ ([Fe^{IV}L6(O)]²⁺) und Quadrupolaufspaltungen zwischen $\Delta E_Q = 0.69$ ([Fe^{IV}L6(O)]²⁺) und 1.34 mms⁻¹ ([Fe^{IV}L5(O)]²⁺) in einer ähnliche Größenordnung (vgl. Tabelle 14). Die Mößbauerdaten konnten durch quantenchemische Rechnungen durchgeführt von Ravi Kumar am *Indian Institute of Technology* in Bombay mit guter Übereinstimmung bestätigt werden.¹⁵ Sowohl anhand der experimentell gefundenen als auch der berechneten Daten konnte allen untersuchten Nitren- und Oxidospezies eine Oxidationsstufe von +IV mit einem Spin von $S = 1$ zugeordnet werden. Vergleicht man die Daten untereinander fällt auf, dass die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Komplexen größer sind als die zwischen den jeweiligen Nitren- und Oxidospezies (vgl. Tabelle 14). Besonders auffällig sind die beiden isomeren Komplexe [FeL5]²⁺ und [FeL6]²⁺. Sowohl unter den Oxidokomplexen als auch den Nitrenkomplexen wurde für diese Komplexe jeweils die größte und die kleinste Quadrupolaufspaltung ermittelt. Das Selbe gilt auch für die Isotopenverschiebung der Nitrenspezies. Wie bereits zuvor diskutiert, weist dies auf einen unterschiedlichen Bindungscharakter der Fe-NTs bzw. Fe-O Bindung hin und zeigt zugleich, wie groß der Unterschied zwischen der axialen [FeL5]²⁺ und äquatorialen [FeL6]²⁺ Koordination im Bispidinkomplex ist.

Zuletzt wird die Reaktivität der unterschiedlichen Komplexe verglichen. Obwohl die Komplexe in weiten Teilen vergleichbare Charakteristika aufweisen, unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Reaktivität deutlich. Betrachtet man zunächst die Reaktivität bzgl. des Gruppentransfers, fällt auf, dass sowohl die Oxido- als auch die Nitrenspezies des Komplexes [FeL5]²⁺ eine herausragende Reaktivität aufweisen (vgl. Tabelle 15). Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Bestimmung für die anderen Komplexe bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt wurde. Doch auch unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit (durch Abschätzen der Werte für 298 K) stellt man fest, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten des Oxido- sowie des Nitrenkomplexes [FeL5]²⁺ um mehrere Größenordnungen höher sind als die der übrigen Modellkomplexe. Interessanterweise wurde für den Komplex [Fe^{II}L6(NTs)]²⁺ die zweithöchste Reaktivität der Nitrenspezies bestimmt. Dies ist im Besonderen deshalb beachtenswert, da die beiden hier untersuchten Bispidinkomplexe zu den vergleichsweise langsam reagierenden Bispidinkomplexen gehören, wie sich anhand der Untersuchungen der Komplexe [Fe^{II}L1(MeCN)₂]²⁺ und [Fe^{II}L1(Cl)₂] auch im Rahmen dieser Arbeit gezeigt hat. Vergleicht man die Nitrenspezies mit ihren analogen Oxidospezies zeigt sich, dass kein eindeutiger Trend bezüglich der Reaktivität zu beobachten ist. Für die Komplexe [FeL5]²⁺, [FeBnTPEN]²⁺ sowie [FeMe₂py₂TACN]²⁺ übersteigt die Reaktivität der Oxidospezies die der Nitrenspezies deutlich (vgl. Tabelle 15). Im Gegensatz dazu wird für die Komplexe [FeL6]²⁺ und

¹⁵Die Berechnungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung eines LanL2DZ Basissatzes dem Funktional B3LYP durchgeführt.

Tabelle 15: Übersicht der konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_2 [$\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$] unterschiedlicher Nitren- und Oxidomodellkomplexe mit Thioanisol und 1,3-Cyclohexadien. (#: Werte wurden mittels *Van't Hoff* Regel abgeschätzt, wobei pro 10 K eine um den Faktor 2.5 höhere Geschwindigkeit angenommen wurde.)

PhSMe	L5	L6	N ₄ py	BnTPEN	Me2py2TACN
Oxido	480 (298K) ^[90] s.o.	5.65 (298K) ^[90] s.o.	0.05 (273K) ^[139] 0.5 (298K) [#]	0.33 (263K) ^[104] 8.2 (298K) [#]	0.091 (293K) ^[136] 0.14 (298K) [#]
Nitren	130 (298K) s.o.	9.77 (298K) s.o.	0.26 (273K) ^[139] 2.6 (298K) [#]	0.054 (298K) ^[137] s.o.	0.008 (293K) ^[136] 0.01 (298K) [#]
CHD					
Oxido	0.37 (233K) ^[104]	0.014 (233K) ^[104]	0.07 (233K) ^[104]	0.96 (233K) ^[104]	0.027 (233K) ^[104]
Nitren	4.55 (298K) 0.02 (233K) [#]	0.55 (298K) 0.002 (233K) [#]			

$[\text{FeN}_4\text{py}]^{2+}$ eine höhere Reaktivität für die Nitrenspezies beobachtet. Neben dem Gruppentransfer wird auch die Reaktivität bezüglich der C-H Aktivierung an 1,3-Cyclohexadien genauer betrachtet. Anhand der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe scheint dabei die Reaktivität der Oxidokomplexe die der Nitrenkomplexe deutlich zu übersteigen. Ob dies jedoch auch für die anderen Modellkomplexe gilt, kann nicht beantwortet werden, da für diese bislang keine Untersuchungen mit 1,3-CHD durchgeführt wurden. Reaktivitätsstudien dieser Komplexe bezüglich der C-H Aktivierung unter Verwendung anderer Substrate weisen jedoch ebenfalls auf diesen Trend hin.^[136,139]

5.6 Abbauprodukte und Zerfallsprozesse der Nitrenkomplexe

Wie in den vorherigen Kapitel erwähnt, wurden in vielen Messungen neben den Nitrenkomplexen auch deren Abbauprodukte beobachtet. Die Abbauprodukte stellen dabei ihrerseits interessante Spezies dar und sind zugleich für ein besseres Verständnis der Nitrenspezies essentiell. Aus diesem Grund stehen neben der Charakterisierung der Abbauprodukte die Prozesse im Vordergrund, durch die die Abbauspezies gebildet werden. Können diese beobachtet und nachvollzogen werden, sollten die Reaktionsmechanismen der Nitrenkomplexe einerseits besser verstanden und andererseits Hinweise erhalten werden, wie die Stabilitäten und Reaktivitäten der Nitrenspezies manipuliert werden können.

Zunächst wird in diesem Kapitel die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ untersucht, für den die Nitrenspezies im Rahmen dieser Arbeit nur indirekt nachgewiesen werden konnte. Anschließend werden die Abbauprodukte der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ diskutiert, wobei Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Komplexe beleuchtet werden sollen, um ein besseres Verständnis der Eisennitrenspezies zu erlangen.

5.6.1 Untersuchung der Abbauprodukte der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$

Im Gegensatz zu den anderen beiden Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ konnte die Nitrenspezies dieser Komplexe nur indirekt anhand des erfolgreichen Transfers der NTs-Gruppe auf Thioanisol nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 5.2.2). Durch die Untersuchung der Abbauprodukte sollten daher weitere Hinweise auf die Nitrenspezies erbracht werden. Bereits in den ersten UV-Vis-NIR Experimenten wurde für die beiden Komplexe mit vierzähligen Liganden die Abbauspezies anhand einer intensiven *Charge-Transfer* Bande bei 500 nm ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$) bzw. 480 nm ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$) beobachtet (vgl. Abbildung 32). Die Bildung der Banden erfolgte dabei über einen Zeitraum von wenigen Minuten bis mehreren Stunden. Überraschenderweise variierte dabei die Zeit bis zur maximalen Intensität der Banden nicht nur zwischen den Komplexen, sondern auch zwischen den einzelnen Messungen des gleichen Komplexes. Trotzdem konnte in keiner der Messungen die Bildung der Banden unterdrückt oder eine andere Absorptionsbande beobachtet werden, die einer Nitrenspezies hätte zugeordnet werden können. Die Absorptionsbanden konnten in der Folge über mehrere Stunden bis hin zu mehreren Tagen beobachtet werden, wobei ebenfalls starke Unterschiede zwischen den Komplexen sowie den einzelnen Experimenten beobachtet wurden.

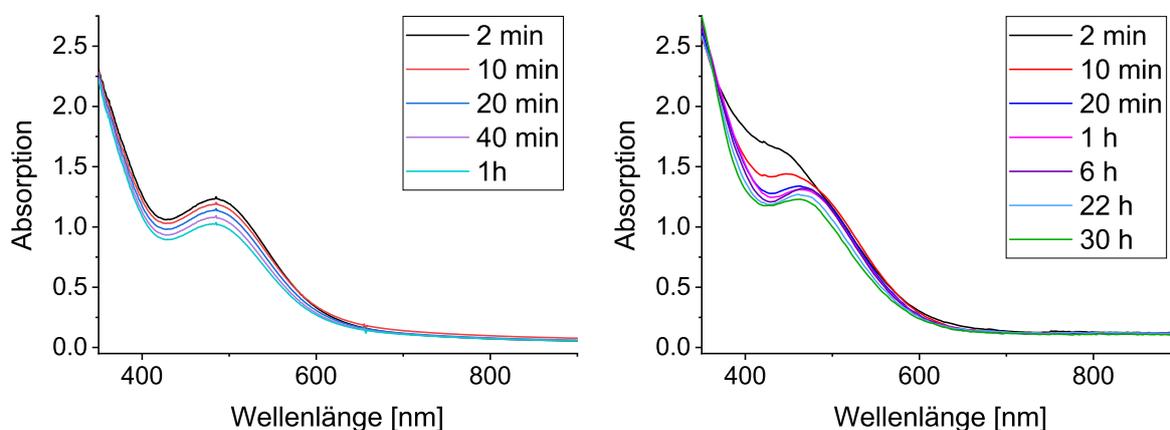


Abbildung 32: Zeitabhängige UV-Vis-NIR Spektren der oxidierten Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (links) und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ (rechts). ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 3 eq PhINTs, MeCN, Ar, RT.)

Tabelle 16: Massenspektrometrische Untersuchungen der Abbauspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ nach 1 min, 5 h und 24 h.

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ Summenformel	m/z-Verhältnis	1 min Int. [%]	5 h Int. [%]	24 h Int. [%]
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{Cl}^-$	529.0936	4.6	2.0	3.3
$[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe}]^+$	648.1215	5.7	0.6	0.5
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^+$	662.1366	16.2	100	100
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{OH}^-$	679.1394	100	75	87.5
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{MeO}^-$	693.1550		8.9	
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{Cl}^-$	697.1055		16.8	5.7
$[\text{FeL1Cl}_2]$ Summenformel	m/z-Verhältnis	1 min Int. [%]	5 h Int. [%]	24 h Int. [%]
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{Cl}^-$	529.0936			17.3
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^+$	662.1366	30.9	100	100
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{OH}^-$	679.1394	69.1	17.3	34.2
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{MeO}^-$	693.1550		17.8	
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{Cl}^-$	697.1055	100	28.1	86.9
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	715.1161	68.4	13.5	19.8

Um die den Absorptionsbanden zugehörigen Spezies zu charakterisieren, wurden zunächst, analog zu den Untersuchungen der Nitrenspezies, Lösungen der oxidierten Komplexe mittels HR-ESI-MS untersucht. Dazu wurden die Lösungen nach Zugabe des Oxidationsmittels für 1 min, 5 h bzw. 24 h gerührt und anschließend analysiert. In allen Messungen der beiden Komplexe wurde dabei als Hauptsignal eine Spezies der Summenformel $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{+/2+}$ mit unterschiedlichen Gegenionen (OH^- , MeO^- , Cl^-) beobachtet (vgl. Tabelle 16). Zusätzlich wurde der eingesetzte Eisen(II)komplex detektiert sowie in den Messungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ mit geringer Intensität der Eisen(II)komplex mit einer abgespaltenen CH_3 -Gruppe. Die intakte Nitrenspezies konnte hingegen wie erwartet in keiner der Messungen beobachtet werden.

Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einer reaktiven Spezies bzw. ein Eisen(II)komplex mit einer abgespaltenen CH_3 -Gruppe wurden bereits zuvor in ESI-MS Messungen der Oxidokomplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L1}(\text{O})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L1}(\text{O})(\text{Cl})]^+$ beobachtet und den Abbauspezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O} + \text{X}]^+$ bzw. $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe} + \text{X}]^+$ zugeordnet.^[93,99] Dabei konnte durch Tandem-MS gezeigt werden, dass die Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe} + \text{X}]^+$ durch Abspaltung von Formaldehyd aus der Spezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O} + \text{X}]^+$ gebildet wird.¹⁶ Um zu untersuchen, ob die gleichen Prozesse auch für die Nitrenkomplexe stattfinden, wurde auch in dieser Arbeit die Spezies mit abgespaltenem Wasserstoffatom $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^+$ mittels Tandem-MS untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass ab einer Spannung von 10 V die Spezies selektiv, unter Abspaltung des Formaldehydanalogons CH_2NTs , fragmentiert (vgl. Abbildung 33). Hieraus resultiert, dass in der untersuchten Spezies zwischen der NTs-Gruppe und einer CH_2 -Gruppe eine Bindung vorliegen muss, so dass das Fragment CH_2NTs abgespalten werden kann. Für das analoge Abbauprodukt des Oxido-

¹⁶In den Untersuchungen der Oxidospezies wurden, analog zu den beobachteten Abbauspezies des Nitrenkomplexes, Spezies mit unterschiedlichen Koliganden ($\text{X} = \text{MeO}^-$, Cl^-) beobachtet. Im Gegensatz zu den hier untersuchten Nitrenkomplexen konnte dabei jedoch die einfach geladene Spezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}]^+$ nicht beobachtet werden. Hieraus wird geschlossen, dass analog zu den Nitrenspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ die Reduktion der Abbauspezies durch den Messaufbau stattfindet.

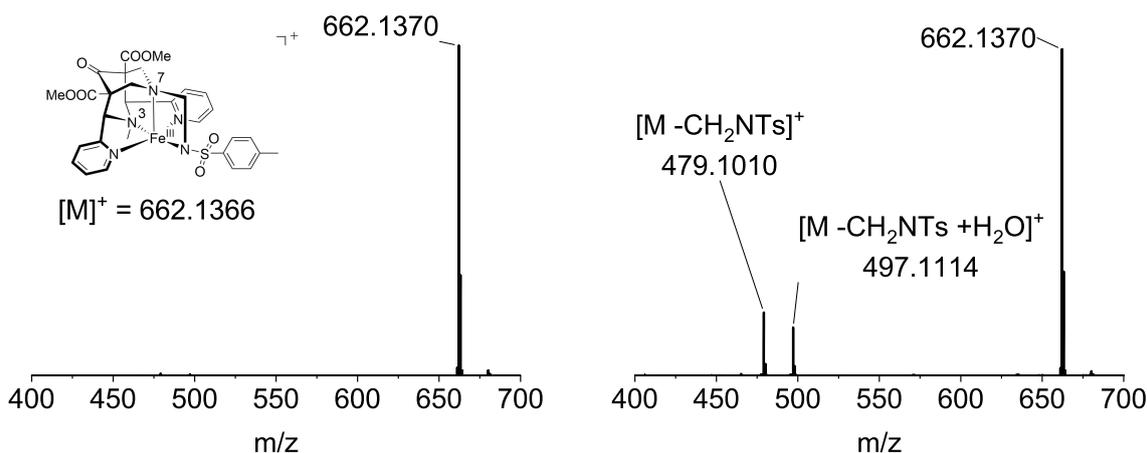


Abbildung 33: ESI-Tandem-MS Messung des Abbauproduktes $[L-HFeNTs]^+$ des Komplexes $[Fe^{II}L1(MeCN)_2]^{2+}$. Isolierte Spezies (links) und Zerfallsprodukte bei 15 V Beschleunigungsspannung (rechts).

komplexes wurde dafür eine zyklische Spezies postuliert, in der die Oxido-Gruppe eine Bindung zur Methylgruppe an N7 aufweist. Aus diesem Grund wurde auch für die hier untersuchte Nitrenspezies zunächst eine analoge zyklische Struktur postuliert, die im Folgenden durch weitere Analysemethoden überprüft wurde. Zunächst können jedoch die mittels ESI-MS beobachteten Summenformeln, im Besonderen die der Spezies $[L-HFeNTs]^+$, als weiterer Hinweis für die Nitrenspezies der beiden Komplexe betrachtet werden.

Um die Abbauspezies weiter zu Charakterisieren wurden Lösungen der oxidierten Komplexe, analog zu den zuvor durchgeführten Untersuchungen der Nitrenspezies, mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Dabei wurde für das Abbauprodukt des Komplexes $[Fe^{II}L1(Cl)_2]$ eine Isotopenverschiebung von $\delta = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$ mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.19 \text{ mm s}^{-1}$ ermittelt, die einer Eisen(III)-spezies mit einem Spin von $S = 5/2$ zugeordnet wurde (vgl. Abbildung 34).^[198–200] Zusätzlich wurden

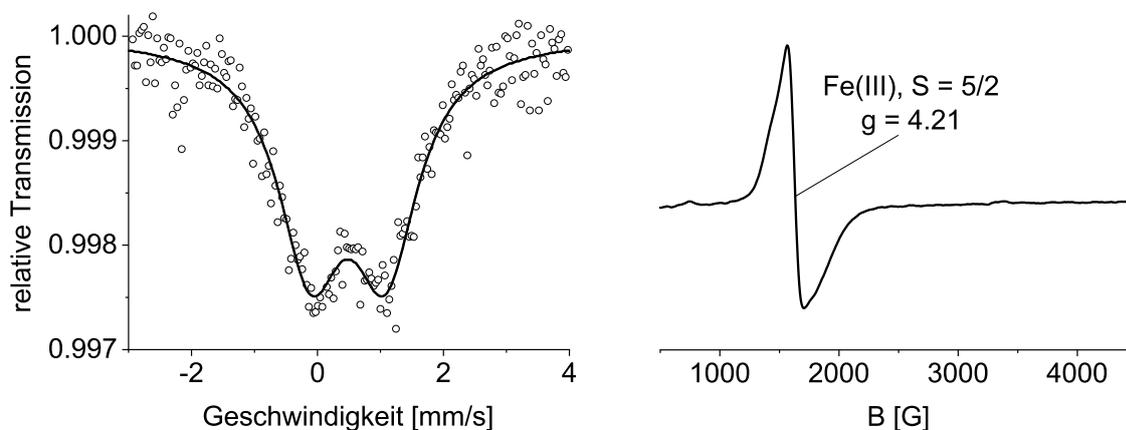


Abbildung 34: Mößbauer- (links) und ESR-Messungen (rechts) der Abbauspezies des Komplexes $[Fe^{II}L1(Cl)_2]$. (Mößbauermessung: $\delta = 0.48$, $\Delta E_Q = 1.19 \text{ mm s}^{-1}$; $C_{Fe(II)} = 1.0 \text{ mM}$, 2–3 eq PhINTs, MeCN, 80 K; ESR-Messung: $f = 9.631378 \text{ GHz}$; Alterung für 5 h bei RT, $C_{Fe(II)} = 1 \text{ mM}$, 2–3 eq PhINTs, MeCN, 10 K.)

Lösungen des Komplexes mittels ESR-Spektroskopie im senkrechten Modus (X-Band) bei 5 – 10 K untersucht. Dabei wurde sowohl in einer Probe nach 10 min Alterung als auch in einer Probe die für 5 h gerührt wurde, ein g-Wert von 4.21 ermittelt. Analog zu den Ergebnissen des Mößbauerexperiments kann dies einer *high spin* Eisen(III)spezies zugeordnet werden (vgl. Abbildung 34). (Details zu den Experimenten sind in Kapitel 6.2.5 angegeben.)

Für das Abbauprodukt des Acetonitrilkomplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ mit Triflatgegenion wurden mittels Mößbauerspektroskopie drei Signale beobachtet. Zwei der Signale konnten entsprechend dem erwarteten Abbauprodukt *high spin* Eisen(III)spezies ($S = 5/2$) zugeordnet werden (vgl. Abbildung 35). Für das erste Signal wurde eine Isotopenverschiebung von $\delta = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$ mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.83 \text{ mm s}^{-1}$ und einem relativen Anteil von 37 % bestimmt, für das zweite Signal ein δ von 0.55 mm s^{-1} mit einem ΔE_Q von 1.74 mm s^{-1} und einem relativen Anteil von 14 %. Das dritte Signal konnte einer Eisen(II)spezies mit Spin $S = 2$ ($\delta = 1.10$, $\Delta E_Q = 3.18 \text{ mm s}^{-1}$, rel. Anteil: 49 %) zugeordnet werden und resultiert vermutlich von nicht oxidiertem Eisen(II)komplex (vgl. Abbildung 35 (links)).^[198–200] Weshalb an dieser Stelle zwei unterschiedliche Eisen(III)spezies beobachtet wurden, konnte nicht abschließend geklärt werden.¹⁷

Eine alternative Erklärung bietet eine andere Auswertung der Messdaten. Da mehr als eine Spezies in der Probe vorlag, kann das erhaltene Spektrum durch unterschiedliche Kombinationen von Signalen simuliert werden, so dass eine eindeutige Interpretation der Messergebnisse an dieser Stelle nicht möglich ist. Die Absorption, die in der ersten Auswertung durch die Kombination der Signale $\delta = 0.48$, $\Delta E_Q = 0.83 \text{ mm s}^{-1}$ (rel. Anteil: 37 %) und $\delta = 0.55$, $\Delta E_Q = 1.74 \text{ mm s}^{-1}$ (rel. Anteil: 14 %) simuliert wurde, wird in der alternativen Auswertung durch die Kombination eines Signals mit einem δ von 0.26 und einem ΔE_Q von 1.11 mm s^{-1} (rel. Anteil: 26 %) und einem zweiten Signal mit einem δ von 0.73 und einem ΔE_Q von 1.25 mm s^{-1} (rel. Anteil: 27 %) simuliert. Das Signal mit einem δ von 0.73 mm s^{-1} wird ebenfalls einer *high spin* Eisen(III)spezies zugeordnet, das Signal mit einem δ von 0.26 mm s^{-1} deutet hingegen auf eine Eisen(IV)spezies mit einem Spin von $S = 2$ hin. Analog zur ersten Auswertung wird ein drittes Signal mit einem $\delta = 1.10$ und einem $\Delta E_Q = 3.18 \text{ mm s}^{-1}$ (rel. Anteil: 47 %) beobachtet, das dem Eisen(II)vorläuferkomplex zugeordnet wird.

Folgt man dieser Interpretation der Messdaten, wäre es gelungen, den postulierten Nitrenkomplex in dieser Messung direkt zu beobachten. Es wäre zudem das erste Mal, dass für einen Eisennitrenmodellkomplex eine *high spin* Eisen(IV)spezies beobachtet worden wäre. Die Mößbauerparameter ($\delta = 0.26$, $\Delta E_Q = \delta = 1.11 \text{ mm s}^{-1}$) passen jedoch zu denen des Eisen(IV)oxidokomplexes mit tetradentatem TQA-Ligand ($\delta = 0.26$, $\Delta E_Q = -1.05 \text{ mm s}^{-1}$) für den ebenfalls ein *high spin* Zustand bestimmt wurde. Zudem ähneln die Werte den Mößbauerparametern von TauD-J ($\delta = 0.30$, $\Delta E_Q = \delta = -0.90 \text{ mm s}^{-1}$), so dass der erhaltene Spinzustand auch für den hier untersuchten Komplex plausibel erscheint.^[111,201] Eine für mehrere Minuten stabile Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ würde zudem die zeitlich variierende Minuten-andauernde Bildung der Abbauspezies in den durchgeführten UV-Vis-NIR Experimenten erklären. Analog zu den Komplexen mit fünfzähligen Liganden kann auch hier die Abbau-

¹⁷Möglicherweise handelt es sich um zwei unterschiedliche Abbauprodukte. Eine alternative Ursache für die Beobachtung mehrerer Eisen(III)signale könnten ein Koligandenaustausch sein. Die Signale könnten somit durch die gleiche Abbauspezies mit unterschiedlichen Koliganden verursacht werden. Aufgrund des nur schwach koordinierenden MeCN-Koliganden ist ein Ligandenaustausch bereits durch kleinste Verunreinigungen der Probe denkbar. Ein möglicher Grund dafür könnten Spuren von Lösungsmittel oder Ionen im verwendeten Messbehälter sein. Eine Verunreinigung durch Chlorid kann jedoch durch den Vergleich der Werte mit denen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ ausgeschlossen werden. Es ist zudem möglich, dass durch die Probenpräparation in Lösung vorliegende Eisen(II)komplexe durch Luftsauerstoff zu den jeweiligen Eisen(III)komplexen oxidiert wurden.

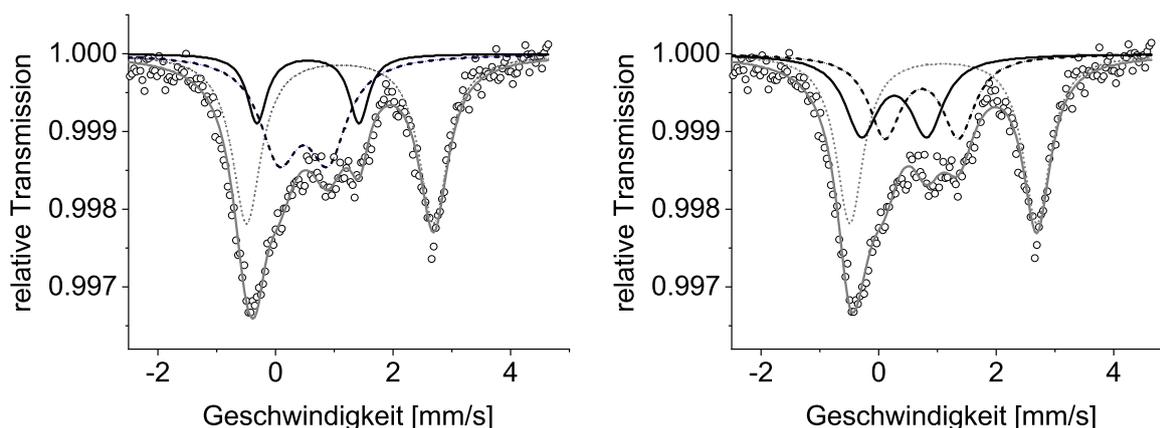


Abbildung 35: Mößbauermessungen der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ mit unterschiedlichen Kurvenanpassungen. Links Kurvenanpassung mit zwei *high spin* Eisen(III)spezies (Schwarze Linie: Eisen(III)spezies (1) $\delta = 0.48$, $\Delta E_Q = 0.83 \text{ mm s}^{-1}$, schwarze gestrichelte Linie: Eisen(III)spezies (2) $\delta = 0.55$, $\Delta E_Q = 1.74 \text{ mm s}^{-1}$, graue gepunktete Linie: Eisen(II)komplex $\delta = 1.10$, $\Delta E_Q = 3.18 \text{ mm s}^{-1}$, graue Linie: simulierte Messkurve.) Rechts Kurvenanpassung mit einer *high spin* Eisen(III)spezies und einer *high spin* Eisen(IV)spezies (Schwarze Linie: Eisen(IV)spezies $\delta = 0.26$, $\Delta E_Q = 1.11 \text{ mm s}^{-1}$, schwarze gestrichelte Linie: Eisen(III)spezies $\delta = 0.73$, $\Delta E_Q = 1.25 \text{ mm s}^{-1}$, graue gepunktete Linie: Eisen(II)komplex $\delta = 1.10$, $\Delta E_Q = 3.18 \text{ mm s}^{-1}$, graue Linie: simulierte Messkurve. ($C_{\text{Fe(II)}} = 1.0 \text{ mM}$, 2 – 3 eq PhINTs, MeCN, 80 K.)

spezies erst beobachtet werden, wenn die Nitrenspezies abgebaut wurde. Ohne eine stabile und somit beobachtbare Zwischenstufe (Nitrenspezies) konnte bislang die zeitlich stark unterschiedliche Bildung des Abbauprodukts nicht erklärt werden. Der vermeintliche Widerspruch, dass die Nitrenspezies dann auch mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie hätte beobachtet werden müssen, kann durch mehrere Erklärungen entkräftet werden. Einerseits kann die Absorptionsbande der Nitrenspezies durch den *high spin* Zustand stark verschoben sein, so dass sie außerhalb des untersuchten Messbereichs liegt. Andererseits könnte auch eine geringe Konzentration der Nitrenspezies in den Experimenten dazu führen, dass diese nicht beobachtet wurde. Im Besonderen die für die Nitrenkomplexe beobachteten *dd*-Absorptionen weisen nur einen geringen Extinktionskoeffizient auf, so dass eine vergleichbare Absorption durch die Überlagerung einer *Charge-Transfer* Bande leicht übersehen werden kann.

Neben den Untersuchungen mittels Mößbauerspektroskopie wurde erneut ESR-Spektroskopie als weitere Analysemethode zur Bestimmung des Spinzustandes der Abbauspezies eingesetzt. Wie bei der Untersuchung des Chloridokomplexes wurden die Messungen im senkrechten Modus (X-Band) bei 5 – 10 K durchgeführt, wobei zwei Signale beobachtet wurden (vgl. Abbildung 36). Das erste Signal mit einem *g*-Wert von 4.30 konnte einer Eisen(III)spezies mit Spin $S = 5/2$ zugeordnet werden und passt zu den Ergebnissen der Mößbauermessungen. Überraschenderweise wurde jedoch ein zweites Signal mit geringerer Intensität beobachtet, das anhand seines $g_{x,y}$ -Wertes von 1.94 und g_z -Wertes von 2.18 einer Eisen(III)spezies mit einem Spin von $S = 1/2$ zugeordnet wird. Die *low spin* Spezies steht dabei im Widerspruch zu beiden Auswertungen der Mößbauerexperimente, welche ausschließlich auf *high spin* Eisen(III)spezies hinweisen. Jedoch konnten anhand der Ergebnisse der ESR-Experimente kein Hinweis auf mehrere *high spin* Eisen(III)spezies gefunden werden.

Um herauszufinden, ob es sich bei den beiden beobachteten Spezies um die mittels ESI-MS beobachteten Abbauspezies $[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeNTs}]^+$ und $[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Fe}]^+$ handelt, wurden Probelösungen für 10 min, 3 h bzw.

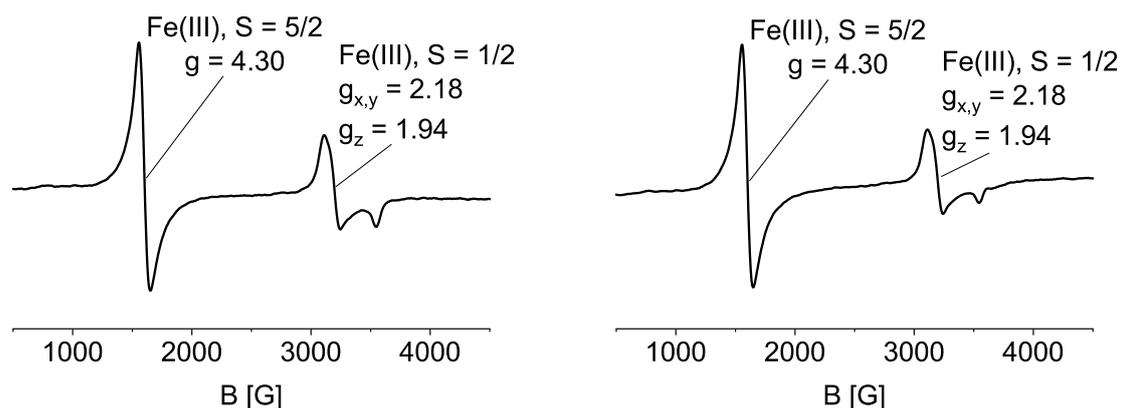


Abbildung 36: ESR-Messungen der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$. (Alterung bei RT für 10 min, $f = 9.631\,212$ GHz (links) bzw. 5 h, $f = 9.633\,158$ GHz (rechts). $C_{\text{Fe(II)}} = 1$ mM, 2 – 3 eq PhINTs, MeCN, 5 – 10 K.)

5 h bei RT gerührt und anschließend analysiert. Da mittels Tandem-MS gezeigt werden konnte, dass die Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe}]^+$ aus der Spezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^+$ gebildet wird, sollte, wenn es sich um die beiden Spezies handelt, eines der Signale mit zunehmender Alterung intensiver werden, während das andere Signal an Intensität verliert. In den Messungen konnten allerdings nur geringfügige Schwankungen der Signalintensitäten beobachtet werden, so dass kein Trend abgeleitet werden konnte. Da in den ESI-MS Messungen die Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe}]^+$ nur mit äußerst geringen Intensitäten detektiert wurde und in den ESR-Messungen keine Zunahme eines der Signale beobachtet werden konnte, wurde diese Möglichkeit ausgeschlossen und stattdessen beide Signale der gleichen Abbauspezies zugeordnet. Dass die gleiche Spezies dabei als *high spin* und als *low spin* Komplex vorliegt, könnte verschiedene Ursachen haben. Allgemein wird der Spinzustand eines Zentralatoms in einem Komplex durch den Oxidationszustand sowie maßgeblich durch die Stärke des vorherrschenden Ligandenfelds beeinflusst. Dabei gilt je stärker das Ligandenfeld ist, desto größer ist der Energieunterschied der *d*-Orbitale. Vergleicht man die ESR-Daten mit denen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$, wäre es somit denkbar, dass die *high spin* Spezies aus einer Chlorid- oder Hydroxidverunreinigung resultiert. Sowohl die Koordination von OH^- als auch von Cl^- führt zu einem schwächeren Ligandenfeld gegenüber dem erwarteten Acetonitrilkomplex und könnte somit für einen *high spin* Zustand des Abbauproduktes verantwortlich sein. Im Gegensatz dazu könnte der *low spin* Zustand durch den erwarteten Acetonitrilkomplex erklärt werden. Mit Ausnahme der ESI-MS Messungen, in welchen der Ligandenaustausch durch zuvor durchgeführte Messungen bedingt ist (vgl. Kapitel 4.6), konnten jedoch keine Hinweise auf eine derartige Verunreinigung beobachtet werden. Da zudem in allen ESR-Messungen fast das gleiche Verhältnis zwischen den Signalen beobachtet wurde, wird diese Erklärung als unwahrscheinlich eingestuft.

Auch die Koordination des Triflats an das Eisenzentrum wird ausgeschlossen, da in diesem Fall auch in den Mößbauerexperimenten eine *high spin* und eine *low spin* Spezies zu erwarten wären. Auf Grund dessen wird allgemein die Möglichkeit eines Koligandenaustauschs ausgeschlossen. Als Erklärung für die beiden beobachteten Spezies wird deshalb ein temperaturabhängiger *spin cross over* der untersuchten Abbauspezies postuliert. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits in Untersuchungen der *tert*-Butylperoxidospezies des Eisen(III)komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{3+}$ mit Acetonitril als Koligand beobachtet.^[202] Dabei wurde bei einer Temperatur von 4 K als Hauptsignal eine *low spin* Spezies und bei 130 K eine *high spin* Spezies beobachtet.

Da die Mößbauer- und ESR-Messungen in dieser Arbeit bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden (80 K bzw. 5 – 10 K), wird ein *spin cross over* als plausible Erklärung eingeschätzt. Die Beobachtung der *high spin* Spezies in den Mößbauermessungen bei höherer Temperatur (80 K) sowie die zusätzliche Beobachtung einer *low spin* Spezies in den ESR-Messungen bei tieferer Temperatur (5 – 10 K) ist mit dem postulierten *spin cross over* im Einklang. Zusätzlich könnte ein *spin cross over* auch die Schwankung der Signalintensitäten zwischen den einzelnen ESR-Messungen erklären, da die Messungen bei leicht unterschiedlichen Temperaturen in einem Temperaturbereich von 5 – 10 K durchgeführt wurden. Für das hier untersuchte Abbauprodukt würde dies bedeuten, dass bei einer Temperatur von weniger als 10 K ein Gleichgewicht zwischen den beiden Zuständen vorliegt, wobei der *low spin* Zustand energetisch günstiger ist. Bei einer Temperatur von 80 K ist hingegen auf Grund der höheren inneren Energie des Komplexes und den daraus resultierenden längeren Bindungsabständen der *high spin* Zustand deutlich günstiger. Der postulierte *spin cross over* könnte durch temperaturabhängige ESR-Messungen in zukünftigen Untersuchungen überprüft werden.

Zusammengefasst ergibt sich aus der Kombination der unterschiedlichen Messmethoden, dass es sich bei der mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie beobachteten Abbauspezies mit einem Absorptionsmaximum von 500 nm ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$) bzw. 480 nm ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$) um eine Eisen(III)spezies mit der Summenformel $[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeNTs}]^+$ handelt. Zudem ergeben sich aus den diskutierten Mößbauerexperimenten möglicherweise Hinweise darauf, dass es sich bei der Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ um ein *high spin* Eisen(IV)komplex handelt. Wie mittels Tandem-MS gezeigt wurde, kann in der Folge das Abbauprodukt durch die Abspaltung von CH_2NTs weiter reagieren, wobei die Spezies $[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Fe}]^+$ gebildet wird.

Zuletzt soll für die hier untersuchten Nitrenkomplexe ein Abbaumechanismus postuliert werden. Da für die nahverwandten Eisenoxidoderivate die analogen Abbauspezies $[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeO}]^+$ und $[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Fe}]^+$ beobachtet werden, wird der für die Oxidoderivate postulierte Abbaumechanismus auf die hier untersuchten Nitrenkomplexe übertragen und hinsichtlich seiner Plausibilität überprüft (vgl. Abbildung 37).^[93]

Im Gegensatz zu den hier untersuchten Nitrenkomplexen kann der Eisenoxidokomplex $[\text{L1 Fe}(\text{O})]^{2+}$ mit Triflatgegenion bei -30°C bzw. mit Chloridgegenion bei -90°C mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie beobachtet werden.^[93] Im Besonderen für den Komplex mit Chloridgegenion wurde dabei jedoch ein extrem schneller Abbau der Oxidospezies unter Bildung der Abbauspezies $[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeO}]^+$ beobachtet. Aus diesem Grund wurde für den Oxidokomplex ein intramolekularer Angriff der Oxidogruppe an der benachbarten CH_3 -Gruppe an N7 postuliert.^[93] Ein solcher intramolekularer Angriff wird für die Nitrenkomplexe als unwahrscheinlich eingeschätzt, da in den durchgeführten UV-Vis-NIR Experimenten die Bildungsdauer der Absorptionsbande bei 480 bzw. 500 nm zeitlich stark variierte. Aus diesem Grund wird für die Nitrenspezies ein vermittelter intramolekularer Wasserstoffatomtransfer (HAT) unter Beteiligung eines Substratmoleküls vorgeschlagen. Dabei greift die Nitrengruppe ein Wasserstoffatom des Substrats an, während das Substrat seinerseits die CH_3 -Gruppe an N7 angreift. Ob dieser Prozess stufenweise oder konzertiert abläuft ist unklar. Als Produkt wird dabei analog zu einem rein intramolekularen Angriff ein Wasserstoffatom von der CH_3 -Gruppe an N7 auf die NTs-Gruppe übertragen. In der Folge findet ein *rebound*-Schritt statt, wobei das Radikal an der CH_2 -Gruppe mit der NHTs-Gruppe rekombiniert. Unter Abspaltung des Wasserstoffatoms von der NHTs-Gruppe bildet sich dabei eine zyklische Spezies mit der Summenformel $[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeNTs}]^+$, die dem untersuchten Abbauprodukt zugeordnet wird. Es

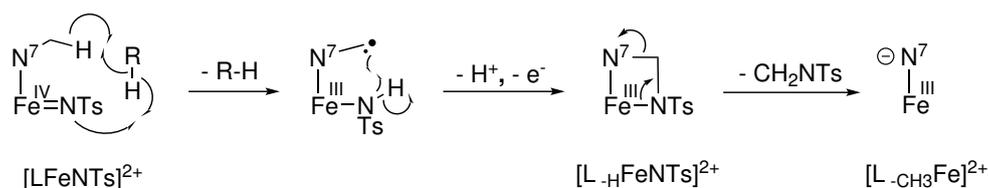


Abbildung 37: Postulierter Mechanismus der Zerfallsreaktion der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$.

handelt sich dabei um eine Eisen(III)spezies, die durch die Bindung zum Bispidinliganden besonders stabil ist. Die Ergebnisse aus den Mößbauer- und ESR-Experimenten sowie die in allen Experimenten beobachtete hohe Stabilität der Absorptionsbande unterstützen die Zuordnung dieser Struktur zu der in diesem Kapitel untersuchten Abbauspezies. Zuletzt kann aus dieser Spezies, wie mittels Tandem-MS beobachtet wurde, CH_2NTs abgespalten werden, wobei die Spezies $[\text{L-CH}_3\text{Fe}]^{2+}$ gebildet wird. Durch die hohe Stabilität der zyklischen Abbauspezies scheint dieser finale Schritt jedoch gehemmt zu sein, so dass die Spezies $[\text{L-CH}_3\text{Fe}]^{2+}$ in Lösung erst nach mehreren Stunden bis Tagen beobachtet wird.

5.6.2 Untersuchung der Abbauprodukte des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$

Nach dem die Abbauspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ mit vierzähligen Liganden) erfolgreich untersucht wurden, sollten auch die Abbauprodukte der Komplexe mit fünfzähligen Liganden charakterisiert werden. Analog zu den vorherigen Untersuchungen werden zunächst die Ergebnisse des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ und anschließend die des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ diskutiert.

Wie bereits in den Untersuchungen der optischen Eigenschaften der Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ beobachtet wurde, bildet sich unter Abbau der Nitrenspezies eine neue intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei 530 nm und einem Extinktionskoeffizient von $2500 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 38). Anhand von weiteren UV-Vis-NIR Experimenten sollte die Bildung und Lebensdauer des postulierten Abbauproduktes genauer untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, dass die maximale Intensität der Absorptionsbande nach etwa 1 – 2 h beobachtet wird, wobei die Intensität der Bande in den einzelnen Messungen stark variierte. Im Folgenden nahm die Absorption der Bande über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis Tagen ab, wobei das Spektrum des eingesetzten Eisen(II)-komplexes zurückerhalten wurde (vgl. Abbildung 38). Für die Eisen(II)banden wurde dabei jedoch eine geringere Intensität als für die zu Beginn eingesetzte Lösung beobachtet. Anhand dieser Ergebnisse zeigte sich bereits, dass die Bildung der Abbauspezies möglicherweise, analog zu den untersuchten Komplexen mit tetradentaten Liganden, durch einen vermittelt-intramolekularen Prozess stattfindet. Da die Abbauspezies in einzelnen Messungen nicht beobachtet wurde, wird vermutet, dass für den Abbauprozess ein Molekül als Vermittler benötigt wird, das als Verunreinigung in den Experimenten auftrat. Trotzdem konnte im Rahmen dieser Arbeit die Bildung der Abbauspezies nicht systematisch verhindert werden. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um ein Lösungsmittel, wie Methanol oder Wasser, handelt, wobei bereits Spuren des Lösungsmittels zur Bildung der Abbauspezies führt. Höhere Konzentrationen einer Verunreinigung können ausgeschlossen werden, da alle Arbeiten unter anaeroben Bedingungen in einer Glovebox durchgeführt wurden und unter strikter Einhaltung eines Reinigungs- und Evakuierungsprotokolls aller eingesetzten Materialien. Aus diesem Grund war eine

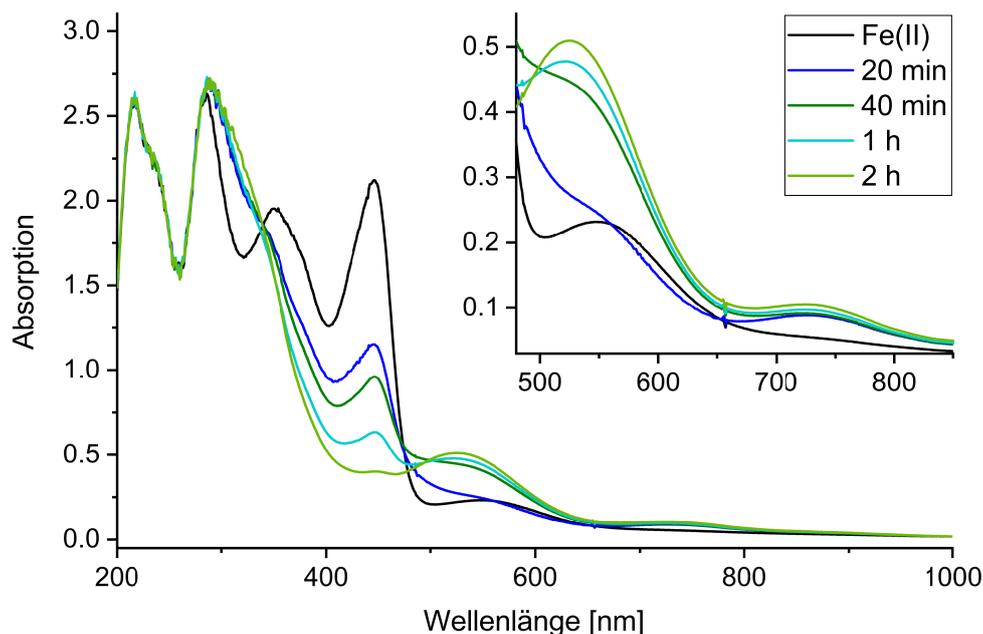


Abbildung 38: Zeitabhängiges UV-Vis-NIR Spektrum des oxidierten Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ unter Bildung einer Abbauspezies mit einem Absorptionsmaximum bei 530 nm. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 3 eq PhINTs, MeCN, Ar, RT.)

weitere Motivation die Abbauprodukte und die dem Abbau zugrunde liegenden Prozesse genauer zu untersuchen, die Bildung der Abbauspezies in zukünftigen Untersuchungen vollständig unterdrücken zu können.

Wie bereits im Rahmen der Untersuchungen der Nitrenspezies beschrieben, wurden auch mittels ESI-MS Signale beobachtet, die Abbauspezies zugeordnet werden konnten (vgl. Kapitel 5.2.3). In einer Messung 90 min nach Zugabe des Oxidationsmittels wurde dabei das Signal bei 740.1710 m/z, das der Nitrenspezies zugeordnet wird, nur noch als Nebenprodukt beobachtet. Das Hauptsignal sowie ein weiteres Signal konnten hingegen Eisenkomplexen mit abgespaltener CH_3 -Gruppe, entsprechend der Summenformel $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{FeOTf}]^+$ bzw. $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{FeOH}]^+$, zugeordnet werden. Zusätzlich wurde mit einer relativen Intensität von 12 % ein Signal detektiert, das wie bei den Abbauprodukten der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}]^{2+}$ einer Spezies mit abgespaltenem H-Atom zugeordnet wurde ($[\text{L}_{-\text{H}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{NTs}]^{2+} + \text{MeO}^-$). Zudem wurden weitere intensive Signale dem Eisen(II)komplex mit unterschiedlichen Gegenionen zugeordnet (vgl. Tabelle 17).

In einer weiteren Messreihe sollte gezielt das Abbauprodukt untersucht und somit die Ergebnisse der ersten Messung überprüft werden. Überraschenderweise konnte dabei bereits in einer Messung nach 60 min die Nitrenspezies nicht mehr detektiert werden. Stattdessen wurde die zuvor beobachtete Spezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{MeO}^-$ als Hauptspezies detektiert. Zusätzlich wurde auch hier die Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{FeOTf}]^+$ (rel. Int.: 22 %) sowie verschiedene Eisen(II)spezies beobachtet. Bei einer Messung der selben Reaktionslösung nach 5 h wurden die gleichen Spezies mit leicht veränderter relativer Intensität beobachtet (vgl. Tabelle 17). Zudem wurde eine Spezies mit abgespaltener CH_2 -Gruppe $[\text{L}_{-\text{CH}_2}\text{FeOTf}]^+$ identifiziert. Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde somit mit großer Übereinstimmung die gleichen Spezies beobachtet, wie für die zuvor untersuchten Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$.

Tabelle 17: Massenspektrometrische Untersuchungen der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ nach 1 h und 5 h sowie des Nitrenkomplexes nach 90 min.

Messreihe	m/z-Verhältnis	Nitrenkomplex	Abbauprodukt	
		90 min Int. [%]	1 h Int. [%]	5 h Int. [%]
Summenformel				
$[\text{LFe}^{\text{III}}\text{NTs}]^+$	740.1710	20		
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+} + \text{MeO}^-$	770.1816	12	100	100
$[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe}]^{2+} + \text{OTf}^-$	705.0798	100	22	14
$[\text{L}_{-\text{CH}_2}\text{Fe}]^{2+} + \text{OTf}^-$	706.0876			27
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OTf}^-$	720.1033	19	40	61
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OTs}^-$	742.1629		13	18
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{Cl}^-$	606.1201	25	13	18
$[\text{L}_{-\text{H}}\text{Fe}]^{2+} + \text{OH}^-$	587.1462		5	3

Anschließend sollten auch für die Abbauprodukte des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ die Oxidationsstufen mittels Mößbauerspektroskopie bestimmt werden. Erneut wurde dazu eine für 90 min gealterte, intensiv rot gefärbte Reaktionslösung des oxidierten Komplexes untersucht. Dabei konnte neben dem Nitrenkomplex ($\delta = -0.01$, $\Delta E_Q = 0.69 \text{ mm s}^{-1}$, rel. Anteil: 40 %) ein Signal entsprechend eines Abbauproduktes mit einer Isotopenverschiebung von $\delta = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.59 \text{ mm s}^{-1}$ beobachtet werden. Das Signal wurde einer Eisen(III)spezies mit einem Spin von $S = 5/2$ zugeordnet (vgl. Abbildung 39).^[198] Auch hier wurde der Spinzustand zusätzlich durch ESR-Messungen bestimmt. Dabei wurde in Messungen 90 min, 24 h sowie zwei Tage nach Zugabe des Oxidationsmittels ein Signal mit einem $g_{x,y}$ -Wert von 2.24 sowie einem g_z -Wert von 1.91 beobachtet, das einer Eisen(III)spezies mit einem Spin $S = 1/2$ zugeordnet werden konnte.¹⁸ Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels Mößbauer- und ESR-Spektroskopie widersprechen sich somit, ähneln jedoch den Ergebnisse für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, für den ebenfalls mittels Mößbauer- und ESR-Spektroskopie unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden (vgl. Kapitel 5.6.1). Da für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}]^{2+}$ durch die fünffache Koordination des Bispidinliganden zusammen mit der zusätzlichen Koordination durch die NTs-Gruppe ein Koligandenaustausch ausgeschlossen werden kann, werden auch hier die Ergebnisse durch einen *spin cross over* erklärt. Analog zur Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ wird dabei in den Mößbauermessungen bei 80 K für die Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ ein *high spin* Zustand beobachtet, während bei tieferer Temperatur (5 – 10 K) in den ESR-Experimenten der *low spin* Zustand energetisch günstiger ist. Zugleich unterstützen diese Beobachtungen die für die Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ getroffene Annahme, dass die unterschiedlichen Spinzustände aus einem *spin cross over* resultieren.

Erneut wurden abschließend die Ergebnisse der Experimente kombiniert, um auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine Struktur für die Abbauspezies zu ermitteln. Wie bereits zuvor erwähnt, wurden anhand der Ergebnisse große Gemeinsamkeiten zwischen den Abbauprodukten der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ und dem Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ festgestellt. Sowohl für die Komplexe mit vierzähligen Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}]^{2+}$ als auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}]^{2+}$ mit fünfzähligen Ligand wurde für die Abbauspezies eine intensive *Charge-Transfer* Absorptionsbande zwischen 475 und

¹⁸In einzelnen Messungen wurde zusätzlich ein schwaches Signal entsprechend einer *high spin* Eisen(III)spezies detektiert. Auf Grund seiner geringen Intensität sowie dem unsystematischen Auftreten des Signals wurde dieses für die Charakterisierung des Abbauproduktes des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ vernachlässigt.

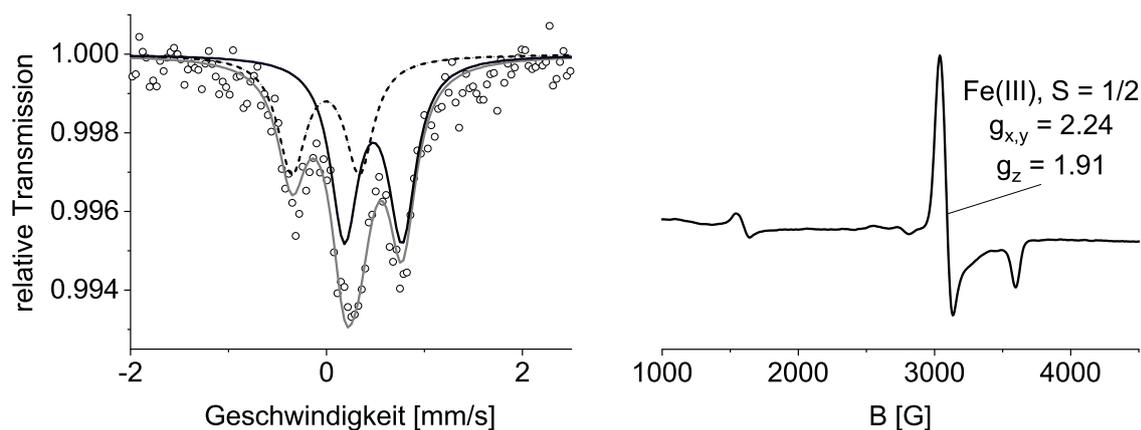


Abbildung 39: Mößbauer- (links) und ESR-Messung (rechts) der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$. (Mößbauermessung: Schwarze Linie: *high spin* Eisen(III)spezies $\delta = 0.48$, $\Delta E_Q = 0.59 \text{ mm s}^{-1}$, schwarze gestrichelte Linie: Eisen(IV)spezies $\delta = -0.01$, $\Delta E_Q = 0.69 \text{ mm s}^{-1}$, graue Linie: simulierte Messkurve. Alterung für 90 min bei RT, $C_{\text{Fe(II)}} = 1.0 \text{ mM}$, 2–3 eq PhINTs, MeCN, 80 K; ESR-Messung: Alterung für 24 h bei RT, $f = 9.632442 \text{ GHz}$, $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \text{ mM}$, 2–3 eq PhINTs, MeCN, 5–10 K.)

550 nm beobachtet, die einer Eisen(III)spezies mit einer Summenformel $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+}$ zugeordnet werden konnte. Zusätzlich konnte sowohl für das Abbauprodukt des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ als auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ zwischen 5 und 80 K ein *spin cross over* beobachtet werden. Da auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}]^{2+}$ eine hohe Stabilität der Abbauspezies beobachtet wurde, wird auch dieser eine zyklische Struktur zugeordnet, wie sie für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}]^{2+}$ anhand der Untersuchungen mittels Tandem-MS gezeigt werden konnte. Einen weiteren deutlichen Hinweis auf das Vorliegen einer analogen Struktur zeigen die Untersuchungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ mittels ESI-MS, in welchen Signale detektiert wurden, die einer Spezies mit abgespaltener Methylgruppe $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe}]^{2+}$ zugeordnet werden können. Hierbei handelt es sich um eine Spezies, die vermutlich unter Abspaltung von CH_2NTs aus der Abbauspezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+}$ gebildet wird. Der analoge Prozess für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ konnte mittels Tandem-MS bewiesen werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wird für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ der gleiche Abbaumechanismus wie für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ postuliert (vgl. Abbildung 37). Auch für den Komplex mit pentadentatem Ligand wird davon ausgegangen, dass dabei der erste Reaktionsschritt vermittelt-intramolekular abläuft. Ein rein intramolekularer Angriff wird erneut auf Grund der großen Unterschiede in der Bildungsdauer der Spezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+}$ ausgeschlossen.

Besonders interessant sind jedoch die Unterschiede zwischen den Komplexen. Dabei sticht zunächst heraus, dass es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang die Nitrenspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie oder ESI-MS direkt zu beobachten. Im Gegensatz dazu konnte für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ die Nitrenspezies eingehend untersucht und mittels unterschiedlicher Analysemethoden charakterisiert werden. Als mögliche Erklärung wird eine deutlich höhere Reaktivität der Komplexe mit tetradentaten Liganden postuliert, wie sie auch für die Oxidoderivate beobachtet wird. Unabhängig davon kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Nitrenspezies der Komplexe mit vierzähligen Liganden, wie zuvor diskutiert, mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie nicht

beobachtet werden konnte, da ihre Absorption durch andere Banden überlagert wird bzw. außerhalb des untersuchten Bereiches liegt. Einen Hinweis darauf liefert die Mößbauermessung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, in der je nach Auswertung möglicherweise eine *high spin* Eisen(IV)nitrenspezies detektiert wurde (vgl. Kapitel 5.6.1). Da die Nitrenspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ im Rahmen dieser Arbeit nicht charakterisiert werden konnten, ist ein Vergleich mit der Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ nicht möglich. Im Gegensatz dazu konnten die Abbauspezies aller Komplexe charakterisiert und dabei neben den genannten Gemeinsamkeiten auch deutliche Unterschiede zwischen den Komplexen mit vier- und fünfzähligen Bispidinliganden beobachtet werden. So konnten für die Komplexe mit vierzähligen Liganden nur Signale mit geringer Intensität für die Spezies $[\text{L-CH}_3\text{Fe}]^{2+}$ mittels ESI-MS detektiert werden. Zudem konnte keine Anreicherung der Spezies in Messungen älterer Reaktionslösungen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu wurde für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ in einzelnen Messungen die Spezies mit abgespaltener Methylgruppe als Hauptsignal beobachtet. Zudem wurde ein höherer relativer Anteil der Spezies mit zunehmendem Alter der Reaktionslösung detektiert. Dies zeigt, dass obwohl die Komplexe vermutlich nach dem gleichen Mechanismus abgebaut werden, sich die Stabilitäten der Abbauspezies $[\text{L-HFeNTs}]^{2+}$ stark unterscheiden. Während der Verlust von CH_2NTs für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ nur unter Tandem-MS Bedingungen gezeigt werden konnte und in Lösung vermutlich erst nach mehreren Tage relevant wird, findet die Abspaltung im Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ innerhalb von wenigen Stunden statt.

Zuletzt wird anhand der Untersuchungen auch die Reaktion der Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 1,3-Cyclohexadien besser verstanden. Analog zu dem zuvor diskutierten Abbau der Nitrenspezies findet auch hier im ersten Reaktionsschritt eine H-Abstraktion am Substrat 1,3-CHD statt. Da jedoch ein weiteres Wasserstoffatom am benachbarten C-Atom des Substrats verfügbar ist, findet hierbei kein Angriff an der Methylgruppe N7 statt. Stattdessen wird ein weiteres Wasserstoffatom von 1,3-CHD auf die NTs-Gruppe übertragen. Hieraus folgt, dass anstelle von CH_2NTs NH_2Ts abgespalten wird. Die diskutierten Abbauprodukte $[\text{L-HFeNTs}]^{2+}$ und $[\text{L-CH}_3\text{Fe}]^{2+}$ werden somit nicht gebildet, sondern der eingesetzte Eisen(II)komplex zurück erhalten, welcher anschließend erneut oxidiert werden kann (vgl. Abbildung 40). Das Ausbleiben der Bildung der Abbauspezies $[\text{L-HFeNTs}]^{2+}$ in der Reaktion mit 1,3-CHD erklärt zugleich, weshalb in den kinetischen Untersuchungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ keine Absorptionsbande entsprechend des Abbauproduktes beobachtet wurde und stellt zudem einen alternativen Abbauprozess der Nitrenspezies dar.

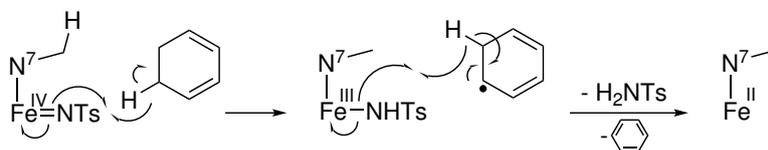


Abbildung 40: Postulierter Mechanismus der Reaktion der Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 1,3-Cyclohexadien.

5.6.3 Untersuchung der Abbauprodukte des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$

Abschließend werden die Abbauprodukte und Zerfallsprozesse des Nitrenkomplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ diskutiert. Analog zu den zuvor untersuchten Komplexen wurde bei den Untersuchungen des Nitrenkomplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ bereits in den ersten Experimenten mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie eine Absorptionsbande beobachtet, die einer Abbauspezies zugeordnet wurde. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Komplexen konnte die Bildung der Bande jedoch nicht isoliert beobachtet werden, da sich die Absorptionsbande der Nitrenspezies und die des Abbauprodukts stark überlagern. Für die Abbauspezies wurde dabei ein Absorptionsmaximum von 500 nm und für die Nitrenspezies von 475 nm bestimmt (vgl. Abbildung 41). Die Bildung der Abbauspezies konnte daher nur durch die Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden.

Analog zu den zuvor diskutierten Komplexen wurde auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine große Varianz der Bildungsdauer beobachtet. In einzelnen Messungen konnte dabei, wie für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$, die Bildung der Abbauspezies nicht beobachtet werden, sondern stattdessen der Zerfall der Nitrenspezies ohne Shift der Absorptionsbande. Des Weiteren konnte anhand der UV-Vis-NIR Messungen festgestellt werden, dass im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Komplexen das Abbauprodukt deutlich instabiler ist und über einen Zeitraum von unter 2 h zerfällt (vgl. Abbildung 41). Basierend auf der geringeren Stabilität wird deshalb vermutet, dass für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ ein Abbauprodukt gebildet wird, welches sich von den Abbauspezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{2+}$ der zuvor untersuchten Komplexe deutlich unterscheidet.

Interessanterweise stellte sich anhand der kinetischen Untersuchung der Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ zudem heraus, dass durch die Zugabe von 1,3-Cyclohexadien innerhalb weniger Sekunden ebenfalls die Absorptionsbande bei 500 nm gebildet wird. Dies steht im klaren Kontrast zum Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ für den bei Zugabe von 1,3-CHD innerhalb weniger Minuten die Eisen(II)-Lösung zurückerhalten und die charakteristische Absorption des untersuchten Abbauproduktes nicht beobachtet wurde. Ein Einfluss des überschüssigen Substrats auf die Stabilität des Abbauproduktes konnte hingegen für beide Komplexe nicht beobachtet werden. In der Folge wurde auch das Abbauprodukt des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ mittels HR-ESI-MS, Mößbauer- sowie ESR-Spektroskopie weiter untersucht.

Die Untersuchung des Abbauproduktes mittels ESI-MS wurden erneut anhand von unterschiedlich lang gealterten Probelösungen durchgeführt. Die Lösungen wurden dazu bei RT für 30 min, 5 h bzw. 24 h nach Zugabe des Oxidationsmittels gerührt. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Komplexen konnte dabei kein Signal einem Abbauprodukt unter Verlust eines H-Atoms $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^{+2+}$ oder dem Eisenkomplex mit abgespaltener Methylgruppe $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe}]^{2+}$ zugeordnet werden. Stattdessen wurde auch in der Probe nach 30 min Alterung das Signal bei 740.1708 m/z entsprechend der Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ als Hauptsignal beobachtet (vgl. Tabelle 18). Die weiteren intensiven Signale konnten ausschließlich dem Eisen(II)komplex mit unterschiedlichen Gegenionen zugeordnet werden. Auch in den späteren Messungen nach 5 bzw. 24 h wurde neben den Signalen, die der Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ mit unterschiedlichen Addukten und dem Eisen(II)komplex zugeordnet werden konnten, keine Abbauspezies beobachtet. Besonders überrascht dabei, dass auch in der Messung nach 24 h der relative Anteil an Signalen, die der Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ zugeordnet wurden, nicht geringer ist als in den Messungen zuvor (vgl. Tabelle 18).

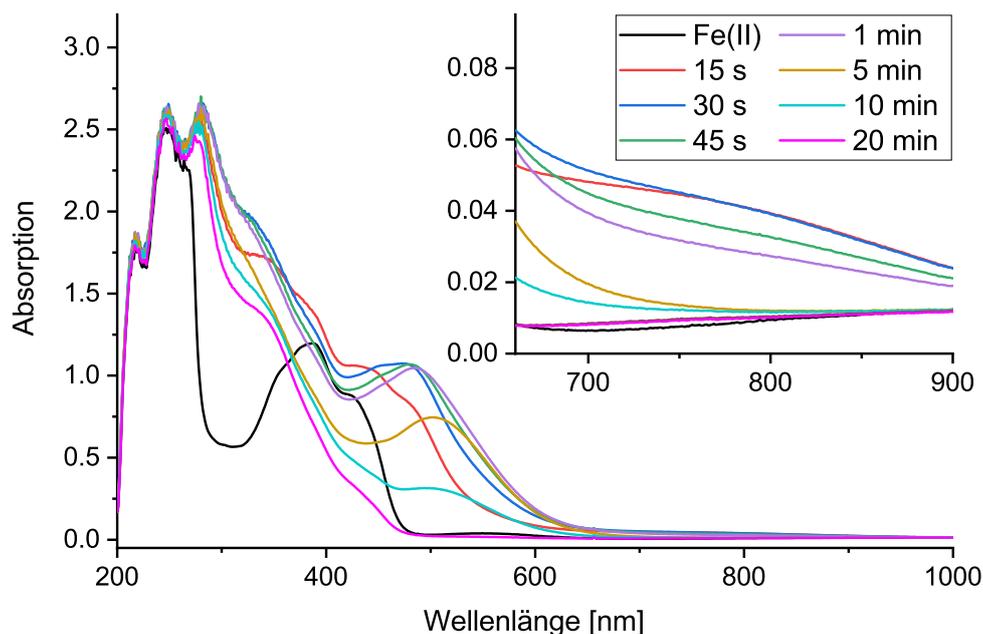


Abbildung 41: Zeitabhängiges UV-Vis-NIR Spektrum des oxidierten Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ unter Bildung der Abbauspezies mit einem Absorptionsmaximum bei 500 nm. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 3 eq PhINTs, MeCN, Ar, RT.)

Wie bereits im Rahmen der Untersuchungen der Nitrenkomplexe erwähnt, wurden die beiden mittels ESI-MS detektierten Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ und $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ aus diesem Grund zusätzlich mittels Tandem-MS untersucht, wobei beide Spezies als intakte Nitrenkomplexe identifiziert wurden (vgl. Kapitel 5.2.3). Ein intakter Nitrenkomplex in einer ESI-MS Messung nach 5 bzw. 24 h steht jedoch im Widerspruch zu den durchgeführten UV-Vis-NIR Experimenten. Um diesen Widerspruch aufzulösen, wurden zuvor zwei unterschiedliche Erklärungen vorgeschlagen. Einerseits ist es denkbar, dass die Abbauspezies die selbe Summenformel wie die Nitrenspezies hat und daher in den ESI-MS Messungen nicht identifiziert werden konnte. Andererseits ist es auch möglich, dass die Nitrenspezies durch den Messaufbau erneut aus einem Abbauprodukt gebildet wird (vgl. Kapitel 5.2.3). In beiden Fällen dürfte jedoch nach 5 – 24 h kein Nitrenkomplex mehr in Lösung vorliegen, was mit anderen Messmethoden überprüft werden sollte. Aus diesem Grund wurden mehrere Lösungen des gealterten Nitrenkomplexes mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Sollte hier keine Eisen(IV)spezies nachgewiesen werden, würde dies die Theorie unterstützen, dass die Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ in den stark gealterten Lösungen aus einem Abbauprodukt resultiert.

Für die Mößbauermessungen wurde eine für 15 min gealterte, intensiv rote Lösung des Nitrenkomplexes eingesetzt sowie eine Lösung in der das Abbauprodukt durch Zugabe von 1,3-CHD aktiv gebildet wurde.¹⁹ Sollte in einer der Proben der Nitrenkomplex beobachtet werden, würden weitere Messungen von älteren Proben folgen. In der für 15 min gealterten Probe (ohne 1,3-CHD) wurden zwei Spezies beobachtet. Dabei wurde für die erste Spezies mit einem relativen Anteil von 24 % eine Isotopenverschiebung von $\delta = 0.35 \text{ mm s}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.06 \text{ mm s}^{-1}$ bestimmt. Für die zweite Spezies wurde eine Isotopenverschiebung von $\delta = 0.32 \text{ mm s}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung von

¹⁹Durch die Zugabe von 1,3-CHD sollte eine möglichst hohe Konzentration des postulierten Abbauprodukts in der Probe erreicht werden.

Tabelle 18: Massenspektrometrische Untersuchungen der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ nach 1 min, 30 min, 1 h und 24 h.

Messreihe	m/z-Verhältnis	Nitrenkomplex		Abbauprodukt	
		1 min Int. [%]	30 min Int. [%]	5 h Int. [%]	24 h Int. [%]
$[\text{LFe}^{\text{III}}\text{NTs}]^+$	740.1710	79.1	100		
$[\text{LFeNTs}]^{2+}$	370.0852	0.6	1	1.4	0.7
$[\text{LFeNTs}]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{MeCN}$	816.1664			5.3	6.2
$[\text{LFeNTs}]^{2+} + \text{OTf}^-$	889.1230	3.2	8.8	12.0	5.1
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+}$	285.5754	7.5	0.5	1.5	0.5
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{Cl}^-$	606.1201	14.0	92.3	100	100
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OTf}^-$	720.1033	64.9	16.5	46.9	12.1
$[\text{LFe}^{\text{II}}]^{2+} + \text{OTs}^-$	742.1629			28.6	3.5
$[\text{LFe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{OMe}^-$	301.0846	11.1			
$[\text{LFe}^{\text{III}}]^{3+} + \text{OMe}^- + \text{OTf}^-$	751.1217	100			
$[\text{L}_{-}\text{H}]^+$	514.2085	3.0	4.7	1.6	

$\Delta E_Q = 2.28 \text{ mms}^{-1}$ mit einem relativen Anteil von 76 % ermittelt (vgl. Abbildung 42). Anhand dieser Ergebnisse konnte den Signalen eine *high spin* Eisen(III)spezies ($\delta = 0.35 \text{ mms}^{-1}$) und eine *low spin* Eisen(III)spezies ($\delta = 0.32 \text{ mms}^{-1}$) zugeordnet werden. Die Signale der Eisen(IV)nitrenspezies wurden hingegen nicht beobachtet (vgl. Abbildung 42).

In der Probe mit 1,3-CHD wurden ebenfalls zwei Spezies identifiziert. Jedoch ist in dieser Messung das Signal-zu-Rauschen Verhältnis deutlich geringer, so dass die Bestimmung der Oxidationsstufen und Spinzustände nur unter Vorbehalt möglich ist. Für die erste Spezies wurde eine Isotopenverschiebung von $\delta = 0.75 \text{ mms}^{-1}$ mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.45 \text{ mms}^{-1}$ (rel. Anteil 55 %) bestimmt, für die zweite Spezies eine Isotopenverschiebung von $\delta = 0.09 \text{ mms}^{-1}$ mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.59 \text{ mms}^{-1}$ (rel. Anteil 45 %) (vgl. Abbildung 42). Auch wenn sich die Werte in den beiden Messungen unterscheiden, wurden auch diese Signale einer *high spin* ($\delta = 0.75 \text{ mms}^{-1}$) und einer *low spin* Eisen(III)spezies ($\delta = 0.09 \text{ mms}^{-1}$) zugeordnet.

Um den Spinzustand der beobachteten Spezies zu überprüfen, wurden auch für diesen Komplex Lösungen der Abbauspezies mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Zunächst wurde dazu eine für 40 min gealterte, intensiv rote Lösung analysiert. Analog zu den Mößbaurmessungen wurde ein Signal entsprechend einer *high spin* ($g = 4.28$) sowie ein Signal für eine *low spin* Eisen(III)spezies ($g_{x,y} = 2.27$, $g_z = 1.91$) beobachtet (vgl. Abbildung 43). Um zu untersuchen, ob es sich dabei um eine oder zwei Abbauspezies handelt, wurde zusätzlich eine für 5 h gealterte Lösung analysiert.²⁰ In dieser Messung wurde ausschließlich das Signal der *high spin* Eisen(III)spezies mit einem g-Wert von 4.28 detektiert. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Abbauprodukten der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurden die Signale deshalb zwei unterschiedlichen Abbauprodukten zugeordnet. Zudem wird anhand dieser Ergebnisse davon ausgegangen, dass sich zunächst ein Abbauprodukt mit einem *low spin* Zustand bildet, das anschließend durch einen weiteren Reaktionsschritt zu einer *high spin* Spezies abreagiert. Die Möglichkeit eines *spin cross overs*, analog zu den zuvor untersuchten Komplexen, wurde durch das zeitabhängige Auftreten der diskutierten Signale ausgeschlossen.

²⁰Die Alterung von 5 h für die zweite Lösung wurde gewählt, um sicher zu stellen, dass das beobachtete Abbauprodukt mit einem Absorptionsmaximum bei 500 nm vollständig abgebaut war und mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie nicht mehr beobachtet werden konnte.

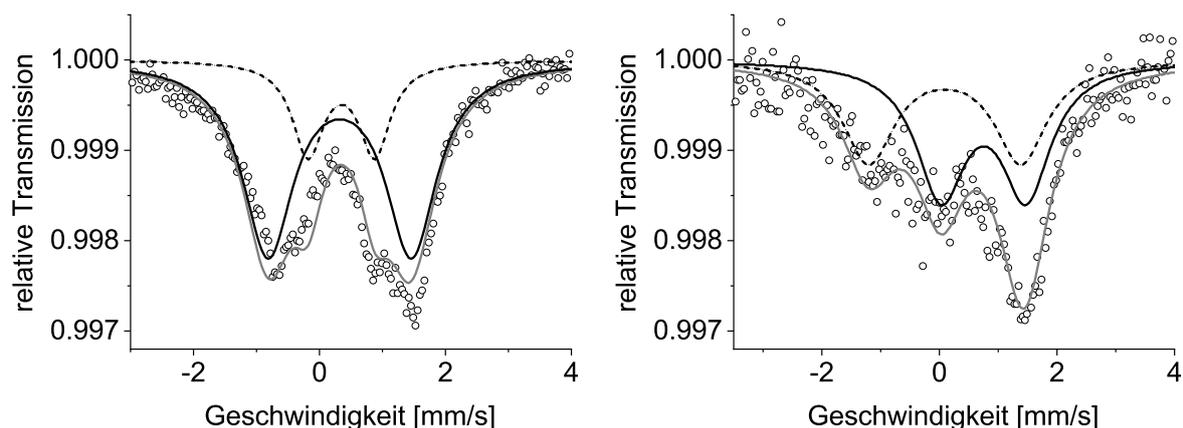


Abbildung 42: Mößbauermessungen der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$. Links nach 15 min Alterung (Schwarze Linie: *low spin* Eisen(III)spezies $\delta = 0.32$, $\Delta E_Q = 2.28 \text{ mm s}^{-1}$, schwarze gestrichelte Linie: *high spin* Eisen(III)spezies $\delta = 0.35$, $\Delta E_Q = 1.06 \text{ mm s}^{-1}$, graue Linie: simulierte Messkurve). Rechts nach Zugabe von einem Überschuss an 1,3-CHD (Schwarze Linie: *high spin* Eisen(III)spezies $\delta = 0.75$, $\Delta E_Q = 1.45 \text{ mm s}^{-1}$, schwarze gestrichelte Linie: *low spin* Eisen(III)spezies $\delta = 0.09$, $\Delta E_Q = 2.59 \text{ mm s}^{-1}$, graue Linie: simulierte Messkurve). ($C_{\text{Fe(II)}} = 1.0 \text{ mM}$, 2 – 3 eq PhINTs, MeCN, 80 K.)

Wie sich anhand der diskutierten Messergebnisse zeigt, stellte sich die Charakterisierung des Abbauproduktes des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ als vergleichsweise schwierig heraus. Dies hat zur Folge, dass nicht alle Fragen abschließend geklärt werden konnten. Jedoch konnte gezeigt werden, dass sich das Abbauprodukt der Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ stark von denen der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ unterscheidet. Die offensichtlichsten Unterschiede sind dabei die vergleichsweise geringen Stabilität der Abbauspezies sowie die Bildung des Abbauproduktes durch die Reaktion mit 1,3-CHD. Zudem konnte weder eine Abbauspezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNTs}]^+$ noch eine Spezies $[\text{L}_{-\text{CH}_3}\text{Fe}]^+$ mittels ESI- oder Tandem-MS beobachtet werden. Aus diesen Gründen wird für die hier untersuchte Abbauspezies eine andere Struktur als für die zuvor untersuchten Komplexe postuliert. Anstelle einer zyklischen Struktur, die im Widerspruch zur geringeren Stabilität der Abbauspezies stehen würde, wird eine Spezies mit der Summenformel $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$ vermutet, die durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms zum Beispiel von 1,3-CHD auf die NTs-Gruppe entsteht. Eine analoge Abbauspezies wurde bereits für die Nitrenspezies des Modellkomplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Me}_2\text{py}_2\text{TACN}(\text{MeCN})]^{2+}$ beobachtet.^[136] Zudem wurde auch bei dessen Charakterisierung eine Rotverschiebung zwischen dem Absorptionsmaxima der Nitrenspezies und dem ihrer Abbauspezies um 10 – 20 nm beobachtet. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Komplexen scheint die Spezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$ des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}]^{2+}$ relativ stabil zu sein, so dass diese weder mit 1,3-CHD noch durch eine intramolekulare Folgereaktion direkt weiterreagiert. Ausgehend von dieser Abbauspezies sind mehrere Folgeprozesse möglich (vgl. Abbildung 44). Da die Spezies innerhalb von 1 – 2 h nicht mehr beobachtet werden kann, wird davon ausgegangen, dass die Prozesse langsamer als in den anderen Komplexen ablaufen, jedoch nicht vollständig unterdrückt werden. Deshalb wird auch hier die Möglichkeit einer intramolekularen Umlagerung nicht ausgeschlossen. Analog zum Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ wird dabei ein Wasserstoffatom von der benachbarten Methylgruppe abgespalten, wobei das hieraus resultierende Radikal an der Methylgruppe anschließend mit der NHTs-Gruppe rekombiniert. Im Gegensatz zu den Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$

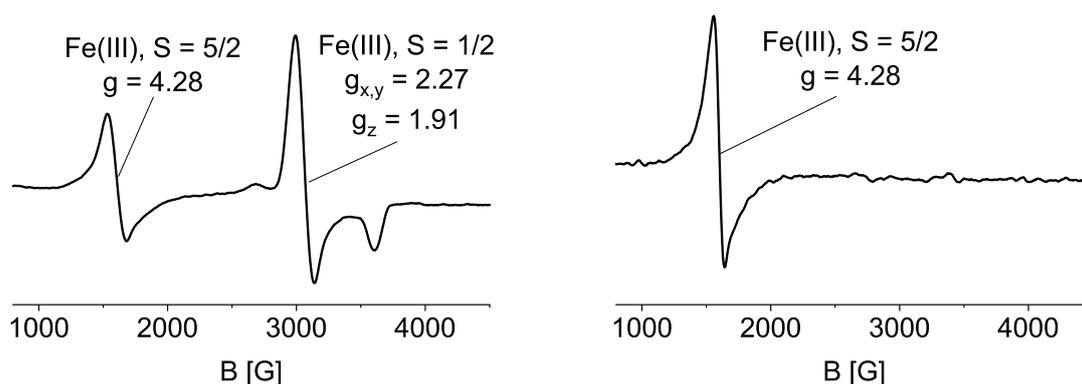


Abbildung 43: ESR-Messungen der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ einer intensiv roten Lösung nach 40 min Alterung (links) $f = 9.634350$ GHz und einer gelben Lösung nach 5 h Alterung (rechts) $f = 9.632437$ GHz. ($C_{\text{Fe(II)}} = 1.0$ mM, 2 – 3 eq PhINTs, MeCN, Ar, 5 – 10 K.)

und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ geht die Rekombination jedoch nicht mit dem Verlust des Wasserstoffatoms an der NHTs-Gruppe einher, so dass eine zyklische Spezies $[\text{L}_{-\text{H}}\text{FeNHTs}]^{2+}$ gebildet wird (vgl. Abbildung 44). Diese Spezies kann anhand ihrer Summenformel nicht von der zweifach geladenen Nitrenspezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ unterschieden werden und wird daher als Erklärung herangezogen, weshalb in den ESI-MS Messungen nach 5 bzw. 24 h weiterhin die Summenformel $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ detektiert wurde (vgl. Tabelle 18). Da die Spezies jedoch nur mit geringer relativer Intensität beobachtet wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei nur um eine untergeordnete Folgereaktion handelt.²¹

Ein anderer Zerfallsweg der Abbauspezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$ ist die Abspaltung der NHTs-Gruppe. Der Verlust erfolgt dabei vermutlich radikalisch, so dass erneut der Eisen(II)komplex erhalten wird. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um den bevorzugten Zerfallsmechanismus in Lösung, wie sich anhand des hohen Anteils an Eisen(II)spezies in gealterten Lösungen zeigt. Ein erneuter HAT auf die NHTs-Gruppe des Abbauproduktes, wie es für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ postuliert wurde, wird hingegen als unwahrscheinlich eingestuft, da kein beschleunigter Zerfall der Abbauspezies durch die Reaktion mit 1,3-CHD beobachtet wird. Zuletzt kann neben der ganzen NHTs-Gruppe auch nur das zuvor übertragene Wasserstoffatom als Proton von der NHTs-Gruppe abgespalten werden (vgl. Abbildung 44). Dieser Prozess scheint unter ESI-MS Bedingungen der bevorzugte Zerfallsprozess zu sein und führt dazu, dass die Abbauspezies nicht anhand ihrer Summenformel detektiert werden konnte. Durch die Abspaltung eines Protons wird dabei die Ladung der Spezies reduziert, wodurch die Stabilität erhöht wird. Anstelle des Abbauproduktes $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$ wird so jedoch die einfach geladene Nitrenspezies $[\text{LFeNTs}]^+$ beobachtet. Dies erklärt zugleich, weshalb auch in einer für 30 min gealterten Lösung mit verschobenem Absorptionsmaximum die Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ als Hauptsignal detektiert wurde (vgl. Tabelle 18). Jedoch scheint der Prozess nur unter ESI-MS Bedingungen bevorzugt abzulaufen und in Lösung eine untergeordnete Rolle zu spielen, da andernfalls eine höhere Konzentration der Nitrenspezies auch in länger gealterten Lösungen beobachtet werden sollte. Letztlich können jedoch die hier vorgeschlagenen Abbaumechanismen nicht belegt werden, da weder das postulierte Abbauprodukt $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$ direkt nachgewiesen noch die Folgeprozesse beobachtet werden konnten.

²¹Wie bereits zuvor erwähnt könnte die Spezies durch weitere Tandem-MS Messungen einer gealterten Lösung nachgewiesen bzw. widerlegt werden.

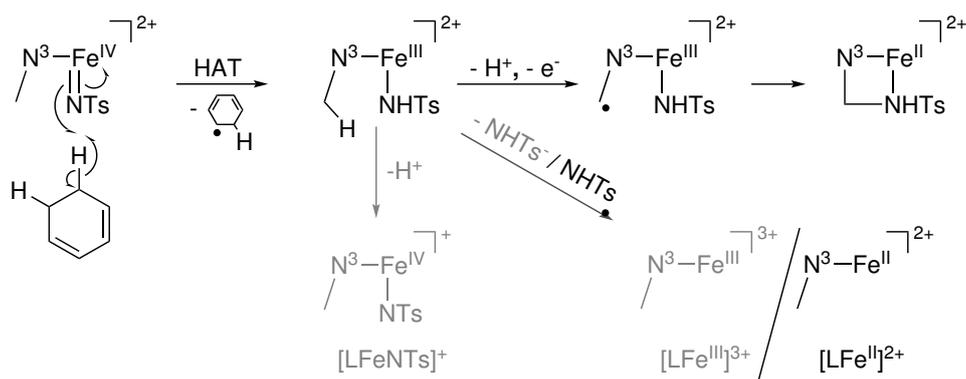


Abbildung 44: Postulierter Mechanismus der Reaktionen der Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$. (Schwarze Pfade laufen in Lösung ab, graue Pfade nur unter ESI-MS Bedingungen.)

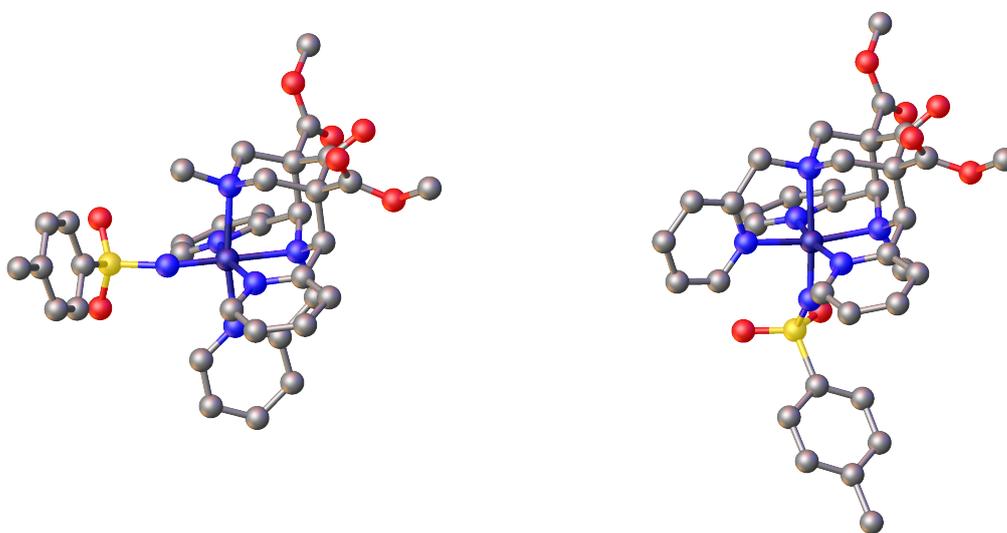


Abbildung 45: Berechnete Strukturen der Nitrenkomplexe $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ (links) und $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ (rechts). (DFT-Optimierung: LanL2DZ Basissatz mit B3LYP Funktional.)

Jedoch würde eine stabile Abbauspezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$, wie im Folgenden gezeigt wird, auch zu den beobachteten Unterschieden zwischen den Nitrenspezies der isomeren Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ passen. Diese resultieren aus der unterschiedlichen Position der NTs-Gruppe in den beiden Nitrenkomplexen (vgl. Abbildung 45). Im Gegensatz zum Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ ist die NTs-Gruppe im Nitrenkomplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ axial positioniert, da die äquatoriale Position bereits durch den Ligand besetzt ist. Die beiden Positionen unterscheiden sich jedoch deutlich hinsichtlich der Bindungsstärke des Donors zum Eisenzentralatom. Dies konnte beispielsweise anhand der nahverwandten Oxidospezies gezeigt werden, in welchen die $\text{Fe}=\text{O}$ Streckschwingung im Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{O})]^{2+}$ um 15 cm^{-1} schwächer ist als für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{O})]^{2+}$ (FeL5 825 cm^{-1} , FeL6 : 840 cm^{-1}).^[104] Für die Nitrenspezies hat dies zur Folge, dass der Bindungscharakter der NTs-Gruppe in axialer Position $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ stärker in Richtung einer Einfachbindung verschoben ist als der in äquatorialer Position $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$. Hieraus resultiert einerseits, dass die Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ reaktiver ist als die des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ und andererseits, dass die Abbauspezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$, in der eine Einfachbindung durch die NHTs-Gruppe erzwungen wird, durch die axiale Position im Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ besser stabilisiert wird. Im Gegensatz zu den anderen Komplexen stellt des-

halb die Spezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$ für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ ein stabiles Zwischenprodukt dar, das mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie beobachtet werden kann. In den Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ reagiert die Spezies hingegen direkt weiter, so dass sie nicht beobachtet wurde. Wie stark sich die Positionen der NTs-Gruppe in den Komplexen $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ unterscheiden, zeigt zudem die UV-Vis-NIR Absorption der beiden Komplexe. Für die Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ wird hierbei eine *Charge-Transfer* Bande beobachtet. Diese wird durch die Oxidation des Eisen(II)komplexes unter Bildung der Nitrenspezies gebildet und ist für die meisten Eisennitrenkomplexe charakteristisch (vgl. Kapitel 5.5). Da die Bande nur für die Nitrenspezies beobachtet wird, muss der Ladungstransfer zwischen der NTs-Gruppe und dem Eisenzentralatom stattfinden. Ein analoger Ladungstransfer ist hingegen in der Nitrenspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ nicht möglich, da ausschließlich eine *dd*-Bande als charakteristische Absorption beobachtet wird. Der schwächere Doppelbindungscharakter in der Nitrenspezies $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ scheint folglich zu einer teilweise radikalischen Nitrenform zu führen, durch die der Ladungstransfer zwischen der NTs-Gruppe und dem Eisenzentralatom möglich wird. Durch den stärkeren Doppelbindungscharakter im Nitrenkomplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ wird ein vergleichbarer Ladungstransfer hingegen verhindert.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollten die Nitrenspezies von vier Eisenbispidinkomplexen nachgewiesen und charakterisiert werden. Die Untersuchungen erfolgten an den beiden isomeren Komplexen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit fünfzähligen Liganden sowie an den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ mit vierzähligen Liganden. Dabei konnten die Nitrenspezies für alle vier Komplexe durch die erfolgreiche katalytische Aziridinierung von Styrol zunächst indirekt nachgewiesen werden. Es stellte sich jedoch bereits in ersten Untersuchungen mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie heraus, dass eine Charakterisierung der Nitrenspezies $[\text{FeL1}(\text{NTs})]^{2+}$ auf Grund ihrer kurzen Lebensdauern im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Im Gegensatz dazu wurde die Charakterisierung der Nitrenspezies der beiden Komplexe mit fünfzähligen Liganden $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ erfolgreich durchgeführt. Die oxidierten Komplexe wurden dazu mittels UV-Vis-NIR und Mößbauerspektroskopie hinsichtlich ihrer optischen bzw. elektronischen Eigenschaften, sowie mittels ESI-MS hinsichtlich ihrer Summenformeln untersucht.

Zunächst gelang es mittels Massenspektrometrie für beide Komplexe die jeweilige Nitrenspezies anhand der erwarteten Summenformeln zu identifizieren. Überraschenderweise wurden dabei die einfach positiv geladenen Spezies als Hauptsignal detektiert, während die erwarteten zweifach positiv geladenen Spezies nicht oder nur in Spuren beobachtet werden konnten. Um herauszufinden, ob es sich bei der beobachteten Nitrenspezies um Eisen(III)- oder Eisen(IV)komplex handelt, wurden anschließend die Oxidationsstufen sowie die Spinzustände der Spezies mittels Mößbauerspektroskopie ermittelt. Dabei gelang es für beide Nitrenkomplexe eine Eisen(IV)spezies mit einem Spin von $S = 1$ nachzuweisen. Zusätzlich wurden UV-Vis-NIR Experimente durchgeführt, um die optischen Eigenschaften der Spezies genauer zu untersuchen. Für beide Komplexe wurde dabei eine Absorption bei 730 ($[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$) bzw. 735 nm $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ beobachtet, die einer elektronischen Anregung aus dem d_{xy} - bzw. d_{xz} -Orbital in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zugeordnet werden konnte. Während die Bande bei 735 nm für den Komplex

$[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ als einzige charakteristische Absorptionsbande detektiert wurde, weist das Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ zusätzlich eine intensive *Charge-Transfer* Bande bei 475 nm auf. Neben spektroskopischen und spektrometrischen Untersuchungen wurden die Reaktivitäten der beiden Komplexe untersucht. Dabei wurde einerseits die konzentrationsabhängige Reaktionsgeschwindigkeit des NTs-Gruppentransfers auf Thioanisol ermittelt sowie andererseits die C-H Aktivierung an 1,3-Cyclohexadien. In beiden Fällen stellte sich der Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ erwartungsgemäß als der reaktivere Komplex heraus. Durch den Vergleich mit anderen Modellkomplexen konnte zudem gezeigt werden, dass die untersuchten Bispidinkomplexe zu den reaktivsten Nitrenmodellkomplexen mit pentadentaten Liganden gehören.

Abschließend wurden die Abbauprodukte aller vier Nitrenkomplexe sowie deren zugrundeliegende Abbaumechanismen genauer untersucht. Dazu wurden analog zu den Nitrenspezies UV-Vis-NIR, ESI-MS und Mößbauerexperimente durchgeführt, um die Summenformeln sowie die optischen und elektronischen Eigenschaften der Spezies zu bestimmen.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen der Nitrenspezies wurde mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie für alle Komplexe eine intensive *Charge-Transfer* Bande mit einem Absorptionsmaximum zwischen 475 und 530 nm detektiert. Die Abbauspezies der Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ konnten dabei für mehrere Tage anhand ihrer charakteristischen Absorptionsbanden beobachtet werden. Im Gegensatz dazu konnte die Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ bereits nach 1 – 2 h nicht mehr detektiert werden. Besonders überraschte dabei, dass die höchste Stabilität der Abbauspezies für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ mit tetradentatem Ligand beobachtet wurde. Anhand der Untersuchungen mittels ESI-MS stellte sich heraus, dass in Lösungen des Nitrenkomplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$, die für 0.5 – 24 h gerührt wurden, keine neuen Spezies beobachtet werden konnten, während für die übrigen Komplexe eine Abbauspezies mit der Summenformel $[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeNTs}]^+$ beobachtet wurde. Zusätzlich konnte in einzelnen Messungen eine Spezies mit der Summenformel $[\text{L}_{\text{-CH}_3}\text{Fe}]^+$ detektiert werden, für die mittels Tandem-MS gezeigt werden konnte, dass sie direkt aus der zuvor beschriebenen Spezies $[\text{L}_{\text{-H}}\text{FeNTs}]^+$ unter Abspaltung von CH_2NTs gebildet wird. Anhand dieser Ergebnisse konnte in der Folge ein Abbaumechanismus für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ postuliert werden. Dieser entspricht in weiten Teilen dem Abbaumechanismus der analogen Oxidospezies, jedoch wird für den initialen Reaktionsschritt der Nitrenspezies auf Grund der stark variierenden Bildungsdauern der Abbauspezies ein vermittelt-intramolekularer Angriff vermutet, während dieser in den Oxidoderivaten unvermittelt abläuft.

Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ stellte sich die Charakterisierung der Abbauprodukte als deutlich komplizierter heraus. Da für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ mittels ESI-MS zwei Nitrenspezies jedoch kein Abbauprodukt beobachtet werden konnte, wurden die Spezies $[\text{LFeNTs}]^+$ und $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ im Rahmen der Charakterisierung der Nitrenspezies mittels Tandem-MS untersucht. Dabei wurde die Zuordnung der Signale zur intakten Nitrenspezies bestätigt. Es überraschte jedoch, dass die zweifach positiv geladene Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ auch noch in einer Probe, die für 24 h gerührt worden war, mittels ESI-MS detektiert wurde, während mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie nach 1 – 2 h keine Nitrenspezies mehr beobachtet werden konnte. Um diesen Widerspruch aufzuklären, wurden die elektronischen Eigenschaften der Abbauspezies mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Dabei konnte in den untersuchten Proben des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine *high spin* und eine *low spin* Eisen(III)spezies beobachtet

werden. Eine Eisen(IV)spezies entsprechend dem Nitrenkomplex wurde hingegen nicht detektiert. Die Spinzustände der Eisen(III)spezies wurden in der Folge mittels ESR-Spektroskopie bestätigt. Hieraus ergab sich, dass für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ eine Abbauspezies gebildet wird, die mittels ESI-MS nicht nachgewiesen werden konnte. Es handelt sich hierbei vermutlich um eine Spezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$, die durch einen HAT auf die NTs-Gruppe gebildet wird, wobei ein Eisen(III)komplex entsteht. Ein vergleichbares Abbauprodukt wurde bereits für andere Modellkomplexe beobachtet. Zudem wird die postulierte Abbauspezies durch die Beobachtung unterstützt, dass im Gegensatz zu den anderen untersuchten Komplexen die gleiche Spezies bei Zugabe von 1,3-CHD gebildet wird. Zuletzt konnten auch die in den ESI-MS Messungen beobachteten Spezies durch mehrere aus der Abbauspezies $[\text{LFeNHTs}]^{2+}$ abgeleitete Folgeprozesse erklärt werden.

Für die Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurden die elektronischen Eigenschaften der Abbauspezies analog untersucht. Dabei konnte für alle Komplexe zunächst mittels Mößbauerspektroskopie ($T = 80 \text{ K}$) eine *high spin* Eisen(III)spezies dem Abbauprodukt zugeordnet werden. Bei der Überprüfung der Spinzustände mittels ESR-Spektroskopie bei einer Temperatur von $5 - 10 \text{ K}$ wurde jedoch für die beiden Triflatkomplexe (zusätzlich) eine *low spin* Eisen(III)spezies detektiert. Da auch in ESR-Messungen nach unterschiedlichen Alterungszeiten die gleichen Verhältnisse der Signale beobachtet wurde, wird die *low spin* Spezies durch einen *spin cross over* erklärt. Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ liegt dabei die Abbauspezies bei $5 - 10 \text{ K}$ ausschließlich als *low spin* Spezies vor, für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ wird hingegen ein Gleichgewicht beobachtet. Bei 80 K ist für beide Komplexe der *high spin* Zustand energetisch bevorzugt. Neben der *high spin* Eisen(III)spezies wurde in den Mößbauermessungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ eine weitere Spezies beobachtet. Eine mögliche Interpretation der Daten weist dabei auf eine *high spin* Eisen(IV)spezies hin. Sollte diese Interpretation zutreffen, wäre es gelungen auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ die Nitrenspezies direkt zu beobachten. Zugleich wäre es die erste *high spin* Eisen(IV)nitrenspezies die für einen Modellkomplex beobachtet werden konnte. Der *high spin* Zustand könnte zudem erklären, weshalb die Nitrenspezies nicht mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie beobachtet werden konnte, da die Absorptionsbanden möglicherweise durch andere Banden überlagert werden oder außerhalb des Messbereichs liegen.

5.8 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Bispidin-basierte Eisennitrenkomplexe untersucht. Dabei gelang es die Nitrenspezies der beiden Komplexe mit fünfzähligen Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit unterschiedlichen Analysemethoden direkt nachzuweisen. Für die Komplexe mit vierzähligen Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ konnten jedoch nur indirekte Nachweise auf die Nitrenspezies, zum Beispiel durch den erfolgreichen Transfer der NTs-Gruppe auf Styrol, erbracht werden. Trotzdem gibt es Hinweise darauf, dass auch die Nitrenspezies der beiden Komplexe mit tetradentaten Liganden unter den hier gewählten Bedingungen untersucht werden können.

Die vergleichsweise lange Bildungsdauern der Abbauspezies sowie die mögliche Detektion einer *high spin* Eisen(IV)spezies in den Untersuchungen der Abbauspezies des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ weisen darauf hin, dass durch weitere Experimente auch für diese Komplexe die Nitrenspezies direkt nachgewiesen werden könnten. Sollte es sich bei der Nitrenspezies um einen *high spin* Eisen(IV)komplex handeln, könnten zunächst weitere UV-Vis-NIR Messungen durchgeführt werden. Durch Anpassung der

Komplexkonzentration bzw. durch Vergrößerung des Detektionsbereichs sollte dabei eine bislang nicht detektierte Absorption einer (*high spin*) Nitrenspezies beobachtbar sein. Zusätzlich sollten die in dieser Arbeit durchgeführten Mößbauerexperimente der beiden Komplexe mit vierzähligen Liganden wiederholt werden. Durch Messungen nach unterschiedlichen Alterungszeiten könnten dabei unterschiedliche Zusammensetzungen der beobachteten Spezies erzwungen werden. Im Rahmen dieser Messungen könnte entweder die postulierte Nitrenspezies durch eine höhere Konzentration direkt nachgewiesen werden oder durch die Kombination der Messdaten eine eindeutigere Interpretation der Ergebnisse ermöglicht werden. Zusätzlich sollte die Isotopenverschiebung sowie die Quadrupolaufspaltung der eingesetzten Eisen(II)komplexe bestimmt werden. Störende Überlagerungen könnten dadurch aus den Spektren herausgerechnet werden, so dass auch in Messungen mit einer geringen Konzentration einer unbekanntem Spezies für diese eindeutige Werte für die Isotopenverschiebung und Quadrupolaufspaltung bestimmt werden können. Gelänge es dabei die Spezies erneut zu beobachten, sollten die Untersuchungen zudem um Feldmessungen erweitert werden, um die Nullfeldaufspaltung und das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung zu ermitteln. Anhand dieser Daten sollte eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse durch den Vergleich mit anderen bekannten *high spin* Eisen(IV)spezies (bsp. den Oxidospezies von TauD-J und $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{TQA}(\text{MeCN})_2]^{2+}$) möglich sein. Sollte die Spezies hingegen nicht erneut beobachtet werden, könnte ein alternativer Ansatz die Optimierung der Reaktionsbedingungen darstellen. Hierbei wäre es empfehlenswert die Optimierung zunächst anhand der stabileren und daher einfacher zu untersuchenden Komplexe mit fünfzähligen Liganden $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ durchzuführen. Gelänge es dabei die Bildung der Abbauprodukte für die Komplexe mit fünfzähligen Liganden systematisch zu verhindern, sollten unter den gleichen optimierten Reaktionsbedingungen auch die Nitrenspezies der Komplexe mit tetradentaten Liganden besser stabilisiert werden, so dass diese ebenfalls charakterisiert werden könnten. Zuletzt wäre auch die Verwendung eines anderen Messaufbaus für Untersuchung der Nitrenspezies mit vierzähligen Liganden denkbar. Dabei könnten möglicherweise die Nitrenspezies mittels *freeze quench* Technik für eine erfolgreiche Charakterisierung isoliert werden.

Neben weiteren Untersuchungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ sollte auch der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ weiter untersucht werden. Dabei muss davon ausgegangen werden, dass auf Grund der durchgeführten katalytischen Aziridinierung und Vergleichswerten der Oxidokomplexe die Reaktivität des Nitrenkomplexes mit Chloridkolligand deutlich höher ist als die des Acetonitrilkomplexes mit Triflatgegenion. Die höhere Reaktivität hat zur Folge, dass die Charakterisierung der Nitrenspezies deutlich komplizierter ist. Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ sollte daher für weitere Untersuchungen auf *stopped flow* oder *freeze quench* Techniken zurückgegriffen werden, um eine erfolgreiche Charakterisierung der Nitrenspezies zu ermöglichen.

Des Weiteren sollten auch die Nitrenkomplexe mit pentadentaten Liganden weiter untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Unterschiede der beiden eingesetzten Komplexe gelegt werden. Durch Messung der Nullfeldaufspaltung mittels Magnetfeld-Mößbauerspektroskopie sowie durch Bestimmung der Fe=NTs Bindungslänge mittels EXAFS bzw. der Bindungsstärke mittels Resonanzramanspektroskopie könnten Hinweise auf einen unterschiedlichen Bindungscharakter der beiden Derivate erhalten werden. Dies wäre im Besonderen deshalb interessant, da durch Unterschiede in der Bindung das unterschiedliche Absorptionsverhalten sowie die großen Unterschiede in der Reaktivität der beiden isomeren Komplexe erklärt werden könnten. Durch weitere kinetische Untersuchungen der

C-H Aktivierung unter Verwendung anderer Substrate könnte zudem die Oxidationskraft der beiden Nitrenspezies bestimmt werden. Zusätzlich sollten die in dieser Arbeit diskutierten Abbauspezies der Komplexe mit fünfzähligen Liganden sowie deren Abbaumechanismen weiter untersucht werden. Dabei sollte zunächst auch für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ mittels Tandem-MS die Abspaltung von CH_2NTs direkt gezeigt werden. In der Folge könnte der Zerfall aller Komplexe in Lösung analysiert werden, in dem das Abspaltungsprodukt CH_2NTs mittels GC-MS beobachtet, nachgewiesen und quantifiziert wird. Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ sollten zudem weitere Tandem-MS Messungen von für 5 – 24 h gealterten Lösungen durchgeführt werden. Dabei könnten durch die Fragmentierung der Spezies $[\text{LFeNTs}]^{2+}$ die vorgeschlagenen Abbaumechanismen bestätigt werden. Zusätzlich sollten die in dieser Arbeit durchgeführten ESI-MS Messungen der Abbauspezies unter Verwendung anderer Ionisationsmethoden wiederholt werden. Möglicherweise könnte so die postulierte Abbauspezies $[\text{LFeNHTs}]^+$ anhand ihrer Summenformel direkt nachgewiesen werden.

Zuletzt soll herausgestellt werden, dass in dieser Arbeit lediglich die Nitrenspezies von vier Eisenbispindinkomplexen untersucht wurden. Wie sich im Besonderen durch den Vergleich mit den im ersten Kapitel untersuchten Kupfernitrenkomplexe zeigt, könnten durch Anpassung des verwendeten Bispidinliganden auch die Eigenschaften der Eisennitrenkomplexe stark beeinflusst werden. Analog zu den untersuchten Kupfernitrenkomplexen könnten dabei Liganden mit sekundären Aminen eine besondere Rolle spielen. Möglicherweise könnte so der vermittelt-intramolekulare Angriff an den CH_3 -Gruppen an N7 bzw. N3 verhindert werden. Besonders stabile Nitrenkomplexe könnten beispielsweise durch einen zu L6 analogen fünfzähligen Liganden mit einem sekundärem Amin N7 erhalten werden. Zudem könnte auch hier die Reaktivität der Komplexe durch Verwendung eines geeigneten Liganden erhöht werden. Besonders interessant könnten dabei, analog zu den Untersuchungen der Kupfernitrenkomplexe, Liganden mit einem sekundären Amin in Position N3 sein. Dabei stellt sich die Frage, ob ein analoger Eisenkomplex unter vergleichbaren Bedingungen deprotoniert wird und ob eine Deprotonierung einen ähnlichen Einfluss auf die Reaktivität eines solchen Eisenkomplexes hat. Neben der Aussicht hochreaktive Nitrenkomplexe zu erhalten, würden diese Komplexe die Möglichkeit eröffnen, den Reaktionsmechanismus der katalytischen Aziridinierung mit deprotonierbaren Komplexen besser zu verstehen. Hieraus könnten nicht nur Rückschlüsse auf die Aziridinierung mit Eisennitrenkomplexen gezogen werden, sondern diese möglicherweise auch auf die untersuchten Kupfernitrenkomplexe sowie weitere Modellkomplexe übertragen werden.

6 Experimentalteil

6.1 Materialien und Methoden

6.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien wurden käuflich erworben und wenn nicht anders vermerkt ohne weitere Aufreinigung oder Trocknung eingesetzt. Als kommerzielle Quellen dienten dabei ABCR (Karlsruhe, Deutschland), ACROS (Geel, Belgien), Sigma-Aldrich (München, Deutschland), TCI (Eschborn, Deutschland) und Fisher Scientific (Hampton, USA). Trockenes Acetonitril wurde käuflich erworben und unter Verwendung eines Lösemittelrockners MB SPS 5 von MBraun aufbereitet. Deuterte Lösungsmittel für Untersuchungen mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) wurden von der Firma Deutero (Kastellaun, Deutschland) erworben. Die Synthesevorschriften aller nicht käuflich erworbenen Literatur-bekanntem Verbindungen und Komplexe wurden nach den zitierten Literaturvorschriften hergestellt. Für die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Verbindungen sind die Vorschriften im Folgenden aufgeführt. Die Komplexsynthesen erfolgten, mit Ausnahme der Kupfer(II)komplexe, ebenso wie die Aziridinierungsexperimente und alle weiteren Sauerstoff- oder Wasser-empfindlichen Schritte in einer Glovebox Labmaster 130 (1250/780) von MBraun.

Das Oxidationsmittel *N*-(*p*-Toluolsulfonyl)imino]phenyliodinan (PhINTs) wurde nach den Vorschriften von Yamada *et al.* und Evans *et al.* synthetisiert, mit Dichlormethan gewaschen und anschließend bis zu seiner Verwendung in einer Glovebox bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon gelagert.^[43,54,73] Das in den Aziridinierungsexperimenten eingesetzte Styrol wurde entgast und über Molekularsieb (4 \AA) ebenfalls in einer Glovebox bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon gelagert. Die säulenchromatographische Aufreinigung der Liganden erfolgte unter Verwendung eines Puri Flash XS 520 Säulenautomats von Interchim, ausgestattet mit einer C18AQ Säule und einem UV-Vis Detektor.

Das genaue Vorgehen bei allen weiteren Experimenten, sowie die dabei gewählten Bedingungen, sind im Folgenden in Kapitel 6.2 detailliert aufgeführt.

6.1.2 Methoden zur Charakterisierung

Kernspinresonanzspektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR Spektren wurden mit einem Avance I 200, Avance II 400 oder Avance III 600 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in *parts per million* [ppm] relativ zum externen Standard Tetramethylsilan (TMS) angegeben, die Koppungskonstanten in Hertz [Hz]. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte auf das jeweilige Restprotonensignal des Lösungsmittels bei 295 K: $\delta_{\text{H}} = 7.27\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 77.0\text{ ppm}$ für CDCl_3 ; $\delta_{\text{H}} = 5.32\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 53.8\text{ ppm}$ für CD_2Cl_2 ; $\delta_{\text{H}} = 3.31\text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 49.0\text{ ppm}$ für MeOD-d_4 . Die Beschreibung der Multiplizität der Signale erfolgt durch die Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett eines Dubletts und m = Multiplett. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software MestReNova V14.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (EA) wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem vario MICRO cube von Elementar durchgeführt.

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Elektronenspinresonanzspektren (ESR) wurden an einem ELEX-SYS-E500 Gerät der Marke Bruker aufgenommen. Die Messungen erfolgten im senkrechten Modus im X-Band bei einer Mikrowellenlängenfrequenz von 9.63461 – 9.63691 GHz unter Heliumkühlung. Die Auswertung sowie die Simulation der Daten erfolgte mit Hilfe der Software XSophe. Die graphische Aufarbeitung und Darstellung der Spektren erfolgte unter Verwendung der Software OriginPro 2020.

Massenspektrometrie

Hochaufgelöste Massenspektren wurden an einem ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR Gerät von Bruker, ausgestattet mit einer Apollo II MTP Ionenquelle, aufgenommen. Die Untersuchungen erfolgten im positiven Modus unter Verwendung von Elektrospray-Ionisation (ESI) durch Dr. Jürgen Gross und Mitarbeiter am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Tandem-Massenspektrometrie

Tandem-massenspektrometrische Untersuchungen (Tandem-MS) wurden an einem timsTOFfleX Massenspektrometer von Bruker durchgeführt. Für die Messungen wurden Lösungen mit einer Konzentration von 1×10^{-5} mol/L bezüglich des Komplexes in MeCN eingesetzt. Als Ionisationsmethode wurde ESI im positiven Modus verwendet. Die kollisionsinduzierte Dissoziation erfolgte unter Verwendung von Argon als Kollisionsgas. Das Isolationsfenster wurde je nach Bedarf auf 1 – 5 m/z eingestellt. Die Kollisionsoffsetspannung wurde während der Messung schrittweise erhöht, startend von 2.5 oder 5 V bis maximal 40 V. Für jedes gemessene Spektrum wurden bis zu 14 Einzelmessungen kombiniert und daraus der Mittelwert angegeben. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Jürgen Gross am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Bestimmung der Redoxpotentiale mittels Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Katharina Bleher unter Verwendung einer 660D Electrochemical Workstation von CH Instruments mit einem drei Elektrodenaufbau durchgeführt. Dabei wurden als Elektroden eine *glassy-carbon* Arbeitselektrode (PFCE 3), ein Platindraht als Gegenelektrode sowie eine Ag/AgNO₃ Referenzelektrode (0.01 M Ag⁺, 0.1 M (Bu₄N)⁺(PF₆)⁻ in MeCN) für die Messungen eingesetzt. Die Messungen erfolgten in Acetonitril unter Argonatmosphäre. Für die einzelnen Messungen wurden die Lösungen der Komplexe frisch angesetzt und anschließend durch Einleiten eines Argongasstroms für ca. 30 s vollständig von Sauerstoff befreit. Das Redoxpotential wurde aus dem Mittelwert des anodischen und kathodischen Spitzenpotentials bestimmt. Um Varianzen in den Potentialen der Referenzelektroden entgegenzuwirken, wurde zusätzlich zu den Messungen das Redoxpotential von Ferrocen (Fc/Fc⁺) bestimmt und die Potentiale der Kupferkomplexe gegen Ferrocen angegeben. Die Auswertung und graphische Aufarbeitung der Messungen erfolgte mit Hilfe der Software OriginPro 2020.

Mößbauerspektroskopie

Mößbauerspektren wurden an der Universität Bielefeld durch Fridolin Röhs im Arbeitskreis Glaser aufgenommen. Die Spektren wurden mit einem konventionellen Spektrometer ausgestattet mit einem Kryostatbad MBBC-HE0106 der Firma WissEl bei wechselnder konstanter Beschleunigung der Quelle aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente eine $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ Quelle. Die Isotopenverschiebung wurde relativ zu α -Eisen bestimmt. Dabei betrug die minimale experimentelle Linienbreite 0.24 mms^{-1} (volle Breite auf halber Höhe). Die Auswertung der Daten und graphische Darstellung der Spektren erfolgte unter Verwendung der Software OriginPro 2020.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden durch Dr. Michael Gast an einem D8 Venture Diffraktometer der Firma Bruker (Mo K_{α} Strahlung, 100 K) ausgerüstet mit einer Microfokus-Röntgenröhre und Mehrschicht-Montel-Optik im Arbeitskreis Linti an der Universität Heidelberg durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden gegen Luft- und Detektorabsorption sowie Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert und vorrangig durch geeignete sphärische, harmonische Funktionen angepasst. (Details zu den Messungen sowie der Lösung und Verarbeitung der Daten sind im Anhang angegeben.)

Die Darstellung der Strukturen erfolgte mit Hilfe der Software Olex2. Sämtliche in dieser Arbeit neu erhaltenen Strukturen wurden bereits im Rahmen einer Publikation veröffentlicht und deren Kristalldaten an das *Cambridge Crystallographic Data Centre* übermittelt.^[85] Die Daten sind unter den Nummern CCDC 2113464 – 2113479 einsehbar.

UV-Vis-NIR Spektroskopie

Die UV-Vis-NIR spektroskopischen Untersuchungen der Eisenkomplexe sowie die Bestimmungen der Reaktionskinetiken erfolgten unter Verwendung eines UV-Vis-NIR Spektrometers 8453 von Agilent, ausgestattet mit einer USP-203-A Kühleinheit von Unisoku in Quarzküvetten.

Für die UV-Vis-NIR Messungen der Kupferkomplexe wurde ein V-570 Spektrometer der Firma Jasco verwendet. Die Messungen wurden unter Temperaturkontrolle in Quarzküvetten durchgeführt. Die Auswertung und graphische Darstellung aller erhaltenen Daten erfolgte unter Verwendung der Software OriginPro 2020.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1 Aziridinierung von Styrol

Die katalytischen Aziridinierungen von Styrol wurden, in Anlehnung an vorherige Arbeiten,^[43,47,52,54,203] mit 5 mol% Metallkomplex und etwa 5 eq Styrol bzgl. des eingesetzten Oxidationsmittels (PhINTs) in einer Glovebox durchgeführt (Stoffmengenverhältnis 1:20:100 - Metallkomplex:PhINTs:Styrol). Die in den Katalysen eingesetzte Katalysatorkonzentration betrug dabei 5 mM.

Für die Durchführung der Katalysen wurde zunächst der jeweilige Metallkomplex in trockenem Acetonitril gelöst (5 mM). Anschließend wurde das Oxidationsmittel (PhINTs) als Pulver (15 – 35 mg) in einem 1.5 ml Schraubdeckelglas vorgelegt und die entsprechende Menge Styrol (20 – 55 μl) zugegeben.

Nach Zugabe des benötigten Volumens an Metallkomplexlösung wurde das Reaktionsgefäß möglichst schnell verschlossen und auf eine Rührplatte gestellt (benötigte Zeit 20 – 30 s). Da sowohl das Verhältnis von Metallkomplex zu Oxidationsmittel und Substrat als auch die Konzentration der drei Reaktanten einen großen Einfluss auf die Katalyse haben, wurde nach Einwaage des Oxidationsmittels das benötigte Volumen von Styrol und Kupferkomplexlösung für jede Katalyse separat berechnet und anschließend möglichst exakt zugegeben. Die Bestimmung der Reaktionsdauer erfolgte auf Basis der geringen Löslichkeit von PhINTs in Acetonitril. Analog zu vorherigen Publikationen wurde dabei davon ausgegangen, dass sobald die Trübung durch überschüssiges PhINTs verschwindet das Oxidationsmittel vollständig umgesetzt ist.^[47] Als Startzeitpunkt der Reaktion wurde dabei der Moment definiert, an dem die Reaktionslösung auf die Rührplatte gestellt wurde, als Endpunkt der Moment, an dem keine Trübung mehr zu erkennen war.

Für die Bestimmung der Ausbeute wurden die Katalysen unter konstanten Bedingungen für 18 bis 24 h, jedoch mindestens bis zum vollständigen Verbrauch des Oxidationsmittels, gerührt. Anschließend wurden die Katalysen an Luft unter normalen Laborbedingungen aufgearbeitet. Dabei wurde zunächst der Metallkomplex durch Filtration über eine Pipettensäule (Silica ca. 8 cm hoch in einer Pasteurpipette) abgetrennt und die Säule mit ca. 5 – 10 ml Ethylacetat nachgespült. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde anschließend am Vakuum bei ca. 40 °C vollständig abgetrennt und das erhaltene Produkt für mindestens 30 s bei weniger als 10 mbar getrocknet. Die Erscheinung des Rückstands variierte dabei von einem braunen Öl bis zu einem farblosen Feststoff. Für die Bestimmung der Ausbeute wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) (8 – 20 mg) als interner Standard zum Rückstand hinzugegeben. Die zugegebene Menge wurde dabei exakt bestimmt und für die Auswertung notiert. Das Gemisch aus Rückstand und internem Standard wurde in ca. 0.4 ml CDCl_3 gelöst und anschließend in ein NMR Röhrchen überführt. Für eine möglichst quantitative Überführung wurde der Kolben anschließend mit weiteren 0.4 ml CDCl_3 gespült und die Lösung ebenfalls in das NMR Röhrchen überführt. Die Proben wurden unter Verwendung eines 200 MHz NMR Spektrometers untersucht und mit Hilfe der Software MestReNova V14 ausgewertet. Für die Quantifizierung wurde das Integral der drei aromatischen Protonen des internen Standards (s, 3H, $\delta = 6.08$ ppm) mit dem Integral des cis-positionierten Protons des Aziridins (d, 1H, $\delta = 2.98$ ppm^[43]) verglichen. Aus dem Verhältnis der beiden Integrale wurde anschließend die Stoffmenge des Aziridins bestimmt und aus dem Verhältnis der eingesetzten Stoffmenge des Oxidationsmittels zur Stoffmenge des Aziridins die prozentuale Ausbeute berechnet.

$$n_{Az} = \frac{\int_{Az}(2.98)}{\int_{TMB}(6.08)} \cdot 3 \cdot n_{TMB}$$

$$Ausbeute = \frac{n_{Az}}{n_{PhINTs}}$$

Die Wechselzahl (*Turnover-Frequency* - TOF) wurde aus der ermittelten Reaktionsdauer berechnet und bzgl. des Umsatzes der Stoffmenge von PhINTs bzw. der gebildeten Stoffmenge an Aziridin (TOF_{Az}) pro Katalysatorkomplex und Stunde angegeben.

$$TOF = \text{Reaktionszeit}^{-1}$$

$$TOF_{Az} = TOF \cdot Ausbeute$$

6.2.2 Kinetikmessungen

Für die Untersuchungen der C-H Aktivierung sowie des NTs-Gruppentransfers wurden 0.5 mM Lösungen der Eisen(II)komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ mittels PhINTs oxidiert und anschließend mit 1,3-Cyclohexadien oder Thioanisol zur Reaktion gebracht. Um den zeitlichen Verlauf der Reaktionen zu untersuchen, wurden die Reaktionen mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt. Dabei wurde alle 0.5 s ein Spektrum aufgenommen und diese im Anschluss mit der Software OriginPro 2020 ausgewertet. Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur (24.8 – 25.2 °C) mit Hilfe eines UV-Vis-NIR Spektrometers von Agilent ausgestattet mit einer Kühleinheit verfolgt. Jede Messung wurde dabei mindestens dreifach durchgeführt und anschließend der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) gegen die Substratkonzentration aufgetragen. Einzelne stark abweichende Messergebnisse, die beispielsweise durch eine fehlerhafte Kühlung verursacht wurden, wurden für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nicht berücksichtigt. Aus der Steigung der ermittelten konzentrationsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten wurde anschließend die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung (k_2) bestimmt.

Probenvorbereitung und Bestimmung der Reaktionskinetik des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$

Die Kinetikmessungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ erfolgten, in Abhängigkeit des eingesetzten Substrats, unter Beobachtung der für den Eisennitrenkomplex charakteristischen Bande bei 475 nm (Thioanisol) bzw. der Schulter bei 730 nm (1,3-Cyclohexadien). Die Probenpräparation erfolgte in einer Glovebox. Dabei wurde zunächst eine 0.5 mM Lösung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ in trockenem Acetonitril hergestellt. In einer Schutzgasküvette wurde anschließend 0.7 – 1.0 mg (1.0 – 1.5 eq) Oxidationsmittel vorgelegt und mit 1.9 ml der Komplexlösung versetzt. Die Schutzgasküvette wurde schnellstmöglich ausgeschleust und unter Rühren die Bildung des Nitrenkomplexes mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt. Nach 1 – 2 min erreicht dabei die charakteristische Absorption bei 475 nm ihre maximale Intensität. Für eine möglichst vollständige Oxidation wurde die Lösung für weitere 1 – 2 min gerührt und anschließend das Substrat, gelöst in Acetonitril (Gesamtvolumen 100 μl), unter Rühren zugespritzt. Für die Reaktion mit Thioanisol wurden Konzentrationen von 50, 100, 150 und 200 mM, entsprechend einer Konzentration in der Messküvette von 2.5, 5.0, 7.5 und 10 mM, zugegeben. Für die Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien wurden Lösungen mit Konzentrationen von 200, 300, 400 und 500 mM, entsprechend einer Substratkonzentration in der Messküvette von 10, 15, 20 und 25 mM, verwendet.

Probenvorbereitung und Bestimmung der Reaktionskinetik des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$

Die Kinetikmessungen des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ erfolgten, unabhängig vom Substrat, unter Beobachtung der für den Eisennitrenkomplex charakteristischen Bande bei 735 nm. Die Probenpräparation erfolgte in einer Glovebox. Dabei wurde zunächst eine 0.5 mM Lösung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ in trockenem Acetonitril hergestellt. Die Oxidation des Komplexes erfolgte anschließend direkt in einer Schutzgasküvette oder in einem Schraubdeckelglas (4 ml). Dazu wurden 0.4 – 0.8 mg (0.5 – 1.1 eq) PhINTs vorgelegt, mit 1.9 ml der Komplexlösung versetzt und für etwa 30 min bis zur maximalen Konzentration des Eisennitrenkomplexes (maximale Intensität der Bande bei 735 nm) bei RT gerührt. Dabei färbte sich die Messlösung von orange zu fahl-grün. Nach abgeschlossener Oxidation wurde die Reaktionslösung in der Schutzgasküvette ausgeschleust bzw. zunächst in der Glovebox in diese überführt und anschließend ausgeschleust. Die Reaktion mit dem jeweiligen Substrat wurde mittels UV-Vis-NIR Spek-

roskopie verfolgt. Dazu wurde das Substrat, gelöst in Acetonitril (Gesamtvolumen 100 μl), unter Rühren in die Küvette gespritzt. Für die Reaktion mit Thioanisol wurden Konzentrationen von 50, 100, 150 und 200 mM, entsprechend einer Konzentration in der Messküvette von 2.5, 5.0, 7.5 und 10 mM, zugegeben. Für die Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien wurden Substratkonzentrationen von 400, 500, 600 und 700 mM, entsprechend einer Konzentration in der Messküvette von 20, 25, 30 und 35 mM, eingesetzt.

Auswertung der Reaktionskinetiken unter Verwendung der Software OriginPro 2020

Zunächst wurden die Spektren bei einer Wellenlänge von 1000 nm gleichgesetzt, um auftretende Schwankungen der Grundabsorption, wie sie zum Beispiel durch Lichtstreuung in Folge von Trübungen bzw. durch Schlierenbildung bei Zugabe des Substrats beobachtet werden, auszugleichen. Die Wellenlänge von 1000 nm wurde dabei gewählt, da hier keine Absorption der Edukte, Produkte oder anderer Bestandteile der Lösungen beobachtet wird und somit keine Verzerrungen der Messergebnisse zu erwarten sind. Anschließend wurde die Absorption einer charakteristischen Wellenlänge des jeweiligen Nitrenkomplexes gegen die Messdauer aufgetragen und der erhaltene Reaktionsverlauf entsprechend einer Reaktion pseudo-1. Ordnung ausgewertet.

Für den Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ wurde die Absorption bei 735 nm verfolgt. Dabei wurde für die Reaktion mit Thioanisol ein exponentieller Zerfall 1. Ordnung beobachtet, entsprechend der Gleichung:

$$y = A \cdot \exp^{-k(t-t_0)} + y_0 \quad (1)$$

(A : präexponentieller Faktor, t : Zeit, t_0 : Zeitpunkt der Substratzugabe,
 y_0 : Grundabsorption bei 735 nm, k : Geschwindigkeitskonstante)

Für die Reaktion des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 1,3-Cyclohexadien wurde hingegen ein exponentieller Zerfall 1. Ordnung mit linearer Korrektur als Fit angewendet, entsprechend der Gleichung:

$$y = A \cdot \exp^{-k(t-t_0)} + B \cdot t + y_0 \quad (2)$$

(A : präexponentieller Faktor, B : linearer Korrekturfaktor, t : Zeit, t_0 : Zeitpunkt der Substratzugabe,
 y_0 : Grundabsorption bei 735 nm, k : Geschwindigkeitskonstante)

Für die Reaktion des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ mit Thioanisol wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 475 nm verfolgt. Dabei wurde ein Reaktionsverlauf entsprechend einem exponentiellen Zerfall 1. Ordnung beobachtet, der von einem gleichzeitig ablaufenden, exponentiellen Abbau eines Zerfallsproduktes überlagert wird. Das Zerfallsprodukt hat dabei ein Absorptionsmaximum bei 500 nm und zerfällt deutlich langsamer, muss jedoch bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden. Die Auswertung erfolgte daher entsprechend der Gleichung:

$$y = A_1 \cdot \exp^{-k_1(t-t_0)} + A_2 \cdot \exp^{-k_2(t-t_0)} + y_0 \quad (3)$$

($A_{1/2}$: präexponentieller Faktor der Substratreaktion bzw. des Abbaus des Zerfallsprodukts,
 t : Zeit, t_0 : Zeitpunkt der Substratzugabe, y_0 : Grundabsorption bei 475 nm,
 $k_{1/2}$: Geschwindigkeitskonstante der Substratreaktion bzw. des Abbaus des Zerfallsprodukts)

Dabei wurde der größere der beiden bestimmten k -Werte (schnellere Reaktion) als Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit Thioanion angenommen und der kleinere Wert für den Abbau des Zerfallsprodukts.

Für die Reaktion des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 1,3-Cyclohexadien konnte im Gegensatz zu den anderen Reaktionen nicht die Hauptabsorptionsbande bei 475 nm verfolgt werden, da durch die Reaktion der Nitrenspezies mit Cyclohexadien ein Abbauprodukt mit einem Absorptionsmaximum bei 500 nm gebildet wurde. Stattdessen wurde die Absorption bei 770 nm als Teil der Schulter bei 730 nm für den Fit verwendet. Dazu wurde analog zum Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ ein exponentieller Zerfall 1. Ordnung mit linearer Korrektur angewendet, entsprechend der Gleichung:

$$y = A \cdot \exp^{-k(t-t_0)} + B \cdot t + y_0 \quad (4)$$

(A : präexponentieller Faktor, B : linearer Korrekturfaktor, t : Zeit, t_0 : Zeitpunkt der Substratzugabe, y_0 : Grundabsorption bei 770 nm, k : Geschwindigkeitskonstante)

Die Notwendigkeit der linearen Korrektur, für die Reaktion der beiden Komplexe mit 1,3-Cyclohexadien, resultierte dabei vermutlich aus den deutlich langsameren Reaktionen der Nitrenspezies mit Cyclohexadien. Dies führt dazu, dass Nebenreaktionen einen deutlich größeren Einfluss haben und bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden müssen. Eine mögliche Nebenreaktion ist dabei die erneute Oxidation der Eisenkomplexe durch nicht verbrauchtes Oxidationsmittel. Im Gegensatz zur Reaktion mit Thioanisol, in der das Substrat Thioanisol selbst mit überschüssigem PhINTs abreagiert, findet keine Reaktion zwischen PhINTs und 1,3-Cyclohexadien statt. Ob dies die Ursache der benötigten Korrektur ist, wurde jedoch nicht weiter untersucht.

6.2.3 Mößbauermessungen

Für die Bestimmung der Mößbauerparameter wurden Eisen-57 angereicherte Bispidinkomplexe eingesetzt. Die Eisen(II)vorläuferkomplexe waren bereits von vorherigen Mößbauermessungen anderer Doktoranden vorhanden und wurden nach Überprüfung ihrer Reinheit mittels ESI-MS und EA ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Die Probenpräparation erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurden in einer Glovebox 1 mM Lösungen der Eisen(II)komplexe in absolutem Acetonitril angesetzt und das Oxidationsmittel (1.0 – 2.0 mg) zusammen mit einem kleinen Rührfisch in Schraubdeckelgläsern (4 ml) vorgelegt. Anschließend wurden die Proben nach Bielefeld transportiert und dort im AK Glaser an der Universität Bielefeld von Fridolin Röhs vermessen. Zur Zwischenlagerung und für den Transport wurden die vorbereiteten Eisen(II)lösungen und Schraubdeckelgläser in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre bei -78°C (Trockeneiskühlung) bzw. -80°C (Tiefkühltruhe) aufbewahrt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Oxidationsmittel zuletzt portioniert und der Schlenkkolben anschließend möglichst schnell aus der Glovebox ausgeschleust wurde. Sofort im Anschluss wurde der Schlenkkolben auf -80°C gekühlt, um eine mögliche Zersetzung des Oxidationsmittels zu verhindern. Die eigentliche Probenpräparation erfolgte in Bielefeld erneut unter anaeroben Bedingungen in einer Glovebox. Dazu wurden die Eisen(II)lösungen zunächst auf RT erwärmt und anschließend zu den vorbereiteten Oxidationsmittelportionen gegeben, so dass Probenlösungen mit 1.5 eq Oxidationsmittel erhalten wurden. Die Lösungen wurden anschließend für 3 min

($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$) bzw. 25 min ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$) gerührt, um die Konzentration des jeweiligen Eisennitrenkomplexes zu maximieren. Die Zeitpunkte der maximalen Konzentration wurden dazu im Voraus mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie unter Verwendung der selben Lösungen ermittelt. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden weitere Proben den Reaktionslösungen entnommen, um die Zerfallsprodukte der Nitrenspezies zu untersuchen ($[\text{FeL5}]^{2+}$: ca. 12 min, $[\text{FeL6}]^{2+}$: ca. 90 min). Des Weiteren wurde je eine Probe des Zerfallsproduktes des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{MeCN})_2]^{2+}$ mit Triflat und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1}(\text{Cl})_2]$ mit Chlorid als Gegenion untersucht (Probenentnahme nach ca. 10 min).

Für die Messungen wurden die Probenlösungen nach den angegebenen Zeiten in spezielle Teflonschälchen überführt und mittels flüssigem Stickstoff gefroren. Bis zur eigentlichen Messung wurden diese erneut in einem Gefrierschrank bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

In einer zweiten Messreihe wurden neue Proben hergestellt, um einerseits die Daten aus den ersten Messungen zu überprüfen und um andererseits Daten mit einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen. Dazu wurde eine neue Strahlungsquelle für die Messungen eingesetzt, da sich anhand der ersten Messungen zeigte, dass die ursprünglich verwendete Quelle auf Grund ihres hohen Alters nur noch schwach emittierte.

Die Probenpräparation erfolgte dabei analog, jedoch wurden die Proben bereits in Heidelberg fertig präpariert und in die Probenhalter gefüllt. Die Proben wurden anschließend tiefgefroren und für die Messung, unter Kühlung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, nach Bielefeld transportiert. Die eingesetzten Äquivalente an Oxidationsmittel und Konzentrationen der Lösungen entsprachen dabei den zuvor gewählten Werten. Allerdings wurden die Zeitpunkte der Probenentnahme optimiert, indem die Oxidation der Komplexe direkt mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie verfolgt wurde. So konnte zum Zeitpunkt der maximalen Konzentration der zu untersuchenden Spezies die Probe direkt aus der Messküvette entnommen und eingefroren werden. Im Vergleich zur ersten Messreihe wurden so höhere Konzentrationen der zu untersuchenden Spezies erhalten.

6.2.4 ESI- und Tandem-MS Messungen der Eisennitrenkomplexe und ihrer Abbauprodukte

Für die Untersuchungen der Eisennitrenspezies mittels ESI-MS und Tandem-MS wurden die Proben, analog zu den Probenpräparationen für die anderen Messmethoden, in einer Glovebox unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Um vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten, wurden die Proben in den selben Konzentrationen (0.5 mM Eisenkomplex, 1 – 2 eq Oxidationsmittel, absolutes MeCN) wie in den anderen Untersuchungen angesetzt. Nach dem die Proben für die in den Versuchen angegebenen Zeiten gerührt wurden (1 min bis 24 h), wurden diese in einem Schraubdeckelglas mit Septum auf eine Konzentration von 1×10^{-5} – 5×10^{-5} M mit absolutem MeCN verdünnt und innerhalb weniger Minuten gemessen. Die verdünnten Lösungen wurden dabei direkt und ohne weitere Vorbereitung in das Messgerät injiziert.

Proben die nicht direkt gemessen werden konnten, wurden nach der Verdünnung eingefroren und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Für die Messungen wurden die Proben auf RT erwärmt und anschließend möglichst schnell untersucht. Um eine Verunreinigung mit Wasser und Luft zu vermeiden, wurden für alle Messungen GC-Schraubdeckelgläschen mit neuwertigen, undurchstochenen Septen eingesetzt und die Proben bis zur ihrer Messung unter Argon aufbewahrt.

6.2.5 ESR Messungen

Für die ESR Messungen wurden die Proben ebenfalls unter anaeroben Bedingungen in einer Glovebox vorbereitet. Um ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erhalten, wurden die Proben dabei mit einer Konzentration von 2 mM bezüglich des Metallkomplexes in absolutem Acetonitril angesetzt. Für Messungen von oxidierten Spezies wurden die Vorläuferkomplexe mit 1.5 – 3 eq Oxidationsmittel versetzt und bis zur maximalen Konzentration der Spezies gerührt. Anschließend wurden 200 µl der Probe in ein Quarz-ESR Röhrchen überführt, dieses verschlossen und mit Teflonband abgedichtet. Die Proben wurden ausgeschleust und sofort mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Weniger empfindliche Proben mit einer langen Lebensdauer wurden erst kurz vor der Messung gefroren, jedoch ebenfalls streng unter Argon gehalten.

6.2.6 UV-Vis-NIR Messungen der Kupfer(II)komplexe

Die UV-Vis-NIR Messungen der Kupfer(II)komplexe erfolgte in absolutem Acetonitril. Dazu wurden 1 mM Lösungen des entsprechenden Kupfer(II)komplexes angesetzt und die Proben mit einem Spektrophotometer von Jasco untersucht (vgl. Tabelle 19). Die Auswertung und Darstellung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software OriginPro 2020.

Ligand	$\lambda [nm](\epsilon [mol^{-1}L^{-1}])$		Ligand	$\lambda [nm](\epsilon [mol^{-1}L^{-1}])$	
L1	626 (107)	899 (26)	L9	616 (118)	883 (25)
L2	626 (116)	937 (23)	L10	616 (160)	896 (34)
L3	627 (125)	936 (25)	L11	617 (105)	883 (26)
L4	623 (127)	926 (28)	L12	637 (110)	977 (24)
L5	629 (110)	959 (39)	L13	641 (127)	996 (29)
L6	664 (74)	- (-)	L14	619 (131)	913 (32)
L7	619 (115)	919 (22)	L15	623 (135)	925 (32)
L8	617 (131)	892 (25)	L16	632 (131)	956 (30)

Tabelle 19: Übersicht über die charakteristischen UV-Vis-NIR Absorptionsbanden der *dd*-Übergänge der untersuchten Kupfer(II)komplexe. Angegeben ist die Wellenlänge der jeweiligen maximalen Absorption (λ) und deren Extinktionskoeffizient (ϵ). ($C_{Cu(II)} = 1.0$ mM, MeCN, RT.)

6.2.7 Bestimmung des pK_S -Wertes des Komplexes $[Cu^{II}L14(MeCN)]^{2+}$

Die Bestimmung des pK_S -Wertes wurde angelehnt an die Publikation von Kaljurand *et al.* durchgeführt.^[187] Dazu wurde der Komplex in absolutem Acetonitril vorgelegt und mit Triethylamin als Referenzbase sowie unterschiedlichen Mengen an Trifluoressigsäure (TFA) als starke Säure versetzt. Basierend auf den Verhältnissen von deprotoniertem zu protoniertem Komplex sowie Triethylammoniumkation zu Triethylamin konnte anschließend der pK_S -Wert, in Relation zum pK_S -Wert von Triethylamin, bestimmt werden. Die jeweiligen Verhältnisse wurde mittels UV-Vis-NIR Spektroskopie, unter Verwendung eines Spektrophotometers von Jasco, ermittelt.

Zunächst wurde ein Referenzabsorptionsspektrum des vollständig protonierten Komplexes ($C_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \text{ mM}$, $C_{\text{NEt}_3} = 0 \text{ eq}$, MeCN, RT) sowie ein Spektrum des vollständig deprotonierten Komplexes ($C_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \text{ mM}$, $C_{\text{NEt}_3} = 60 \text{ eq}$, MeCN, RT) aufgenommen. Anschließend wurden für die Bestimmung des pK_S -Wertes 1 mM Kupfer(II)-Lösungen mit je 10 eq Triethylamin und 1, 2, 5, 7 und 8 eq TFA hergestellt. Dabei wurden alle Lösungen nach der Zugabe von Triethylamin und TFA für exakt 2 min gerührt und direkt im Anschluss untersucht, um gleiche Bedingungen zu gewährleisten. Für die Auswertung wurden die Absorptionen der Spektren bei einer Wellenlänge von 850 nm ermittelt und nach den folgenden Gleichungen der pK_S -Wert bestimmt.



$$\Delta pK_S = \frac{[\text{HNEt}_3^+][(\text{CuL-H})^+]}{[\text{NEt}_3][(\text{CuL})^{2+}]} \quad (6)$$

Dabei gilt

$$[(\text{CuL-H})^+] = \frac{\text{Abs}_{(850\text{nm})} - \text{Abs}_{(850\text{nm}, \text{Cu}^{\text{II}}\text{L14})}}{\text{Abs}_{(850\text{nm}, 60\text{eqNEt}_3)}} \cdot 1 \text{ mM} \quad (7)$$

$$[(\text{CuL})^{2+}] = [(\text{CuL})^{2+}]_0 - [(\text{CuL-H})^+] \quad (8)$$

$$[\text{NEt}_3] = [\text{NEt}_3]_0 - [\text{HNEt}_3^+] \quad (9)$$

$$[\text{HNEt}_3^+] = [(\text{CuL-H})^+] + [\text{TFA}] \quad (10)$$

Für die Bestimmung des pK_S -Wertes für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde für $[(\text{CuL})^{2+}]_0$ und $[\text{NEt}_3]_0$ eine Konzentration von

$$[(\text{CuL})^{2+}]_0 = 1 \text{ mM}$$

$$[\text{NEt}_3]_0 = 10 \text{ mM}$$

verwendet. Die weiteren eingesetzten Konzentrationen, die ermittelten Absorptionen und die daraus resultierenden Konzentrationen der einzelnen Spezies sind in Tabelle 20 aufgelistet. Daraus ergibt sich im Mittel eine Abweichung von

$$\Delta pK_S = 1.4 \pm 0.3$$

Für den pK_S -Wert des Kupferkomplex folgt daraus²²

$$pK_S(\text{CuL})_{\text{MeCN}} = pK_S(\text{NEt}_3)_{\text{MeCN}} - \Delta pK_S \quad (11)$$

$$pK_S(\text{CuL14})_{\text{MeCN}} = 18.8 - (1.4 \pm 0.3)$$

$$= 17.4 \pm 0.3$$

²²Da das Gleichgewicht zur Seite des Produkts verschoben ist (vgl. ΔpK_S), ist der pK_S -Wert des Kupferkomplexes kleiner als der der Referenzsäure HNEt_3^+ .

Tabelle 20: Auflistung der für die Bestimmung des pK_S -Wertes des Kupferkomplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ ermittelten Absorptionswerte bei 850 nm ($Abs_{(850\text{nm})}$), der daraus berechneten Konzentrationen (in mM) $[\text{HNEt}_3^+]$, $[(\text{CuL}_{-H})^+]$, $[\text{NEt}_3]$, $[(\text{CuL})^{2+}]$ und der dafür eingesetzten Startkonzentrationen $[\text{NEt}_3]_0$ und $[\text{TFA}]_0$ sowie die daraus berechneten ΔpK_S -Werte. (Abs. MeCN, RT, Argon.)

$[\text{NEt}_3]_0$	$[\text{TFA}]$	$Abs_{(850\text{nm})}$	$[\text{NEt}_3]$	$[\text{HNEt}_3^+]$	$[(\text{CuL}_{-H})^+]$	$[(\text{CuL})^{2+}]$	ΔpK_S
0	0	0.020	0.00	0.00	0.00	1.00	
60	0	1.806	59.00	1.00	1.00	0.00	
10	1	1.600	8.12	1.88	0.88	0.12	1.78
10	2	1.393	7.23	2.77	0.77	0.23	1.27
10	5	0.888	4.51	5.49	0.49	0.51	1.15
10	7	0.612	2.67	7.33	0.33	0.67	1.36
10	8	0.472	1.75	8.25	0.25	0.75	1.60

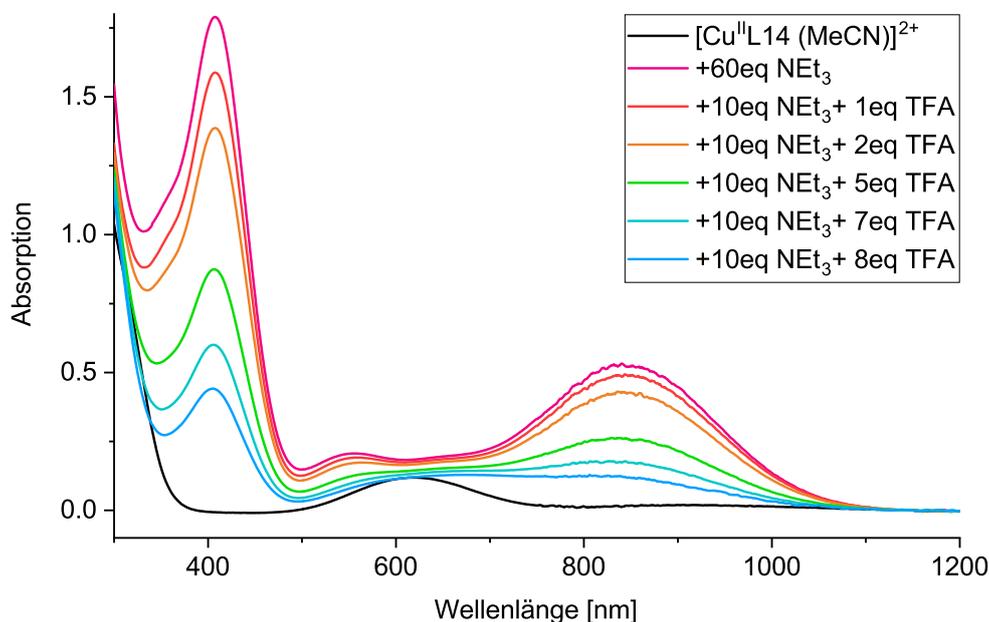


Abbildung 46: UV-Vis-NIR Spektren des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 10 eq Triethylamin und unterschiedlichen Mengen Trifluoressigsäure zur Bestimmung seines pK_S -Wertes. ($C_{\text{Cu}} = 1.0 \text{ mM}$, $C_{\text{NEt}_3} = 10.0 \text{ mM}$, $C_{\text{TFA}} = 0.0 - 8.0 \text{ mM}$, abs. MeCN, RT, Argon).

6.3 Ligandensynthesen

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe wurden die Liganden L1, L2, L4-L6, L11-L16, LBr, LMe sowie die eingesetzten Piperidone nach Literatur-bekanntem Vorschriften synthetisiert.^[47,77,125,170–172,176,178,179,182,204] Die Synthesen der in dieser Arbeit neu synthetisierten Liganden L3, L7-L10 sind im Detail im Folgenden aufgeführt. Die Synthesen erfolgten dabei nach den allgemeinen Synthesevorschriften.

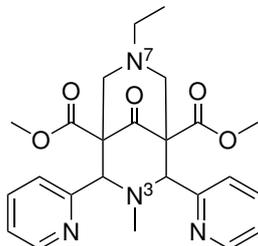
6.3.1 Allgemeine Vorschrift der Piperidonsynthese

Zu einer Lösung aus zwei Äquivalenten des jeweiligen Pyridincarbaldehyds in Methanol werden bei 0 °C je ein Äquivalent Dimethyl-1,3-acetondicarboxylat sowie ein Äquivalent des entsprechenden Amins unter intensivem Rühren zügig zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend im Kältebad weiter gerührt, wobei sie sich über Nacht auf RT erwärmt. Dabei wird darauf geachtet, dass die Lösung in den ersten 30 min 5 °C nicht überschreitet. Am nächsten Tag kann ein Teil des Produkts als farbloser Feststoff durch Filtration direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden. Am Vakuum wird anschließend das Lösungsmittel aus dem Filtrat entfernt und das Produkt durch Kristallisation aus Methanol, Ethanol oder Ethylacetat als farblose Kristalle erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wird das Produkt im entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert.

6.3.2 Allgemeine Vorschrift der Bispidonsynthese

Zu einer Lösung aus einem Äquivalent des jeweiligen Piperidons in Tetrahydrofuran (THF) werden 1.2 eq des entsprechenden Amins und 2.4 eq Formaldehydlösung (37 % in H₂O) bei 50 °C zügig zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung möglichst schnell weiter erwärmt und für 1.5 – 5 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in absolutem THF gelöst und das Lösungsmittel erneut am Vakuum entfernt, um Wasserrückstände abzutrennen. Dies wird solange wiederholt bis ein fester Schaum erhalten wird. Zur Aufreinigung wird das Produkt anschließend aus Methanol, Ethanol oder THF kristallisiert.

Dimethyl 7-ethyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat - L7



Die Synthese von **L7** erfolgte nach der allgemeinen Bispidonsynthesevorschrift. Dabei wurden 7.0 g Piperidon (18.3 mmol, 1.0 eq), 3.3 ml Formaldehydlösung (43.8 mmol, 2.4 eq) und 11.0 ml Ethylaminlösung (2 M in THF, 21.9 mmol, 1.2 eq) in 100 ml THF gelöst und für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde mit 68 % Ausbeute als farblose Kristalle aus EtOH erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ [ppm] = 8.47–8.50 (m, 2H, H^{Py}), 8.11 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, H^{Py}), 7.80 (td, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.9 Hz, H^{Py}), 7.21–7.26 (m, 2H, H^{Py}), 4.70 (s, 2H, N³CHPy), 3.77 (s, 6H, COOCH₃), 2.97 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.0 Hz, N⁷CH₂^{ax}), 2.42 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.0 Hz, N⁷CH₂^{eq}), 2.35 (q, 2H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, N⁷CH₂CH₃), 2.03 (s, 3H, N³CH₃), 1.05 (t, 3H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ [ppm] = 204.6 (1C, C=O), 168.9 (2C, COOCH₃), 159.3, 149.4, 136.7, 124.1, 123.3 (10C, C^{Py}), 74.0 (2C, N³CHPy), 62.6 (2C, CCOOCH₃), 59.0 (2C, N⁷CH₂), 52.5 (2C, COOCH₃), 51.5 (1C, N⁷CH₂CH₃), 43.5 (1C, N³CH₃), 12.3 (1C, CH₂CH₃).

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 453.2133 (20 %) (berechnet: 453.2132) [M + H]⁺,

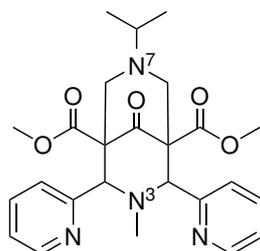
m/z = 485.2393 (100 %) (berechnet: 485.2395) [M + MeOH + H]⁺.

Elementaranalyse (45627) (C₂₄H₂₈N₄O₅) [%]:

berechnet: C, 63.70; H, 6.24; N, 12.38,

gefunden: C, 63.73; H, 6.23; N, 12.54.

Dimethyl 7-isopropyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat - L8



Die Synthese von **L8** erfolgte nach der allgemeinen Bispidonsynthesevorschrift. Dabei wurden 5.0 g Piperidon (13.0 mmol, 1.0 eq), 2.33 ml Formaldehydlösung (31.3 mmol, 2.4 eq) und 1.34 ml *iso*-Propylamin (15.7 mmol, 1.2 eq) in 100 ml THF gelöst und für 5 h zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde mit 81 % Ausbeute als farblose Kristalle aus THF erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ [ppm] = 8.47–8.51 (m, 2H, H^{Py}), 8.09 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, H^{Py}), 7.79 (td, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz, H^{Py}), 7.23 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ³J_{H-H} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, H^{Py}), 4.70 (s, 2H, N³CHPy), 3.77 (s, 6H, COOCH₃), 2.92 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.0 Hz, N⁷CH₂^{ax}), 2.70 (hept, 1H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH(CH₃)₂), 2.61 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.0 Hz, N⁷CH₂^{eq}), 2.04 (s, 3H, N³CH₃), 0.97 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, N⁷CH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 296 K):

δ [ppm] = 204.7 (1C, C=O), 169.2 (2C, COOCH₃), 159.3, 149.4, 136.6, 124.1, 123.3 (10C, C^{Py}), 73.9 (2C, N³CHPy), 62.9 (2C, CCOOCH₃), 55.2 (2C, N⁷CH₂), 54.5 (1C, N⁷CH(CH₃)₂), 52.5 (2C, COOCH₃), 43.6 (1C, N³CH₃), 18.1 (2C, CH(CH₃)₂).

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 467.2291 (24 %) (berechnet: 467.2289) [M + H]⁺,

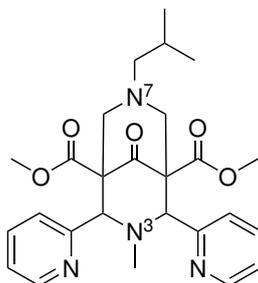
m/z = 499.2549 (100 %) (berechnet: 499.2551) [M + MeOH + H]⁺.

Elementaranalyse (45626) (C₂₅H₃₀N₄O₅) [%]:

berechnet: C, 64.36; H, 6.48; N, 12.01,

gefunden: C, 64.21; H, 6.46; N, 12.04.

Dimethyl 7-isobutyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat - L9



Die Synthese von **L9** erfolgte nach der allgemeinen Bispidonsynthesevorschrift. Dabei wurden 7.0 g Piperidon (18.3 mmol, 1.0 eq), 3.3 ml Formaldehydlösung (43.8 mmol, 2.4 eq) und 2.2 ml *iso*-Butylamin (21.9 mmol, 1.2 eq) in 100 ml THF gelöst und für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde mit 56 % Ausbeute als farblose Kristalle aus MeOH erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 296 K):

δ [ppm] = 8.48-8.54 (m, 2H, H^{Py}), 8.03 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, H^{Py}), 7.76 (td, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, H^{Py}), 7.20-7.26 (m, 2H, H^{Py}), 4.64 (s, 2H, N³CHPy), 3.76 (s, 6H, COOCH₃), 3.12 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.2 Hz, N⁷CH₂^{ax}), 2.50 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.2 Hz, N⁷CH₂^{eq}), 1.99-2.04 (m, 5H, N³CH₃, N⁷CH₂CH), 1.67 (hept, 1H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, CH₂CH(CH₃)₂), 1.03 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH(CH₃)₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 296 K):

δ [ppm] = 204.4 (1C, C=O), 169.0 (2C, COOCH₃), 158.9, 149.5, 136.5, 124.2, 123.3 (10C, C^{Py}), 74.2 (2C, N³CHPy), 67.4 (1C, N⁷CH₂CH), 62.8 (2C, CCOOCH₃), 60.1 (2C, N⁷CH₂), 52.5 (2C, COOCH₃), 43.4 (1C, N³CH₃), 25.6 (1C, CH(CH₃)₂), 21.4 (2C, CH(CH₃)₂).

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 481.2443 (25 %) (berechnet: 481.2445) [M + H]⁺,

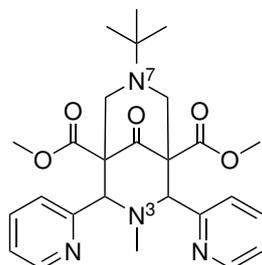
m/z = 513.2704 (100 %) (berechnet: 513.2708) [M + MeOH + H]⁺.

Elementaranalyse (45688) (C₂₆H₃₂N₄O₅) [%]:

berechnet: C, 64.98; H, 6.71; N, 11.66,

gefunden: C, 64.97; H, 6.79; N, 11.84.

Dimethyl 7-tertbutyl-3-methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat - L10



Die Synthese von **L10** erfolgte nach der allgemeinen Bispidonsynthesevorschrift. Dabei wurden 8.1 g Piperidon (21.2 mmol, 1.0 eq), 3.8 ml Formaldehydlösung (51.0 mmol, 2.4 eq) und 2.7 ml *tert*-Butylamin (25.5 mmol, 1.2 eq) in 120 ml THF gelöst und für 2.5 h zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde mit 52 % Ausbeute als farblose Kristalle aus MeOH erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 295 K):

δ [ppm] = 8.46-8.54 (m, 2H, H^{Py}), 8.07 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, H^{Py}), 7.74-7.80 (m, 2H, H^{Py}), 7.20-7.25 (m, 2H, H^{Py}), 4.64 (s, 2H, N³CH₂Py), 3.77 (s, 6H, COOCH₃), 3.21 (d, 2H, ²J_{H-H} = 11.5 Hz, N⁷CH₂^{ax}), 2.80 (d, 2H, ²J_{H-H} = 11.5 Hz, N⁷CH₂^{eq}), 2.03 (s, 3H, N³CH₃), 0.99 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 299 K):

δ [ppm] = 204.4 (1C, C=O), 169.5 (2C, COOCH₃), 158.9, 149.5, 136.5, 124.6, 123.2 (10C, C^{Py}), 73.9 (2C, N³CH₂Py), 63.1 (2C, CCOOCH₃), 54.9 (1C, C(CH₃)₃), 53.0 (1C, N⁷CH₂CH), 52.5 (2C, COOCH₃), 43.4 (1C, N³CH₃), 26.0 (3C, C(CH₃)₃).

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 481.2447 (15 %) (berechnet: 481.2445) [M + H]⁺,

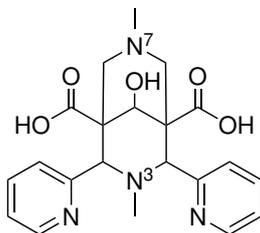
m/z = 513.2706 (100 %) (berechnet: 513.2708) [M + MeOH + H]⁺.

Elementaranalyse (45628) (C₂₆H₃₂N₄O₅) [%]:

berechnet: C, 64.98; H, 6.71; N, 11.66,

gefunden: C, 64.83; H, 6.51; N, 11.74.

9-Hydroxy-3,7-dimethyl-2,4-di(pyridin-2-yl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbonsäure - L3



Zu einer Lösung aus 1.0 g **L2** (2.3 mmol, 1.0 eq) in 15 ml Dioxan wurden 10 ml einer Natriumhydroxidlösung (10 Gew% in H₂O, 25 mmol, 11 eq) bei 0 °C hinzugegeben. Unter Rühren wurde die Lösung im Kältebad auf RT erwärmt und für weitere 48 h gerührt. Anschließend wurde der pH-Wert der Lösung bei 0 °C auf pH = 4 mit verdünnter Schwefelsäure (2 M) eingestellt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum abgetrennt und das Rohprodukt mittels *Reversed Phase* Säulenchromatographie (C18AQ, H₂O/MeOH: 80/20 → 70/30) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 65 % erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 295 K):

δ [ppm] = 8.69-8.72 (m, 2H, H^{Py}), 7.80 (td, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.8 Hz, H^{Py}), 7.35-7.42 (m, 4H, H^{Py}), 4.77 (s, 1H, CHOH), 4.24 (s, 2H, N³CHPy), 3.84 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.4 Hz, N⁷CH₂^{ax}), 3.42 (d, 2H, ²J_{H-H} = 12.4 Hz, N⁷CH₂^{eq}), 3.04 (s, 3H, N⁷CH₃), 1.62 (s, 3H, N³CH₃).

¹³C-NMR (151 MHz, MeOD, 295 K):

δ [ppm] = 173.5 (2C, COOH), 158.0, 150.9, 138.7, 126.9, 124.9 (10C, C^{Py}), 74.4 (2C, N³CHPy), 72.7 (2C, CHOH), 54.2 (2C, CCOOH), 53.2 (2C, N⁷CH₂), 43.8 (1C, N³CH₃), 41.8 (1C, N⁷CH₃).

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 825.3592 (100 %) (berechnet: 825.3566) [2M + H]⁺.

Elementaranalyse (46994) (0.25 C₂₁H₂₄N₄O₅ + 0.75 C₂₁H₂₃N₄NaO₅) [%]:

berechnet: C, 58.83; H, 5.47; N, 13.07,

gefunden: C, 58.80; H, 5.47; N, 13.11.

6.4 Komplexsynthesen

6.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift der Kupfer(I)komplexe

Der jeweilige Ligand wird zusammen mit einer equimolaren Menge Tetrakisacetonitril-Kupfer(I)trifluormethansulfonat unter Argon in absolutem Acetonitril in einer Glovebox gelöst. Dabei wird eine gelbe bis rote Lösung mit einer Konzentration von 0.5 – 2 mM erhalten. Zur vollständigen Komplexierung wird die Lösung anschließend für 30 min bei RT gerührt. Die Komplexe werden bei RT durch Etherdiffusion unter Argon mit einer Ausbeute von 85 – 95 % als gelbe bis rote Kristalle erhalten.

[Cu^IL1 MeCN](OTf)

Elementaranalyse (46682) (C₂₆H₂₉CuF₃N₅O₈S) [%]:

berechnet: C, 45.12; H, 4.22; N, 10.12,

gefunden: C, 45.15; H, 4.32; N, 10.27.

[Cu^IL2 MeCN](OTf)

Elementaranalyse (46691) (C₂₆H₃₁CuF₃N₅O₈S × 0.25 MeCN) [%]:

berechnet: C, 45.18; H, 4.54; N, 10.44,

gefunden: C, 45.26; H, 4.83; N, 10.13.

Kristallstruktur: mo_TJ16_N2Py2ol (L2 Cu^I) - (CCDC: 2113464).

[Cu^IL5] (OTf)

Elementaranalyse (46690) (C₂₉H₂₉CuF₃N₅O₈S × 0.5 MeCN) [%]:

berechnet: C, 48.13; H, 4.11; N, 10.29,

gefunden: C, 48.19; H, 4.14; N, 10.12.

[Cu^IL6 MeCN](OTf)

Elementaranalyse (46692) (C₃₁H₃₂CuF₃N₆O₈S × 0.25 MeCN) [%]:

berechnet: C, 48.54; H, 4.24; N, 11.23,

gefunden: C, 48.42; H, 4.37; N, 11.26.

[Cu^IL7](OTf)

Elementaranalyse (46679) (C₂₅H₂₈CuF₃N₄O₈S × 0.5 MeCN) [%]:

berechnet: C, 45.55; H, 4.34; N, 9.19,

gefunden: C, 45.44; H, 4.44; N, 9.30.

Kristallstruktur: mo_TJ10_N7Et (L7 Cu^I) - (CCDC: 2113467).

[Cu^IL8 MeCN](OTf)**Elementaranalyse** (46680) (C₂₈H₃₃CuF₃N₅O₈S) [%]:

berechnet: C, 46.70; H, 4.62; N, 9.72,

gefunden: C, 46.68; H, 4.85; N, 9.44.

Kristallstruktur: mo_TJ15_N7iPr (L8 Cu^I) - (CCDC: 2113469).**[Cu^IL9 MeCN](OTf)****Elementaranalyse** (46678) (C₂₉H₃₅CuF₃N₅O₈S) [%]:

berechnet: C, 47.44; H, 4.81; N, 9.54,

gefunden: C, 47.41; H, 4.87; N, 9.44.

[Cu^IL10](OTf)**Elementaranalyse** (46681) (C₂₇H₃₂CuF₃N₄O₈S × 0.75 MeCN) [%]:

berechnet: C, 47.28; H, 4.77; N, 9.19,

gefunden: C, 47.28; H, 5.09; N, 9.43.

Kristallstruktur: mo_TJ11_N7tBu (L10 Cu^I) - (CCDC: 2113472).**[Cu^IL11 H₂O](OTf)****Elementaranalyse** (46677) (C₃₀H₃₂CuF₃N₄O₉S) [%]:

berechnet: C, 48.35; H, 4.33; N, 7.52,

gefunden: C, 48.34; H, 4.45; N, 7.48.

Kristallstruktur: mo_TJ17_N7Bn (L11 Cu^I) - (CCDC: 2113474).**[Cu^IL12 MeCN](OTf)****Elementaranalyse** (46688) (C₂₅H₂₇CuF₃N₅O₈S × 0.25 MeCN) [%]:

berechnet: C, 44.49; H, 4.06; N, 10.68,

gefunden: C, 44.46; H, 4.15; N, 10.40.

Kristallstruktur: mo_TJ14_N7H (L12 Cu^I) - (CCDC: 2113476).**[Cu^IL14 MeCN](OTf)****Elementaranalyse** (46689) (C₂₅H₂₇CuF₃N₅O₈S) [%]:

berechnet: C, 44.28; H, 4.01; N, 10.33,

gefunden: C, 44.03; H, 4.13; N, 10.31.

[Cu^IL15 MeCN](OTf)**Elementaranalyse** (46694) (C₂₅H₂₉CuF₃N₅O₈S × 0.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 43.57; H, 4.39; N, 10.16,

gefunden: C, 43.70; H, 4.63; N, 10.06.

6.4.2 Allgemeine Synthesevorschrift der Kupfer(II)komplexe

Der jeweilige Ligand wird zusammen mit einer equimolaren Menge Kupfer(II)trifluormethansulfonat in Acetonitril oder Methanol gelöst, so dass eine intensiv blaue Lösung mit einer Konzentration zwischen 0.5 – 2 mM erhalten wird. Zur vollständigen Komplexbildung wird die Lösung anschließend für 30 min bei RT gerührt. Die Kristalle werden durch Etherdiffusion bei 4 °C mit einer Ausbeute von 90 – 98 % erhalten.

[Cu^{II}L1 MeCN](OTf)₂**Elementaranalyse** (46643) (C₂₇H₂₉CuF₆N₅O₁₁S₂ × 0.25 MeCN) [%]:

berechnet: C, 38.79; H, 3.52; N, 8.64,

gefunden: C, 38.74; H, 3.76; N, 8.64.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 550.1486 (79%) (berechnet: 550.1483) [Cu^{II}L1 + OMe + H₂O]⁺,m/z = 668.0824 (100%) (berechnet: 668.0820) [Cu^{II}L1 + OTf + H₂O]⁺.**UV-Vis-NIR** (MeCN, RT, 1 mM): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 626 (107), 899 (26).**Redoxpotential** (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):E_{1/2} (Cu^I/Cu^{II}) = -504 mV vs. Fc/Fc⁺.**[Cu^{II}L2 H₂O](OTf)₂****Elementaranalyse** (46663) (C₂₅H₃₀CuF₆N₄O₁₂S₂ × 0.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 36.21; H, 3.77; N, 6.76,

gefunden: C, 36.38; H, 4.02; N, 6.78.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 534.1535 (90%) (berechnet: 534.1534) [Cu^{II}L2 + OMe]⁺,m/z = 652.0873 (100%) (berechnet: 652.0870) [Cu^{II}L2 + OTf + H₂O]⁺.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 626 (116), 937 (23).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -473 mV vs. Fc/Fc⁺.

[Cu^{II}L3 MeOH](OTf)₂

Elementaranalyse (46662) (C₂₄H₂₈CuF₆N₄O₁₂S₂ × 2.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 33.87; H, 3.91; N, 6.58,

gefunden: C, 33.98; H, 3.99; N, 6.67.

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 624.0552 (100%) (berechnet: 624.0557) [Cu^{II}L3 + OTf]⁺.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 627 (125), 936 (25).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆ MeCN, RT):

$E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -500 mV vs. Fc/Fc⁺.

Kristallstruktur: mo_TJ19_TJ51 (L3 Cu^{II}) - (CCDC: 2113465).

[Cu^{II}L4 H₂O](OTf)₂

Elementaranalyse (44208) (C₂₃H₃₀CuF₆N₄O₁₀S₂) [%]:

berechnet: C, 36.15; H, 3.96; N, 7.33,

gefunden: C, 36.16; H, 4.19; N, 7.44.

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 596.0965 (100%) (berechnet: 596.0972) [Cu^{II}L4 + OMe]⁺.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 623 (127), 926 (28).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -581 mV vs. Fc/Fc⁺.

Kristallstruktur: mo_TJ18_TJ50 (L4 Cu^{II}) - (CCDC: 2113466).

[Cu^{II}L5](OTf)₂**Elementaranalyse** (46649) (C₃₀H₂₉CuF₆N₅O₁₁S₂ × 0.25 MeCN) [%]:

berechnet: C, 41.28; H, 3.38; N, 8.29,

gefunden: C, 41.36; H, 3.63; N, 8.13.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 645.1414 (55%) (berechnet: 645.1410) [Cu^{II}L5 + Cl]⁺,m/z = 759.1245 (100%) (berechnet: 759.1242) [Cu^{II}L5 + OTf + MeOH]⁺.**UV-Vis-NIR** (MeCN, RT, 1 mM): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 629 (110), 959 (39).**Redoxpotential** (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT): $E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -690 mV vs. Fc/Fc⁺.**[Cu^{II}L6 MeOH](OTf)₂****Elementaranalyse** (45499) (C₃₁H₃₃CuF₆N₅O₁₂S₂ × 2.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 39.02; H, 4.01; N, 7.34,

gefunden: C, 38.82; H, 4.20; N, 7.37.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 631.1257 (98%) (berechnet: 631.1253) [Cu^{II}L6 + Cl + H₂O]⁺,m/z = 745.1090 (100%) (berechnet: 745.1085) [Cu^{II}L6 + OTf + H₂O]⁺.**UV-Vis-NIR** (MeCN, RT, 1 mM): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 664 (74).**Redoxpotential** (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT): $E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -576 mV vs. vs Fc/Fc⁺.**[Cu^{II}L7](OTf)₂****Elementaranalyse** (46645) (C₂₆H₂₈CuF₆N₄O₁₁S₂ × 0.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 37.94; H, 3.55; N, 6.81,

gefunden: C, 37.87; H, 3.93; N, 6.80.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 564.1643 (100%) (berechnet: 564.1640) [Cu^{II}L7 + Cl + H₂O]⁺,m/z = 682.0984 (77%) (berechnet: 682.0976) [Cu^{II}L7 + OTf + H₂O]⁺.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 619 (115), 919 (22).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -466 mV vs. Fc/Fc⁺.

Kristallstruktur: mo_TJ05_S27 (L7 Cu^{II}) - (CCDC: 2113468).

[Cu^{II}L8 H₂O](OTf)₂

Elementaranalyse (46644) (C₂₇H₃₂CuF₆N₄O₁₂S₂ × 0.25 MeCN) [%]:

berechnet: C, 38.56; H, 3.85; N, 6.95,

gefunden: C, 38.45; H, 4.14; N, 7.00.

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 578.1801 (100%) (berechnet: 578.1796) [Cu^{II}L8 + OMe + H₂O]⁺,

m/z = 696.1142 (77%) (berechnet: 696.1133) [Cu^{II}L8 + OTf + H₂O]⁺.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 617 (131), 892 (25).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -415 mV vs. Fc/Fc⁺.

Kristallstruktur: mo_TJ04_S25 (L8 Cu^{II}) - (CCDC: 2113470).

[Cu^{II}L9 MeCN](OTf)₂

Elementaranalyse (46647) (C₃₀H₃₅CuF₆N₅O₁₁S₂ × 0.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 40.38; H, 4.07; N, 7.85,

gefunden: C, 40.24; H, 4.26; N, 7.68.

ESI-MS (pos., MeOH):

m/z = 574.1870 (100%) (berechnet: 574.1847) [Cu^{II}L9 + OMe]⁺,

m/z = 606.2137 (77%) (berechnet: 606.2109) [Cu^{II}L9 + OMe + MeOH]⁺.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]) = 616 (118), 883 (25).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -375 mV vs. Fc/Fc⁺.

Kristallstruktur: mo_TJ06_S24Kat (L9 Cu^{II}) - (CCDC: 2113471).

[Cu^{II}L10H₂O](OTf)₂**Elementaranalyse** (46646) (C₂₈H₃₄CuF₆N₄O₁₂S₂ × 1.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 37.90; H, 4.20; N, 6.31,

gefunden: C, 37.77; H, 4.47; N, 6.35.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 592.1954 (52%) (berechnet: 592.1953) [Cu^{II}L10 + OMe + H₂O]⁺,m/z = 710.1294 (100%) (berechnet: 710.1289) [Cu^{II}L10 + OTf + MeOH]⁺.**UV-Vis-NIR** (MeCN, RT, 1 mM): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 616 (160), 896 (34).**Redoxpotential** (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT): $E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -394 mV vs. vs Fc/Fc⁺.**Kristallstruktur:** mo_TJ02_S24 (L10 Cu^{II}) - (CCDC: 2113473).**[Cu^{II}L11H₂O](OTf)₂****Elementaranalyse** (46648) (C₃₁H₃₂CuF₆N₄O₁₂S₂ × 0.5 H₂O × 0.5 MeCN) [%]:

berechnet: C, 41.61; H, 3.76; N, 6.82,

gefunden: C, 41.64; H, 4.11; N, 6.90.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 608.1697 (100%) (berechnet: 608.1691) [Cu^{II}L11 + OMe]⁺,m/z = 726.1041 (83%) (berechnet: 726.1027) [Cu^{II}L11 + OTf]⁺.**UV-Vis-NIR** (MeCN, RT, 1 mM): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 617 (105), 883 (26).**Redoxpotential** (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT): $E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -466 mV vs. Fc/Fc⁺.**Kristallstruktur:** mo_TJ01_S33 (L11 Cu^{II}) - (CCDC: 2113475).**[Cu^{II}L12H₂O](OTf)₂****Elementaranalyse** (46651) (C₂₄H₂₆CuF₆N₄O₁₂S₂ × 2 H₂O × 0.5 MeCN) [%]:

berechnet: C, 34.89; H, 3.69; N, 7.32,

gefunden: C, 34.85; H, 3.63; N, 7.35.

ESI-MS (pos., MeOH):

$m/z = 654.0663$ (100%) (berechnet: 654.0663) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L12} + \text{OMe}]^+$.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 637 (110), 977 (24).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}) = -516$ mV vs. Fc/Fc⁺.

Kristallstruktur: mo_KB20_KD502 (L12 Cu^{II}) - (CCDC: 2113477).

[Cu^{II}L13 MeCN](OTf)₂

Elementaranalyse (45920) (C₂₆H₂₉CuF₆N₅O₁₁S₂ × 1.5 H₂O) [%]:

berechnet: C, 36.47; H, 3.77; N, 8.18,

gefunden: C, 36.48; H, 3.80; N, 7.87.

ESI-MS (pos., MeOH):

$m/z = 638.0714$ (100%) (berechnet: 638.0714) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L13} + \text{OTf}]^+$.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 641 (127), 996 (29).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}) = -478$ mV vs. Fc/Fc⁺.

Kristallstruktur: mo_KB19_KD500 (L13 Cu^{II}) (CCDC: 2113478).

[Cu^{II}L14 H₂O](OTf)₂

Elementaranalyse (46650) (C₂₄H₂₆CuF₆N₄O₁₂S₂ × 1.5 H₂O × 0.5 MeCN) [%]:

berechnet: C, 35.26; H, 3.61; N, 7.40,

gefunden: C, 35.07; H, 3.69; N, 7.45.

ESI-MS (pos., MeOH):

$m/z = 654.0654$ (100%) (berechnet: 654.0663) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14} + \text{OTf} + \text{H}_2\text{O}]^+$.

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 1 mM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 619 (131), 913 (32).

Redoxpotential (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT):

$E_{1/2}(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}) = -395$ mV vs. Fc/Fc⁺.

[Cu^{II}L15 MeCN](OTf)₂**Elementaranalyse** (46664) (C₂₆H₂₉CuF₆N₅O₁₁S₂ × 0.5 H₂O × 0.5 MeCN) [%]:

berechnet: C, 37.76; H, 3.70; N, 8.97,

gefunden: C, 37.90; H, 3.95; N, 8.84.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 638.0718 (74%) (berechnet: 638.0714) [Cu^{II}L15 + OTf + H₂O]⁺,m/z = 1425.0977 (100%) (berechnet: 1425.0954) [2 (Cu^{II}L15) + 3 OTf]⁺.**UV-Vis-NIR** (MeCN, RT, 1 mM): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 623 (135), 925 (32).**Redoxpotential** (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT): $E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -514 mV vs. Fc/Fc⁺.**[Cu^{II}L16](OTf)₂****Elementaranalyse** (45982) (C₂₃H₂₄CuF₆N₄O₁₁S₂ × 0.75 MeCN) [%]:

berechnet: C, 36.56; H, 3.29; N, 8.27,

gefunden: C, 36.62; H, 3.63; N, 8.29.

ESI-MS (pos., MeOH):m/z = 624.0559 (100%) (berechnet: 624.0557) [Cu^{II}L16 + OTf]⁺,m/z = 1397.0660 (21%) (berechnet: 1397.0641) [2 (Cu^{II}L16) + 3 OTf]⁺.**UV-Vis-NIR** (MeCN, RT, 1 mM): λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 632 (131), 956 (30).**Redoxpotential** (CV, GCE, Pt, Ag/AgNO₃, 0.1 M NBu₄PF₆, MeCN, RT): $E_{1/2}$ (Cu^I/Cu^{II}) = -577 mV vs. Fc/Fc⁺.**Kristallstruktur:** mo_KB21_KD508 (L16 Cu^{II}) - (CCDC: 2113479).

6.4.3 Eisen(II)bispidinkomplexe

Die in dieser Arbeit eingesetzten Eisen(II)bispidinkomplexe waren bereits im AK Comba vorhanden und wurden nach Überprüfung ihrer Reinheit mittels EA und ESI-MS ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Synthesen der Komplexe erfolgte nach den zitierten Literaturvorschriften.



Elementaranalyse (42871) ($\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{FeF}_6\text{N}_5\text{O}_{11}\text{S}_2$) [%]:

berechnet: C, 38.91; H, 3.51; N, 8.40,

gefunden: C, 38.70; H, 3.70; N, 8.40.

ESI-MS (pos., MeCN):

$m/z = 643.0765$ (100%) (berechnet: 643.0767) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1} + \text{OTf}]^+$

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 125 μM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 375 (1080).



Elementaranalyse (42844) ($\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{FeN}_5\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$) [%]:

berechnet: C, 48.10; H, 5.01; N, 11.22,

gefunden: C, 47.98; H, 5.02; N, 10.94.

ESI-MS (pos., MeCN):

$m/z = 529.0938$ (100%) (berechnet: 529.0936) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1} + \text{Cl}]^+$

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 125 μM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 410 (1558).



Elementaranalyse (41257) ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FeF}_6\text{N}_6\text{O}_{11}\text{S}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) [%]:

berechnet: C, 40.60; H, 3.83; N, 8.88,

gefunden: C, 40.65; H, 3.74; N, 8.31.

ESI-MS (pos., MeCN):

$m/z = 606.1190$ (99%) (berechnet: 606.1201) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5} + \text{Cl}]^+$,

$m/z = 624.1295$ (100%) (berechnet: 624.1307) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5} + \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}]^+$

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 125 μM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 385 (2490), 422 (1871), 545 (119).

[Fe^{II}L6](OTf)₂^[80]

Elementaranalyse (44625) ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FeF}_6\text{N}_6\text{O}_{11}\text{S}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) [%]:

berechnet: C, 40.60; H, 3.83; N, 8.88,

gefunden: C, 40.80; H, 3.89; N, 8.59.

ESI-MS (pos., MeCN):

m/z = 720.1030 (100%) (berechnet: 720.1033) [$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6} + \text{OTf}$]⁺

UV-Vis-NIR (MeCN, RT, 125 μM):

λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 362 (4994), 446 (7502), 555 (589).

6.4.4 ⁵⁷Eisen(II)-bispidinkomplexe

Die in dieser Arbeit eingesetzten ⁵⁷Eisen(II)bispidinkomplexe waren bereits im AK Comba vorhanden und wurden nach Überprüfung ihrer Reinheit mittels EA und ESI-MS ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Synthesen der Komplexe erfolgten nach den selben Vorschriften wie die der Eisen(II)komplexe mit natürlicher Isotopenverteilung. Das für die Synthesen benötigte ⁵⁷FeCl₂ wurde aus der Reaktion eines ⁵⁷Eisen-angereicherten Metallblechs mit HCl hergestellt.^[100]

[⁵⁷Fe^{II}L1 H₂O](OTf)₂

Elementaranalyse (42871) ($\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{FeF}_6\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2 \times 0.5 \text{MeCN}$) [%]:

berechnet: C, 37.53; H, 3.57; N, 7.58,

gefunden: C, 37.37; H, 3.58; N, 7.69.

ESI-MS (pos., MeCN/MeOH):

m/z = 526.1436 (61%) (berechnet: 526.1435) [⁵⁷Fe^{II}L1 + OMe]⁺,

m/z = 644.0772 (100%) (berechnet: 644.0773) [⁵⁷Fe^{II}L1 + OTf]⁺.

[⁵⁷Fe^{II}L1 H₂O](Cl)₂

Elementaranalyse (42872) ($\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeN}_4\text{O}_6 \times 0.75 \text{MeCN}$) [%]:

berechnet: C, 47.84; H, 4.96; N, 10.82,

gefunden: C, 47.90; H, 4.89; N, 10.75.

ESI-MS (pos., MeCN/MeOH):

$m/z = 530.0941$ (61%) (berechnet: 530.0940) [$^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1} + \text{Cl}$] $^+$,

$m/z = 562.1203$ (100%) (berechnet: 562.1202) [$^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L1} + \text{Cl} + \text{MeOH}$] $^+$.

[$^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5 H}_2\text{O}$](OTf) $_2$

Elementaranalyse (46350) ($\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{FeF}_6\text{N}_5\text{O}_{12}\text{S}_2 \times 0.25 \text{ MeCN} \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$) [%]:

berechnet: C, 40.35; H, 3.64; N, 8.10,

gefunden: C, 40.38; H, 3.72; N, 8.06.

ESI-MS (pos., MeCN):

$m/z = 607.1207$ (100%) (berechnet: 607.1206) [$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L5} + \text{Cl}$] $^+$.

[$^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6 MeCN}$](OTf) $_2$

Elementaranalyse (46350) ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{FeF}_6\text{N}_6\text{O}_{11}\text{S}_2 \times \text{MeOH} \times 0.5 \text{ H}_2\text{O}$) [%]:

berechnet: C, 41.60; H, 3.91; N, 8.82,

gefunden: C, 41.67; H, 3.97; N, 8.74.

ESI-MS (pos., MeCN):

$m/z = 721.1038$ (100%) (berechnet: 721.1037) [$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6} + \text{OTf}$] $^+$.

Literatur

- [1] S. HERRES-PAWLIS, P. KLÜFERS, *Bioanorganische Chemie: Metalloproteine, Methoden und Modelle*, John Wiley & Sons, **2017**.
- [2] P. MONDAL, S. RAJAPAKSE, G. B. WIJERATNE, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3843–3854.
- [3] R. H. HOLM, P. KENNEPOHL, E. I. SOLOMON, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314.
- [4] O. EINSLE, F. A. TEZCAN, S. L. A. ANDRADE, B. SCHMID, M. YOSHIDA, J. B. HOWARD, D. C. REES, *Science* **2002**, *297*, 1696–1700.
- [5] E. DOBBELAAR, C. RAUBER, T. BONCK, H. KELM, M. SCHMITZ, M. E. DE WAAL MALEFIJT, J. E. KLEIN, H. J. KRÜGER, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13145–13155.
- [6] J. M. BOLLINGER, J. C. PRICE, L. M. HOFFART, E. W. BARR, C. KREBS, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4245–4254.
- [7] A. J. MITCHELL, J. K. WENG, *Plant Physiol.* **2019**, *179*, 813–829.
- [8] R. BERNHARDT, *J. Biotechnol.* **2006**, *124*, 128–145.
- [9] H. TSUTSUMI, Y. KATSUYAMA, M. IZUMIKAWA, M. TAKAGI, M. FUJIE, N. SATOH, K. SHINYA, Y. OHNISHI, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6631–6639.
- [10] G. COIN, J. M. LATOUR, *J. Inorg. Biochem.* **2021**, *225*, 111613.
- [11] P. MANIKANDAN, S. NAGINI, *Curr. Drug Targets* **2017**, *19*, 38–54.
- [12] K. D. KARLIN, *Science* **1993**, *261*, 701–708.
- [13] L. QUE, W. B. TOLMAN, *Nature* **2008**, *455*, 333–340.
- [14] T. M. MAKRIS, K. VON KOENIG, I. SCHLICHTING, S. G. SLIGAR, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 507–518.
- [15] M. T. GREEN, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 84–88.
- [16] C. M. KREST, E. L. ONDERKO, T. H. YOSCA, J. C. CALIXTO, R. F. KARP, J. LIVADA, J. RITTLE, M. T. GREEN, *J. Biol. Chem.* **2013**, *288*, 17074–17081.
- [17] B. MEUNIER, G. BRUDVIG, J. L. MCLAIN, S.-I. MURAHASHI, V. L. PECORARO, D. RILEY, A. ROBERT, J. A. RODRIGUEZ, R. A. SHELDON, J. S. VALENTINE, OTHERS, *Biomimetic oxidations catalyzed by transition metal complexes*, World Scientific, **2000**.
- [18] J. L. LEE, D. L. ROSS, S. K. BARMAN, J. W. ZILLER, A. S. BOROVIK, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 13759–13783.
- [19] K. D. KOEHNTOP, J. P. EMERSON, L. QUE, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 87–93.
- [20] C. VOGEL, F. W. HEINEMANN, J. SUTTER, C. ANTHON, K. MEYER, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2681–2684.
- [21] P. COMBA, D. FALTERMEIER, S. KRIEG, B. MARTIN, G. RAJARAMAN, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2888–2894.
- [22] J. U. ROHDE, J. H. IN, M. H. LIM, W. W. BRENNESSEL, M. R. BUKOWSKI, A. STUBNA, E. MÜNCK, W. NAM, L. QUE, *Science* **2003**, *299*, 1037–1039.

- [23] M. LARGERON, M. B. FLEURY, *Science* **2013**, 339, 43–44.
- [24] X. ENGELMANN, I. MONTE-PÉREZ, K. RAY, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7632–7649.
- [25] R. A. SHELDON, J. M. WOODLEY, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 801–838.
- [26] K. BLEHER, P. COMBA, D. FALTERMEIER, A. GUPTA, M. KERSCHER, S. KRIEG, B. MARTIN, G. VELMURUGAN, S. YANG, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202103452.
- [27] S. N. DHURI, K. B. CHO, Y. M. LEE, S. Y. SHIN, J. H. KIM, D. MANDAL, S. SHAIK, W. NAM, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8623–8632.
- [28] K. B. CHO, H. HIRAO, S. SHAIK, W. NAM, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1197–1210.
- [29] S. RANA, J. P. BISWAS, A. SEN, M. CLÉMANCEY, G. BLONDIN, J. M. LATOUR, G. RAJARAMAN, D. MAITI, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 7843–7858.
- [30] R. V. OTTENBACHER, A. A. BRYLIAKOVA, M. V. SHASHKOV, E. P. TALSİ, K. P. BRYLIAKOV, *ACS Catal.* **2021**, 11, 5517–5524.
- [31] W. NAM, Y. M. LEE, S. FUKUZUMI, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1146–1154.
- [32] W. LIU, M. J. CHENG, R. J. NIELSEN, W. A. GODDARD, J. T. GROVES, *ACS Catal.* **2017**, 7, 4182–4188.
- [33] S. RANA, A. DEY, D. MAITI, *Chem. Comm.* **2015**, 51, 14469–14472.
- [34] P. COMBA, Y.-M. LEE, N. WONWOO, A. WALESKA, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 412–414.
- [35] C. HE, Y. MISHINA, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, 8, 201–208.
- [36] M. P. MEHN, J. C. PETERS, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 634–643.
- [37] C. T. SAOUMA, J. C. PETERS, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 920–937.
- [38] M. M. ABU-OMAR, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3435–3444.
- [39] A. K. YUDIN, *Aziridines and epoxides in organic synthesis*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [40] J. B. SWEENEY, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 247–258.
- [41] B. AZIDE, H. KWART, A. A. KHAN, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1951–1953.
- [42] A. KALRA, V. BAGCHI, P. PARASKEVOPOULOU, P. DAS, L. AI, Y. SANAKIS, G. RAPTOPOULOS, S. MOHAPATRA, A. CHOUDHURY, Z. SUN, T. R. CUNDARI, P. STAVROPOULOS, *Organometallics* **2021**, 40, 1974–1996.
- [43] D. A. EVANS, M. M. PAUL, M. T. BILODEAU, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2742–2753.
- [44] D. A. EVANS, M. M. FAUL, M. T. BILODEAU, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6744–6746.
- [45] S. M. AU, J. S. HUANG, W. Y. YU, W. H. FUNG, C. M. CHE, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9120–9132.
- [46] J. A. HALFEN, J. K. HALLMAN, J. A. SCHULTZ, J. P. EMERSON, *Organometallics* **1999**, 18, 5435–5437.
- [47] P. COMBA, C. LANG, C. L. DE LAORDEN, A. MURUGANANTHAM, G. RAJARAMAN, H. WADDEPOHL, M. ZAJACZKOWSKI, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5313–5328.
- [48] Z. LI, K. R. CONSER, E. N. JACOBSEN, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5326–5327.

- [49] F. YANG, J. RUAN, P. Y. ZAVALIJ, A. N. VEDERNIKOV, *Inorg. Chem.* **2019**, DOI 10.1021/acs.inorgchem.9b02618.
- [50] I. ARENAS, M. Á. FUENTES, E. ÁLVAREZ, Y. DÍAZ, A. CABALLERO, S. CASTILLÓN, P. J. PÉREZ, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3991–3999.
- [51] H. V. RASIKA DIAS, H. L. LU, H. J. KIM, S. A. POLACH, T. K. GOH, R. GREG BROWNING, C. J. LOVELY, *Organometallics* **2002**, *21*, 1466–1473.
- [52] P. COMBA, M. MERZ, H. PRITZKOW, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1711–1718.
- [53] P. COMBA, C. HAAF, A. LIENKE, A. MURUGANANTHAM, H. WADEPOHL, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10880–10887.
- [54] D. A. EVANS, M. M. FAUL, M. T. BILODEAU, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6744–6746.
- [55] J. P. MAHY, P. BATTIONI, D. MANSUY, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1079–1080.
- [56] J. P. MAHY, G. BEDI, P. BATTIONI, D. MANSUY, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1927–1930.
- [57] J.-L. LIANG, J.-S. HUANG, X.-Q. YU, N. ZHU, C.-M. CHE, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1563–1572.
- [58] J. W. W. CHANG, T. M. U. TON, P. W. H. CHAN, *Chem. Rec.* **2011**, *11*, 331–357.
- [59] S. LIANG, M. P. JENSEN, *Organometallics* **2012**, *31*, 8055–8058.
- [60] Y. LI, J. HE, V. KHANKHOJE, E. HERDTWECK, K. KÖHLER, O. STORCHEVA, M. COKOJA, F. E. KÜHN, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5746–5754.
- [61] L. T. D. AMISIAL, X. DAI, R. A. KINNEY, A. KRISHNASWAMY, T. H. WARREN, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6537–6539.
- [62] P. BRANDT, M. J. SÖDERGREN, P. G. ANDERSSON, P. O. NORRBY, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8013–8020.
- [63] F. THOMAS, M. OSTER, F. SCHÖN, K. C. GÖBGEN, B. AMAROUCHE, D. STEDEN, A. HOFFMANN, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6444–6462.
- [64] F. THOMAS, D. STEDEN, A. EITH, A. HOFFMANN, S. HERRES-PAWLIS, *Z. Naturforsch. B* **2021**, *76*, 835–847.
- [65] S. P. DEVI, R. H. LYGDOH, *Struct. Chem.* **2021**, *32*, 1431–1449.
- [66] K. L. KLOTZ, L. M. SLOMINSKI, M. E. RIEMER, J. A. PHILLIPS, J. A. HALFEN, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 801–803.
- [67] M. J. B. AGUILA, Y. M. BADIEI, T. H. WARREN, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9399–9406.
- [68] T. CORONA, L. RIBAS, M. ROVIRA, E. R. FARQUHAR, X. RIBAS, K. RAY, A. COMPANY, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14005–14008.
- [69] J. MOEGLING, A. HOFFMANN, F. THOMAS, N. ORTH, P. LIEBHÄUSER, U. HERBER, R. RAMPMAIER, J. STANEK, G. FINK, I. IVANOVIĆ-BURMAZOVIĆ, S. HERRES-PAWLIS, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9154–9159.
- [70] P. KUMAR, A. CHIKARA, A. SEN, M. SHANMUGAM, *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *535*, 120858.

- [71] K. WARM, I. MONTE PÉREZ, U. KUHLMANN, P. HILDEBRANDT, E. FARQUHAR, M. SWART, K. RAY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 1495–1502.
- [72] S. KUNDU, E. MICELI, E. FARQUHAR, F. F. PFAFF, U. KUHLMANN, P. HILDEBRANDT, B. BRAUN, C. GRECO, K. RAY, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14710–14713.
- [73] Y. YAMADA, T. YAMAMOTO, M. OKAWARA, *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 361–362.
- [74] D. P. ALBONE, P. S. AUJLA, P. C. TAYLOR, S. CHALLENGER, A. M. DERRICK, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9569–9571.
- [75] T. UCHIDA, T. KATSUKI, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 117–129.
- [76] K. BORN, P. COMBA, A. DAUBINET, A. FUCHS, H. WADEPOHL, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 36–48.
- [77] P. COMBA, U. JERMILOVA, C. ORVIG, B. O. PATRICK, C. F. RAMOGIDA, K. RÜCK, C. SCHNEIDER, M. STARKE, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15945–15956.
- [78] P. COMBA, C. DE LAORDEN, H. PRITZKOW, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 647–664.
- [79] A. BENTZ, P. COMBA, R. J. DEETH, M. KERSCHER, B. SEIBOLD, H. WADEPOHL, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9518–9527.
- [80] P. COMBA, M. KERSCHER, W. SCHIEK, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 613–704.
- [81] V. BAGCHI, P. PARASKEVOPOULOU, P. DAS, L. CHI, Q. WANG, A. CHOUDHURY, J. S. MATHIESON, L. CRONIN, D. B. PARDUE, T. R. CUNDARI, G. MITRIKAS, Y. SANAKIS, P. STAVROPOULOS, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11362–11381.
- [82] A. I. SUAREZ, V. LYASKOVSKYY, J. N. REEK, J. I. VAN DER VLUGT, B. DE BRUIN, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12510–12529.
- [83] L. MAESTRE, W. M. SAMEERA, M. M. DÍAZ-REQUEJO, F. MASERAS, P. J. PÉREZ, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1338–1348.
- [84] P. F. KUIJPERS, J. I. VAN DER VLUGT, S. SCHNEIDER, B. DE BRUIN, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13819–13829.
- [85] K. BLEHER, P. COMBA, M. GAST, S. KRONENBERGER, T. JOSEPHY, *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *532*, 120752.
- [86] P. COMBA, W. SCHIEK, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 21–29.
- [87] L. ABAD-GALÁN, P. CIESLIK, P. COMBA, M. GAST, O. MAURY, L. NEUPERT, A. ROUX, H. WADEPOHL, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10303–10312.
- [88] P. COMBA, M. JAKOB, K. RÜCK, H. WADEPOHL, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *481*, 98–105.
- [89] P. COMBA, M. KERSCHER, K. RÜCK, M. STARKE, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9202–9220.
- [90] P. COMBA, S. FUKUZUMI, C. KOKE, B. MARTIN, A. M. LÖHR, J. STRAUB, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11129–11133.
- [91] P. COMBA, H. WADEPOHL, S. WUNDERLICH, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5242–5249.
- [92] P. COMBA, M. MAURER, P. VADIVELU, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10389–10396.

- [93] M. ABU-ODEH, K. BLEHER, N. JOHNEE BRITTO, P. COMBA, M. GAST, M. JACCOB, M. KERSCHER, S. KRIEG, M. KURTH, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11377–11390.
- [94] M. JACCOB, P. COMBA, M. MAURER, P. VADIVELU, P. VENUVANALINGAM, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11276–11281.
- [95] P. COMBA, D. FALTERMEIER, S. GIEGER, F. KEPPLER, H. F. SCHÖLER, M. SCHROLL, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 1704–1714.
- [96] P. COMBA, D. FALTERMEIER, B. MARTIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1839–1845.
- [97] P. COMBA, G. NUNN, F. SCHERZ, P. H. WALTON, *Faraday Discuss.* **2022**, *234*, 232–244.
- [98] K. BENZING, P. COMBA, B. MARTIN, B. POKRANDT, F. KEPPLER, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10465–10472.
- [99] K. BLEHER, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2020**.
- [100] S. KRIEG, Diss., Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2020**.
- [101] J. BAUTZ, M. R. BUKOWSKI, M. KERSCHER, A. STUBNA, P. COMBA, A. LIENKE, E. MÜNCK, L. QUE, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5681–5684.
- [102] M. R. BUKOWSKI, P. COMBA, A. LIENKE, C. LIMBERG, C. LOPEZ DE LAORDEN, R. MASHALLESTÉ, M. MERZ, L. QUE, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3446–3449.
- [103] E. I. SOLOMON, A. DECKER, N. LEHNERT, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3589–3594.
- [104] D. WANG, K. RAY, M. J. COLLINS, E. R. FARQUHAR, J. R. FRISCH, L. GÓMEZ, T. A. JACKSON, M. KERSCHER, A. WALESKA, P. COMBA, M. COSTAS, L. QUE, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 282–291.
- [105] J. C. PRICE, E. W. BARR, B. TIRUPATI, J. M. BOLLINGER, C. KREBS, *Biochemistry* **2004**, *43*, 1134.
- [106] J. M. BOLLINGER, J. C. PRICE, L. M. HOFFART, E. W. BARR, C. KREBS, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4245–4254.
- [107] M. HEE LIM, J. U. ROHDE, A. STUBNA, M. R. BUKOWSKI, M. COSTAS, R. Y. HO, E. MÜNCK, W. NAM, L. QUE, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 3665–3670.
- [108] E. J. KLINKER, T. A. JACKSON, M. P. JENSEN, A. STUBNA, G. JUHÁSZ, E. L. BOMINAAR, E. MÜNCK, L. QUE, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7394–7397.
- [109] J. KAIZER, E. J. KLINKER, N. Y. OH, J. U. ROHDE, W. J. SONG, A. STUBNA, J. KIM, E. MÜNCK, W. NAM, L. QUE, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472–473.
- [110] J. ENGLAND, Y. GUO, E. R. FARQUHAR, V. G. YOUNG, E. MÜNCK, L. QUE, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8635–8644.
- [111] A. N. BISWAS, M. PURI, K. K. MEIER, W. N. OLOO, G. T. ROHDE, E. L. BOMINAAR, E. MÜNCK, L. QUE, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2428–2431.
- [112] A. R. McDONALD, Y. GUO, V. V. VU, E. L. BOMINAAR, E. MÜNCK, L. QUE, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1680–1693.
- [113] J. ENGLAND, M. MARTINHO, E. R. FARQUHAR, J. R. FRISCH, E. L. BOMINAAR, E. MÜNCK, L. QUE, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3676–3680.

- [114] M. S. SEO, N. H. KIM, K. B. CHO, J. E. SO, S. K. PARK, M. CLÉMANCEY, R. GARCIA-SERRES, J. M. LATOUR, S. SHAIK, W. NAM, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1039–1045.
- [115] J. P. BIGI, W. H. HARMAN, B. LASSALLE-KAISER, D. M. ROBLES, T. A. STICH, J. YANO, R. D. BRITT, C. J. CHANG, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1536–1542.
- [116] H. HIRAO, D. KUMAR, L. QUE, S. SHAIK, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8590–8606.
- [117] S. SHAIK, D. DANOVICH, A. FIEDLER, D. SCHRÖDER, H. SCHWARZ, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393–1407.
- [118] D. SCHRÖDER, S. SHAIK, H. SCHWARZ, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145.
- [119] H. HIRAO, L. QUE, W. NAM, S. SHAIK, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1740–1756.
- [120] D. DANOVICH, S. SHAIK, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1773–1786.
- [121] P. COMBA, M. KERSCHER, M. MERZ, V. MÜLLER, H. PRITZKOW, R. REMENYI, W. SCHIEK, Y. XIONG, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750–5760.
- [122] L. ABAD-GALÁN, P. CIESLIK, P. COMBA, M. GAST, O. MAURY, L. NEUPERT, A. ROUX, H. WADEPOHL, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10303–10312.
- [123] P. COMBA, M. JAKOB, K. RÜCK, H. WADEPOHL, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *481*, 98–105.
- [124] P. COMBA, B. NUBER, A. RAMLOW, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 347–352.
- [125] H. BÖRZEL, P. COMBA, K. S. HAGEN, Y. D. LAMPEKA, A. LIENKE, G. LINTI, M. MERZ, H. PRITZKOW, L. V. TSYMBAL, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407–419.
- [126] P. COMBA, A. LIENKE, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5206–5209.
- [127] P. COMBA, B. MARTIN, A. MURUGANANTHAM, J. STRAUB, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9214–9225.
- [128] P. COMBA, H. WADEPOHL, S. WIESNER, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2610–2615.
- [129] J. J. WARREN, T. A. TRONIC, J. M. MAYER, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [130] A. TIMMINS, S. P. DE VISSER, *Catalysts* **2018**, *8*, 314.
- [131] W. NAM, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522–531.
- [132] N. W. GOLDBERG, A. M. KNIGHT, R. K. ZHANG, F. H. ARNOLD, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19585–19588.
- [133] D. MANSUY, P. BATTIONI, J. P. MAHY, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4487–4489.
- [134] X. LI, L. DONG, Y. LIU, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1622–1632.
- [135] J. CONRADIE, A. GHOSH, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 243–248.
- [136] G. SABENYA, I. GAMBA, L. GÓMEZ, M. CLÉMANCEY, J. R. FRISCH, E. J. KLINKER, G. BLONDIN, S. TORELLI, L. QUE, V. MARTIN-DIACONESCU, J. M. LATOUR, J. LLORET-FILLOL, M. COSTAS, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9513–9529.
- [137] G. MUKHERJEE, F. G. REINHARD, U. K. BAGHA, C. V. SASSTRI, S. P. DE VISSER, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 5921–5931.
- [138] S. KUMAR, A. S. FAPONLE, P. BARMAN, A. K. VARDHAMAN, C. V. SASSTRI, D. KUMAR, S. P. DE VISSER, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17102–17115.

- [139] A. K. VARDHAMAN, P. BARMAN, S. KUMAR, C. V. SASTRI, D. KUMAR, S. P. DE VISSER, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12514–12518.
- [140] M. P. JENSEN, M. P. MEHN, L. QUE, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4357–4360.
- [141] X. LU, X. X. LI, Y. M. LEE, Y. JANG, M. S. SEO, S. HONG, K. B. CHO, S. FUKUZUMI, W. NAM, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3891–3904.
- [142] P. COMBA, S. FUKUZUMI, H. KOTANI, S. WUNDERLICH, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2622–2625.
- [143] L. WANG, L. HU, H. ZHANG, H. CHEN, L. DENG, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14196–14207.
- [144] M. P. HENDRICH, W. GUNDERSON, R. K. BEHAN, M. T. GREEN, M. P. MEHN, T. A. BETLEY, C. C. LU, J. C. PETERS, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 17107–17112.
- [145] E. R. KING, T. A. BETLEY, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2361–2363.
- [146] E. R. KING, E. T. HENNESSY, T. A. BETLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4917–4923.
- [147] C. DAMIANO, P. SONZINI, A. CASELLI, E. GALLO, *Imido complexes of groups 8–10 active in nitrene transfer reactions*, Elsevier Inc., 1. Aufl., **2021**.
- [148] Y. LIU, X. GUAN, E. L. M. WONG, P. LIU, J. S. HUANG, C. M. CHE, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7194–7204.
- [149] B. PLIETKER, A. RÖSKE, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4188–4197.
- [150] S. HONG, K. D. SUTHERLIN, A. K. VARDHAMAN, J. J. YAN, S. PARK, Y. M. LEE, S. JANG, X. LU, T. OHTA, T. OGURA, E. I. SOLOMON, W. NAM, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8800–8803.
- [151] K. BLEHER, P. COMBA, J. H. GROSS, T. JOSEPHY, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 8625–8639.
- [152] C. KUPPER, B. MONDAL, J. SERRANO-PLANA, I. KLAWITTER, F. NEESE, M. COSTAS, S. YE, F. MEYER, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8939–8949.
- [153] G. L. TRIPODI, M. T. G. M. DERKS, F. P. J. T. RUTJES, J. ROITHOVÁ, *Chemistry–Methods* **2021**, *1*, 430–437.
- [154] P. COMBA, A. M. LÖHR, F. PFAFF, K. RAY, *Isr. J. Chem.* **2020**, *60*, 957–962.
- [155] J. T. GROVES, *J. Chem. Ed.* **1985**, *62*, 924–927.
- [156] A. NIELSEN, F. B. LARSEN, A. D. BOND, C. J. MCKENZIE, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1632–1636.
- [157] A. HAZELL, C. J. MCKENZIE, L. P. NIELSEN, S. SCHINDLER, M. WEITZER, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 310–317.
- [158] D. T. SHAY, G. P. YAP, L. N. ZAKHAROV, A. L. RHEINGOLD, K. H. THEOPOLD, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1508–1510.
- [159] P. COMBA, S. KUWATA, G. LINTI, H. PRITZKOW, M. TARNAI, H. WADEPOHL, *Chem. Comm.* **2006**, 2074–2076.
- [160] D. MAITI, D.-H. LEE, K. GAOUTCHENOVA, C. WÜRTELE, M. C. HOLTHAUSEN, A. A. NARDUCCI SARJEANT, J. SUNDERMEYER, S. SCHINDLER, K. D. KARLIN, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88–91.

- [161] S. KUNDU, J. VAN KIRK THOMPSON, A. D. RYABOV, T. J. COLLINS, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18546–18549.
- [162] E. KWON, K. B. CHO, S. HONG, W. NAM, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 5572–5575.
- [163] D. FEICHTINGER, D. A. PLATTNER, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 591–599.
- [164] X. Y. CUI, Y. GE, S. M. TAN, H. JIANG, D. TAN, Y. LU, R. LEE, C. H. TAN, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8448–8455.
- [165] H. S. SOO, M. T. SOUGRATI, F. GRANDJEAN, G. J. LONG, C. J. CHANG, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 82–91.
- [166] C. KLEINLEIN, A. J. BENDELSMITH, S. ZHENG, T. A. BETLEY, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12365–12369.
- [167] G. ROELFES, M. LUBBEN, K. CHEN, R. Y. HO, A. MEETSMA, S. GENSEBERGER, R. M. HERMANT, R. HAGE, S. K. MANDAI, V. G. YOUNG, Y. ZANG, H. KOOIJMAN, A. L. SPEK, L. QUE, B. L. FERINGA, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1929–1936.
- [168] A. LENNARTSON, C. J. MCKENZIE, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6871–6874.
- [169] C. WEGEBERG, M. L. SKAVENBORG, A. LIBERATO, J. N. MCPHERSON, W. R. BROWNE, E. D. HEDEGÅRD, C. J. MCKENZIE, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1975–1984.
- [170] C. MANNICH, P. MOHS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 608–612.
- [171] R. HALLER, H. UNHOLZER, *Arch. Pharm.* **1971**, *304*, 654–659.
- [172] P. COMBA, B. KANELLAKOPOULOS, C. KATSICHTIS, A. LIENKE, H. PRITZKOW, F. ROMINGER, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3997–4001.
- [173] P. COMBA, M. KERSCHER, M. MERZ, V. MÜLLER, H. PRITZKOW, R. REMENYI, W. SCHIEK, Y. XIONG, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750–5760.
- [174] H. BÖRZEL, P. COMBA, K. S. HAGEN, M. KERSCHER, H. PRITZKOW, M. SCHATZ, S. SCHINDLER, O. WALTER, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440–5452.
- [175] R. GLEITER, M. KOBAYASHI, J. KUTHAN, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2775–2781.
- [176] P. COMBA, M. MORGEN, H. WADEPOHL, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6481–6501.
- [177] P. COMBA, M. KERSCHER, *Cryst. Eng.* **2003**, *6*, 197–211.
- [178] H. BÖRZEL, P. COMBA, K. S. HAGEN, C. KATSICHTIS, H. PRITZKOW, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 914–919.
- [179] U. HOLZGRABE, E. ERCIYAS, *Arch. Pharm.* **1992**, *325*, 657–663.
- [180] K. B. JENSEN, C. J. MCKENZIE, L. P. NIELSEN, J. Z. PEDERSEN, H. M. SVENDSEN, *Chem. Comm.* **1999**, 1313–1314.
- [181] K. BORN, P. COMBA, M. KERSCHER, G. LINTI, H. PRITZKOW, H. ROHWER, *Dalton Trans.* **2009**, 362–367.
- [182] P. COMBA, L. GRIMM, C. ORVIG, K. RÜCK, H. WADEPOHL, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12531–12543.

- [183] P. COMBA, A. HAUSER, M. KERSCHER, H. PRITZKOW, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4536–4540.
- [184] K. BORN, P. COMBA, R. FERRARI, G. A. LAWRENCE, H. WADEPOHL, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 458–464.
- [185] F. AVENIER, E. GOURÉ, P. DUBOURDEAUX, O. SÉNÈQUE, J. L. ODDOU, J. PÉCAUT, S. CHARDON-NOBLAT, A. DERONZIER, J. M. LATOUR, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 715–717.
- [186] H. K. HALL, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5709.
- [187] I. KALJURAND, A. KÜTT, L. SOOVÄLI, T. RODIMA, V. MÄEMETS, I. LEITO, I. A. KOPPEL, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019–1028.
- [188] E. ROSSINI, A. D. BOCHEVAROV, E. W. KNAPP, *ACS Omega* **2018**, *3*, 1653–1662.
- [189] J. H. GROSS in *Mass Spectrom.* Springer, **2017**.
- [190] N. ELGRISHI, K. J. ROUNTREE, B. D. MCCARTHY, E. S. ROUNTREE, T. T. EISENHART, J. L. DEMPSEY, *J. Chem. Ed.* **2018**, *95*, 197–206.
- [191] P. COMBA, S. WUNDERLICH, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7293–7299.
- [192] J. H. GROSS in *Mass Spectrom.* Springer, **2017**, 29–84.
- [193] L. GIANELLI, V. AMENDOLA, L. FABBRIZZI, P. PALLAVICINI, G. G. MELLERIO, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 2347–2353.
- [194] K. A. JOHNSON, B. A. SHIRA, J. L. ANDERSON, I. J. AMSTER, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 803–808.
- [195] A. K. VARDHAMAN, P. BARMAN, S. KUMAR, C. V. SASTRI, D. KUMAR, S. P. DE VISSER, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12288–12292.
- [196] G. SABENYA, I. GAMBA, L. GÓMEZ, M. CLÉMANCEY, J. R. FRISCH, E. J. KLINKER, G. BLONDIN, S. TORELLI, L. QUE, V. MARTIN-DIACONESCU, J. M. LATOUR, J. LLORET-FILLOL, M. COSTAS, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9513–9529.
- [197] M. SAFAEI, M. M. FOROUGHI, N. EBRAHIMPOOR, S. JAHANI, A. OMIDI, M. KHATAMI, *Trends Anal. Chem.* **2019**, *118*, 401–425.
- [198] L. QUE, OTHERS, *Physical methods in bioinorganic chemistry: spectroscopy and magnetism*, Sterling Publishing Company, **2000**.
- [199] P. GÜTLICH, E. BILL, A. X. TRAUTWEIN in *Mössbauer Spectrosc. Transit. Met. Chem.* Springer, **2011**, 477–539.
- [200] U. I. KRAMM, L. NI, S. WAGNER, *Adv. Mater.* **2019**, *31*.
- [201] S. SINNECKER, N. SVENSEN, E. W. BARR, S. YE, J. M. BOLLINGER, F. NEESE, C. KREBS, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6168–6179.
- [202] J. BAUTZ, P. COMBA, L. QUE, L. Q. JR, A.-C. INSTITUT, I. N. FELD, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7077–7082.
- [203] P. J. PÉREZ, M. BROOKHART, J. L. TEMPLETON, *Organometallics* **1993**, *12*, 261–262.
- [204] P. COMBA, H. RUDOLF, H. WADEPOHL, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2724–2736.

7 Anhang

7.1 Cyclovoltammetrie

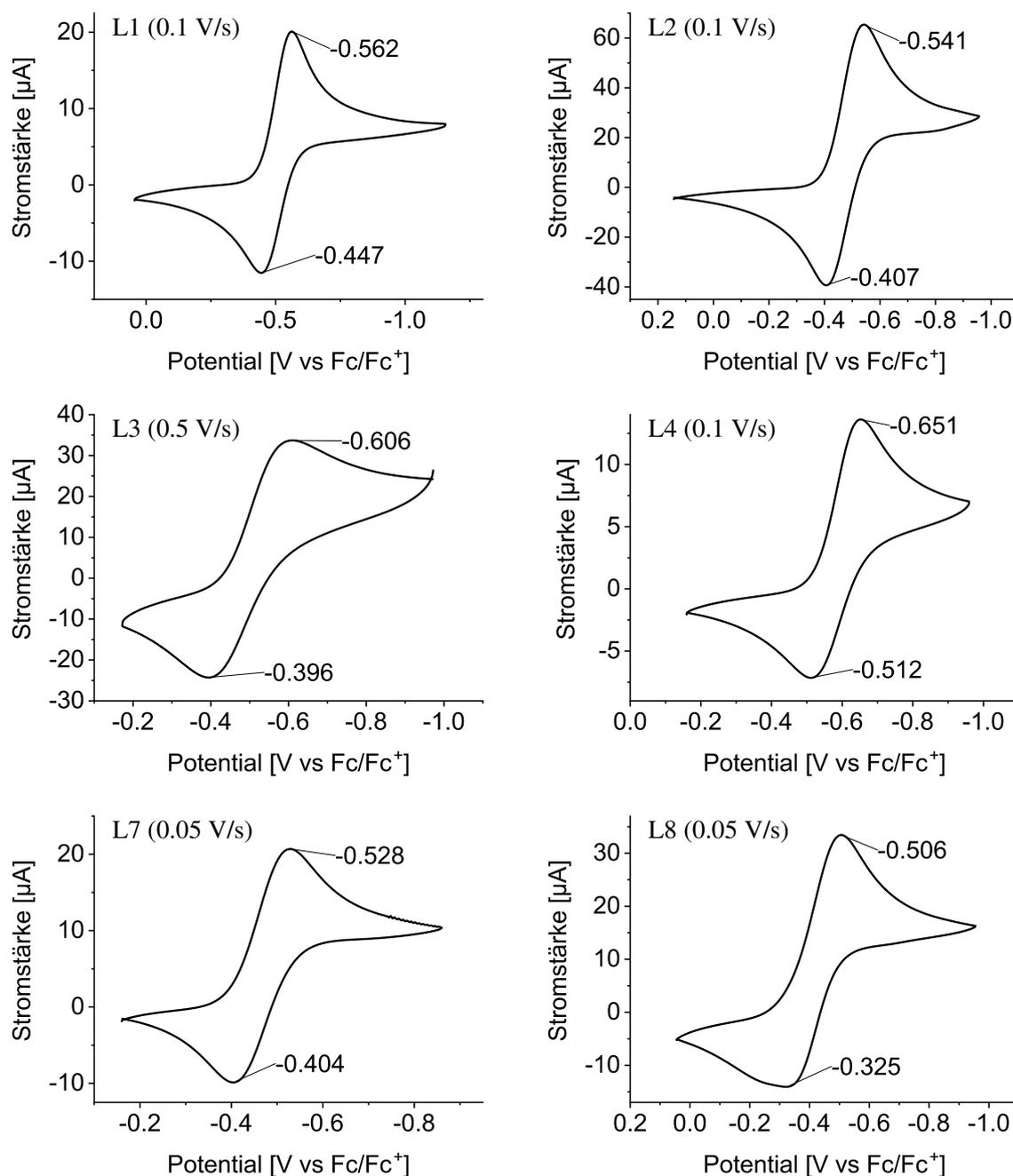


Abbildung A1: Cyclovoltammogramme der Kupferkomplexe CuL1 - CuL4, CuL7 und CuL8. Ligand und Scangeschwindigkeit sind im Diagramm angegeben. (RT, MeCN, Ar, NBu₄PF₆, Arbeitselektrode - GCE, Gegenelektrode - Pt, Referenzelektrode - Ag/AgNO₃, Messrichtung im Uhrzeigersinn.)

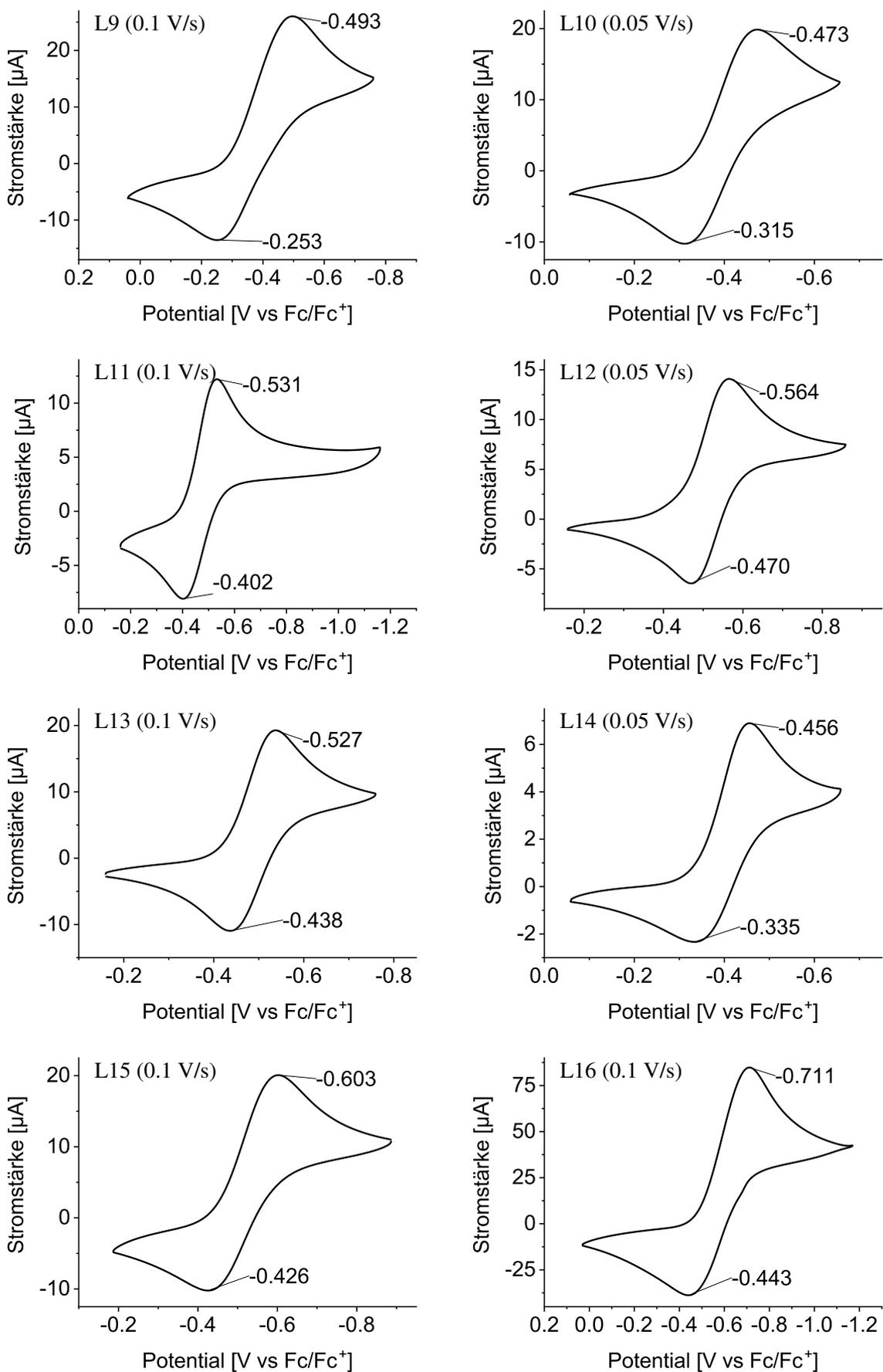


Abbildung A2: Cyclovotammogramme der Kupferkomplexe CuL9 - CuL16. Ligand und Scange-
schwindigkeit sind im Diagramm angegeben. (RT, MeCN, Ar, NBu₄PF₆, Arbeitselektrode - GCE,
Gegenelektrode - Pt, Referenzelektrode - Ag/AgNO₃, Messrichtung im Uhrzeigersinn.)

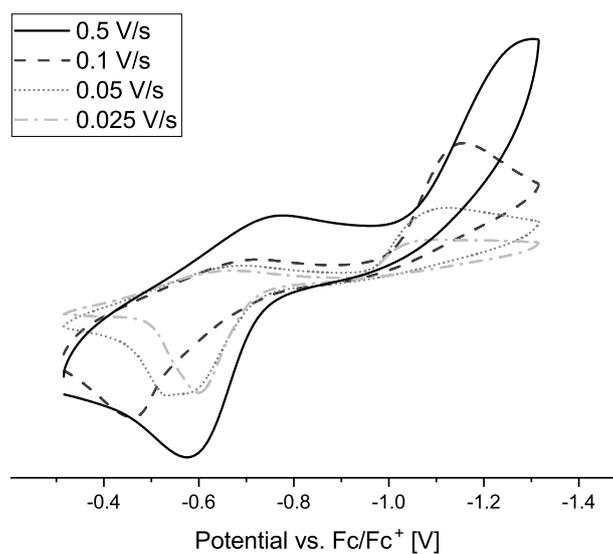


Abbildung A3: Cyclovoltammogramm des Komplexes CuL14 mit 20 eq NEt₃ bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten. ($C_{\text{Cu}} = 1 \text{ mM}$, RT, MeCN, Ar, 0.1 M NBu₄PF₆, Arbeitselektrode - GCE, Gegenelektrode - Pt, Referenzelektrode - Ag/AgNO₃, Messrichtung im Uhrzeigersinn.)

7.2 Röntgenstrukturanalyse

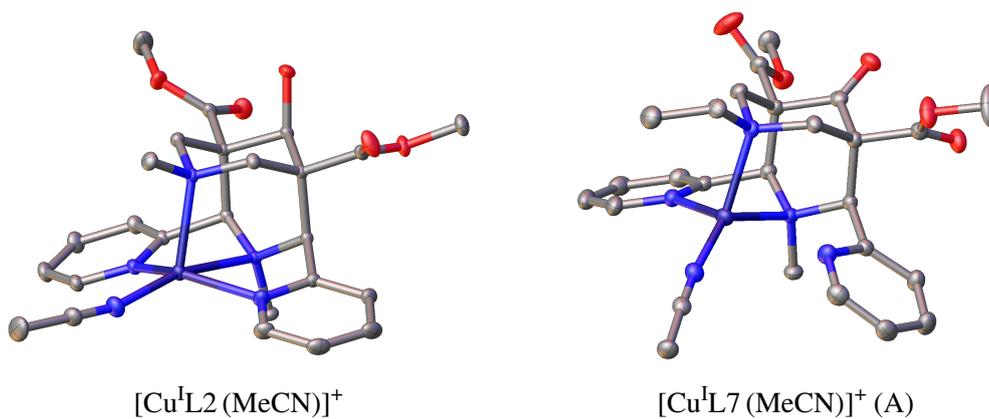


Abbildung A4: Kristallstrukturen der Kupfer(I)komplexe (Teil 1).

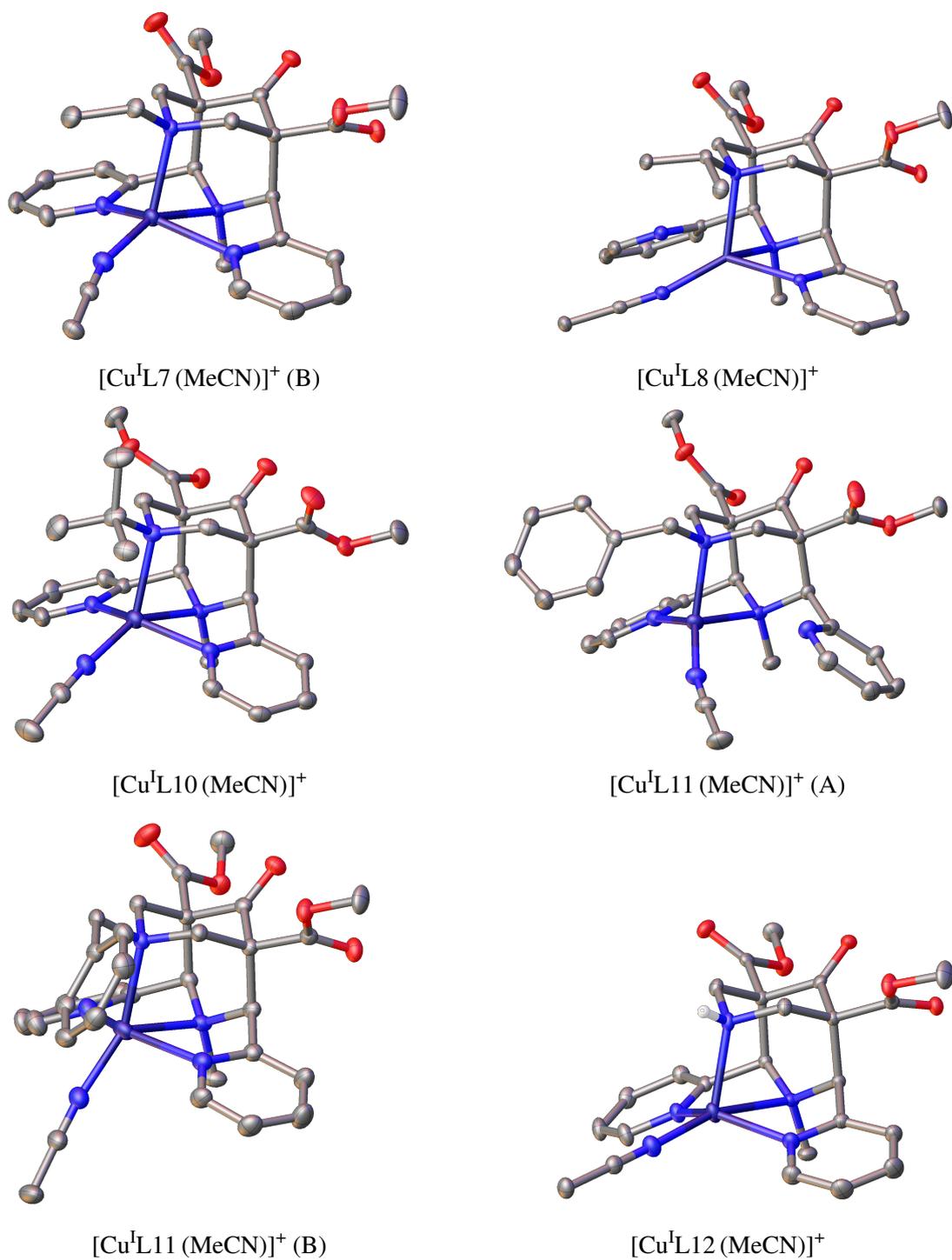


Abbildung A5: Kristallstrukturen der Kupfer(I)komplexe (Teil 2).

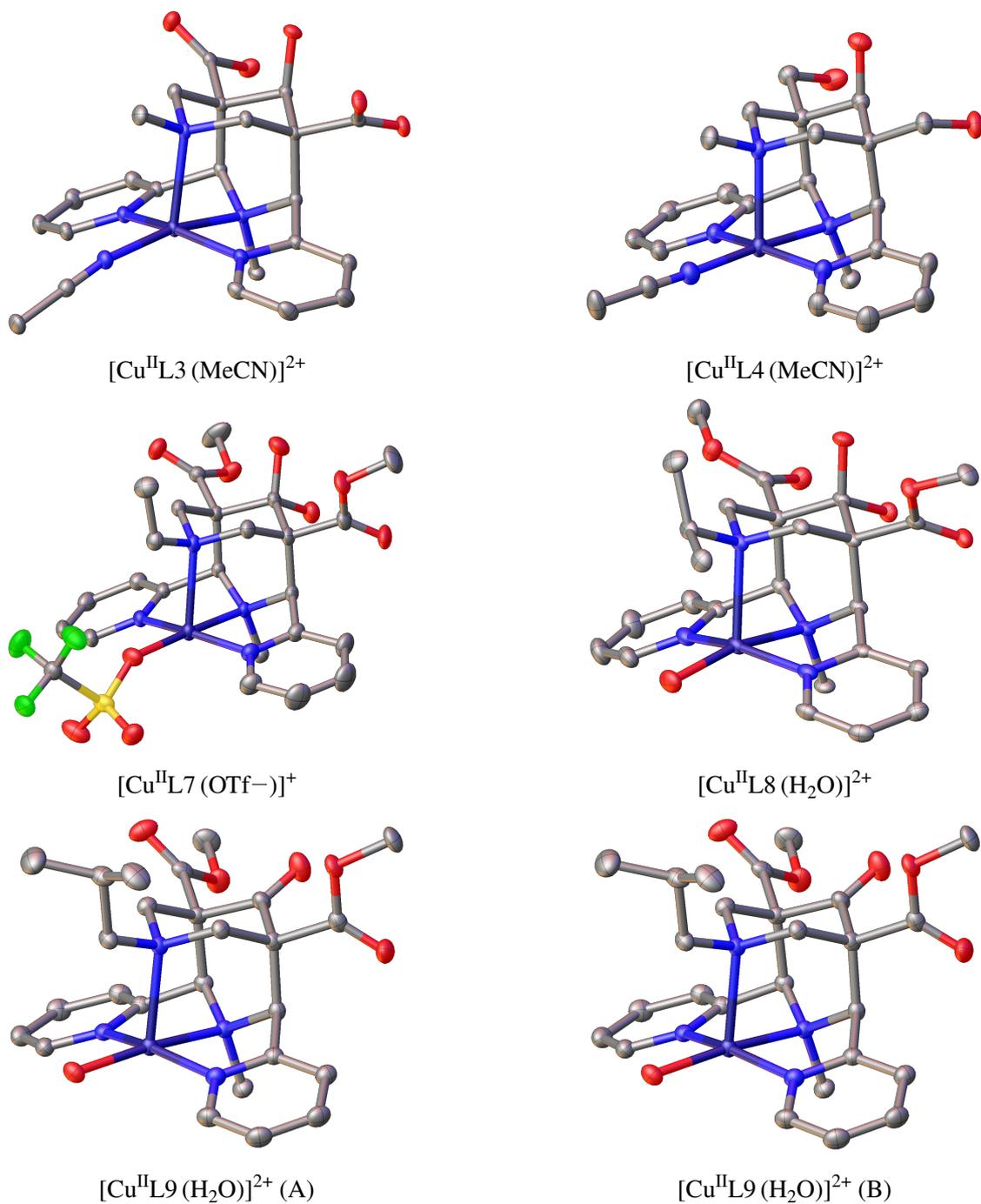


Abbildung A6: Kristallstrukturen der Kupfer(II)komplexe (Teil 1).

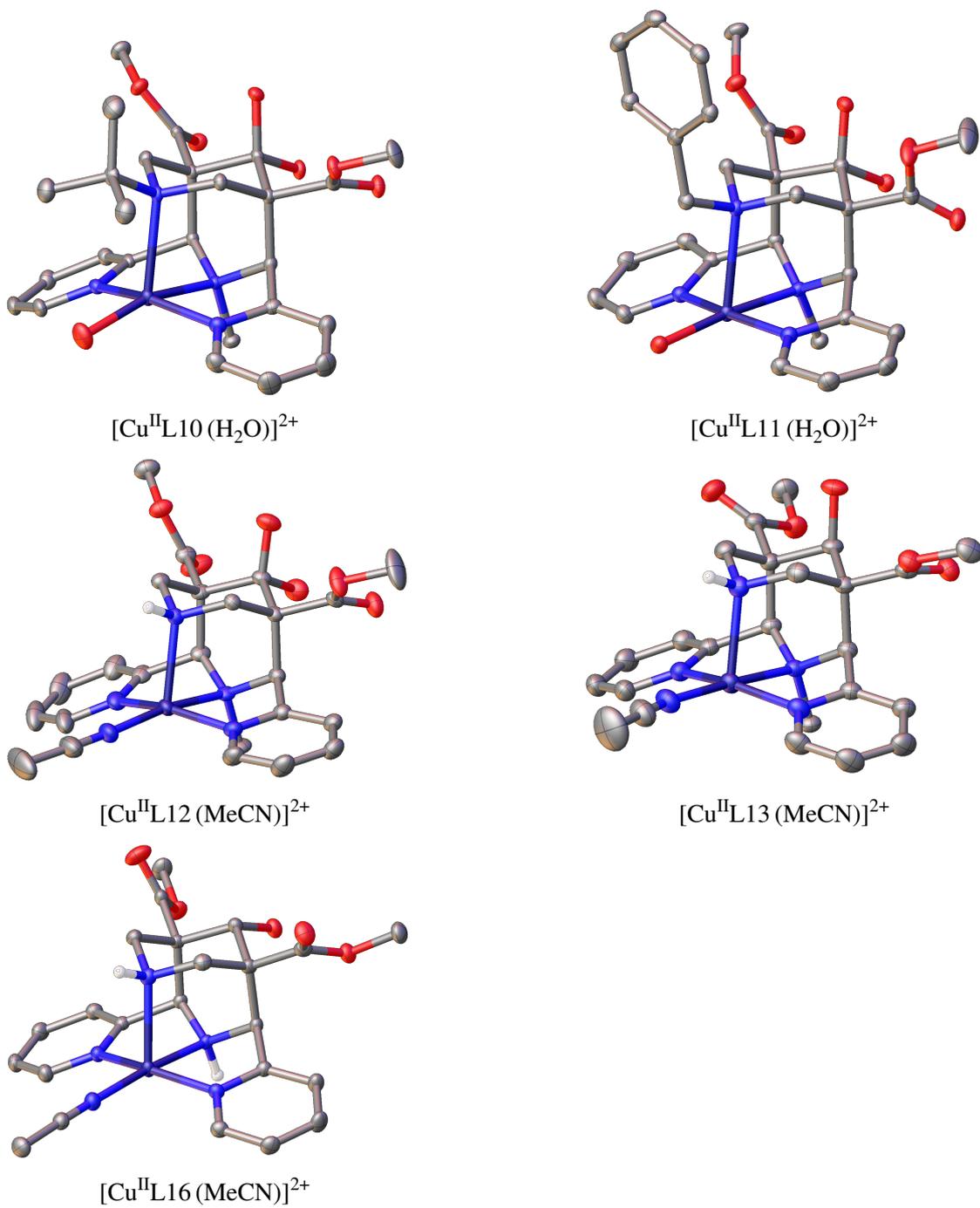


Abbildung A7: Kristallstrukturen der Kupfer(II)komplexe (Teil 2).

	L2 Cu^I	L7 Cu^I	L8 Cu^I
ID	mo_TJ16_N2Py2ol	mo_TJ10_N7Et	mo_TJ15_N7iPr
CCDC no.	2113464	2113467	2113469
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₁ CuF ₃ N ₅ O ₈ S	C ₂₇ H ₃₁ CuF ₃ N ₅ O ₈ S	C ₂₈ H ₃₃ CuF ₃ N ₅ O ₈ S
Molecular weight [g mol ⁻¹]	694.16	706.17	720.19
Temperature [K]	100	100	100
Radiation [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i>
a [Å]	10.2977(5)	19.7621(10)	11.7291(9)
b [Å]	11.8187(6)	15.2301(7)	12.2681(9)
c [Å]	12.5771(6)	21.7666(11)	13.1729(9)
α [°]	77.157(2)		114.714(2)
β [°]	81.684(2)	112.803(2)	109.878(2)
γ [°]	81.966(2)		98.134(2)
V [Å ³]	1467.50(13)	6039.3(5)	1527.4(2)
Z	2	8	2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.571	1.553	1.566
μ [mm ⁻¹]	0.892	0.868	0.86
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmission factors	0.6821/0.7465	0.7001/0.7454	0.7054/0.7454
F(000) [e]	716	2912	744
Crystal size [mm]	0.37 × 0.319 × 0.21	0.211 × 0.144 × 0.134	0.301 × 0.283 × 0.249
2θ range [°]	4.352 .. 66.38	4.06 .. 52.8	3.798 .. 52.802
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections, collected	69349	129391	40114
Reflections, unique	11234 [R _{int} = 0.0372, R _{sigma} = 0.0263]	12364 [R _{int} = 0.0469, R _{sigma} = 0.0201]	6247 [R _{int} = 0.0246, R _{sigma} = 0.0198]
Reflections, observed [I ≥ 2σ (I)]	10732	10512	6161
Data / Restraints / Parameters	11234 / 0 / 406	12364 / 0 / 821	6247 / 0 / 421
Goodness-of-fit on F2	1.04	1.031	1.018
Final R indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0263, wR ₂ = 0.0716	R ₁ = 0.0376, wR ₂ = 0.0994	R ₁ = 0.0225, wR ₂ = 0.0610
R indices (all data)	R ₁ = 0.0276, wR ₂ = 0.0724	R ₁ = 0.0461, wR ₂ = 0.1063	R ₁ = 0.0227, wR ₂ = 0.0612
Weighting parameters	w1 = 0.0319, w2 = 0.6533	w1 = 0.0555, w2 = 6.1447	w1 = 0.0263, w2 = 1.0315
Largest diff peak and hole [e Å ⁻³]	0.86/-0.53	0.92/-0.73	0.40/-0.32

	L10 Cu^I	L11 Cu^I	L12 Cu^I
ID	mo_TJ11_N7tBu	mo_TJ17_N7Bn	mo_TJ14_N7H
CCDC no.	2113472	2113474	2113476
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₅ CuF ₃ N ₅ O ₈ S	C ₃₂ H ₃₃ CuF ₃ N ₅ O ₈ S	C ₂₅ H ₂₇ CuF ₃ N ₅ O ₈ S
Molecular weight [g mol ⁻¹]	734.22	768.23	678.11
Temperature [K]	100	100	100
Radiation [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	tetragonal	monoclinic	triclinic
Space group	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i>
<i>a</i> [Å]	25.7155(3)	31.6833(19)	7.8120(5)
<i>b</i> [Å]	25.7155(3)	9.6971(6)	12.0866(9)
<i>c</i> [Å]	21.3713(3)	22.4949(12)	15.3818(10)
α [°]			96.047(2)
β [°]		104.567(2)	93.171(2)
γ [°]			99.533(2)
<i>V</i> [Å ³]	14132.6(4)	6689.1(7)	1420.41(17)
<i>Z</i>	16	8	2
ρ_{calc} [g cm ³]	1.38	1.526	1.586
μ [mm ⁻¹]	0.745	0.791	0.919
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmission factors	0.6769/0.7454	0.6970/0.7454	0.6779/0.7454
F(000) [e]	6080	3168	696
Crystal size [mm]	0.453 × 0.354 × 0.298	0.317 × 0.08 × 0.068	0.385 × 0.354 × 0.271
2 Θ range [°]	4.022 .. 52.76	3.984 .. 52.828	4.102 .. 52.922
Index ranges	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-39 ≤ <i>h</i> ≤ 39, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflections, collected	54408	143601	38226
Reflections, unique	7237 [R _{int} = 0.0264, R _{sigma} = 0.0149]	13707 [R _{int} = 0.0937, R _{sigma} = 0.0387]	5809 [R _{int} = 0.0285, R _{sigma} = 0.0191]
Reflections, observed [I ≥ 2 σ (I)]	6728	10417	5723
Data / Restraints / Parameters	7237 / 106 / 504	13707 / 0 / 909	5809 / 0 / 392
Goodness-of-fit on F ²	1.024	1.021	1.088
Final R indices [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0279, wR ₂ = 0.0745	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.1024	R ₁ = 0.0232, wR ₂ = 0.0607
R indices (all data)	R ₁ = 0.0300, wR ₂ = 0.0759	R ₁ = 0.0670, wR ₂ = 0.1162	R ₁ = 0.0236, wR ₂ = 0.0609
Weighting parameters	w ₁ = 0.0379, w ₂ = 15.0848	w ₁ = 0.0459, w ₂ = 10.3871	w ₁ = 0.0224, w ₂ = 0.8579
Largest diff peak and hole [e Å ⁻³]	0.34/-0.49	0.89/-0.51	0.45/-0.37

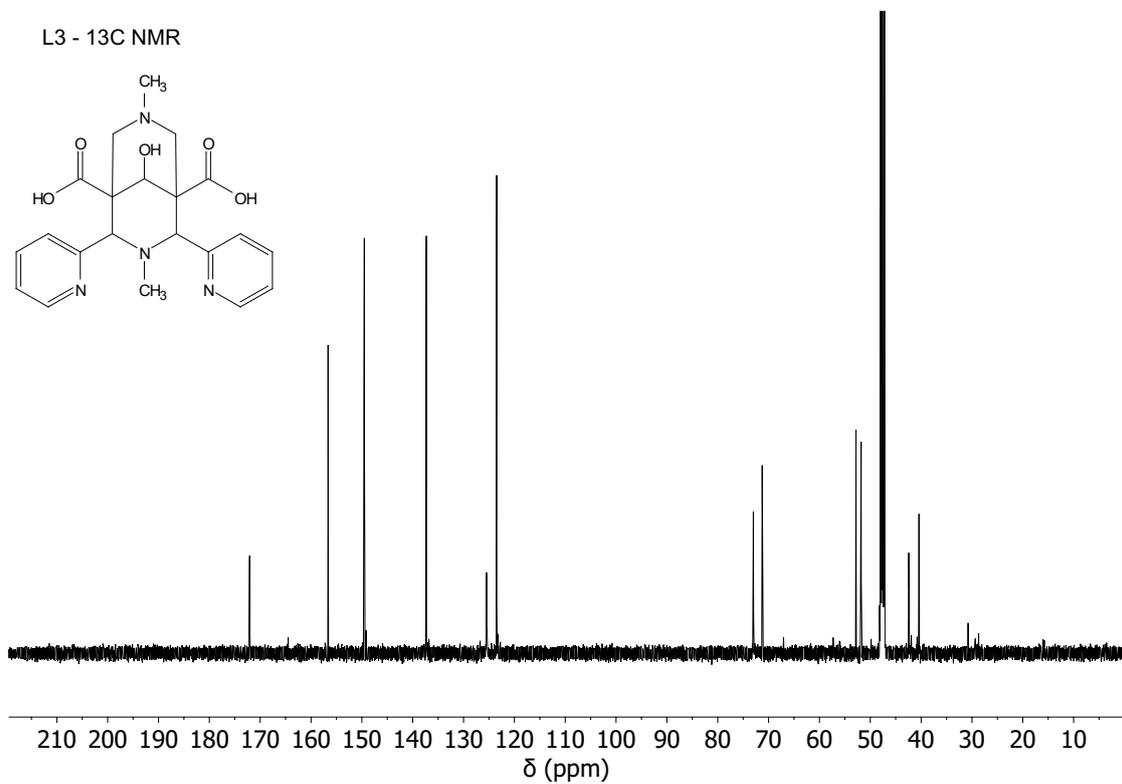
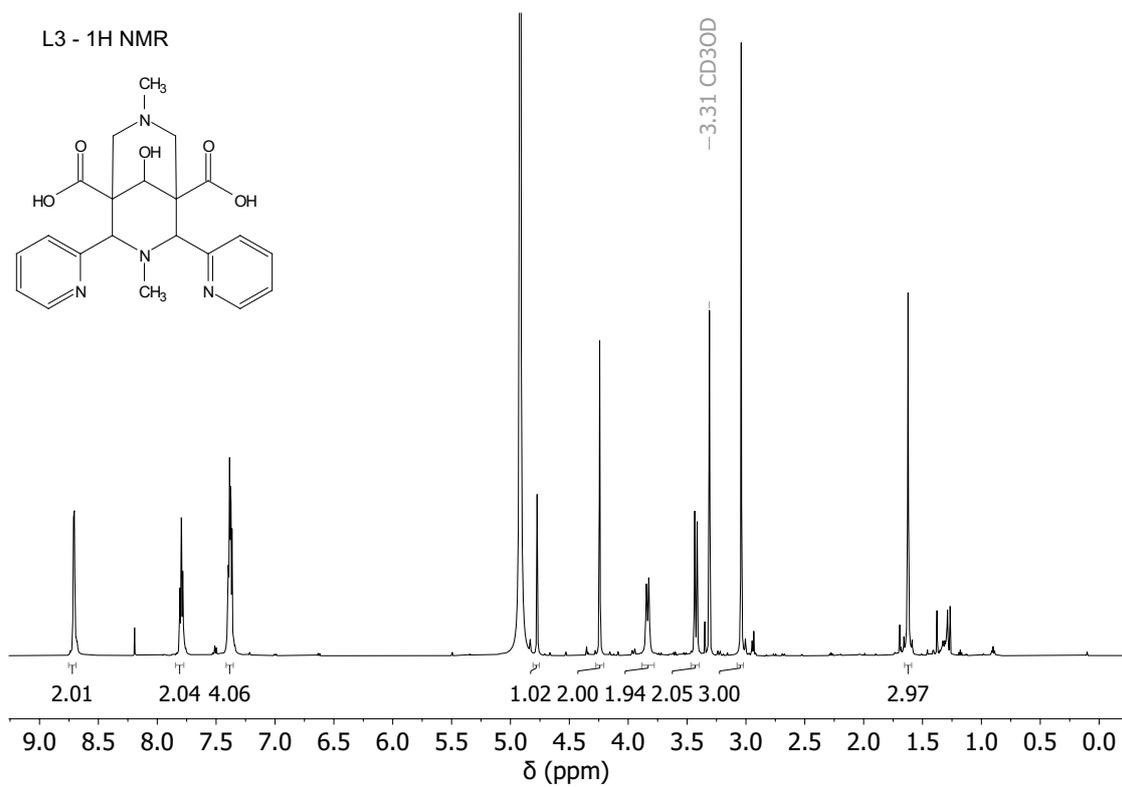
	L3 Cu^{II}	L4 Cu^{II}	L7 Cu^{II}
ID	mo_TJ19_TJ51	mo_TJ18_TJ50	mo_TJ05_S27
CCDC no.	2113465	2113466	2113468
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₁ CuF ₆ N ₅ O ₁₂ S ₂	C ₂₅ H ₃₁ CuF ₆ N ₅ O ₉ S ₂	C ₂₆ H ₃₀ CuF ₆ N ₄ O ₁₂ S ₂
Molecular weight [g mol ⁻¹]	847.22	787.21	832.2
Temperature [K]	100	100	100
Radiation [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
a [Å]	10.8722(15)	10.8135(7)	10.0364(9)
b [Å]	12.3506(18)	11.3265(7)	13.6946(12)
c [Å]	13.9363(18)	14.3522(8)	14.3895(13)
α [°]	77.972(5)	73.631(2)	67.432(3)
β [°]	86.507(5)	83.246(2)	84.148(4)
γ [°]	67.597(5)	66.269(2)	72.646(4)
V [Å ³]	1691.8(4)	1543.97(17)	1743.0(3)
Z	2	2	2
ρ _{calc} [g cm ³]	1.663	1.693	1.586
μ [mm ⁻¹]	0.87	0.939	0.842
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmission factors	0.7071/0.7457	0.6230/0.7461	0.6898/0.7454
F(000) [e]	866	806	850
Crystal size [mm]	0.242 × 0.178 × 0.12	0.46 × 0.377 × 0.17	0.389 × 0.243 × 0.144
2θ range [°]	4.052 .. 56.704	4.066 .. 61.128	4.252 .. 52.824
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections, collected	70007	75377	47722
Reflections, unique	8440 [R _{int} = 0.0377, R _{sigma} = 0.0197]	9463 [R _{int} = 0.0377, R _{sigma} = 0.0250]	7147 [R _{int} = 0.0398, R _{sigma} = 0.0249]
Reflections, observed [I ≥ 2σ (I)]	7900	9027	6617
Data / Restraints / Parameters	8440 / 0 / 489	9463 / 123 / 500	7147 / 3 / 539
Goodness-of-fit on F2	1.03	1.068	1.052
Final R indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0259, wR ₂ = 0.0674	R ₁ = 0.0317, wR ₂ = 0.0846	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0897
R indices (all data)	R ₁ = 0.0283, wR ₂ = 0.0691	R ₁ = 0.0329, wR ₂ = 0.0854	R ₁ = 0.0378, wR ₂ = 0.0918
Weighting parameters	w1 = 0.0295, w2 = 1.2966	w1 = 0.0390, w2 = 0.9349	w1 = 0.0425, w2 = 1.6883
Largest diff peak and hole [e Å ⁻³]	0.68/-0.42	0.62/-0.60	1.27/-0.65

	L8 Cu^{II}	L9 Cu^{II}	L10 Cu^{II}
ID	mo_TJ04_S25	mo_TJ06_S24Kat	mo_TJ02_S24
CCDC no.	2113470	2113471	2113473
Empirical formula	C ₂₇ H _{38.27} CuF ₆ N ₄ O _{15.23} S ₂	C ₂₈ H ₃₄ CuF ₆ N ₄ O ₁₂ S ₂	C ₂₈ H ₄₂ CuF ₆ N ₄ O ₁₆ S ₂
Molecular weight [g mol ⁻¹]	904.3	860.25	932.31
Temperature [K]	100	100	100
Radiation [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i>
a [Å]	8.2252(7)	21.922(2)	8.2386(6)
b [Å]	11.0375(8)	9.9213(8)	11.0605(8)
c [Å]	20.7611(18)	32.350(3)	21.0539(14)
α [°]	77.816(3)		79.396(3)
β [°]	81.867(3)	103.698(4)	82.718(3)
γ [°]	81.304(3)		81.451(3)
V [Å ³]	1809.4(3)	6835.8(10)	1855.0(2)
Z	2	8	2
ρ _{calc} [g cm ³]	1.66	1.672	1.669
μ [mm ⁻¹]	0.825	0.862	0.809
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmission factors	0.6878/0.7454	0.6943/0.7454	0.6757/0.7454
F(000) [e]	930	3528	962
Crystal size [mm]	0.298 × 0.161 × 0.144	0.158 × 0.138 × 0.124	0.396 × 0.283 × 0.252
2θ range [°]	3.806 .. 52.856	3.906 .. 52.82	4.55 .. 52.908
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Reflections, collected	65220	413969	46662
Reflections, unique	7420 [R _{int} = 0.0510, R _{sigma} = 0.0249]	14015 [R _{int} = 0.0566, R _{sigma} = 0.0134]	7607 [R _{int} = 0.0358, R _{sigma} = 0.0239]
Reflections, observed [I ≥ 2σ (I)]	6817	12902	7247
Data / Restraints / Parameters	7420 / 31 / 574	14015 / 1 / 969	7607 / 31 / 607
Goodness-of-fit on F2	1.063	1.063	1.054
Final R indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0549, wR ₂ = 0.1442	R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.1042	R ₁ = 0.0403, wR ₂ = 0.1064
R indices (all data)	R ₁ = 0.0590, wR ₂ = 0.1477	R ₁ = 0.0438, wR ₂ = 0.1070	R ₁ = 0.0420, wR ₂ = 0.1077
Weighting parameters	w1 = 0.0697, w2 = 5.6392	w1 = 0.0468, w2 = 13.3177	w1 = 0.0496, w2 = 3.3783
Largest diff peak and hole [e Å ⁻³]	1.69/-1.08	2.25/-0.56	0.96/-0.71

	L11 Cu^{II}	L12 Cu^{II}	L13 Cu^{II}
ID	mo_TJ01_S33	mo_KB20_KD502	mo_KB19_KD500
CCDC no.	2113475	2113477	2113478
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₄ CuF ₆ N ₄ O ₁₃ S ₂	C _{26.5} H ₃₀ ClCuF ₆ N ₅ O ₁₂ S ₂	C ₂₆ H ₂₉ CuF ₆ N ₅ O ₁₁ S ₂
Molecular weight [g mol ⁻¹]	912.28	887.66	829.2
Temperature [K]	100	100	100
Radiation [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	25.2385(16)	11.9467(6)	14.3195(6)
b [Å]	18.5030(12)	17.6188(9)	15.4374(5)
c [Å]	19.6261(13)	17.2106(8)	15.4414(6)
α [°]			
β [°]	126.262(2)	100.572(2)	106.690(2)
γ [°]			
V [Å ³]	7390.0(8)	3561.1(3)	3269.6(2)
Z	8	4	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.64	1.656	1.685
μ [mm ⁻¹]	0.804	0.903	0.896
Absorption correction	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmission factors	0.6883/0.7454	0.6823/0.7454	0.6735/0.7454
F(000) [e]	3736	1808	1692
Crystal size [mm]	0.366 × 0.23 × 0.214	0.366 × 0.354 × 0.347	0.283 × 0.147 × 0.137
2θ range [°]	4.002 .. 52.792	4.168 .. 52.788	3.814 .. 52.888
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -23 ≤ k ≤ 23, -24 ≤ l ≤ 24	-14 ≤ h ≤ 14, -22 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 21	-17 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections, collected	69648	67452	61057
Reflections, unique	7563 [R _{int} = 0.0407, R _{sigma} = 0.0211]	7284 [R _{int} = 0.0313, R _{sigma} = 0.0156]	6742 [R _{int} = 0.0419, R _{sigma} = 0.0199]
Reflections, observed [I ≥ 2σ (I)]	7013	6986	5803
Data / Restraints / Parameters	7563 / 0 / 520	7284 / 75 / 575	6742 / 0 / 465
Goodness-of-fit on F2	1.034	1.034	1.031
Final R indices [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0709	R ₁ = 0.0694, wR ₂ = 0.1996	R ₁ = 0.0473, wR ₂ = 0.1232
R indices (all data)	R ₁ = 0.0304, wR ₂ = 0.0729	R ₁ = 0.0709, wR ₂ = 0.2010	R ₁ = 0.0553, wR ₂ = 0.1301
Weighting parameters	w1 = 0.0328, w2 = 12.7462	w1 = 0.1187, w2 = 14.1670	w1 = 0.0637, w2 = 6.4734
Largest diff peak and hole [e Å ⁻³]	0.48/-0.45	2.49/-0.76	1.05/-0.76

	L16 Cu^{II}
ID	mo_KB21_KD508
CCDC no.	2113479
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₇ CuF ₆ N ₅ O ₁₁ S ₂
Molecular weight [g mol ⁻¹]	815.17
Temperature [K]	100
Radiation [Å]	0.71073
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i>
a [Å]	11.296(3)
b [Å]	11.303(3)
c [Å]	12.788(2)
α [°]	80.206(8)
β [°]	77.100(8)
γ [°]	74.660(8)
V [Å ³]	1524.2(6)
Z	2
ρ_{calc} [g cm ³]	1.776
μ [mm ⁻¹]	0.96
Absorption correction	multi-scan
Transmission factors	0.6800/0.7454
F(000) [e]	830
Crystal size [mm]	0.154 × 0.113 × 0.103
2 Θ range [°]	4.54 .. 52.93
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections, collected	52087
Reflections, unique	6248 [R _{int} = 0.0406, R _{sigma} = 0.0199]
Reflections, observed [I ≥ 2 σ (I)]	5757
Data / Restraints / Parameters	6248 / 66 / 528
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0295, wR ₂ = 0.0724
R indices (all data)	R ₁ = 0.0329, wR ₂ = 0.0747
Weighting parameters	w1 = 0.0305, w2 = 1.7004
Largest diff peak and hole [e Å ⁻³]	0.59/-0.36

7.3 NMR Spektren der neuen Liganden

Abbildung A8: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren des Liganden L3.

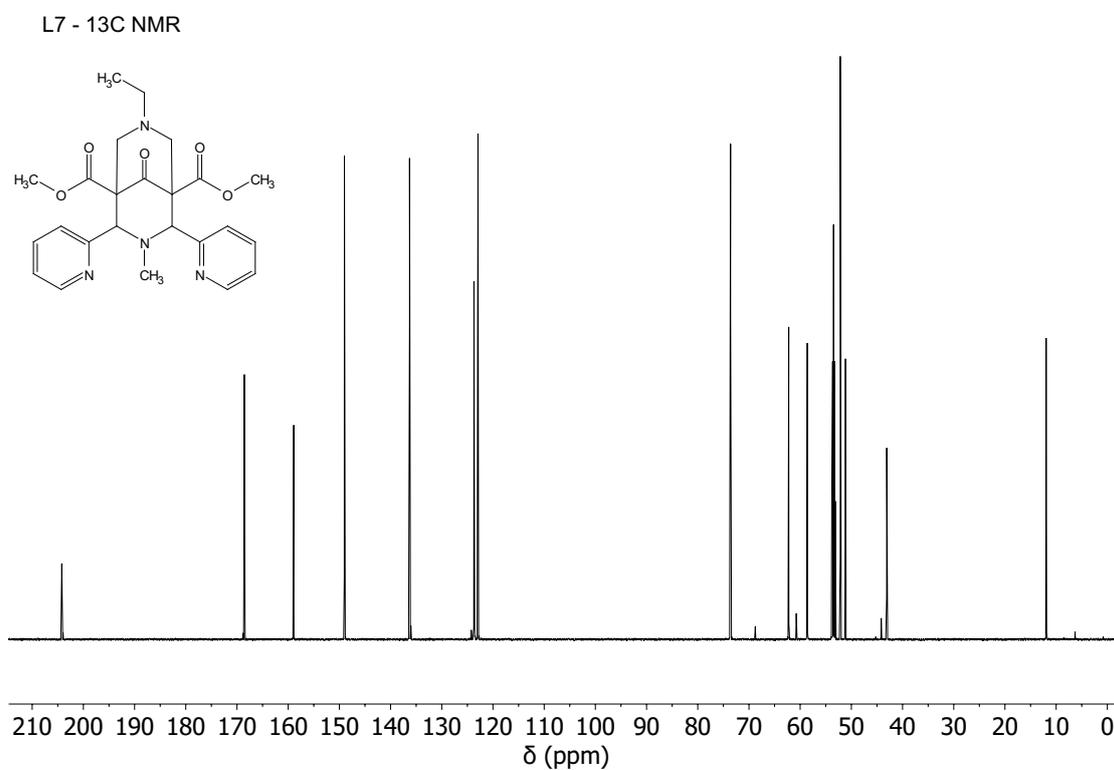
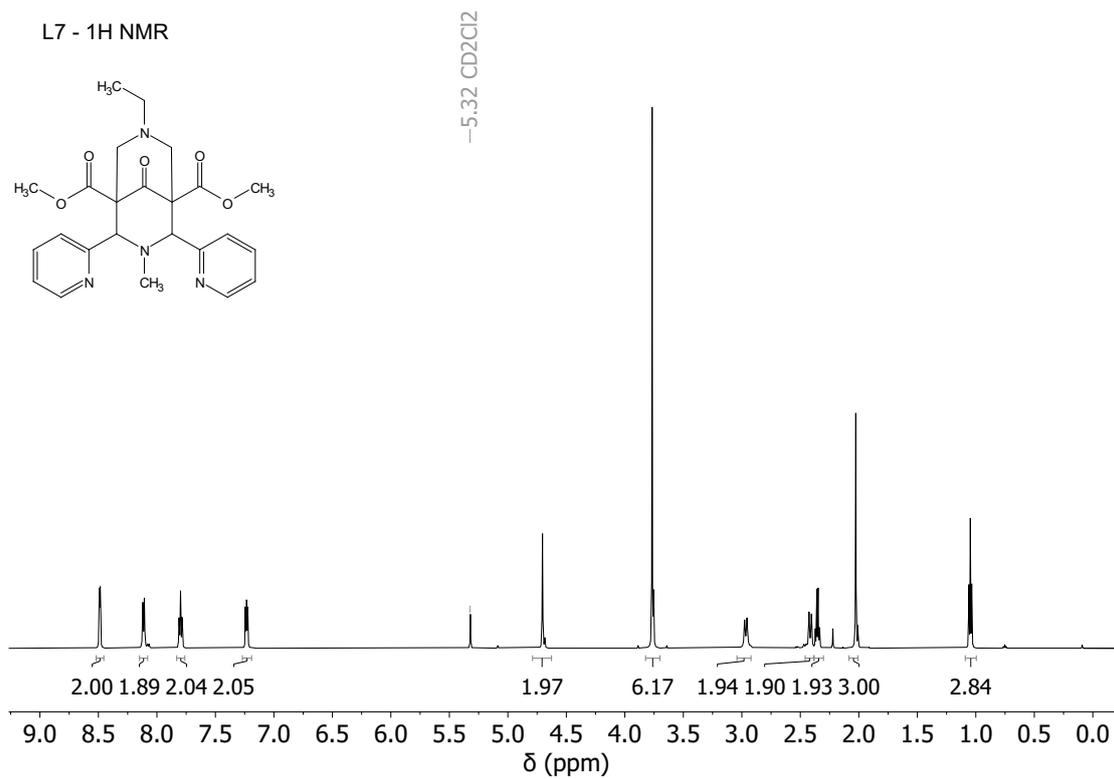


Abbildung A9: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren des Liganden L7.

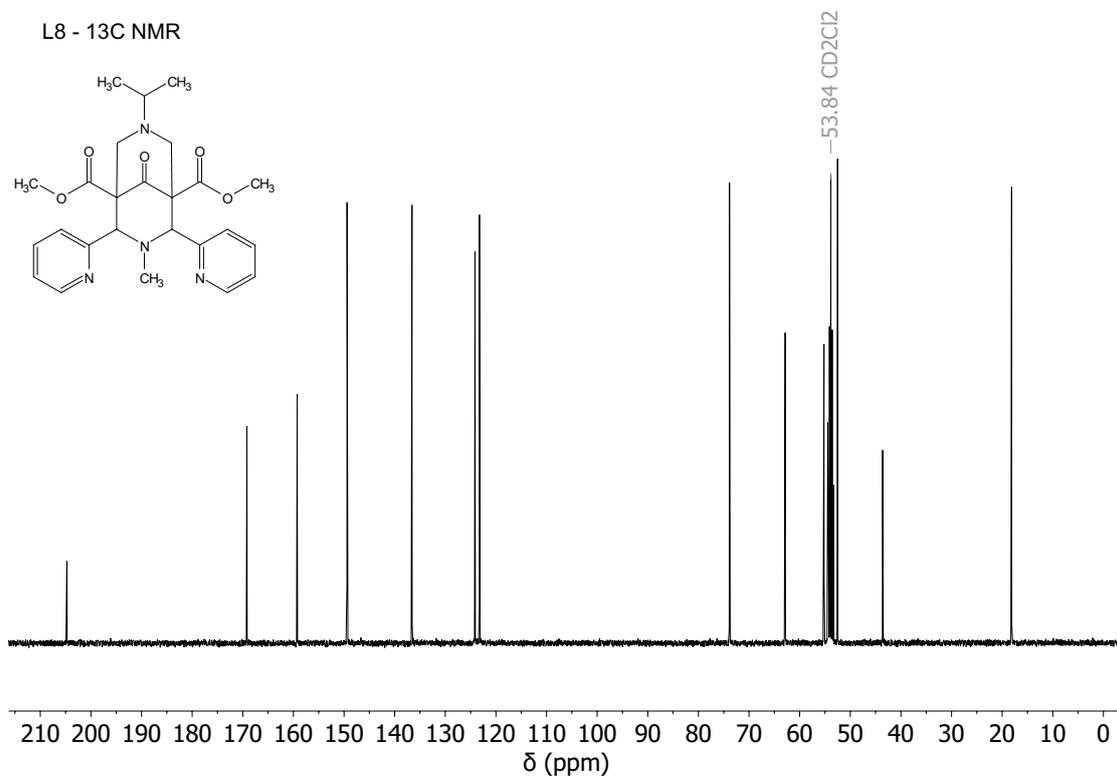
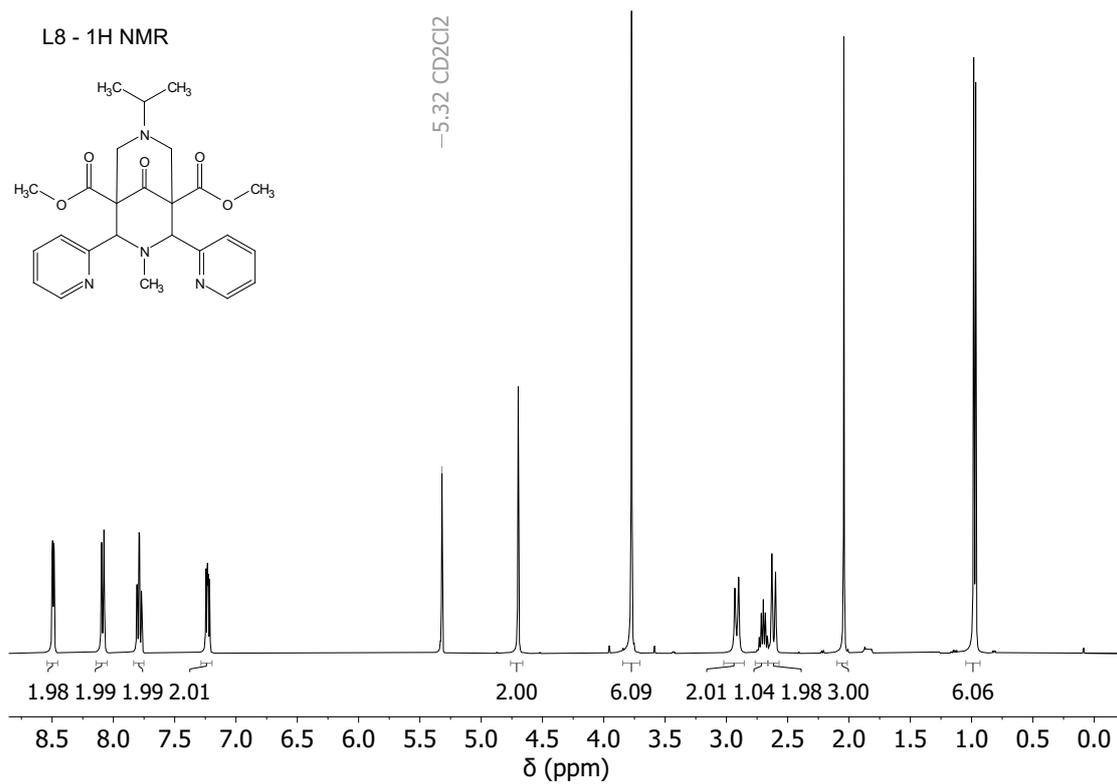


Abbildung A10: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren des Liganden L8.

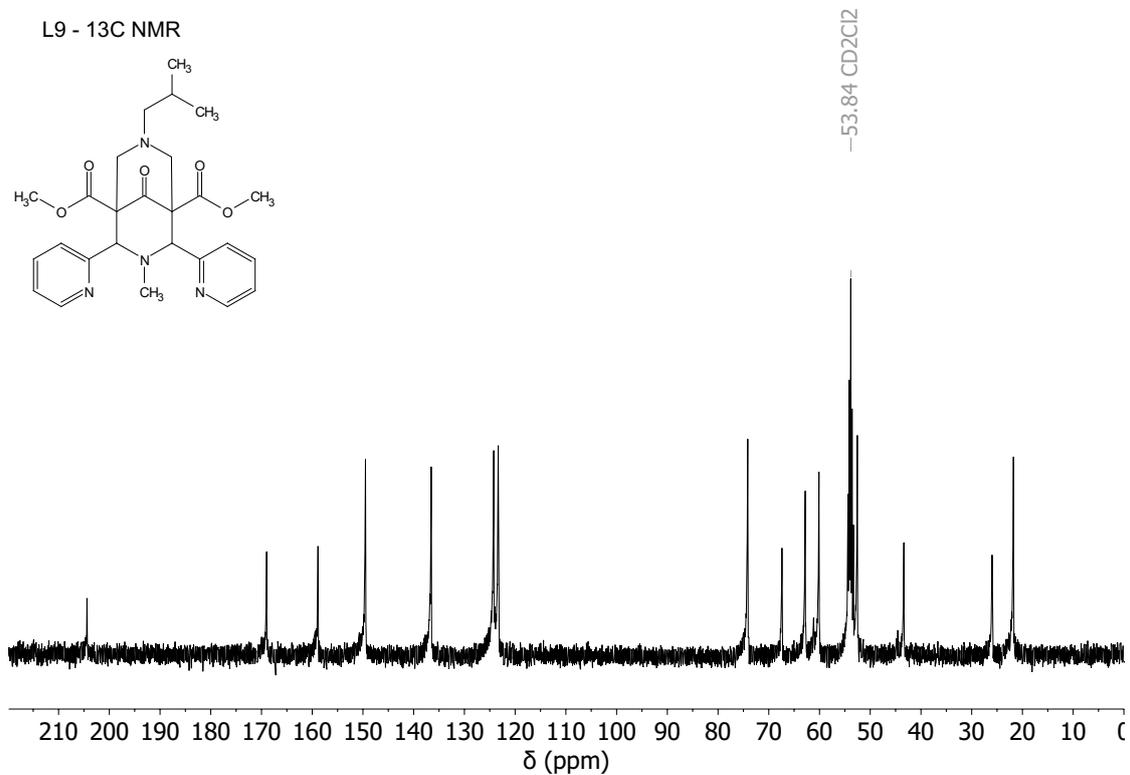
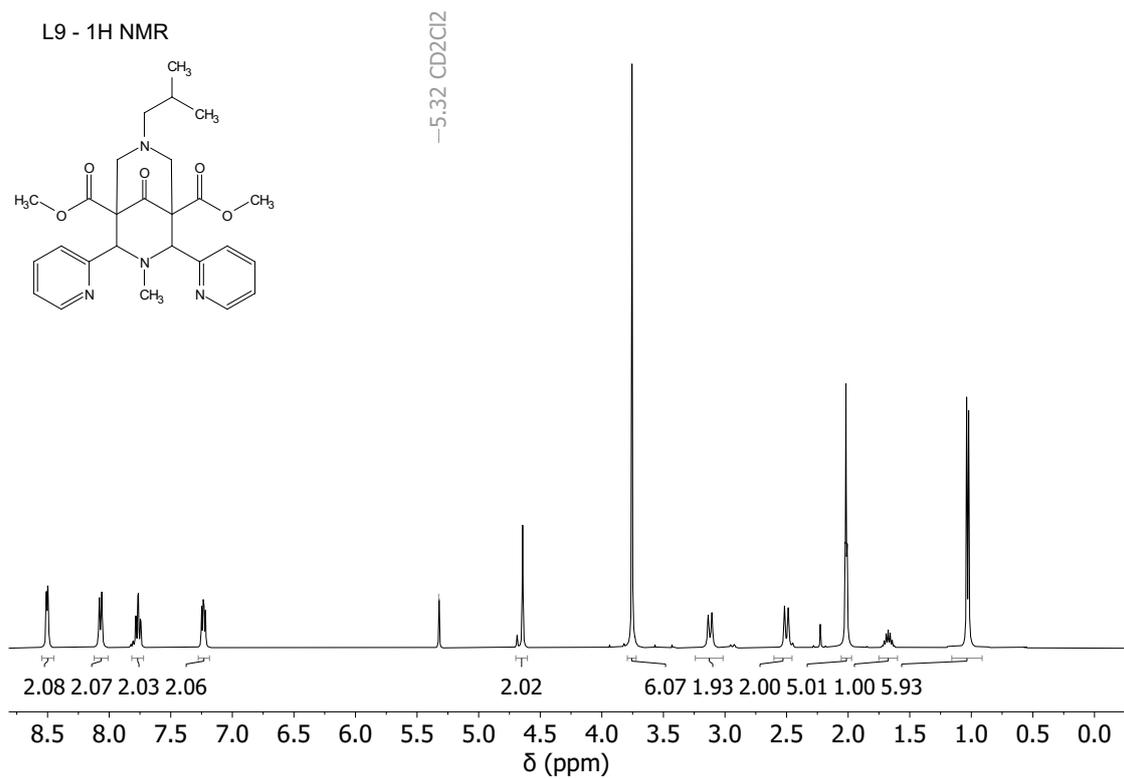


Abbildung A11: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren des Liganden L9.

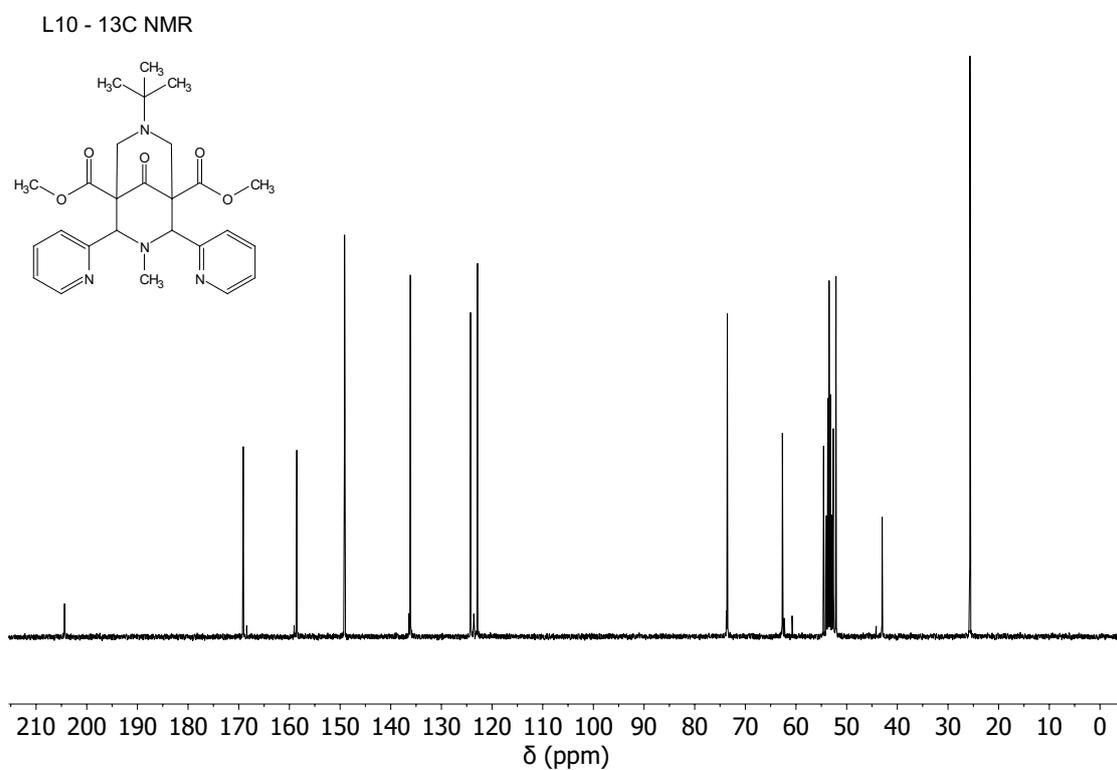
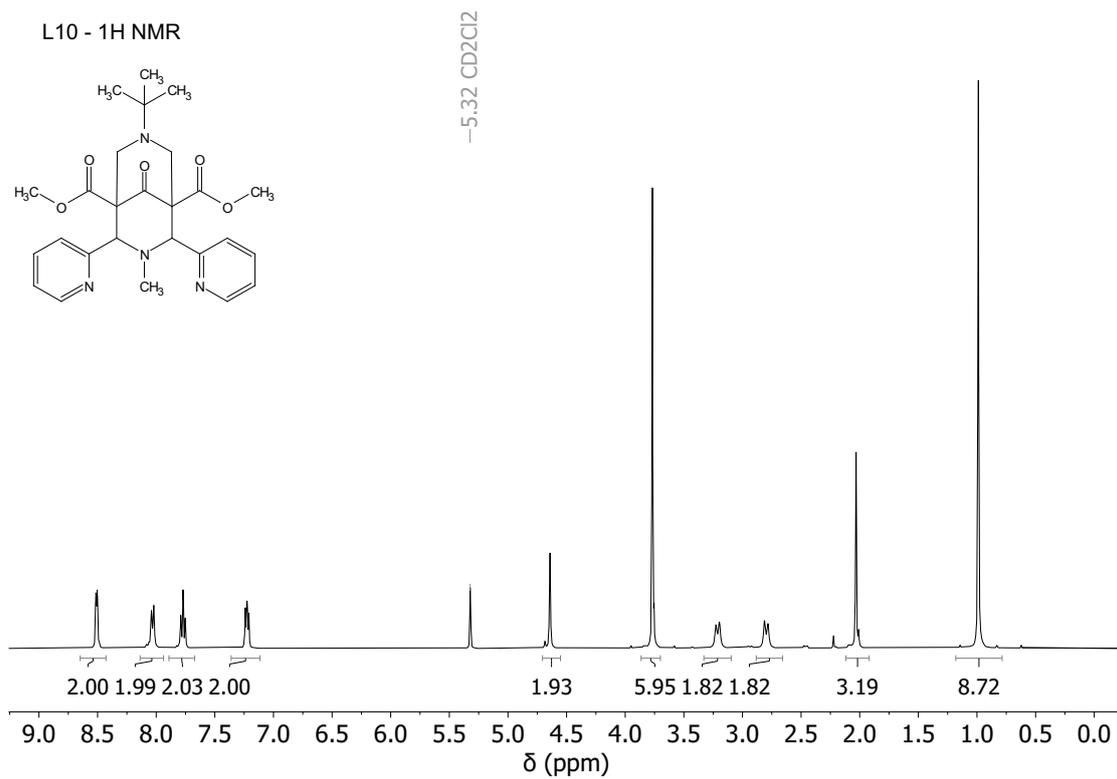


Abbildung A12: ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren des Liganden L10.

7.4 Auswertung der Kupfer-katalysierte Aziridinierung

Exemplarische Auswertung der katalytischen Aziridinierung der Katalyse mit $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$.

Für die Katalyse wurden 30.0 mg PhINTs ($80.4 \mu\text{mol}$, $M_{\text{W}} = 372.2 \text{ g/mol}$) als Oxidationsmittel und 13.6 mg 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) ($80.9 \mu\text{mol}$, $M_{\text{W}} = 168.2 \text{ g/mol}$) als interner Standard eingesetzt. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgt aus dem Verhältnis zwischen dem Integral des Aziridins bei 2.97 ppm (1 H) und dem Integral des internen Standards TMB bei 6.08 ppm ($3 \text{ H}^{\text{arom}}$) anhand der nachfolgenden Gleichungen.

$$\begin{aligned}
 n_{\text{Az}} &= \frac{\int_{\text{Az}}(2.98)}{\int_{\text{TMB}}(6.08)} \cdot 3 \cdot n_{\text{TMB}} \\
 &= \frac{0.82}{3} \cdot 3 \cdot 80.9 \mu\text{mol} = 66.3 \mu\text{mol} \\
 \text{Ausbeute} &= \frac{n_{\text{Az}}}{n_{\text{PhINTs}}} = \frac{66.3}{80.4} = 0.82
 \end{aligned}$$

Für den Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$ ergibt sich hieraus eine prozentuale Ausbeute von 82 % gegen-

über dem eingesetzten Oxidationsmittel.

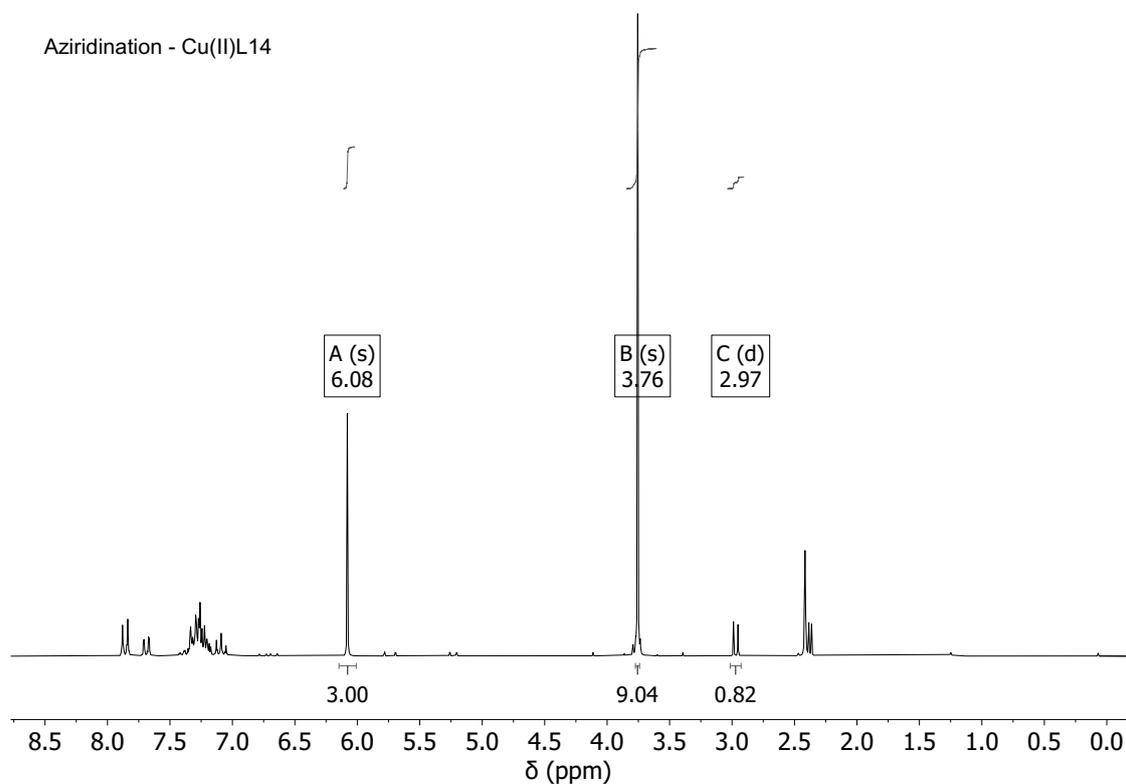


Abbildung A13: Exemplarisches NMR der katalytischen Aziridinierung von Styrol mit $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L14}(\text{MeCN})]^{2+}$.

7.5 Kinetiken - Thioanisol

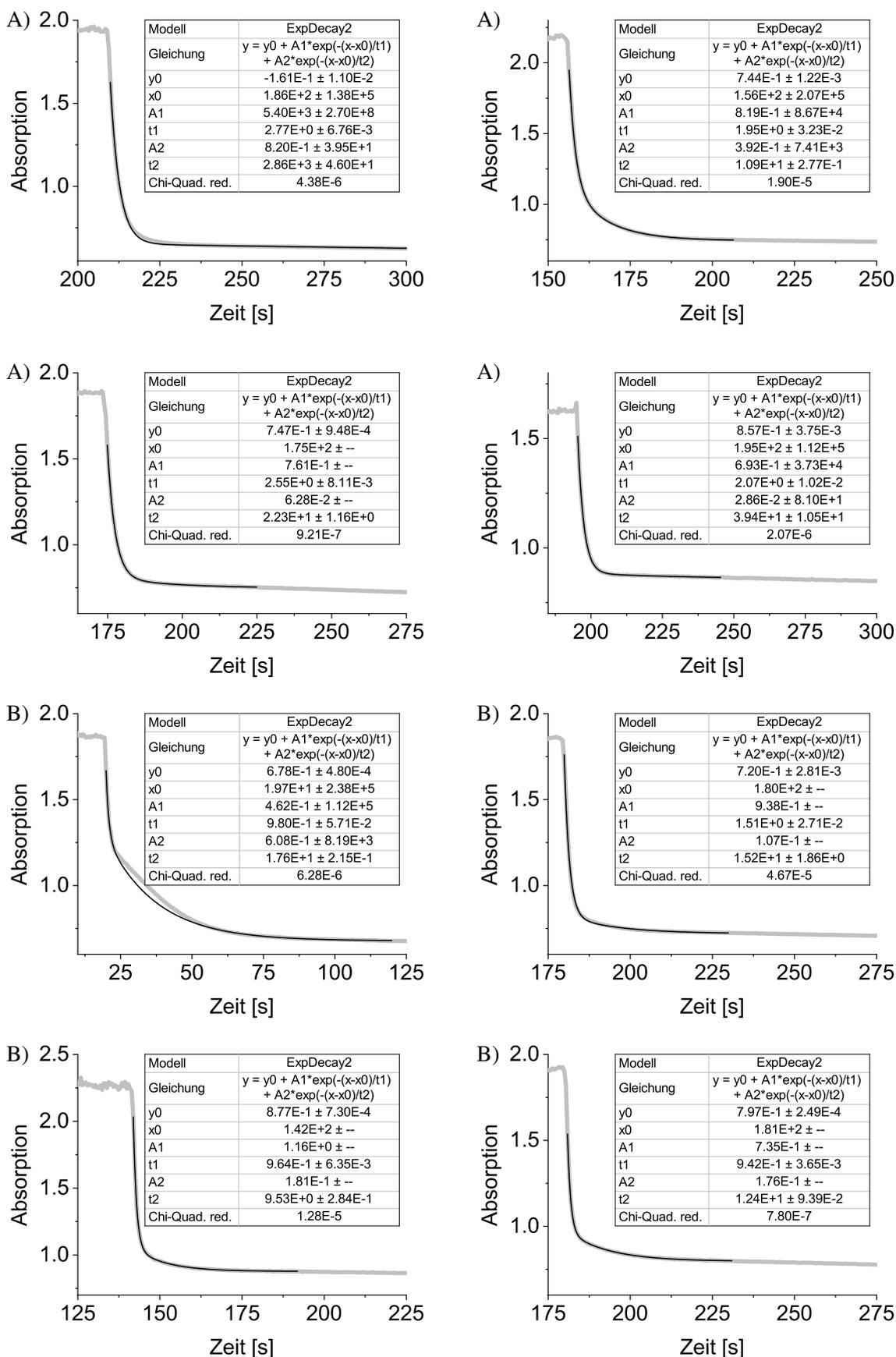


Abbildung A14: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 2.5 (A) bzw. 5.0 mM (B) Thioanisol. ($C_{\text{Fe}(\text{II})} = 0.5 \text{ mM}$, 1.0 – 1.5 eq PhINTs, MeCN, Ar, 25 °C).

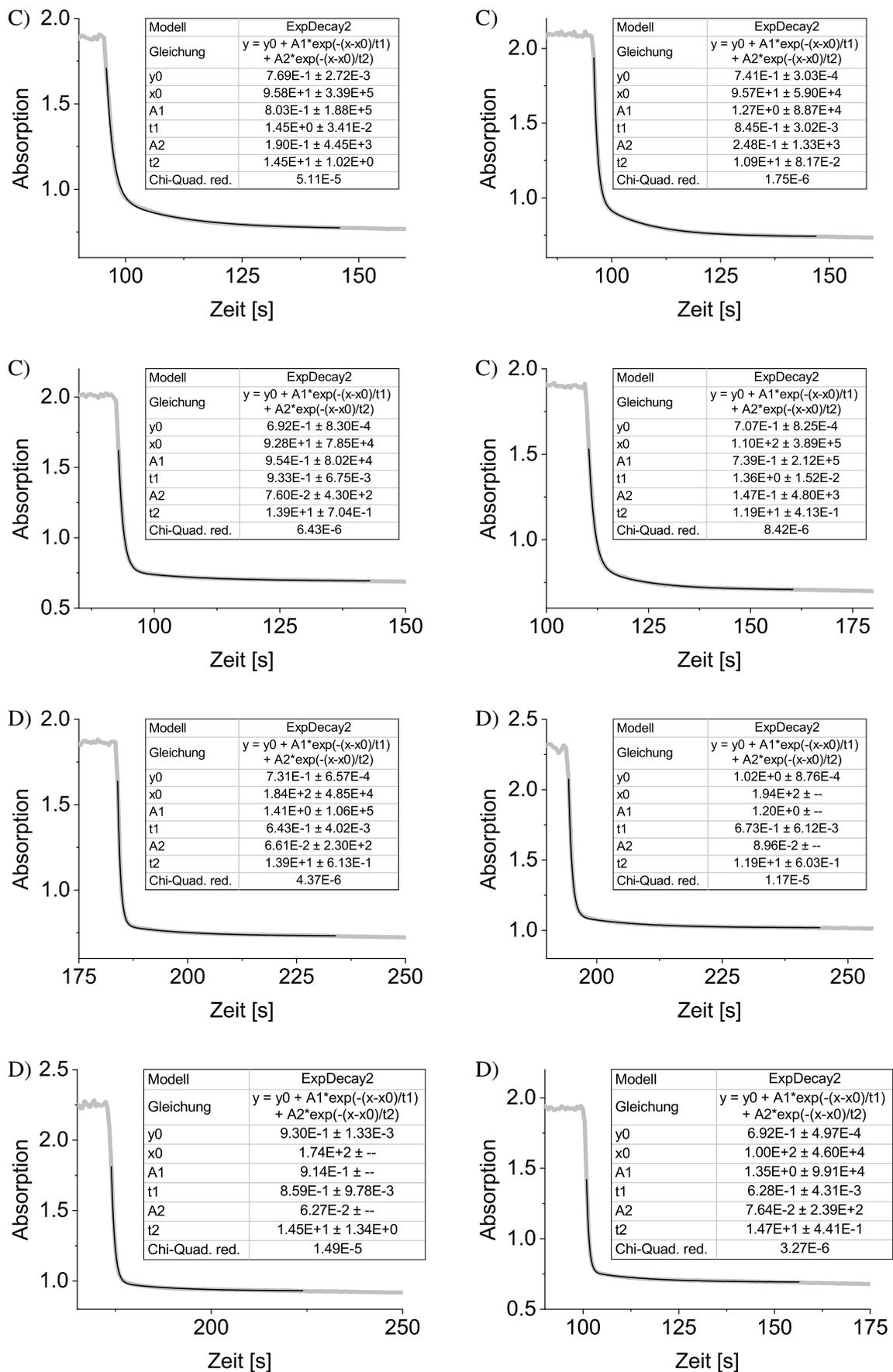


Abbildung A15: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 7.5 (C) bzw. 10 mM (D) Thioanisol. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 1.0 – 1.5 eq PhINTs, MeCN, Ar, 25 °C).

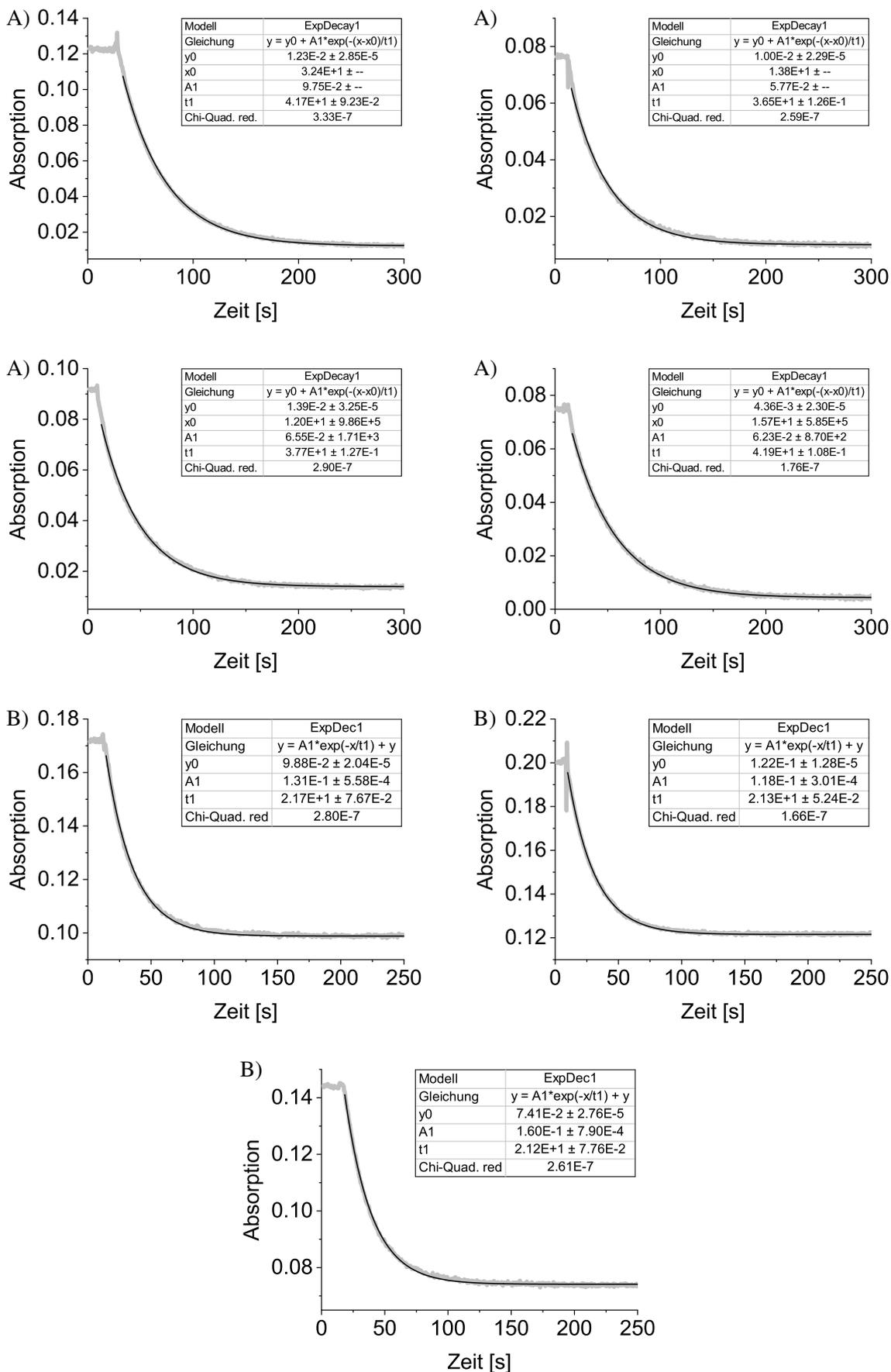


Abbildung A16: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 2.5 (A) bzw. 5.0 mM (B) Thioanisol. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 0.5 – 1.1 eq PhINTs, MeCN, Ar, 25 °C).

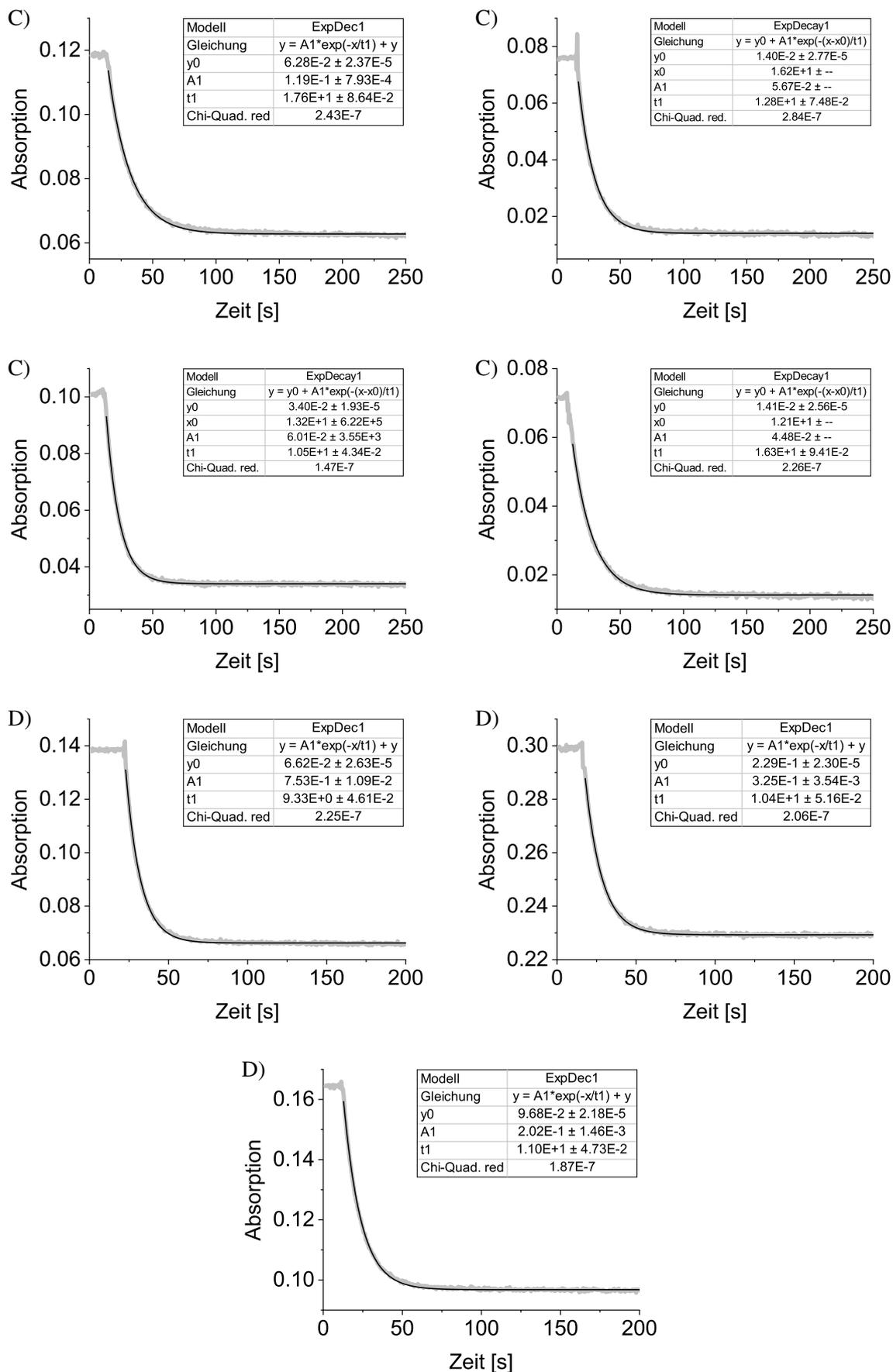


Abbildung A17: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 7.5 (C) bzw. 10 mM (D) Thioanisol. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 0.5 – 1.1 eq PhINTs, MeCN, Ar, 25 °C).

7.6 Kinetiken - Cyclohexadien

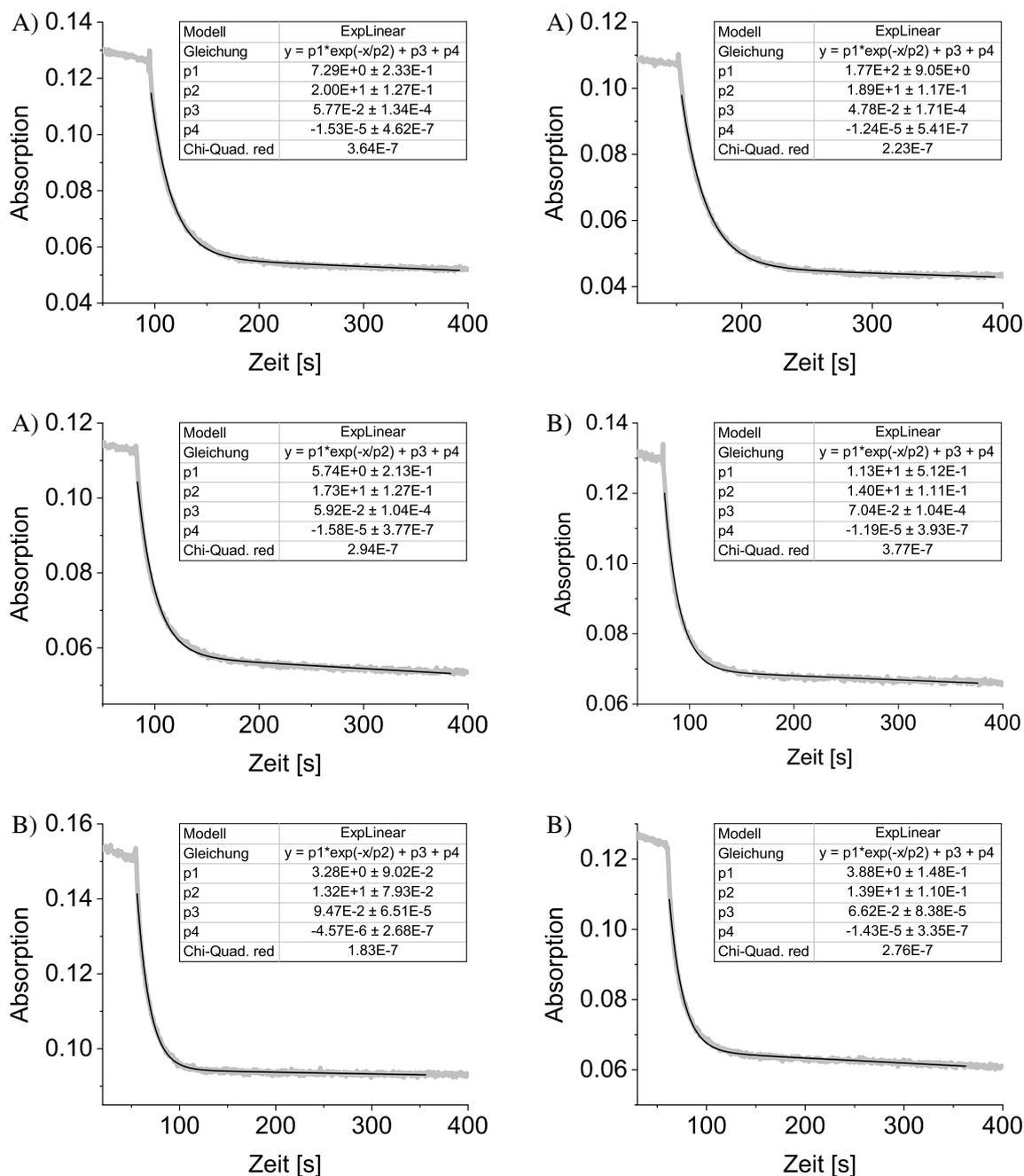


Abbildung A18: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 10 (A) bzw. 15 mM (B) 1,3-CHD. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 1.0 – 1.5 eq PhINTs, MeCN, Ar, 25 °C).

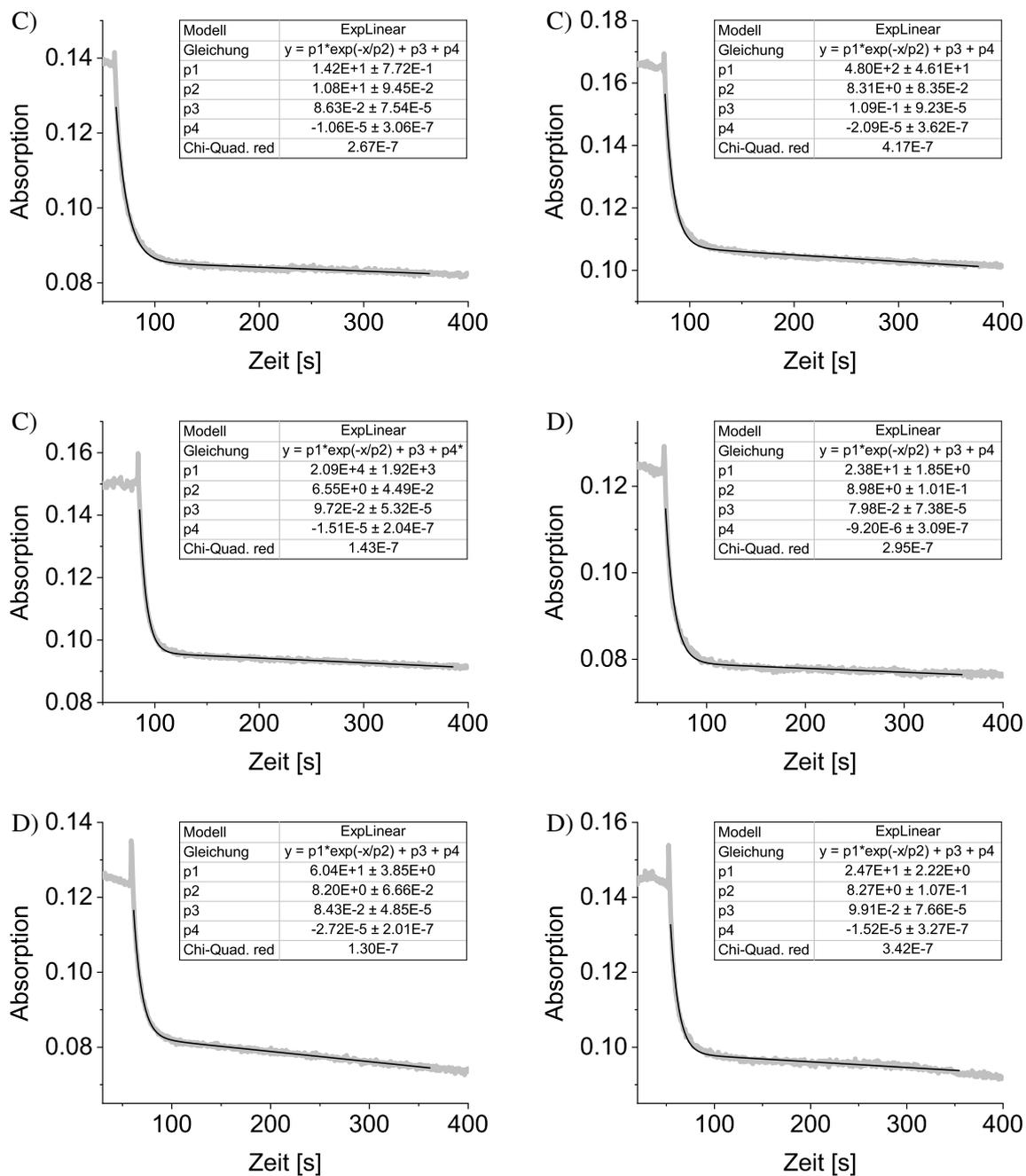


Abbildung A19: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L5}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 20 (C) bzw. 25 mM (D) 1,3-CHD. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 1.0 – 1.5 eq PhINTs, MeCN, Ar, 25 °C).

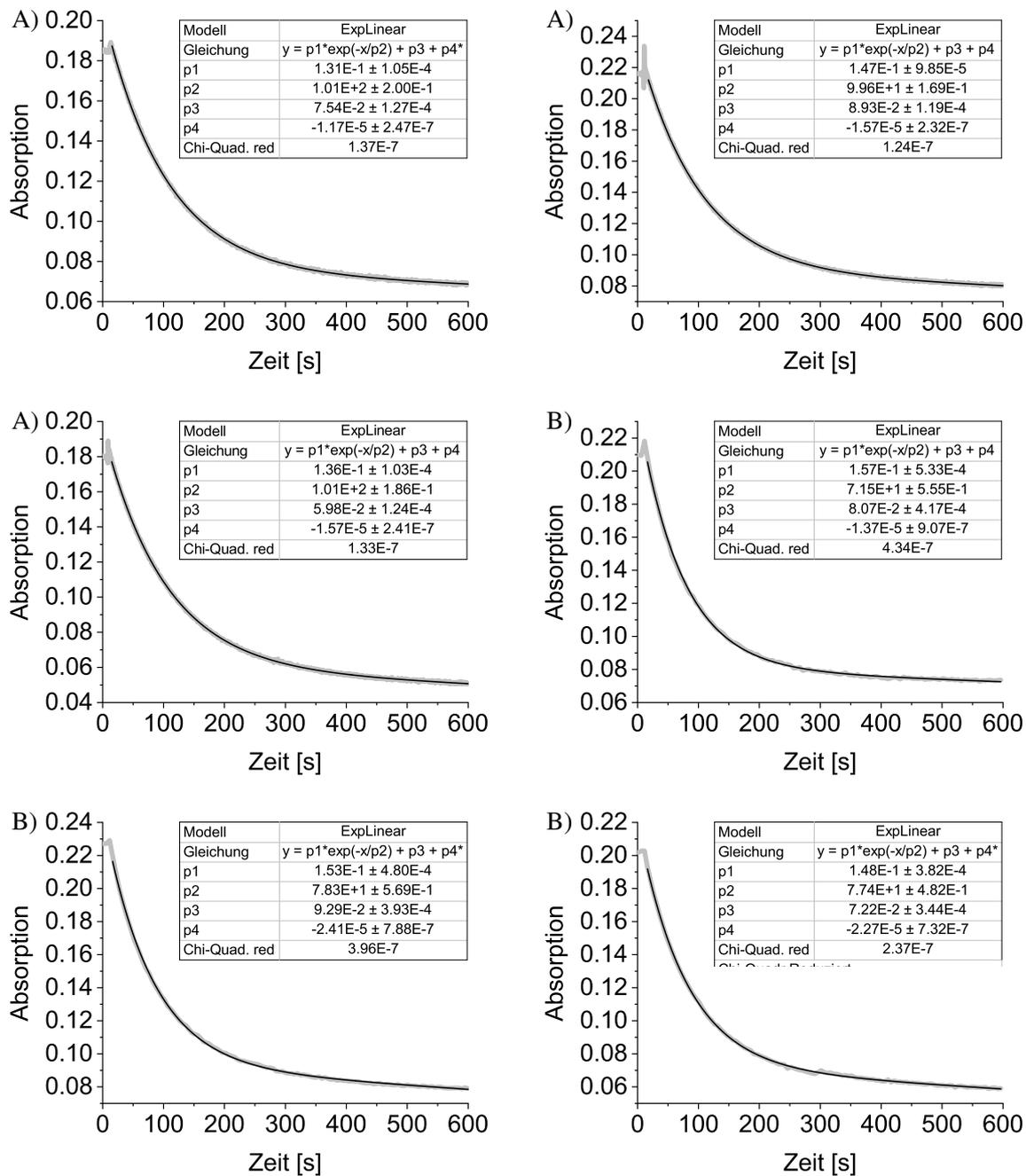


Abbildung A20: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 20 (A) bzw. 25 mM (B) 1,3-CHD. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, 0.5 – 1.1 eq PhINTs, MeCN, Ar, 25 °C).

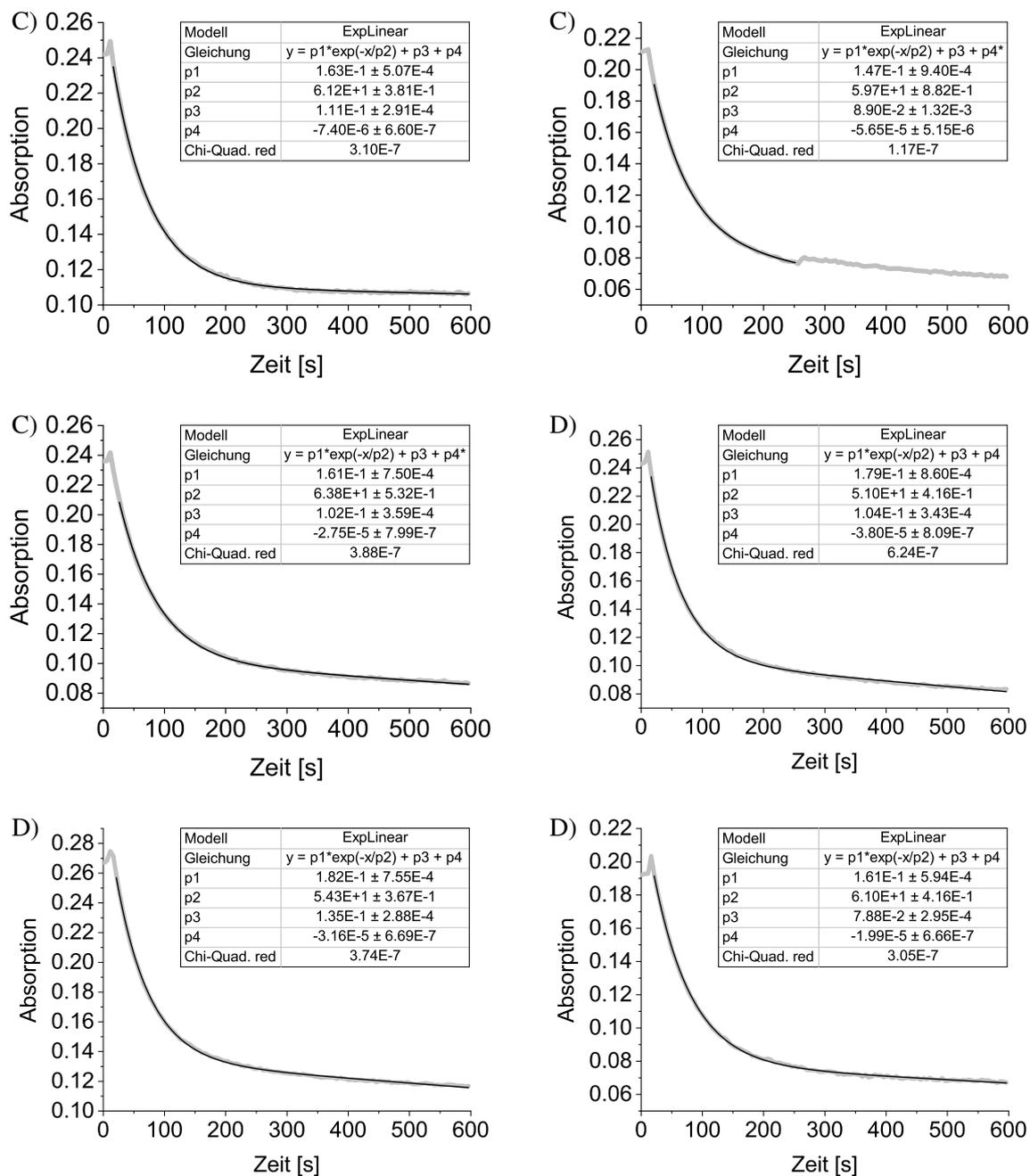


Abbildung A21: Bestimmung der Reaktionskinetik der Nitrenspezies $[\text{Cu}^{\text{IV}}\text{L6}(\text{NTs})]^{2+}$ mit 30 (C) bzw. 35 mM (D) 1,3-CHD. ($C_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ mM}$, $0.5 - 1.1 \text{ eq PhINTs}$, MeCN, Ar, 25°C).

7.7 Tandem-MS Messungen

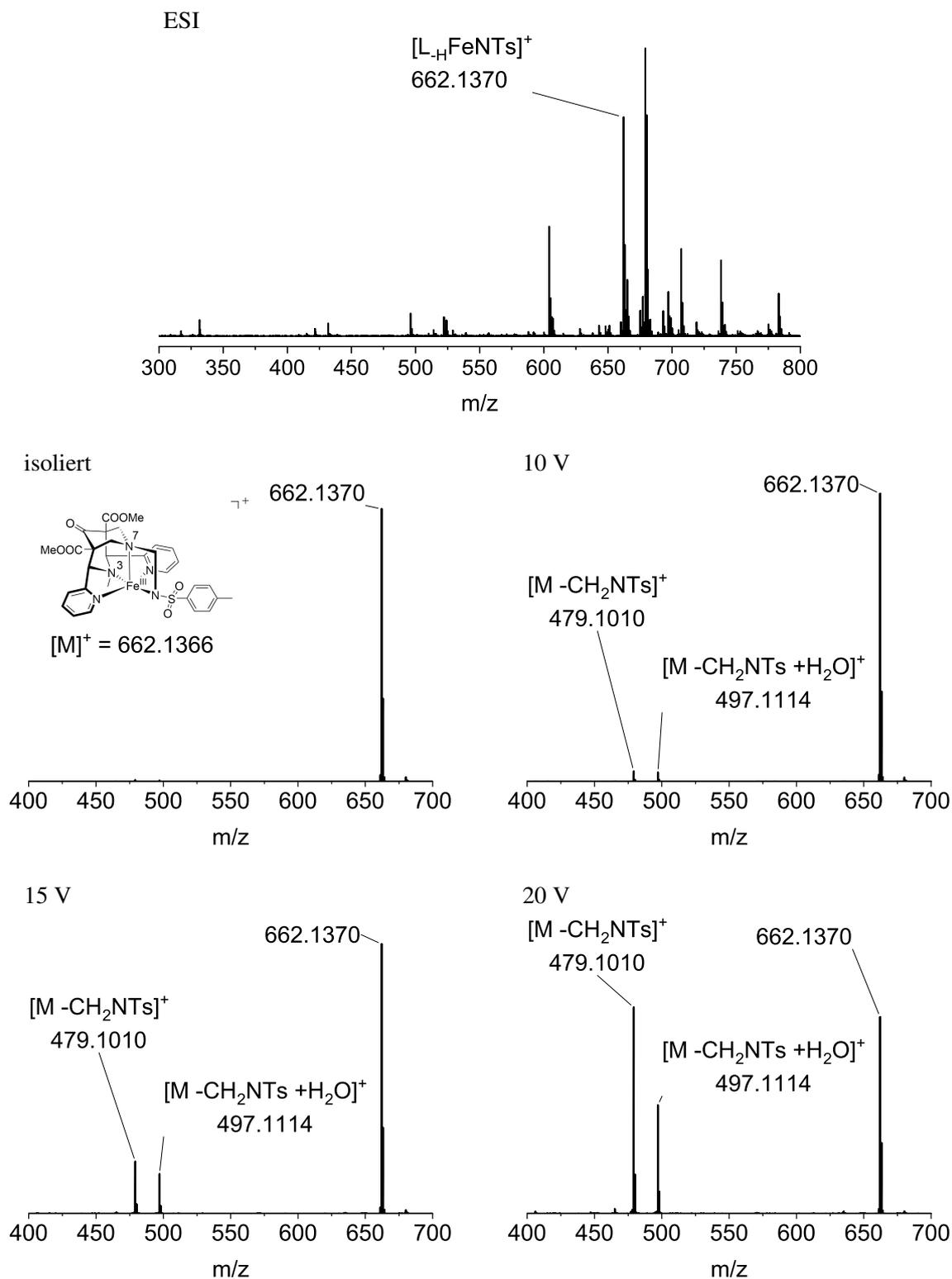


Abbildung A22: Q-TOF ESI-MS Messung des Komplexes $[Fe^{II}L1(MeCN)_2]^{2+}$ und Tandem-MS Messungen der Abbauprodukte $[L-HFeNTs]^+$. Die angelegte Beschleunigungsspannung ist in jeweiligen Spektrum angegeben.

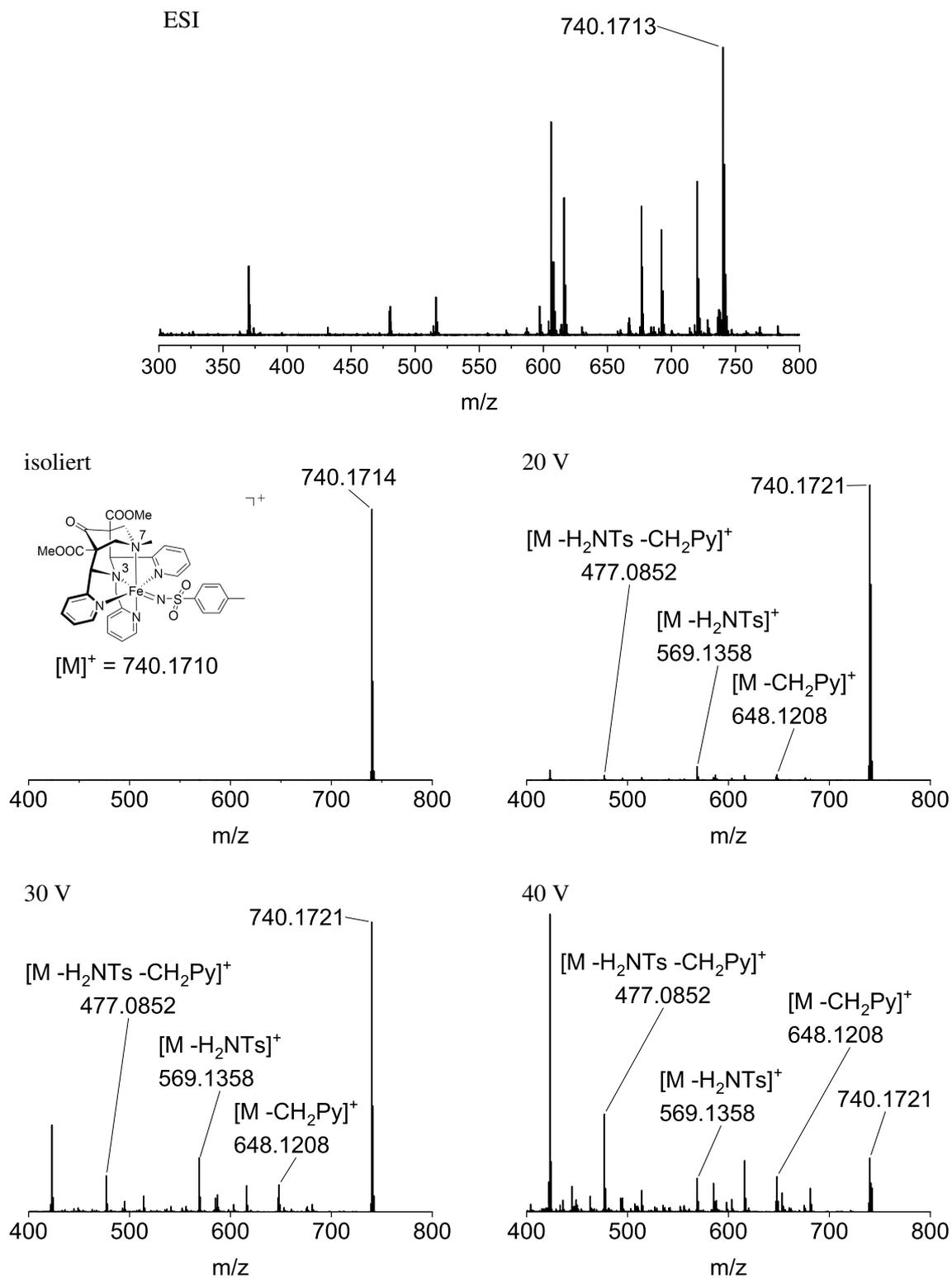


Abbildung A25: Q-TOF ESI-MS Messung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6}(\text{MeCN})]^{2+}$ und Tandem-MS Messungen der Spezies $[\text{FeL6 NTs}]^+$. Die angelegte Beschleunigungsspannung ist im jeweiligen Spektrum angegeben.

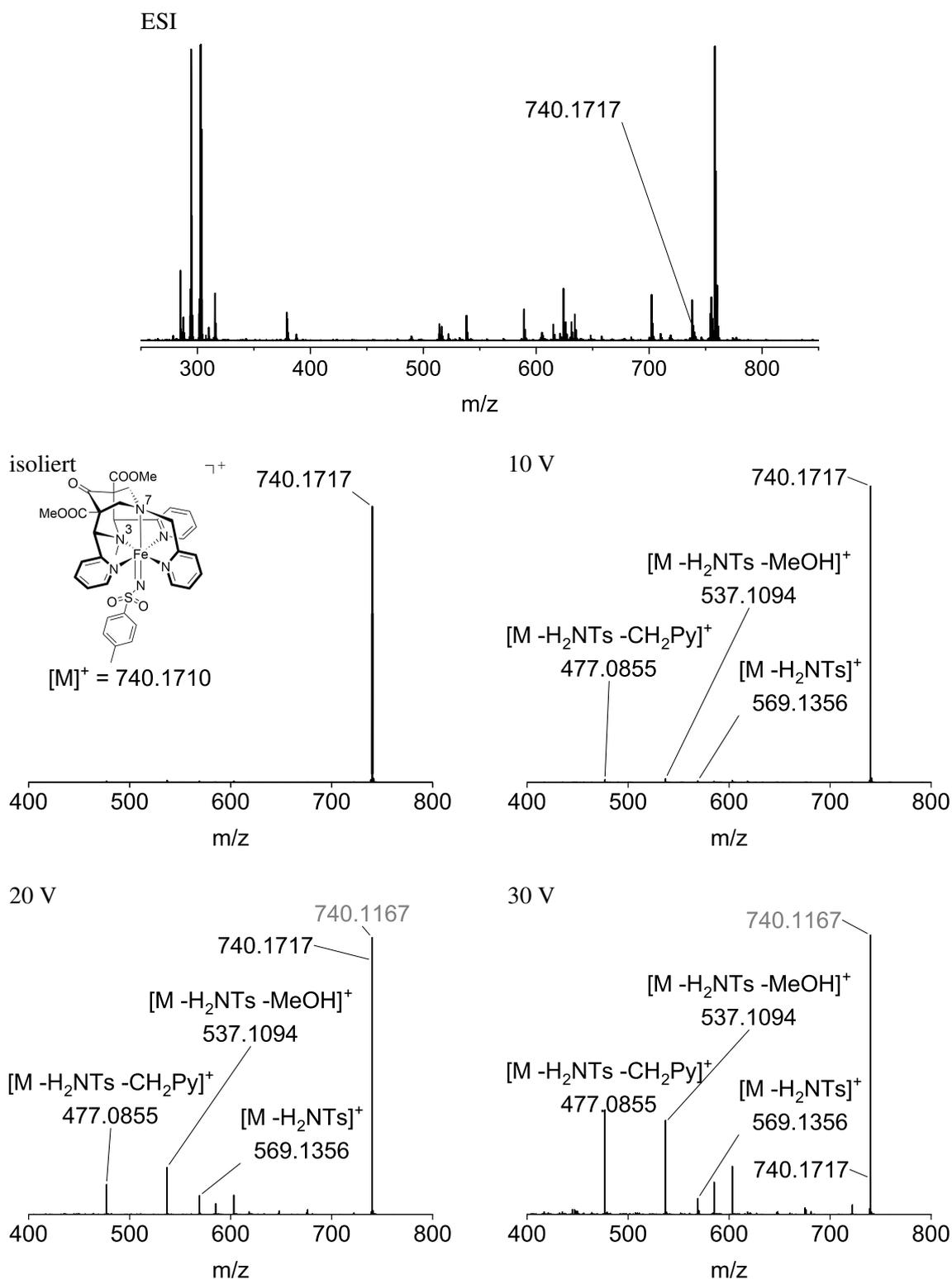


Abbildung A23: Q-TOF ESI-MS Messung des Komplexes $[Fe^{II}L5(MeCN)]^{2+}$ und Tandem-MS Messungen der Spezies $[FeL5NTs]^+$. Die angelegte Beschleunigungsspannung ist im jeweiligen Spektrum angegeben.

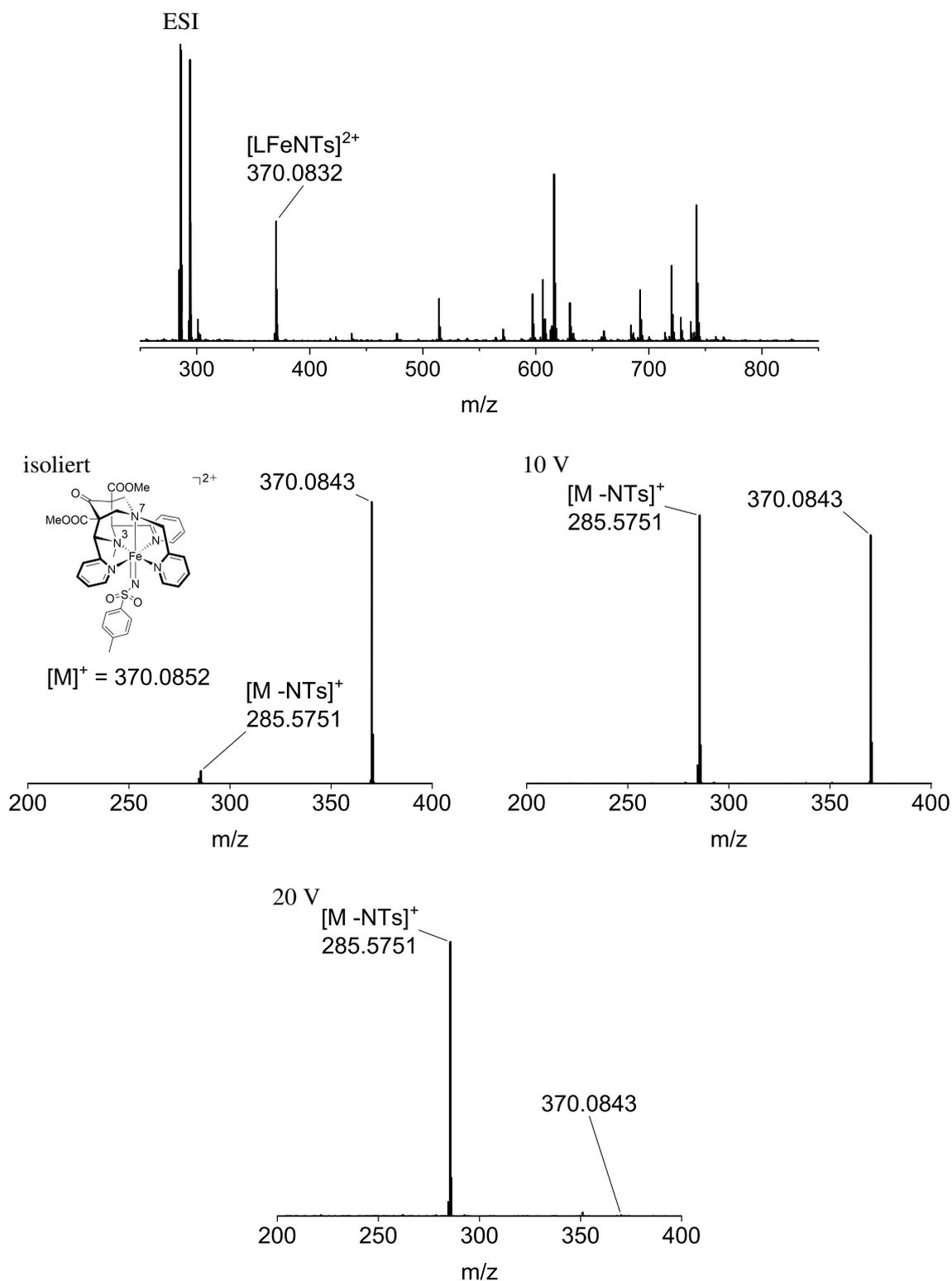


Abbildung A24: Q-TOF ESI-MS Messung des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L5}(\text{MeCN})]^{2+}$ und Tandem-MS Messungen der Spezies $[\text{FeL5 NTs}]^{2+}$. Die angelegte Beschleunigungsspannung ist im jeweiligen Spektrum angegeben.

Danksagung

Zuletzt möchte ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich unterstützte und mir geholfen haben, dass diese Arbeit in dieser Form entstanden ist.

An erster Stelle möchte ich mich bei dir Peter bedanken. Danke, dass du mich in deiner Arbeitsgruppe aufgenommen hast, immer eine offene Tür und ein offenes Ohr für Fragen und Diskussionen hattest und dass du neben der Arbeit auch immer den Menschen in uns siehst.

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

Mein weiterer Dank geht an ...

...Fridolin Röhs für die Untersuchungen meiner Eisenkomplexe mittels Mößbauerspektroskopie.

...Michael Gast für die zahlreichen Strukturen der Kupferkomplexe die er für mich vermessen und gelöst hat.

...allen Angestellten der chemischen Institute für das Messen meiner Proben, die Hilfe bei Reparaturen, der Reinigung und dem stets freundlichen Umgang miteinander.

...Marlies und Karin für die Hilfe bei allem Organisatorischen, der Unterstützung bei Anträgen und beim Ausfüllen von Formularen.

...meinen Forschungsstudenten Christine, Elena, Jana, Lisa, Sandra und Tim für die gute Arbeit und die Bereitschaft sich meinen Aufgabenstellungen anzunehmen.

...meinen beiden Korrekturleserinnen Katha und Julia, ohne die diese Arbeit wohl niemals fertig geworden wäre und mit Sicherheit nicht das inhaltliche und sprachliche Niveau erreicht hätte.

...allen ehemaligen und jetzigen Mitglieder des AK Comba und Linti, die stets für gute Laune gesorgt haben, immer eine helfende Hand für mich hatten und nicht zuletzt auf Konferenzen und den Skiseminaren für eine tolle Gesellschaft gesorgt haben.

...Bodo und Marion für alle Hilfestellungen und die Unterstützung bei IT-Problemen und Messungen.

...Maik, ohne den der Laboralltag definitiv ein anderer wäre und der immer unterstützend und helfend zur Seite steht, selbst an Wochenenden und in seinem Urlaub.

...allen Freunden und Wegbegleitern denen ich in den letzten Jahren begegnen durfte und die mir auch abseits der Arbeit eine tolle Zeit geschenkt haben.

...und meiner Familie zuhause und hier in Heidelberg. Danke für eure Unterstützung, die Motivation und aufbauenden Worte, das Verständnis für mich in allen Lebenssituationen und einfach dafür, dass ihr immer für mich da seid. Ohne euch wäre diese Arbeit niemals möglich gewesen!



Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zum Thema

**Bispidin-basierte Kupfer- und Eisennitrenkomplexe
Charakterisierung, mechanistische Studien, katalytische Anwendung**

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

.....
Ort und Datum

.....
Unterschrift