

Geometrie, Spinzustand und Reaktivität verzerrt-oktaedrischer Eisen-Komplexe im Lichte des Liganddesigns

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Nicole Kroll

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Martin Oestreich

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Martin Bröring

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Lutz Gade

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23. Mai 2019

Berlin 2019

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Themenbereiche, die sich mit dem Einfluss der Ligandenumgebung von pentadentaten Liganden auf die Geometrie, den Spinzustand und die Reaktivität von Eisen-Komplexen befassen, bearbeitet. Einerseits konnte der isolierte Einfluss der Donoratome auf die Ligandenumgebung und damit auf die Struktur der Chelatkomplexe eindeutig gezeigt werden. Dazu wurde der Ligand **TPSEN** (*N,N*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2-[(pyridin-2-ylmethyl)thio]ethan-1-amin) synthetisiert und dessen Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ strukturell beschrieben. Der Vergleich der Komplexe des **TPSEN** mit denen der literaturbekannten topologisch ähnlichen Liganden **BnTPEN** (*N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin) und **TPOEN** (*N,N*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2-(pyridin-2-ylmethoxy)ethan-1-amin) zeigte den Einfluss des variablen Donors (N, O, S) auf die Ligandenfeldstärke und damit auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften sowie die Reaktivität der Eisen-Komplexe. Während die Existenz von hochvalenten Eisenkomplexen des **TPSEN** nur indirekt gezeigt werden konnte, kann $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ (eine reine *ls*-Verbindung) eine relativ langlebige Oxoferrylspezies stabilisieren. Eine Eisen(III)-hydroperoxid-Spezies ist dagegen für beide Liganden zugänglich. Die Variation des Coliganden (OTf, MeCN, py) an den Eisen(II)-Komplexen mit **TPSEN**-Ligand zeigte ebenfalls einen großen, mit den Annahmen aus der Ligandenfeldtheorie im Einklang stehenden Einfluss auf die Eigenschaften des Komplexes. Während $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ eine reine *hs*-Verbindung ist, handelt es sich bei $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ um SCO-Systeme mit unterschiedlichen Halbstufentemperaturen. Weiterhin konnte der Einfluss der Anordnung der Donoratome im dreidimensionalen Raum durch eine Ligand-vermittelte Verzerrung auf die Struktur-, Konfigurations- und Spinzustandpräferenzen der Metallkomplexe gezeigt werden. Dazu wurden die Eisen(II)-Komplexe zweier strukturell ähnlicher N_5 -Liganden **L03** (6-Methyl-6-(pyridin-2-yl)-1,4-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,4-diazepan) und **L04** (*N*¹,*N*^{3,2}-Trimethyl-2-(pyridin-2-yl)-*N*¹,*N*³-bis(pyridin-2-ylmethyl)propan-1,3-diamin) mit identischen Donorsatz im Festkörper und in Lösung untersucht. Während die Komplexe des offenkettigen Liganden **L04** eine nahezu ideale oktaedrische Geometrie zeigen, erzwingt die Rigidität des Liganden **L03** ein stark verzerrtes Koordinationspolyeder, welches zwischen einem Oktaeder und einem trigonalem Prisma liegt, da die *trans*-Verlängerung der Fe–N-Bindungen durch das starre Ligandengerüst nicht kompensiert werden kann. Diese Ligand-bedingte Verzerrung reduziert signifikant die Ligandenfeldstärke der Komplexe, was zu einer deutlichen Bevorzugung des elektronischen *hs*-Zustands, der Entstehung von Konfigurationsisomeren und einer hohen kinetischen Labilität hinsichtlich des Ligandenaustausches und der Oxidation des Zentralions führt. Darüber hinaus konnte der Eisen(IV)-oxo-Komplex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ als biomimetischer Nicht-Häm-Modellkomplex hinsichtlich Bildungseffizienz und -geschwindigkeit, Stabilität und Folgereaktionen sowie als Modellsystem für die Eisen-vermittelte O–O-Bindungsknüpfung im Photosystem II untersucht werden. Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit einer überstöchiometrischen Menge an *m*CPBA zeigte ohne Zugabe eines weiteren Substrates die Bildung von Disauerstoff und die partielle Rückbildung des Ausgangskomplexes. Diese Reaktivität ist für Nicht-Häm-Eisenverbindungen beispiellos.

Abstract

This dissertation presents three topics dealing with the influence of the ligand environment of pentadentate ligands on geometry, spin state, and reactivity of iron complexes. On the one hand, the isolated influence of the donor atoms on the ligand environment and thus on the structure of the complexes could be clearly demonstrated. For this purpose, the ligand **TPSEN** (*N,N*-bis(pyridine-2-ylmethyl)-2-[(pyridine-2-ylmethyl)thio]ethane-1-amine) was prepared and its iron(II) complex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ structurally described. The comparison of the complexes of **TPSEN** with those of the topologically similar ligands known by literature **BnTPEN** (*N*-benzyl-*N,N',N'*-tris(2-pyridylmethyl)ethane-1,2-diamine) and **TPOEN** (*N,N*-bis(pyridine-2-ylmethyl)-2-(pyridine-2-ylmethoxy)ethane-1-amine) showed the influence of the variable donors (N, O, S) on the ligand field strength and thus on the structural and electronic properties as well as the reactivity of the iron complexes. Whereas the existence of high-valent iron complexes of **TPSEN** could only be shown indirectly, $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ (a pure *ls* compound) can stabilize a relatively long-lived oxoiron species. An iron(III)-hydroperoxide species is accessible to both ligands. The variation of the co ligand (OTf, MeCN, py) in the iron(II) complexes with **TPSEN** also showed a large influence on its properties of the complex consistent with the assumptions of the ligand field theory. While $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ is a pure *hs* species, $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ are SCO systems with different turnover temperatures ($t_{1/2}$). Furthermore, the influence of the arrangement of the donor atoms in three-dimensional space on the structure, configurational and spin-state preferences of the metal complexes could be shown by ligand-mediated distortion. For this purpose, the iron(II) complexes of two structurally similar N_5 ligands **L03** (6-methyl-6-(pyridine-2-yl)-1,4-bis(pyridine-2-ylmethyl)-1,4-diazepane) and **L04** (*N*¹,*N*^{3,2}-trimethyl-2-(pyridine-2-yl)-*N*¹,*N*³-bis(pyridine-2-ylmethyl)propane-1,3-diamine) with identical donor set have been studied in the solid state and in solution. While the complexes of the open-chain ligand **L04** show a nearly ideal octahedral geometry, the rigidity of **L03** forces a strongly distorted coordination polyhedron which is between octahedron and a trigonal prism. The reason is the *trans*-extension of the Fe–N bonds which can not be compensated by the rigid ligand skeleton. This ligand-induced distortion significantly reduces the ligand field strength of the complexes, which leads to a clear preference for the electronic *hs* state, the formation of configurational isomers and a high kinetic lability in terms of ligand exchange and oxidation of the central ion. In addition, the oxo-iron(IV) complex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ could be investigated as a biomimetic non-heme model complex in terms of formation efficiency and rate, stability and consecutive reactions, and as a model system for the iron-mediated O–O bond formation within the Photosystem II. The reaction of $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ with an excess of mCPBA and without addition of another substrate showed the formation of dioxygen and the partial recovery of the starting complex. This reactivity is unprecedented for non-heme iron compounds.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Grohmann im Zeitraum von Mai 2013 bis März 2019 angefertigt (Februar 2017 bis September 2018 Elternzeit). Die experimentellen Ergebnisse, die in Kapitel 2.1 beschrieben sind, wurden unter Anleitung von Prof. Dr. George Britovsek am Imperial College London (Department of Chemistry) mit der Zustimmung von Prof. Dr. Andreas Grohmann im Zeitraum von April 2015 bis Juli 2015 erhalten.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Andreas Grohmann für die interessante Themenstellung, die Betreuung und den mir gewährten Freiraum. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Martin Oestreich für den Vorsitz im Prüfungsausschuss sowie Herrn Prof. Dr. Martin Bröring und Herrn Prof. Dr. Lutz Gade für die Übernahme der Gutachten.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für das freundliche, harmonische Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft, die wissenschaftlichen Diskussionen und die wertvollen Ratschläge.

Den vielen Mitarbeitern am Institut danke ich herzlich für die vielseitige hilfreiche Unterstützung. Frau Sigrid Imme und Frau Juana Krone danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau Samantha Voges für die Aufnahme der temperaturabhängigen Kernresonanzspektren, Frau Dr. Maria Schlangen-Ahl und Herrn Marc Griffel für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frau Paula Nixdorf für die Aufnahme der Datensätze zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Frau Dr. Elisabeth Irran und Herrn Dr. Dennis Wiedemann danke ich für die Unterstützung bei der Auswertung derselben. Herrn Dr. Johannes Pfrommer danke ich für die Einführung in die Clark-Elektroden-Messungen.

Herrn Prof. Dr. George Britovsek danke ich für die Möglichkeit Einblick in einen anderen Arbeitskreis zu bekommen, die Betreuung während meiner Zeit in London und das Lesen des Abschnittes meiner Arbeit zu dem dort bearbeiteten Thema. Auch den Mitarbeitern am Imperial College danke ich das gute Miteinander im Labor und die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Dr. Gerald Hörner möchte ich für die zahlreichen Anregungen, kritischen Kommentare, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, die Durchführung der DFT-Rechnungen und die Erstkorrektur dieser Arbeit danken.

Herrn Dr. Dirk Baabe danke ich für die Aufnahme der Mößbauer- und der SQUID-Spektren, sowie für das Lesen von Teilen dieser Arbeit und die interessanten physikalischen Gespräche.

Dr. Kerstin Hansen, Dr. Jana Gülzow, Dr. Julia Kohl und Dr. Stephan Kohl danke ich für das Lesen einzelner Abschnitte.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die liebe Unterstützung und den Rückhalt bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Bioanorganische Chemie	1
1.1.1	Biomimetische Modellierung.....	2
1.1.2	Eisen in Metalloproteinen	2
1.1.3	Eisen-Modellsysteme	4
1.2	Motivation.....	10
2	Ergebnisse und Diskussion	13
2.1	Einfluss der Donoren – eine „N, O, S“-Studie	13
2.1.1	Ligandsynthese des TPSEN.....	13
2.1.2	Komplexsynthese.....	19
2.1.3	Strukturbeschreibung und -vergleich.....	21
2.1.4	Variation des Coliganden an sechster Koordinationsstelle.....	28
2.1.5	Oxidationsverhalten der Eisen(II)-Komplexe	37
2.1.6	Zusammenfassung und Fazit	41
2.2	Einfluss der Ligand-vermittelten Verzerrung.....	43
2.2.1	Einfluss der Verzerrung auf die Festkörperstruktur	44
2.2.2	Verhalten der Eisenkomplexe in Lösung.....	56
2.2.3	Unterschiede in der Ligandkonfiguration (Konkurrenz)	62
2.2.4	Zusammenfassung.....	65
2.3	Hochvalente Eisen(IV)-Komplexe.....	67
2.3.1	Oxidationsverhalten der Eisen(II)-Komplexe	67
2.3.2	Folgereaktionen der Oxoferrylspezies	78
2.3.3	Nachweis von Disauerstoff als thermisches Reaktionsprodukt.....	88
2.3.4	Fazit.....	98
3	Experimentalteil	101
3.1	Analytische Methoden	101
3.2	Sauerstoff-Nachweis.....	103
3.3	Allgemeine Angaben.....	104
3.4	Ligandsynthese.....	105

3.4.1	Bis(pyridin-2-ylmethyl)-amin (L01).....	105
3.4.2	2-[Bis(pyridin-2-ylmethyl)-amino]ethan-1-thiol (L02).....	106
3.4.3	<i>N,N</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2-[(pyridin-2-ylmethyl)thio]ethan-1-amin (TPSEN).....	107
3.5	Komplexsynthesen.....	109
3.5.1	[Fe(TPSEN)(OTf)](OTf).....	109
3.5.2	[Fe(L03)(OTf)](OTf).....	110
3.5.3	[Fe(L03)(MeCN)](OTf) ₂	111
3.5.4	[Fe(L03)(MeCN)](BPh ₄) ₂	112
3.5.5	[Fe(L04)(MeCN)](OTf) ₂	113
4	Zusammenfassung.....	114
5	Anhang.....	120
5.1	Literaturverzeichnis.....	120
5.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	129
5.3	Kristallstrukturdaten.....	132
5.3.1	[Fe(TPSEN)(MeCN)](OTf) ₂ · 0.5 MeCN.....	132
5.3.2	[Fe(L03)(MeCN)](BPh ₄) ₂	133
5.4	NMR-Spektren.....	134
5.5	Tabellen.....	140
5.6	Sonstige Abbildungen.....	144
5.7	Publikationsliste.....	151

1 Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

„Ohne Metallkomplexe wäre kein Leben möglich, nicht einmal in der primitivsten Form. An allen Prozessen, in denen aus kleinen, anorganischen Bausteinen die Moleküle des Lebens aufgebaut werden, sind Metallionen beteiligt.“^[1]

So beginnt der deutsche Chemiker Dr. Ralf Alsfasser sein Kapitel zur bioanorganischen Chemie in dem Buch „*Moderne Anorganische Chemie*“ und hebt damit die Bedeutung von Metallkomplexen, die die Hauptrolle in der bioanorganischen Chemie spielen, deutlich hervor. Bei der bioanorganischen Chemie handelt es sich um eine wichtige Schnittstelle zwischen der anorganischen Chemie und der Biochemie. Ihr Ziel ist es, die grundlegenden chemischen Prinzipien von biophysikalischen Prozessen und deren Rolle in lebenden Organismen besser zu verstehen. Dabei können Organismen und die in ihnen ablaufenden Prozesse als fortwährend selbstoptimierende Systeme, als Modellsysteme für Problemlösungen dienen. Beispiele dafür sind die effiziente Aufnahme, Speicherung und Umwandlung von Energie, sowie die katalytische Aktivierung reaktionsträger Verbindungen, insbesondere kleiner Moleküle (O_2 , CO_2 oder H_2O) unter milden Bedingungen.^[2] Dazu befasst sich das Gebiet der Bioanorganik sowohl mit der Strukturaufklärung der aktiven Zentren in Metalloproteinen und -enzymen als auch mit der Entwicklung biomimetischer Modellsysteme. Dies eröffnet die Möglichkeit zur Entwicklung neuer, hochwirksamer Katalysatoren, bei der die Nutzung umweltfreundlicher und leicht verfügbarer Reagenzien im Mittelpunkt steht. Sie können so eine interessante Alternative in Bezug auf technische Anwendungen bieten.^[3]

Metalloenzymkatalysierte Reaktionen zeigen meist eine hervorragende Substratspezifität, Regioselektivität und/oder Stereoselektivität und arbeiten meist unter milden Bedingungen. Metalloenzyme können teilweise die Funktion von reaktionsträgen Substraten auf eine Art und Weise ändern, die in der Synthesechemie schwierig zu kopieren ist (z. B. die Umwandlung von Methan zu Methanol).^[4,5] In den letzten Jahrzehnten wurden bedeutende Fortschritte in unserem Verständnis der Funktionsweise dieser Enzyme gemacht. Das konnte einerseits durch eine verbesserte spektroskopische Charakterisierung und röntgenkristallografische Messungen der Strukturen von Ruhezuständen und reaktiven Intermediaten der Metalloenzyme erreicht werden. Andererseits konnten detaillierte mechanistische Informationen aus kinetischen Untersuchungen synthetischer Modelle und theoretischen Studien erhalten werden.^[3,6,7]

1.1.1 Biomimetische Modellierung

Es ist oft schwierig, Metalloenzyme zu isolieren, ein Fakt der es erschwert, die strukturellen und funktionellen Aspekte dieser zu verstehen. An dieser Stelle setzt die biomimetische Modellierung an. Die Modellkomplexe können das aktive Zentrum von Enzymen strukturell, funktional oder auch in beidem nachahmen. Zuerst wurden Modellkomplexe synthetisiert und isoliert, um die Struktur des aktiven Zentrums des Enzyms besser verstehen zu können (Strukturmodell). Sollte das Modellsystem in der Lage sein, die katalytische Reaktion des Enzyms nachzuahmen spricht man von einem Funktionsmodell. Die hohe Kunst der Mimese von Enzymen besteht in dem Vereinen eines Strukturmodells mit einem Funktionsmodell. In den letzten Jahren hat sich ein weiteres Feld in der biomimetischen Modellierung entwickelt – die „bio-inspirierte Modellierung“. Dabei werden Metallkomplexe als Katalysatoren hergestellt, die an enzymatische Reaktionen angelehnt sind, aber kein bestimmtes Metalloenzym nachahmen, weder in der Art des Metalls noch in der Ligandenumgebung oder der Koordinationsgeometrie.

Der Einfluss der Proteinumgebung auf das aktive Zentrum wird in den Modellkomplexen kaum berücksichtigt bzw. stark vereinfacht. Dennoch können die Komplexe genutzt werden, um die Hauptfunktion der Metalle im aktiven Zentrum und den Mechanismus besser zu verstehen. Durch die Vereinfachung der Ligandenumgebung können außerdem wichtige Informationen über bestimmte Donoren gefunden und die Auswirkungen der Variationen in der Ligandensphäre untersucht werden.

1.1.2 Eisen in Metalloproteinen

Eisen ist das vierthäufigste Element der Erdkruste bezogen auf den Massenanteil (nach Sauerstoff, Silicium und Aluminium) und macht ca. 5 % der Menge aller Elemente aus.^[8] Auch biologisch spielt es eine große Rolle, da es das häufigste und vielseitigste Übergangsmetall im menschlichen Körper ist. In einem 70 kg schweren Menschen sind ca. 4 g Eisen zu finden.^[1] Die bekannteste biologische Rolle spielt Eisen bei der Aktivierung (z. B. in Cytochrom P450, einkernigen Nicht-Häm-Eisenproteinen (NHEs) oder der Methan-Monooxygenase) und dem Transport von Sauerstoff (z. B. im Hämoglobin oder Hämerythrin). Dabei muss die Wechselwirkung zwischen dem molekularen Sauerstoff und dem aktiven Zentrum des Metalloproteins genau gesteuert werden.

Metalloproteine, die ein Eisenion in ihrem aktiven Zentrum aufweisen, werden in zwei Kategorien aufgeteilt: Häm- und Nicht-Hämproteine. Die Einteilung basiert auf der Ligandenumgebung der Komplexe. Hämproteine besitzen einen planaren Porphyrinring als Donor, wie beispielsweise im

Hämoglobin, während das Eisenion in Nicht-Hämproteinen von anderen Liganden umgeben ist, wie z. B. im Ferredoxin.

Der bislang am besten untersuchte enzymkatalytische Mechanismus ist der des Hämenzyms Cytochrom P450. Dieses findet sich beim Menschen vor allem in den Mikrosomen der Leber als Entgiftungsenzym und gehört zur Gruppe der Monooxygenasen.^[2] Als solches ist es in der Lage, die Reaktion von nicht weiter aktivierten Substraten mit Sauerstoff zu oxygenierten Produkten zu katalysieren (siehe Abb. 1.1).^[2,9,10]

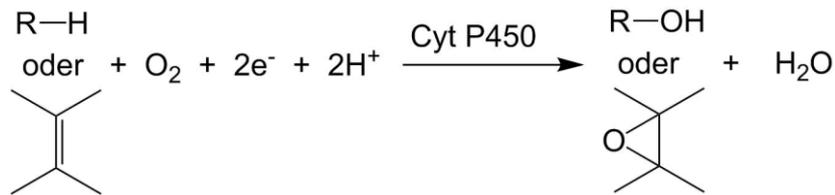


Abb. 1.1: Vereinfachte Darstellung der Reaktion katalysiert durch das Enzym Cytochrom P450.

Im aktiven Zentrum ist ein Eisenion von einem planaren Hämsystem und einem Cystein-Schwefelatom umgeben (siehe Abb. 1.2). Die Übertragung des Sauerstoffatoms auf ein Substrat erfolgt über einen reaktiven Komplex bei dem das Eisenion in der Oxidationsstufe +IV vorliegt und sich ein Oxido-Ligand an der sechsten Koordinationsstelle befindet. Ein solcher Eisen(IV)-oxo-Komplex wird auch als Oxoferrylspezies bezeichnet.

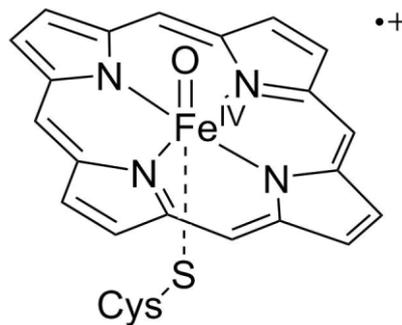


Abb. 1.2: Stark vereinfachte Darstellung des aktiven Zentrums im Cytochrom P450.

Dabei ist die Reaktivität des Cytochrom P450 von besonderem Interesse, welche die kontrollierte Übertragung von Sauerstoff aus frei verfügbarem Sauerstoff auf nicht aktivierte Substrate, wie Kohlenwasserstoffe, steuert. Die Mimese dieser Reaktivität durch Modellverbindungen kann zum Verständnis der enzymatischen Reaktion beitragen und synthetische Herausforderungen lösen.^[2,11]

1.1.3 Eisen-Modellsysteme

In den letzten zwei Jahrzehnten rückte die Entwicklung von synthetischen Nicht-Häm-Eisen-Modellkomplexen mit vier- und fünfzähligen Liganden in den Vordergrund.^[3,12-14] Während die Natur *high spin*-Oxoferrylspezies (*hs*) bevorzugt, konnten hauptsächlich *intermediate spin*-Eisen(IV)-oxo-Modellkomplexe (*is*) synthetisiert werden.^[14-17] Die Struktur, der Spinzustand und die Reaktivität dieser Metallkomplexe sind dabei stark von der Ligandenumgebung abhängig. Die Spinzustände von Eisen(IV)-oxo-Komplexen werden von der Koordinationszahl und der Struktur der Komplexe beeinflusst. Eine Sechsfachkoordination mit oktaedrischer Symmetrie impliziert eine Spin-Triplett-Spezies, während eine Fünffachkoordination mit (pseudo-)trigonaler Symmetrie eine *hs*-Spezies unterstützt (siehe Abb. 1.3). Das heißt, die Koordinationsgeometrie und der daraus resultierende elektronische Grundzustand wird über die Topologie und die Zähigkeit des ausgewählten mehrzähligen Liganden vorbestimmt.^[18]

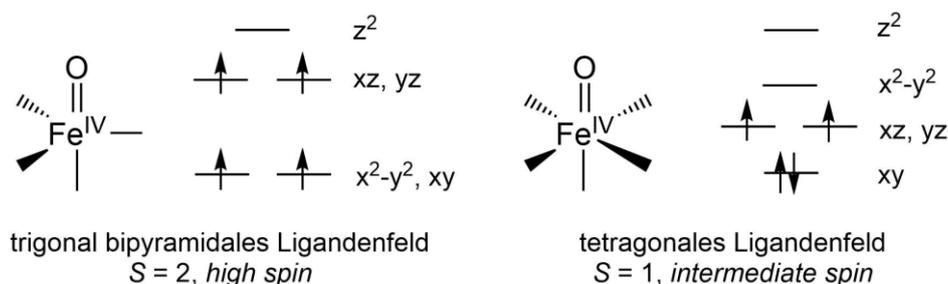


Abb. 1.3: Vergleich der Ligandenfeldaufspaltungen eines trigonal-bipyramidalen Eisen(IV)-oxo-Komplexes (links) und eines quadratisch-bipyramidalen Eisen(IV)-oxo-Komplexes (rechts).

Eisenkomplexe mit nur einer freien Koordinationsstelle sind von großem Interesse für die Sauerstoffaktivierung. Die Metallionen sind dabei von einem fünfzähligen Chelatliganden umgeben und die Reaktivität beschränkt sich auf eine einzige Koordinationsstelle am Eisenzentrum. Dies führte zur Entwicklung einer Reihe von fünfzähligen Liganden.^[14,19] Ein sechster Ligand wird so in die verbleibende freie Koordinationsstelle gezwungen.^[20] Dieser Effekt wird als „*single site reactivity*“ bezeichnet.

Groves et al. beschrieben im Jahre 1981 die erste Häm-basierte Katalyse, welche über einen Eisen(IV)-oxo-porphyrinradikal-Komplex verläuft. Diese sind ausgezeichnete Sauerstoffatomüberträger (OAT) auf Olefine und Kohlenwasserstoffe.^[21] Die erste mononukleare Nicht-Häm-Oxoferrylspezies wurde 2000 von Wieghardt et al. beschrieben.^[22] Seitdem wurden verschiedene Eisen(IV)-oxo-Komplexe entwickelt und deren Existenz mittels spektroskopischer Methoden (UV/Vis, Mößbauer) nachgewiesen.^[14] Einige dieser Komplexe konnten röntgenkristallografisch charakterisiert werden, was ihre chemische Konstitution eindeutig

belegte. So konnten die Gruppen um *Münck*, *Nam* und *Que* 2003 erstmalig einen Eisen(IV)-oxo-Komplex in Nicht-Häm-Umgebung vollständig spektroskopisch und strukturell charakterisieren.^[23] Das Eisenion ist dabei von dem vierzähligen N₄-Chelatliganden **TMC** (1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) umgeben (siehe Abb. 1.4).

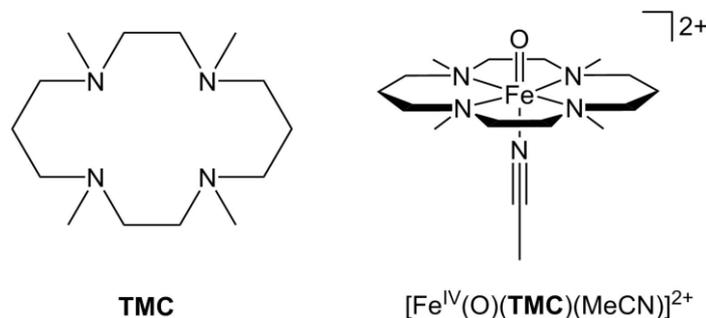


Abb. 1.4: Struktur des **TMC**-Liganden (links) und der dazugehörigen Oxoferrylspezies (rechts).

Durch Umsetzung von [Fe(**TMC**)(OTf)₂] mit Iodosylbenzol (PhIO) konnte eine Oxoferrylspezies generiert werden, die bei -40 °C etwa einen Monat beständig ist und kristallisiert werden konnte. Gemäß der Strukturanalyse von [Fe(O)(**TMC**)(MeCN)]²⁺ befindet sich das Eisenion in einer verzerrt oktaedrischen Ligandenumgebung.

Es zeigen sich stark voneinander abweichende Selektivitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten der beschriebenen Modellkomplexe bezüglich ihrer Fähigkeit, Sauerstoffatome zu übertragen (OAT) und ihrer Oxidationschemie, wie den Elektronentransfer (ET) und die Wasserstoffatom-Abstraktion (HAT).^[24] Die Unterschiede spiegeln sich sowohl in den geometrischen als auch in den elektronischen Strukturen der Eisen(IV)-oxo-Komplexe wider. Durch theoretische Studien, die hauptsächlich auf Dichtefunktionaltheorien beruhen, konnte der Spinzustand der Eisen(IV)-oxo-Spezies als Schlüsselfaktor für die Steuerung der katalytischen Aktivität ausgemacht werden. Eine hohe Reaktivität geht in der Regel auf einen Grundzustand mit hohem Spin (*hs*, Quintett-Spinzustand, $S = 2$, trigonal bipyramidales Ligandfeld) zurück (siehe Abb. 1.3). Komplexe mit einem *intermediate spin* (*is*, Triplett-Spinzustand, $S = 1$, oktaedrisches Ligandenfeld) zeigen eine geringere Reaktivität, was als indirekte Folge von deutlich höheren Aktivierungsbarrieren interpretiert wird.^[25,26]

Es kann davon ausgegangen werden, dass die energetische Erzeugung und Trennung der Spinzustände die Reaktivität und Selektivität einer Oxoferrylspezies steuert. Eine wichtige Rolle für die Reaktivität der Oxoferrylspezies spielt dabei die Ligandenfeldstärke, die durch die elektronischen Eigenschaften der Donoratome im Liganden bestimmt wird. Diese kann sowohl durch die Art der Donoren als auch deren Anordnung im dreidimensionalen Raum beeinflusst

werden.^[1] Eine geringe Ligandenfeldstärke führt zu einer hohen kinetischen Labilität bezüglich des Ligandenaustausches und zu einer hohen Reaktivität der Oxoferrylspezies.

Que et al. untersuchten die Variation des Donoratoms (N vs. O) als elektronisches Werkzeug, um den Spinzustand eines Funktionsmodells der Taurin-Dioxygenase (TauD) zu untersuchen.^[27] Sie fanden eine höhere Reaktivität der Oxoferrylspezies, wenn ein N-Donoratom durch einen O-Donor ausgetauscht wurde. Die Art des Donors kann aber auch in N-dominierten Donorsätzen verändert und untersucht werden (beispielsweise Imin vs. Amin).^[28,29] Wie erwartet, hat die Variation des Donoratoms größeren Einfluss auf die elektronische Struktur als die Natur des Donors. Dennoch zeigt sich, dass ein stärkeres Ligandenfeld zu einer Verkleinerung der d-Orbital-Entartung und Spinpaarung führt. Liganden mit starken Amindonoren begünstigen damit ein oktaedrisches Ligandenfeld und führen zu *is*-Oxoferrylspezies ($S = 1$), wie die Oxoferrylspezies mit den Liganden **TMC**^[23], **N4Py** (*N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)-*N*-(bis-2-pyridylmethyl)-amin)^[30] und **TPA** (Tris(2-pyridylmethyl)-amin)^[31] zeigen (siehe Abb. 1.5). Schwächere Liganden (Sauerstoff, Imin) erzwingen dagegen ein trigonal-bipyramidales Ligandfeld und bilden *hs*-Oxoferrylspezies ($S = 2$). Beispiele dafür sind die Eisen(IV)-oxo-Komplexe der Liganden **TMG₃tren** (1,1,1-Tris(2-[*N*²-(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]ethyl)-amin)^[32] und **H₃buea** (1,1,1-Tris(2-(*tert*-butylurealato)ethyl)-amin)^[33].

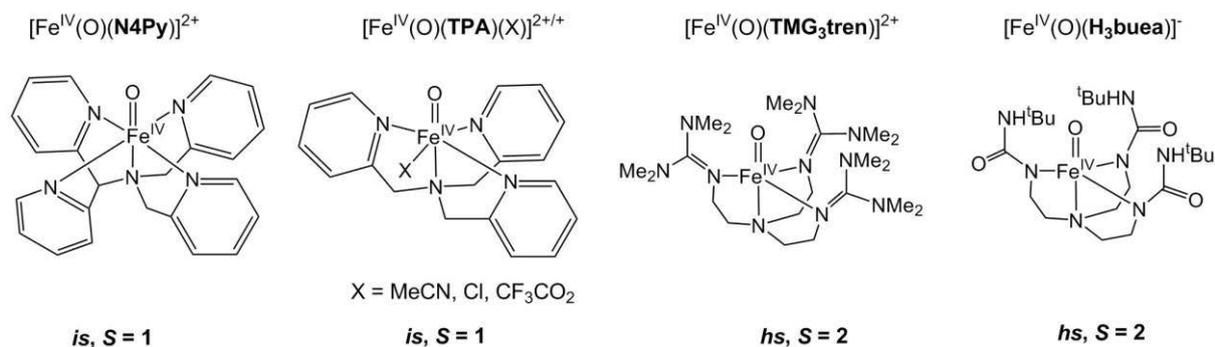


Abb. 1.5: Strukturen ausgewählter Eisen(IV)-oxo-Modellkomplexe.

1.1.3.1 Modellsysteme für die O–O-Bindungsknüpfung im Photosystem II

Die biologische Wasserspaltung zu O_2 in photosynthetischen Organismen stellt die chemische Grundlage für eine höhere Entwicklung der Tiere dar.^[34] Für die katalytische Bildung von O_2 aus Wasser ist ein gekoppelter Multielektronen/Multiprotonen-Transfer nötig. Im Photosystem II wird dieser $4e^-/4\text{H}^+$ -Prozess über einen an einen Enzymkomplex gebundenen $\{\text{Mn}_4\text{Ca}\}$ -Cluster katalysiert.^[35] Als kritischer Schritt bei der oxidativen Wasserspaltung zur Erzeugung von Disauerstoff am Mangancluster im Photosystem II gilt die Bildung der O–O-Bindung (siehe Abb. 1.7c).^[36,37]

Sollte es gelingen, die photosynthetische Wasseroxidation (WO) auf molekularer Ebene zu verstehen, könnte das zur Lösung der Energieprobleme dieser Welt beitragen. Dabei ist die Wasseroxidationskatalyse eine vielversprechende Strategie, um die steigende Nachfrage nach erneuerbaren Energien zu befriedigen und den Klimawandel, der durch herkömmliche fossile Brennstoffe verursacht wird, zu lösen.^[38,39]

In zahlreichen experimentellen und theoretischen Modellstudien wurde die elektronische Struktur des Clusters untersucht.^[36,37,40,41] Um ein mechanistisches Verständnis der WO-Reaktionen zu bekommen, werden molekulare Katalysatoren, die in homogenen Lösungen arbeiten, untersucht.^[37,39] Dabei stellt das Design von künstlichen Wasseroxidationskatalysatoren (WOC) eine grundlegende Herausforderung der künstlichen Photosynthese dar.^[42-44] Die Mehrheit der homogenen WOCs basiert auf Übergangsmetallen der zweiten und dritten Periode (Ru, Ir).^[37,39,45] Modellkomplexe, die auf diesen Metallen basieren, produzieren robuste und hochaktive WO-Katalysatoren, welche einen effizienten Wasserumsatz ($\text{TOF} > 1000 \text{ s}^{-1}$) und große Umsatzzahlen ($\text{TON} > 100\,000$) zeigen.^[37,45-48] Sie nutzen dazu positive Elektronenpotentiale oder stark oxidierende Additive, wie Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN).^[42] Allgemein wird angenommen, dass die O–O-Bindungsknüpfung über einen nukleophilen Angriff oder einen radikalischen Kupplungsmechanismus in Form einer Kopf-zu-Kopf-Dimerisierung zweier Metall-Oxo-Einheiten verläuft (siehe Abb. 1.6).^[42,48,49] Direkte experimentelle Belege für Art der katalytischen Spezies und die Bindungsknüpfung bleiben aufgrund der hohen Reaktivität der Systeme jedoch rar.^[41,50,51]

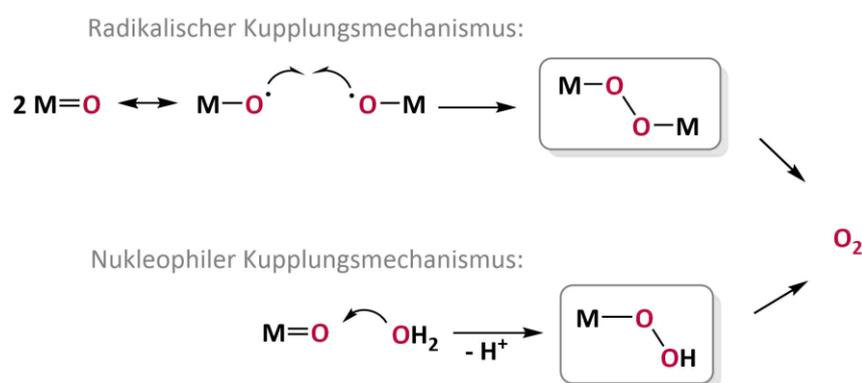


Abb. 1.6: Wege der O–O-Bindungsknüpfung der Ru- und Ir-basierten Wasseroxidationskatalyse.

Übergangsmetalle wie Ru und Ir stellen, verbundenen mit hohen Kosten und geringer Verfügbarkeit, ein Problem der wirtschaftlichen Wasserspaltung dar. Daher sind WOCs auf der Basis von kostengünstigen, umweltfreundlichen und verfügbaren Übergangsmetallen der ersten Reihe wünschenswert. Die Entwicklung robuster WOCs mit 3d-Metallen, die unter milden Bedingungen arbeiten, hat sich jedoch als besonders herausfordernd erwiesen.^[37,42] Beispiele für

die eisenkatalysierte Wasseroxidation und die Bildung von Eisen-vermittelten O–O-Bindungen sind daher selten.^[51–55] Hochvalente Eisen-Oxo-Komplexe werden dabei als Intermediate – mit Eisen(IV)-Oxo als Ruhezustand und Eisen(V)-Oxo als aktive Spezies – auf dem Weg zur O₂-Freisetzung der Wasseroxidation angesehen.^[42,55,56]

*Fillo*l et al. untersuchten eine Reihe von Eisenkomplexen auf der Basis von Aminopyridinliganden als WOCs unter chemischen, elektrochemischen und photochemischen Bedingungen.^[54,57–60] Die bisher beschriebenen Studien haben gezeigt, dass die Art der aktiven Spezies von der Art der Katalysatoren, dem Oxidationsmittel und den Reaktionsbedingungen abhängt. Eine Zeit lang wurde geglaubt, dass zwei *cis*-ständige labile Koordinationsstellen die entscheidende strukturelle Anforderung für die Konstruktion von Wasseroxidationskatalysatoren auf Eisenbasis bilden (siehe Abb. 1.7b).^[54,61]

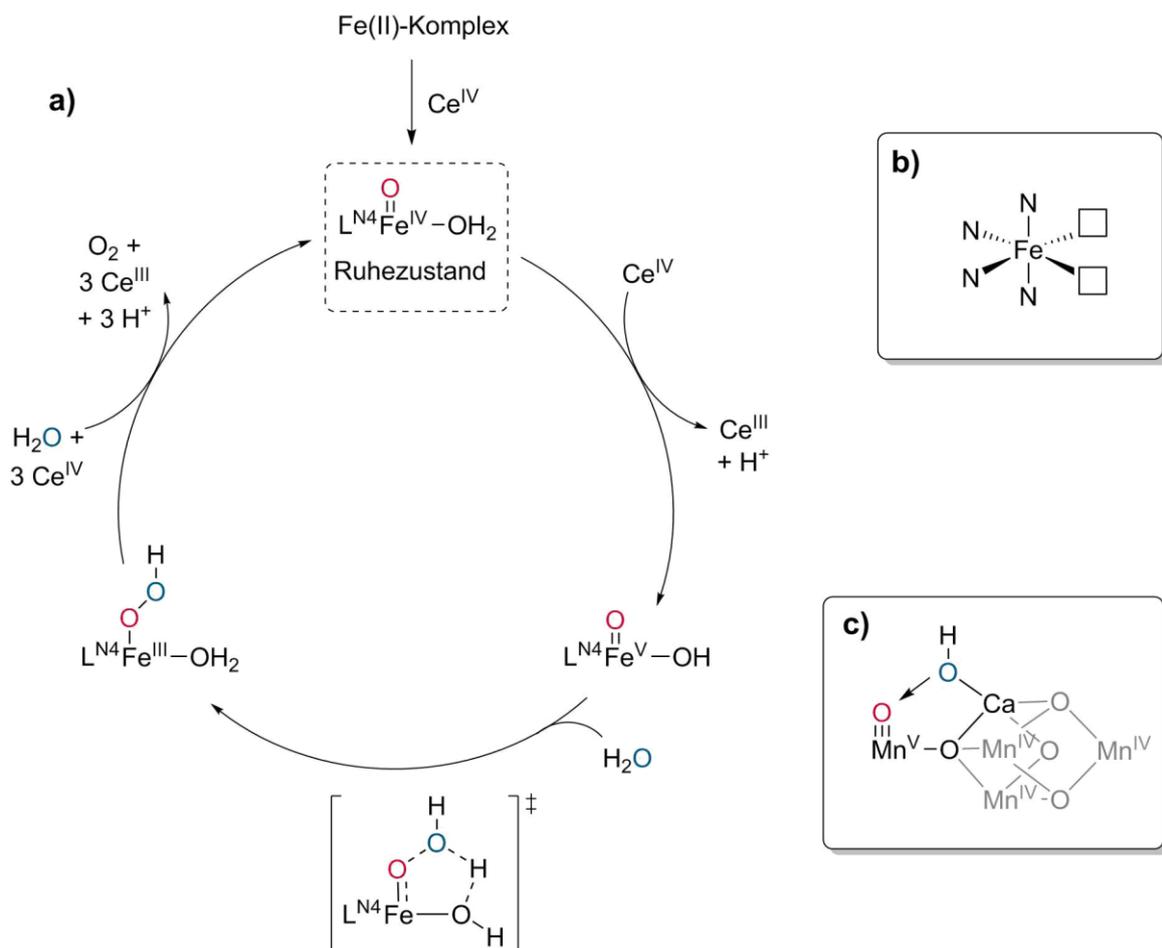


Abb. 1.7: Vorgeschlagener Mechanismus der Wasseroxidation mit Eisen-Komplexen auf Basis von tetradentaten Stickstoffliganden; Reproduziert nach *Fillo*l et al.;^[61] a) Vorgeschlagener Katalysezyklus (einzig die Oxoferrylspezies, die als Ruhezustand bezeichnet wird, konnte belegt werden); b) vereinfachte Struktur von hochaktiven Eisen-WOCs mit neutralen vierzähligen Stickstoffliganden und zwei *cis*-ständigen labilen Koordinationsstellen; c) ein vorgeschlagener Übergangszustand der O–O-Bindungsknüpfung im {Mn₄Ca}-Cluster im Photosystem II.^[44]

Ein häufig vorgeschlagener Mechanismus der Wasseroxidation für Eisen-Aminopyridin-Komplexe mit dem Oxidationsmittel CAN (im sauren Medium) ist in Abb. 1.7a dargestellt.^[61] Dabei wird der Eisen(II)-Komplex zur Oxoferrylspezies $[(L^{N4})Fe^{IV}(O)]^{2+}$ oxidiert. Diese Spezies konnte bisher als einzige in dem vorgeschlagenen Zyklus charakterisiert werden und wird als Ruhezustand des Mechanismus angesehen. Der in der Literatur vorgeschlagene Katalysezyklus verläuft über eine Oxidation von $[(L^{N4})Fe^{IV}(O)]^{2+}$ mit CAN zu dem Eisen(V)-Komplex $[(L^{N4})Fe^V(O)(OH)]^{2+}$. Durch einen nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls, unterstützt durch eine Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung mit dem Hydroxido-Liganden, kommt es zur O-O-Bindungsknüpfung. Dabei wird der Eisen(V)-Komplex unter Bildung von $[(L^{N4})Fe^{III}(OOH)]^{2+}$ reduziert. Für diesen Schritt wird das Intermediat $[(L^{N4})Fe^{III}(OOH)(H_2O)]^{2+}$ vorgeschlagen, welches strukturell mit dem vermuteten Übergangszustand im $\{Mn_4Ca\}$ -Cluster^[44] vergleichbar ist (siehe Abb. 1.7c). Diese Komplexe mit zwei *cis*-ständigen labilen Koordinationsstellen zeigen moderate Umsatzzahlen (TON < 2000).^[51,61] Erst in letzter Zeit wurden einige Ausnahmen dieser Struktur-Aktivitätsregel berichtet, bei denen die Eisen(II)-Komplexe nur eine labile Koordinationsstelle aufweisen.^[58,62,63] Dennoch sind bislang nur wenige Details bezüglich der chemischen Natur des O-O-Bindungsschritts und der beteiligten Molekülspezies bekannt.

1.1.3.2 Geräte und Methoden zur Charakterisierung der Eisen-Komplexe

Aufgrund der Tatsache, dass viele Metalloenzyme nicht einfach isoliert werden können, werden deren aktive Zentren oft biomimetisch modelliert. Die strukturell vereinfachten Modellkomplexe können über verschiedene Methoden charakterisiert und damit die Kernaspekte und Funktionen der aktiven Zentren in Metalloenzymen besser verstanden werden. Die gängigen Methoden, die auch in dieser Arbeit zur Anwendung kamen, sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Neben der Einkristallstrukturbestimmung (XRD) sind spektroskopische Methoden (UV/Vis, NMR, Mößbauer) sehr nützliche Techniken, um die Struktur von Metallkomplexen zu bestimmen. Die Einkristallstrukturbestimmung und die Mößbauerspektroskopie geben Auskunft über die Struktur, den Spinzustand, die Oxidationsstufen und die Koordinationssphäre im Festkörper. Für die NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, die Massenspektrometrie und die Konduktometrie werden die Komplexe gelöst und zeigen damit eine Abhängigkeit vom Lösemittel. Die Methoden geben Auskunft über die elektronische Struktur und die Wertigkeit der Komplexe, die Natur des Ligandenfeldes sowie die Struktur in Lösung. Mit Hilfe von zeitaufgelöster Spektroskopie können dynamisch ablaufende Prozesse beobachtet und Kinetiken bestimmt werden.

Tabelle 1.1: Methoden und ihr Informationsgehalt zur Charakterisierung von Eisen-Komplexen.

Methode	Erhaltene Information
Einkristallstrukturbestimmung (XRD)	Struktur und Spinzustand im Festkörper
Elektronenabsorptionsspektroskopie (UV/Vis)	Natur des Ligandenfeldes und des Charge-Transfer-Überganges
Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	Struktur und elektronische Eigenschaften des diamagnetischen oder paramagnetischen Systems
Mößbauerspektroskopie	Oxidationsstufe, Spinzustand und Koordinationssphäre
Zeitaufgelöste Spektroskopie (NMR, UV/Vis)	Beobachten von dynamischen Prozessen in chemischen Verbindungen
Konduktometrie	Leitfähigkeit, Wertigkeit des Komplexes (1:1 oder 2:1)
Hochauflösende Massenspektrometrie (ESI-MS)	Bestimmung der Molekülmasse
Magnetometrie (SQUID)	Magnetische Eigenschaften, Spinzustandsänderungen

1.2 Motivation

Wie zuvor beschrieben, hängt die Natur der Eisen(IV)-oxo-Modellkomplexe von einer Reihe unterschiedlicher Faktoren ab, wie die Ligandumgebung, die Struktur der Komplexe und deren Koordinationszahl. Daher ist es nicht einfach, den Spinzustand der Oxoferrylspezies vorherzusagen. Die Modellkomplexe haben je nach Ligandumgebung ganz unterschiedliche strukturelle und elektronische Eigenschaften sowie Stabilitäten und Reaktivitäten.

In der Literatur sind eine Reihe Eisen(IV)-oxo-Komplexe beschrieben, die alle unterschiedliche Stabilitäten und Reaktivitäten aufweisen.^[3,12-14] Aufgrund der Vielschichtigkeit der Einflussfaktoren ist oft unklar, worauf die Stabilität und die Reaktivität beruht. So ist die Oxoferrylspezies des Pyridin-basierten fünfzähligen Liganden **N4Py** ein gutes Beispiel für die Kombination aus guter Stabilität und beträchtlicher Reaktivität.^[30] Durch seine hohe Halbwertszeit ($t_{1/2} = 60$ h bei RT) kann der Komplex kristallografisch charakterisiert werden. Gleichzeitig zeigt die Oxoferrylspezies eine hinreichende Reaktivität gegenüber schwer zu oxidierenden CH-Bindungen, wie im Cyclohexan vorherrschend. Der Eisen(IV)-oxo-Komplex des vierzähligen Liganden **TPA** ist dagegen weniger stabil (bei -40 °C für einige Tage) und zeigt lediglich eine moderate Reaktivität.^[31] Der Eisen(IV)-oxo-Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Mecyclam-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2)]^+$ zeigt die bisher höchste beschriebene Stabilität ($t_{1/2} = 5$ d bei RT), ist aber ein sehr träger Katalysator für HAT-Reaktionen.^[64] Im Gegensatz dazu zeigt der Komplex $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Me}_3\text{NTB})]^{2+}$ ($\text{Me}_3\text{NTB} = (N\text{-Methyl})\text{benzimidazolyl}$) die höchste Reaktivität gegenüber

HAT- und OAT-Reaktionen, zerfällt aber sehr schnell, selbst bei tiefen Temperaturen ($t_{1/2} = 2$ min bei -40 °C).^[65]

Der fünfzählige N_5 -Ligand **BnTPEN** (*N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin, siehe Abb. 1.8) wird für die vorliegende Arbeit als Referenzsystem gewählt, da die Eisenkomplexe des **BnTPEN** strukturell gut untersucht und ihre Eigenschaften ausführlich beschrieben sind.^[66,67] Neben der Untersuchung und Charakterisierung einer Reihe von Eisen(II)-Komplexen, sind eine Eisen(III)-hydroperoxid-Spezies sowie eine Eisen(IV)-oxo-Spezies beschrieben.^[66,68–70] Letztere zeigt eine hohe Lebensdauer mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 6$ h und ist daher besonders eingehend bezüglich ihrer Erzeugung und ihrer Reaktivität untersucht worden.^[30,71]

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Ligandumgebung auf die Geometrie, die Elektronik und Reaktivität von Eisen-Komplexen genauer zu verstehen. Dafür sollen nacheinander zwei Einflussfaktoren isoliert betrachtet werden: die Variation eines Donoratoms und die Anordnung der Donoratome im dreidimensionalen Raum.

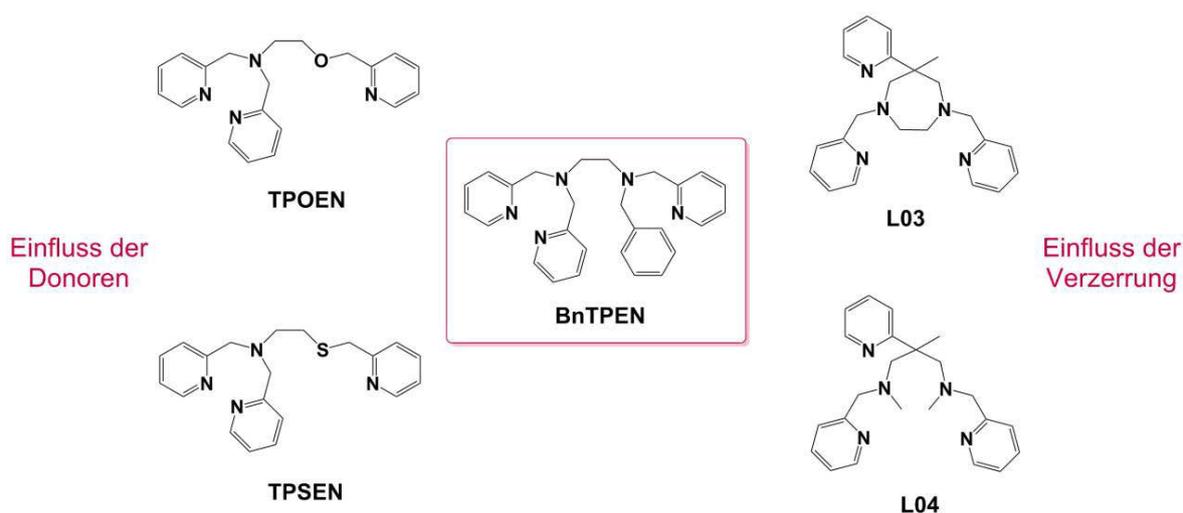


Abb. 1.8: Übersicht der untersuchten Liganden und des Referenzsystems **BnTPEN**.

Um den Einfluss der Donoren zu untersuchen, wird ein System von drei Liganden gewählt, das topologisch gleich ist und sich in nur einem Donoratom unterscheidet. Die Liganden bestehen aus einer $N(py)_2$ -Einheit, die über eine Ethylenbrücke mit einer $X(py)$ -Einheit verbunden ist (siehe Abb. 1.8 links). Dazu wird ein neuer schwefelhaltiger Ligand entwickelt und an Eisenionen komplexiert. Der Komplex soll strukturell beschrieben, das Verhalten in Lösung und gegenüber Oxidationsmitteln untersucht und mit den literaturbekannten Komplexen der Liganden **BnTPEN** und **TPOEN**^[72] verglichen werden.

Der Einfluss der Anordnung der Donoratome im dreidimensionalen Raum soll durch eine kontrollierte Verzerrung der Ligandumgebung untersucht werden. Dazu hat *Marc Schoknecht, geb. Schmidt*, in seiner Dissertation zwei strukturell ähnliche N₅-Liganden (**L03** und **L04**) mit identischem Donorsatz entwickelt, die dem **BnTPEN** ähneln (siehe Abb. 1.8 rechts).^[73,74] Sie setzen sich aus drei Pyridin- und zwei Amindonoren zusammen. Die Komplexe mit dem Ligandensystem **L04** verfügen über ein „flexibles“ Ligandrückgrat, was zu einer nahezu oktaedrischen Koordinationsgeometrie führt. Dem Liganden **L03** ist eine strukturelle Beschränkung in Form einer Ethylenbrücke zwischen den Amindonoren auferlegt worden, dies führt zu einer verzerrten Koordinationsgeometrie, die von einer oktaedrischen Symmetrie abweicht. Anknüpfend an die bisher gewonnenen Erkenntnisse aus Kristallstrukturen wird der Einfluss der Verzerrung auf die Struktur im Festkörper weiter untersucht. Zusätzlich wird die Auswirkung der Ligand-bedingten Verzerrung auf die elektronische Struktur der Eisen(II)-Komplexe (in Lösung und im Festkörper) und ihre Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln untersucht.

In Anlehnung an die katalytische Wasserspaltung im Photosystem II besteht eine weitere Aufgabe dieser Arbeit in der Entwicklung eines Nicht-Häm-Eisen-basierten Modellsystems mit pentadentatem Liganden. Kann ein solcher Komplex mit nur einer freien Koordinationsstelle eine O–O-Bindung knüpfen und Sauerstoff freisetzen? Und kann der Mechanismus des Kupplungsschrittes aufgeklärt werden? Diese Fragen sollen mittels UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Head-Space-Gasanalytik und Clark-Elektroden-Messungen untersucht werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Einfluss der Donoren – eine „N, O, S“-Studie

Struktur, Spinzustand und Reaktivität von Metallkomplexen sind stark von der Ligandenumgebung abhängig. Durch Variation der Donoratome im Chelatliganden kann beispielsweise die Ligandenfeldstärke von Metallkomplexen mit polydentaten Liganden beeinflusst werden. Wird ein Donoratom im Chelatliganden ausgetauscht, sollte sich entsprechend der Ligandenfeldtheorie die Ligandenfeldstärke der resultierenden Komplexe ändern. Das wiederum lässt einen erheblichen Einfluss auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften und damit auf die Reaktivität der Komplexe erwarten.

Die Eisenkomplexe des N₅-Donors **BnTPEN** sind strukturell gut untersucht und ihre Eigenschaften ausführlich beschrieben.^[66,67] Der sauerstoffhaltige N₄O-Ligand **TPOEN** ist ebenfalls literaturbekannt. Auch für diesen Liganden konnte ein Eisen(II)-Komplex dargestellt und strukturell untersucht werden. Die Umsetzung mit Oxidationsmitteln (H₂O₂, *m*CPBA) konnte durch GC-MS verfolgt und die Existenz von hochvalenten Eisenkomplexen des Liganden indirekt nachgewiesen werden.^[72]

Durch die Synthese eines neuen Liganden mit Schwefeldonor (**TPSEN**) kann eine Reihe von drei in ihrer Topologie sehr ähnlicher Liganden miteinander verglichen werden (siehe Abb. 2.1) und der Einfluss des Donors auf die Ligandenumgebung und damit auf Struktur und Reaktivität der Chelatkomplexe untersucht werden.

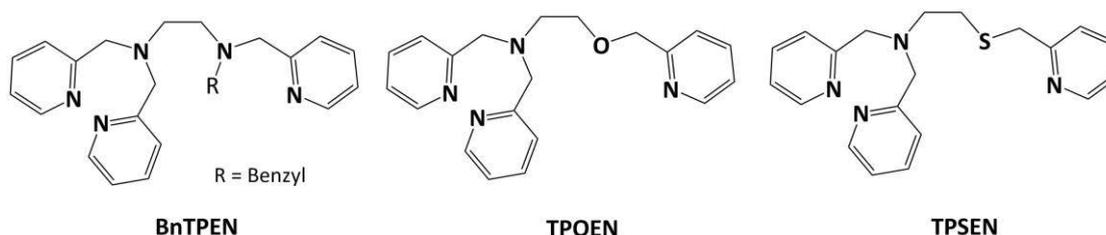


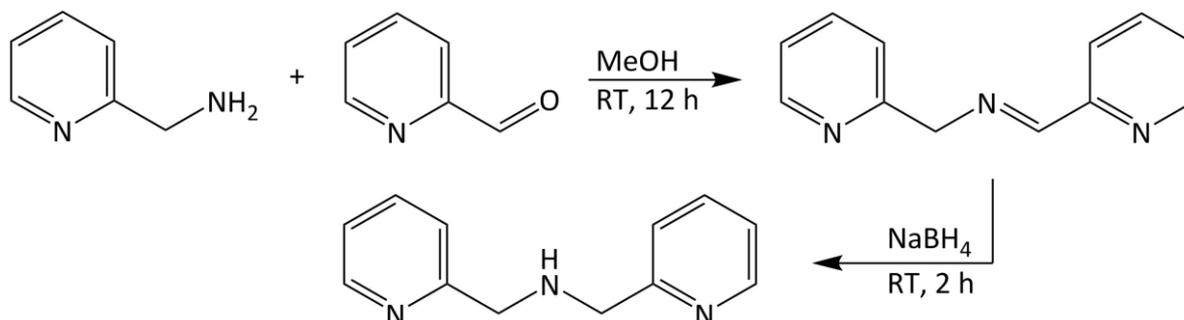
Abb. 2.1: Darstellung der literaturbekannten Liganden **BnTPEN** und **TPOEN** sowie des neuen Zielverbindungs **TPSEN**.

2.1.1 Ligandsynthese des TPSEN

Im Folgenden wird die dreistufige Synthese des neuen schwefelhaltigen Liganden **TPSEN** (*N,N*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2-[(pyridin-2-ylmethyl)thio]ethan-1-amin) vorgestellt.

2.1.1.1 Synthese des Bis-Picolylamins L01

Die Synthese geht von *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)-amins (**L01**) aus, dessen Synthese literaturbekannt ist, aber in dieser Arbeit modifiziert wurde.^[75] Im ersten Schritt erfolgt die Umsetzung von Picolylamin mit 2-Pyridincarbaldehyd bei Raumtemperatur zum Bis-Picolylamin **L01** durch eine Kondensationsreaktion mit anschließender Reduktion (siehe Schema 2.1).



Schema 2.1: Synthese des Bis-Picolylamins **L01**.

Nach Entfernen des Methanols unter vermindertem Druck wird das erhaltene gelbe Öl in Wasser aufgenommen. Laut Synthesevorschrift soll die wässrige Phase mit HCl (32 %) neutralisiert werden und im Anschluss eine Extraktion mit DCM erfolgen. Die Isolierung des Produktes gelang auf diese Weise jedoch nicht. Durch Abwandlung der Aufarbeitung konnte **L01** erhalten werden. Dafür wird die wässrige Phase nicht neutralisiert, sondern bleibt basisch. Durch Extraktion mit DCM und anschließendes Einengen der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck wird **L01** (96 %) analysenrein als gelbes Öl erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **L01** ist in Abb. 2.2 dargestellt und zeigt die zu erwartenden Signale, die mit der Literatur übereinstimmen.^[75]

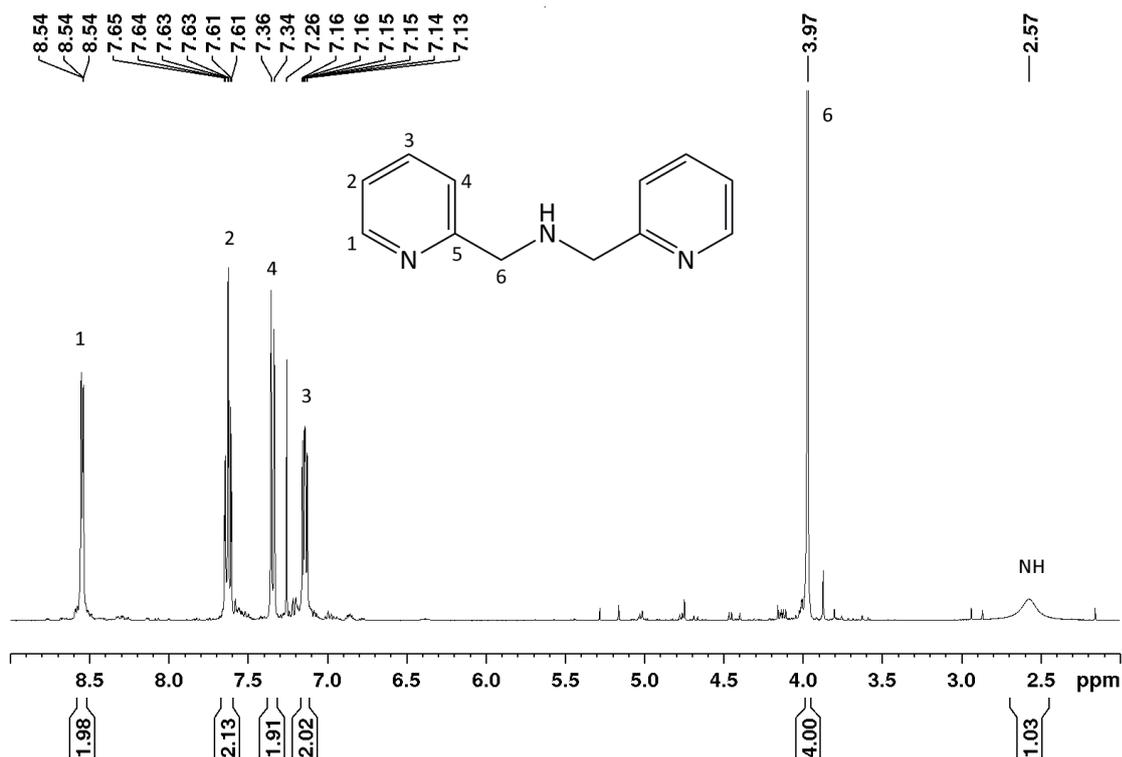
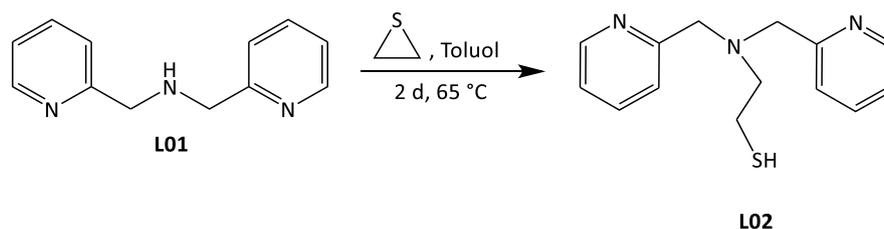


Abb. 2.2: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , RT) des Bis-Picolylamins **L01**.

Die im Tieffeld gelegenen Signale der aromatischen *ortho*-, *para*- sowie *meta*-Protonen zeigen die erwarteten Kopplungsmuster. So ist das Signal des Wasserstoffatoms in *ortho*-Position zum Pyridin-Stickstoff beispielsweise in ein Dublett vom Dublett vom Dublett (ddd; $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz) aufgespalten. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine ESI-Massenspektrometrie durchgeführt sowie mittels ^{13}C -, DEPT- und 2D-NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Anhang: Abb. 5.1, Abb. 5.2).

2.1.1.2 Synthese des Thiols **L02**

Die Umsetzung von **L01** zum *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)-aminoethanthiol **L02** wird über eine nukleophile Substitution in Anlehnung an Lazarova et al. durchgeführt (siehe Schema 2.2).^[76]



Schema 2.2: Synthese des Thiols **L02**.

Anders als in der Literatur beschrieben, erfolgt die Reaktion hier in absolutem Toluol anstelle von Benzol. In Toluol gelöstes Ethylensulfid wird langsam bei RT zu **L01** getropft und das Reaktionsgemisch bei 65 °C gerührt. Da Ethylensulfid einen Siedepunkt von 55 °C hat, wird die Reaktion unter Rückfluss durchgeführt (Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie). Nach zwei Tagen ist die Reaktion abgeschlossen und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Edukt mehr nachweisbar. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT erfolgt die Aufreinigung durch Filtration über Silica (2 cm Höhe). Nachdem das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird **L02** als gelbes Öl (60 %) erhalten.

In Abb. 2.3 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L02** dargestellt ($^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: siehe Anhang Abb. 5.3).

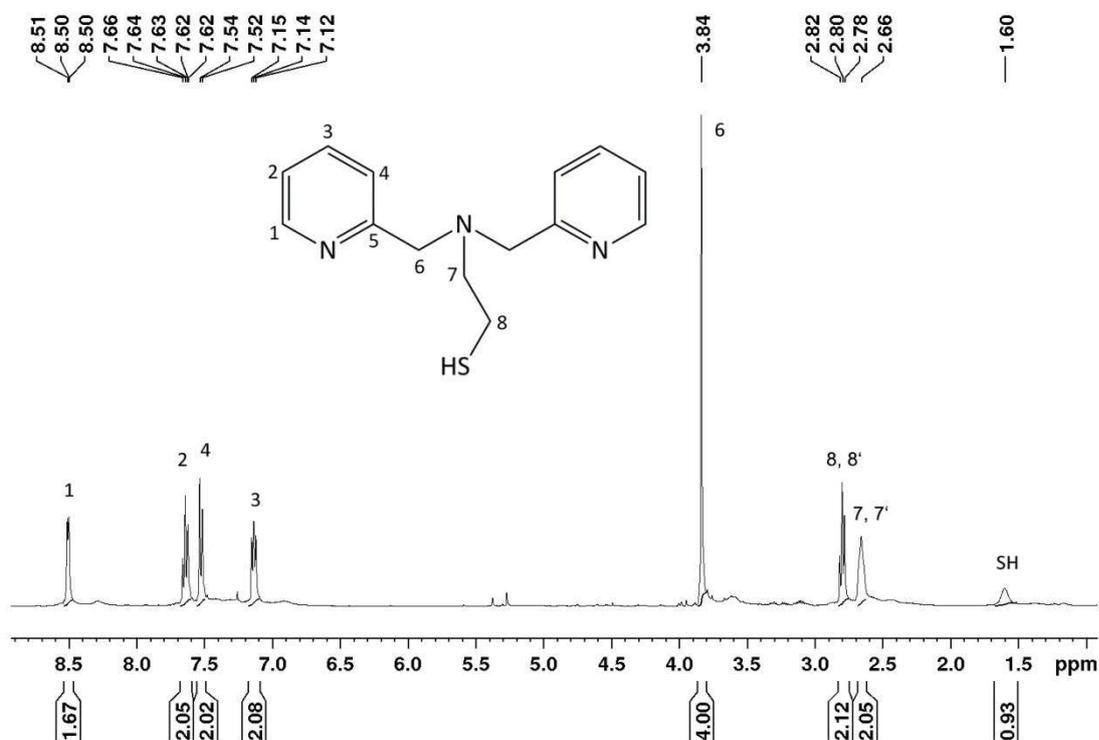


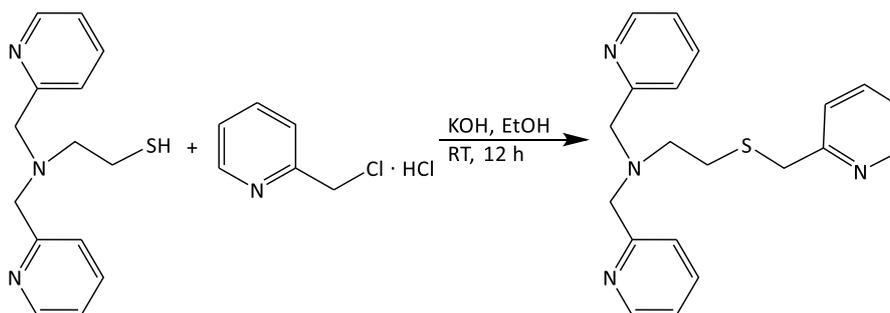
Abb. 2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3 , RT) des Thiols **L02**.

Für die vier Wasserstoffatome der Ethylen-Gruppe sind zwei Multipletts im Bereich von 2.82 ppm $> \delta >$ 2.66 ppm (8, 8' und 7, 7') zu sehen. Es handelt sich bei der Ethylen-Gruppe um ein AA'BB'-System. Dabei sind die chemisch äquivalenten Protonen durch ihre unterschiedliche räumliche Ausrichtung magnetisch nicht äquivalent. Es kommt zu einem Teilspektrum höherer Ordnung. Die im Tieffeld gelegenen Signale der aromatischen Wasserstoffatome zeigen die übliche Aufspaltung für Pyridinderivate und geben die Literaturwerte wieder.^[76] Bei einer chemischen Verschiebung

von 1.6 ppm ist ein breites Singulett zu erkennen, welches in der Literatur nicht beschrieben ist. Dieses kann dem Proton der Thiol-Gruppe zugeordnet werden.^[77]

2.1.1.3 Synthese des Liganden TPSEN

Die Einführung des dritten Picoly substituenten in **L02** erfolgt über eine nukleophile Substitutionsreaktion mit 2-Picolychlorid-Hydrochlorid (siehe Schema 2.3).



Schema 2.3: Synthese der Zielverbindung **TPSEN** mit Dialkylsulfid-Fragment.

Dazu wird Kaliumhydroxid in Ethanol vorgelegt und **L02** sowie 2-Picolychlorid-Hydrochlorid nacheinander unter Eis-Kühlung langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei 0 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile der entstandenen gelben Lösung werden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in Wasser aufgenommen. Nach dreifacher Extraktion mit Dichlormethan werden die vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck eingeeengt und **TPSEN** als hellgelbes Öl (96 %) erhalten.

Charakterisiert wurde der Ligand **TPSEN** sowohl mittels ¹H-, ¹³C- und 2D-NMR-Spektroskopie in CDCl₃ (siehe Anhang: Abb. 5.4, Abb. 5.5), als auch mittels ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Zusätzlich wurde ein ¹H-NMR-Spektrum des in *d*₃-MeCN gelösten Liganden aufgenommen. Hier wird die Auflösung der Kopplungen zwischen den einzelnen Protonen besonders deutlich (siehe Abb. 2.4).

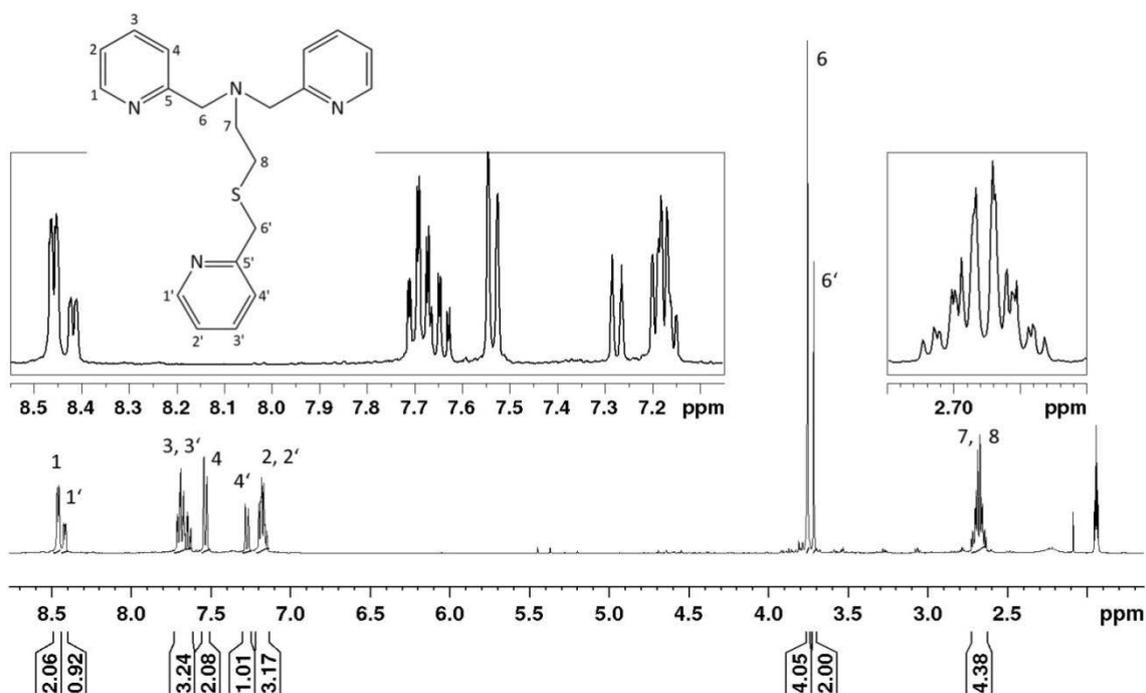


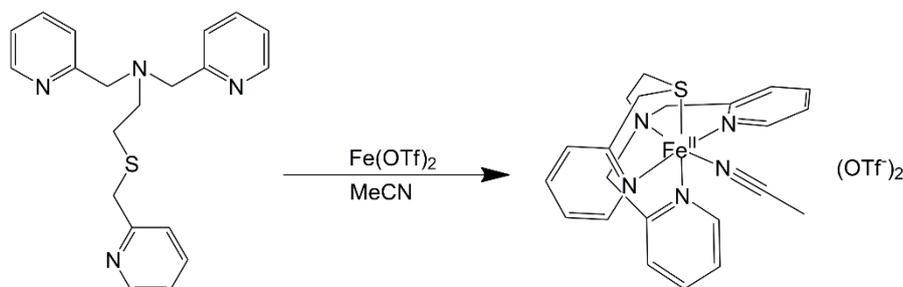
Abb. 2.4: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$, RT) des Liganden **TPSEN** mit Dialkylsulfid-Fragment.

Bei tiefem Feld sind neben den Resonanzen der Pyridinringe des Bis-Picolylamin-Fragments im korrekten Intensitätsverhältnis die Signale des zusätzlich eingeführten Pyridinrings zu erkennen. Zum Beispiel gibt es zwei Signale mit ddd-Aufspaltung ($1: {}^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$, ${}^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$, ${}^5J_{\text{HH}} = 0.9 \text{ Hz}$; $1': {}^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$, ${}^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$, ${}^5J_{\text{HH}} = 0.9 \text{ Hz}$) im Verhältnis 2:1. So sind im aromatischen Bereich des Spektrums nur acht Resonanzen für 12 Protonen zu beobachten, was auf die chemische Äquivalenz der Pyridinringe des Bis-Picolylamin-Fragments zurückzuführen ist. Besonders auffällig ist außerdem das komplexe, symmetrische Kopplungsmuster der Ethylengruppe (7 und 8) bei 2.67 ppm. Das für die Vorstufe schon beschriebene AA'BB'-System zeigt auch hier wieder ein Teilspektrum höherer Ordnung. Für die Methylenprotonen sind zwei Singulets im Verhältnis 2:1 bei ca. 3.7 ppm zu finden.

Während der Niederlegung dieser Arbeit wurde der Ligand auf einem anderen Syntheseweg von *Nakajima* et al. beschrieben und die Stereochemie an homo- und heterodinuklearen Cp^*M -Komplexen ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) untersucht.^[78]

2.1.2 Komplexsynthese

Im Folgenden soll die Komplexierung des Liganden an Eisen beschrieben und charakterisiert werden. Die Synthese des Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ ist in Schema 2.4 dargestellt.



Schema 2.4: Synthese des Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$.

$\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ wird in absolutem MeCN vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von **TPSEN** in MeCN versetzt. Nach Entfernen des Lösemittels und erneutem Lösen in DCM wird durch Ausfällen mit Et_2O und anschließender Trocknung des gelben Feststoffs $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})](\text{OTf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ als analytisch reines Pulver erhalten.

Wird der Eisen(II)-Komplex in Acetonitril gelöst, entsteht eine rote Lösung. Diese Farbe findet sich häufig bei Eisen(II)-*ls*-Verbindungen mit koordinierendem Acetonitril. Die Verbindung wurde mittels Elementaranalyse, ESI-Massenspektrometrie und ^1H -NMR-Spektroskopie in d_3 -MeCN charakterisiert.

Der Komplex zeigt bei 243 K diamagnetisches Verhalten. Ein Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **TPSEN** ist in Abb. 2.5 dargestellt.

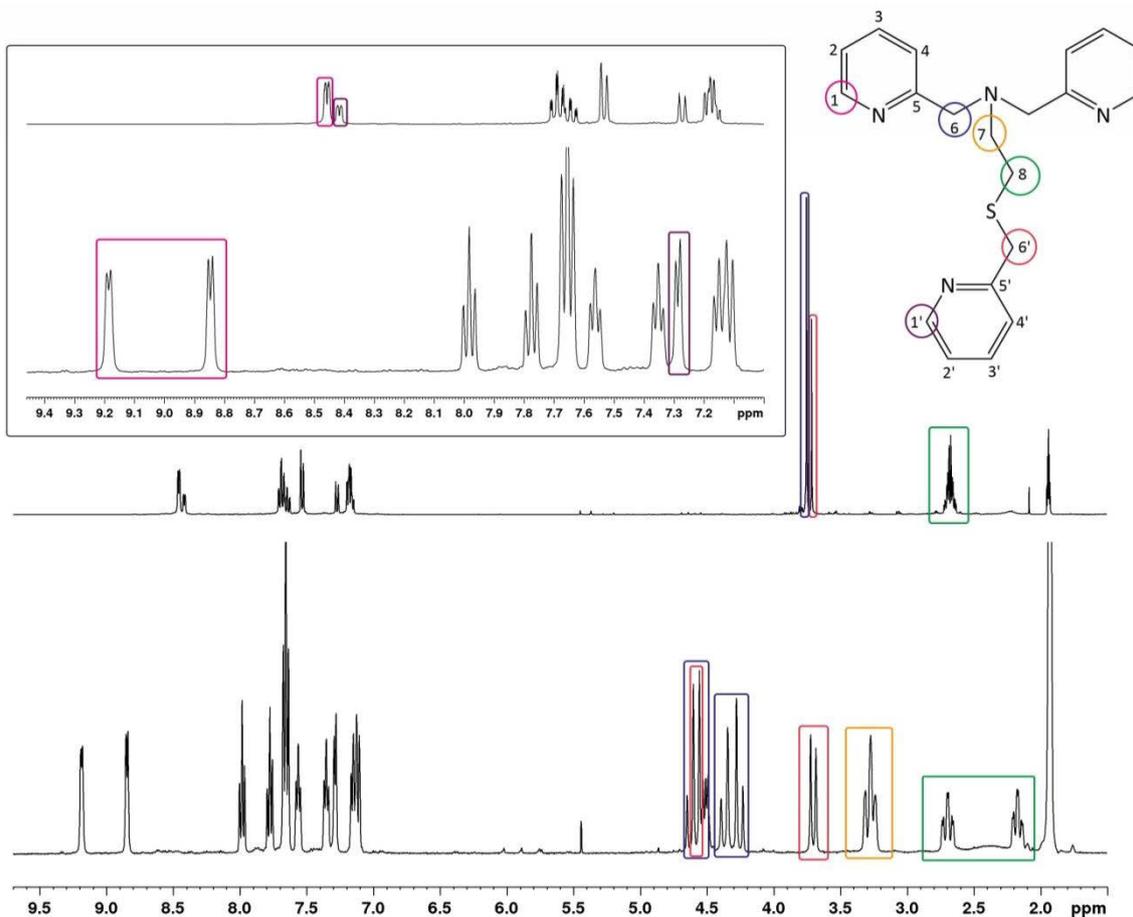


Abb. 2.5: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, d₃-MeCN) des Liganden **TPSEN** (RT, oben) und des Komplexes [Fe(**TPSEN**)(MeCN)](OTf)₂ (243 K, unten).

Durch die Koordination der Pyridin-Stickstoffatome an das Eisen(II)-Kation erfahren die Signale der Aren-Wasserstoffatome eine Tieffeldverschiebung. Das Streben des Metall-Kations nach Ladungskompensation hat einen Abzug von Elektronendichte aus den koordinierten Pyridinringen zur Folge. Dies führt zu einer Entschirmung der Wasserstoffatome am Heteroaromaten und resultiert in einer Verschiebung ins tiefere Feld. Im ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **TPSEN** sind die Signale der *ortho*-Wasserstoffatome der drei Pyridinringe (1, 1') in zwei nebeneinander gelegenen Dubletts vom Dublett vom Dublett (ddd) bei einer chemischen Verschiebung von ca. 8.5 ppm aufgespalten, was für ein im Mittel symmetrisches Molekül spricht. Im Komplex zeigen alle drei *ortho*-Wasserstoffatome ddd-Aufspaltungen bei verschiedenen Verschiebungen. Der Ligand ist daher nicht symmetrisch an das Eisenion koordiniert. Die Signale der *ortho*-Wasserstoffatome der am Amin gebundenen Picoly substituenten (1, 1') sind durch die Entschirmung tieffeldverschoben (8.9 ppm und 9.2 ppm). In der Festkörperstruktur des Komplexes [Fe(**TPSEN**)(MeCN)](OTf)₂ ist der Nahkontakt des Wasserstoffatoms 1' mit einem der beiden anderen koordinierten Pyridinringe erkennbar (siehe Abb. 2.6). Unter der Annahme einer

in Lösung ähnlichen Struktur sollte sich, aufgrund einer stärkeren Abschirmung des Wasserstoffatoms, der räumliche Nahkontakt in einer deutlichen Hochfeldverschiebung des Signals widerspiegeln. Im Spektrum zeigt sich tatsächlich, dass das Signal des *ortho*-Wasserstoffatoms des am Schwefel gebundenen Picoly substituenten (1', •) bei 7.2 ppm zu hohem Feld verschoben ist.

Interessant ist die Aufspaltung der Signale der aliphatischen Wasserstoffatome. Die im Spektrum des Liganden in zwei Singulets (6•, 6'•) dargestellten Signale der Methylengruppen sind im Spektrum des Komplexes sehr viel komplizierter aufgespalten. Für die vier Wasserstoffatome 6 sind vier Dubletts erkennbar, die zu zwei AB-Systemen mit geringem Abstand gehören (•). Die Methylen-Wasserstoffatome 6' spalten zu zwei Dubletts mit großem Abstand auf, was für ein AX-System spricht (•). Dabei überlagert eines der Dubletts die Signale des eher im Tieffeld gelegenen AB-Systems von 6. Die Wasserstoffatome der Ethylengruppe sind im Liganden zu einem komplexen aber dennoch definierten Multiplett (7, 8) aufgespalten. Im Komplex sind die Signale der vier Ethylen-Wasserstoffatome zu drei Triplets von Dubletts aufgespalten. Die zwei Protonen 7 sind leicht tieffeldverschoben und in einem Signal mit doppelter Intensität zu finden (•), während die Protonen 8 zu zwei Triplets von Dubletts aufspalten (•).

2.1.3 Strukturbeschreibung und -vergleich

Durch isotherme Diffusion von Et₂O in die Komplex-Acetonitril-Lösung erhält man nach 4 Tagen rote Einkristalle. Diese wurden mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Kristalle waren von minderer Qualität, doch ausreichend für eine Bestimmungen der Koordinationsgeometrie und zur Festlegung des Spinzustandes. Der Komplex [Fe(**TPSEN**)(MeCN)](OTf)₂ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält das in Abb. 2.6 dargestellte Dikation, ein halbes Acetonitril-Molekül sowie zwei Triflat-Anionen. Die Kristallstruktur zeigt die fünffache Koordination des Chelatliganden an einem Eisenkation mit einem MeCN-Molekül an sechster Koordinationsstelle, was zu einer leicht verzerrt-oktaedrischen Koordinationsumgebung führt. Das kontinuierliche Symmetriemaß S liefert ein Maß für die Abweichung der Geometrie vom idealen Koordinationspolyeder.^[79] Dieses kann Werte zwischen 0 (ideale Symmetrie) und 100 (kleinstmögliche Übereinstimmung) annehmen. Mit einem Symmetriemaß von $S(O_h) = 0.66$ wird deutlich, dass der Komplex eine nahezu ideale oktaedrische Geometrie um das Eisenion aufzeigt.

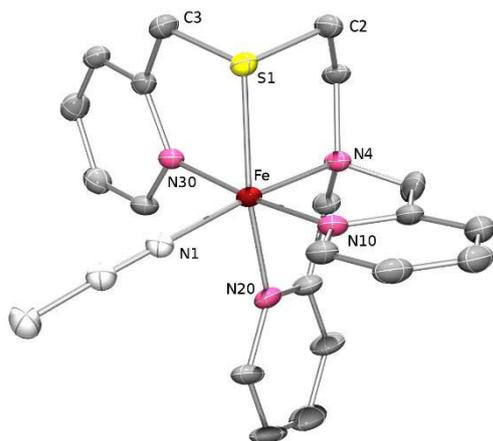


Abb. 2.6: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome, Solvatmolekül und Triflat-Anionen sind der Übersicht halber nicht dargestellt).

Tabelle 2.1: Ausgewählte Fe–N-Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$.

Bindungslänge/ \AA		Bindungswinkel/ $^\circ$	
Fe–N1	1.934(5)	$\angle \text{N4–Fe–N30}$	94.4(2)
Fe–N4	2.014(5)	$\angle \text{N4–Fe–N10}$	84.6(2)
Fe–N10	1.970(5)	$\angle \text{N4–Fe–S1}$	88.57(14)
Fe–N20	1.988(5)	$\angle \text{N10–Fe–N20}$	91.8(2)
Fe–N30	2.017(5)	$\angle \text{N30–Fe–S1}$	86.45(14)
Fe–S1	2.265(2)	$\angle \text{N20–Fe–S1}$	169.49(17)
C2–S1	1.815(6)	$\angle \text{C2–S1–C3}$	102.1(3)
C3–S1	1.804(6)	$\angle \text{C2–S1–Fe}$	97.17(19)
		$\angle \text{C3–S1–Fe}$	99.52(19)

Zur näheren Beschreibung der Geometrie wird eine gedankliche Ebene in das Oktaeder gelegt. Auf dieser Ebene befinden sich die drei Pyridin-Stickstoffatome und der Thioether-Donor. Das tertiäre Amin und das Lösemittelmolekül befinden sich in den axialen Positionen. Die Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 dargestellt und spiegeln die geringe Verzerrung des Komplexes von der oktaedrischen Geometrie wider. Der Abstand zwischen Metallzentrum und koordinierendem MeCN-Molekül beträgt 1.93 \AA . Die Fe–N-Bindungslängen betragen 1.93 \AA –2.02 \AA , was charakteristisch für *ls*-Eisen(II)-Komplexe ist.^[66,80,81] So kristallisiert beispielsweise der verwandte diamagnetische Komplex $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcba* ebenfalls mit Fe–N-Bindungslängen von 2.00 \AA –2.01 \AA .^[66] Der Komplex $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ zeigt ebenfalls eine leicht verzerrt-oktaedrische Geometrie mit den drei Pyridin-Stickstoffatomen und dem tertiären Aminodonor mit Benzyl-Rest in der äquatorialen Ebene auf. Das tertiäre Amin, welches an zwei Picolylgruppen gebunden ist, und das MeCN-Molekül befinden sich axial zueinander (siehe Abb. 2.7).

Die Fe–S-Bindungslänge in $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ (**L04a**) mit 2.26 \AA spricht ebenfalls für einen *ls*-Eisen(II)-Komplex. Für *ls*-Eisen(II)-Komplexe mit Dialkylsulfid-Liganden sind Fe–S-Bindungsabstände von ca. 2.2 \AA typisch.^[82–84] Ein von *Daunke* beschriebener *ls*-Eisen(II)-Komplex mit cyclischem Dithioether-Liganden zeigt ebenfalls Fe–S-Bindungsabstände von 2.25 \AA und 2.27 \AA .^[77] Die Bindungslängen zwischen Aryl-Thioether-Donoren und Eisen(II)-Zentrum in *hs*-Komplexen betragen dagegen ca. 2.5 \AA –2.7 \AA .^[85,86]

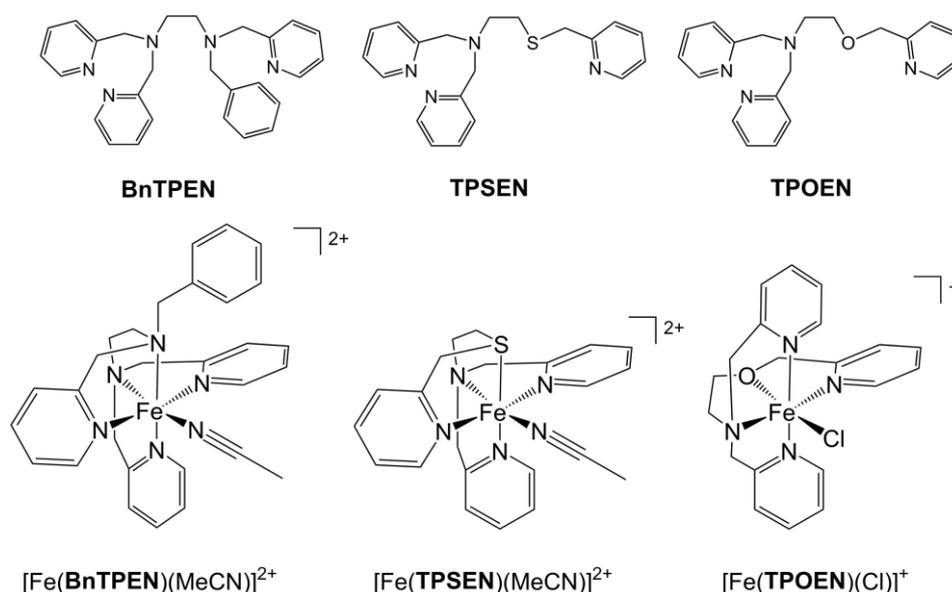


Abb. 2.7: Darstellung der sich in ihrer Topologie gleichenden Liganden **BnTPEN**, **TPSEN** und **TPOEN** sowie einiger ihrer bekannten Eisen(II)-Komplexe.

Im Folgenden soll der Ligand **TPSEN** hinsichtlich seiner Koordination an das Eisenion mit den sich in ihrer Topologie gleichenden Liganden **BnTPEN** und **TPOEN** verglichen werden (siehe Abb. 2.7). Alle drei Liganden bestehen aus einer $\text{N}(\text{py})_2$ -Einheit, die über eine Ethylenbrücke mit einer $\text{X}(\text{py})$ -Einheit verbunden ist. Die Liganden unterscheiden sich lediglich durch das Donoratom X (Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff). Der **BnTPEN** verfügt zusätzlich noch über eine Benzyl-Funktion an der $\text{N}(\text{py})$ -Einheit, die aber nicht an der Metall-Komplexierung beteiligt ist. Die Donoratome (N, S, O) unterscheiden sich in ihren Atomradien, ihrer Elektronegativität und folglich auch in ihrer Donorstärke.

Der Vergleich der Kristallstrukturen zeigt, dass die Koordination der Chelatliganden an das Eisenion jedoch nicht immer dieselbe ist. In den beiden *ls*-Komplexen $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ und $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ befinden sich drei Pyridin-Stickstoffatome und der Donor X in der äquatorialen Ebene, während sich das Amin, der $\text{N}(\text{py})_2$ -Einheit und das MeCN -Molekül axial zueinander befinden (*trans-N-Isomer*). Auch in anderen FeN_5 -Analoga $[\text{FeLY}]^{n+}$ ($\text{L} = \text{MeTPEN}$,^[a] TPHEN ,^[a] TPAEN ^[a] und TPMPN ^[a]; $\text{Y} = \text{MeCN}$ oder Cl ; ^[a] Bezeichnung nach IUPAC: siehe Kapitel 5.2) ist der variable Ligand *trans*-ständig zu dem Amin mit zwei angrenzenden Picolyl-Gruppen, unabhängig vom Spinzustand des Komplexes.^[69,87,88] In der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{TPOEN})(\text{Cl})]^{2+}$ steht der Sauerstoff-Donor *trans*-ständig zum Chloridion, während das Amin der $\text{N}(\text{py})_2$ -Einheit *cis*-ständig ist (*trans-X-Isomer* mit $\text{X} = \text{O}$).^[72] Die Bindungslängen des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPOEN})(\text{Cl})]^{2+}$ weisen auf einen N_4O -koordinierten *hs*-Komplex hin. Da es für den **TPOEN** bisher nur einen Komplex mit beschriebener Kristallstruktur gibt und diese nur bedingt

mit den Eisen-Acetonitril-Komplexen der anderen beiden Liganden verglichen werden kann, wurden zusätzlich DFT-Rechnungen durchgeführt.

Die Liganden können sich auf unterschiedliche Weise um das Eisenion anordnen. Im Weiteren werden die Komplexe nach ihrer Konfiguration in Bezug auf den Coliganden unterschieden: befindet er sich *trans*-ständig zum Amin der N(py)₂-Einheit (*trans*-N), zum Donoratom X (*trans*-X) oder zu einem Pyridindonor (*trans*-py). Anhand der relativen elektronischen Energien kann die VorzugsKonfiguration und der bevorzugte Spinzustand der Komplexe bestimmt werden (siehe Tabelle 2.2).¹ Um die Rechnungen einfach zu halten, wurde anstelle des Komplexes des Liganden **BnTPEN** der vereinfachte Ligand **MeTPEN** mit Methyl- anstelle der Benzyl-Gruppe optimiert.

Tabelle 2.2: Elektronische Energien (in kJ · mol⁻¹, aus DFT-Rechnungen) der Isomere der Eisen(II)-Komplexe mit MeCN-Ligand [Fe(**TPSEN**)(MeCN)]²⁺ (X = S), [Fe(**MeTPEN**)(MeCN)]²⁺ (X = N^{Me}), und [Fe(**TPOEN**)(MeCN)]²⁺ (X = O) sowie des Komplexes [Fe(**TPOEN**)(Cl)]⁺ (X = O); anstelle des Komplexes des Liganden **BnTPEN** wurde der vereinfachte Ligand **MeTPEN** mit Methyl- anstelle der Benzyl-Gruppe gerechnet.

	[Fe(TPSEN)(MeCN)] ²⁺		[Fe(MeTPEN)(MeCN)] ²⁺		[Fe(TPOEN)(MeCN)] ²⁺		[Fe(TPOEN)(Cl)] ⁺	
	S = 0	S = 2	S = 0	S = 2	S = 0	S = 2	S = 0	S = 2
<i>trans</i> -N	0	+23.5	0	+32.3	+4.2	+11.5	+37.0	0
<i>trans</i> -X	+33.6	+42.7	+14.8	+37.0	0	+9.7	+35.5	0
<i>trans</i> -py	+57.7	+53.5	+39.5	+46.5	+20.9	+15.4	+58.4	+16.5

Für den Komplex [Fe(**TPSEN**)(MeCN)]²⁺ ist die *ls*-Form (S = 0) des *trans*-N-Isomers, in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, das eindeutige Energieminimum. Das *trans*-S-Isomer besitzt eine wesentlich höhere Energie (+33.6 kJ · mol⁻¹). Die höchste Energie zeigt sich für das *trans*-Py-Isomer (+57.7 kJ · mol⁻¹). Das *trans*-N-Isomer liegt demnach klar bevorzugt in der *ls*-Form vor. Für die *hs*-Energien ist die gleiche Reihenfolge zu finden: *trans*-N < *trans*-S < *trans*-Py. Das energetische Minimum der *hs*-Isomere ist demnach ebenfalls das *trans*-N-Isomer (+23.5 kJ · mol⁻¹). Für den Komplex [Fe(**MeTPEN**)(MeCN)]²⁺ mit N₅-Donorsatz ist das Energieminimum ebenfalls die *ls*-Form (S = 0) des *trans*-N-Isomers, was im Einklang mit den Kristallstrukturen steht. Die DFT-Rechnung für den sauerstoffhaltigen Komplex [Fe(**TPOEN**)(MeCN)]²⁺ zeigt, dass das Energieminimum in der *ls*-Form des *trans*-O-Isomers zu

¹Die Optimierung erfolgte in BP86 unter Verwendung des großen Basissatzes TZVP. Die Umgebung wurde über ein Kontinuum-Modell berücksichtigt (COSMO); Energien als single-point in B3LYP*-D3/ TZVP/ COSMO (MeCN).

finden ist. Das *trans*-N-Isomer besitzt allerdings nur eine geringfügig höhere Energie von $+4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Um die DFT-Rechnung mit der bisher einzigen Kristallstruktur für den **TPOEN**-Liganden in Bezug bringen zu können, wurde zusätzlich die Struktur des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPOEN})(\text{Cl})]^+$ optimiert. Die optimierte Struktur und die Kristallstruktur stimmen überein und es handelt sich in beiden Fällen um eine *hs*-Verbindung. Die DFT-Rechnungen zeigen für die Eisen-Komplexe des Liganden **TPOEN** jedoch keine Vorzugs-Konfiguration. Bei dem bisher einzig existierenden Realkomplex ist eine *trans*-O-Konfiguration zu finden. Für andere Coliganden oder Gegenionen könnte dies jedoch anders sein. Der Einbau des O-Atoms an der Stelle X bewirkt daher wahrscheinlich die Destabilisierung des *trans*-N-Konfigurationsisomers.

Ein Grund dafür kann die hohe Elektronegativität des O-Atoms im Vergleich zu Stickstoff und Schwefel sein (nach Pauling: S: 2.58, N: 3.04, O: 3.44).^[89] Je elektronegativer ein Atom ist, desto niedriger ist die Energie des Orbitals. Aus der Energie des Orbitals kann mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie die Donoreigenschaft des Atoms angenähert werden. Eine hohe Elektronegativität führt zu einem schwachen Donor (in der spektrochemischen Reihe: $\text{H}_2\text{S} > \text{H}_3\text{N} > \text{H}_2\text{O}$).^[90] Sauerstoff ist demnach ein wesentlich schwächerer Donor als Stickstoff und Schwefel.

Zur weiteren Untersuchung der Donorstärke kann zudem das HSAB-Konzept von *R. G. Pearson* herangezogen werden.^[18,90] In dem Konzept wird zwischen harten und weichen Basen sowie zwischen harten und weichen Säuren unterschieden. Es besagt, dass bevorzugt Bindungen zwischen Säuren und Basen gleichen Typs gebildet werden, d. h. weiche Lewis-Säuren binden an an weiche Lewis-Basen und harte Lewis-Säuren an harte Lewis-Basen. Als „hart“ werden dabei Teilchen (Atome, Ionen und Moleküle) mit hoher Ladungsdichte bezeichnet, also solche mit einer hoher Ladung und einem kleinen Radius (großes „Ladung zu Radius-Verhältnis“). „Weich“ bezeichnet dagegen Teilchen mit geringer Ladungsdichte. Sie besitzen also eine geringe Ladung und einen großen Radius (kleines „Ladung zu Radius-Verhältnis“). Eisen(II)-Ionen bilden einen Grenzfall und sind nicht eindeutig nach hartem oder weichem Verhalten zu klassifizieren. Es ist allerdings möglich, die *trans*-ständigen Donoratome miteinander zu vergleichen. Dazu müssen die Elektronegativitäten mit den Kovalenzradien in ein Verhältnis gebracht werden. Die Kovalenzradien von Stickstoff und Sauerstoff sind ähnlich (N: 70 pm, O: 66 pm), während der Atomradius von Schwefel (104 pm) deutlich größer ist.^[91] Schwefel kann aufgrund des kleinen „Ladung zu Radius-Verhältnisses“ als weich betrachtet werden, während Sauerstoff eine harte Base ist. Stickstoff kann dazwischen eingeordnet werden. Bei dem Chloridion handelt es sich um eine harte Base, während Pyridin eher als „weich“ einzuordnen ist, was zu einer Bevorzugung der *X-trans*-py-Konstellation für N und S führen sollte. Sauerstoff hingegen sollte sich eher *trans*-ständig zu harten Basen wie Chlorid anordnen.

Die unterschiedliche Größe des variablen Donoratoms X hat ebenfalls erheblichen Einfluss auf die nähere räumliche Umgebung. Für einen Vergleich der Strukturen werden die in Abb. 2.8 dargestellten *trans*-N- und *trans*-X-Isomere der Eisen(II)-chlorid-Kationen der Liganden **TPSEN**, **TPOEN** und **MeTPEN** herangezogen (aus DFT-Rechnungen; anstelle des Liganden **BnTPEN** wurde auch hier der vereinfachte aber vergleichbare Ligand **MeTPEN** mit Methyl- anstelle der Benzylgruppe gerechnet).

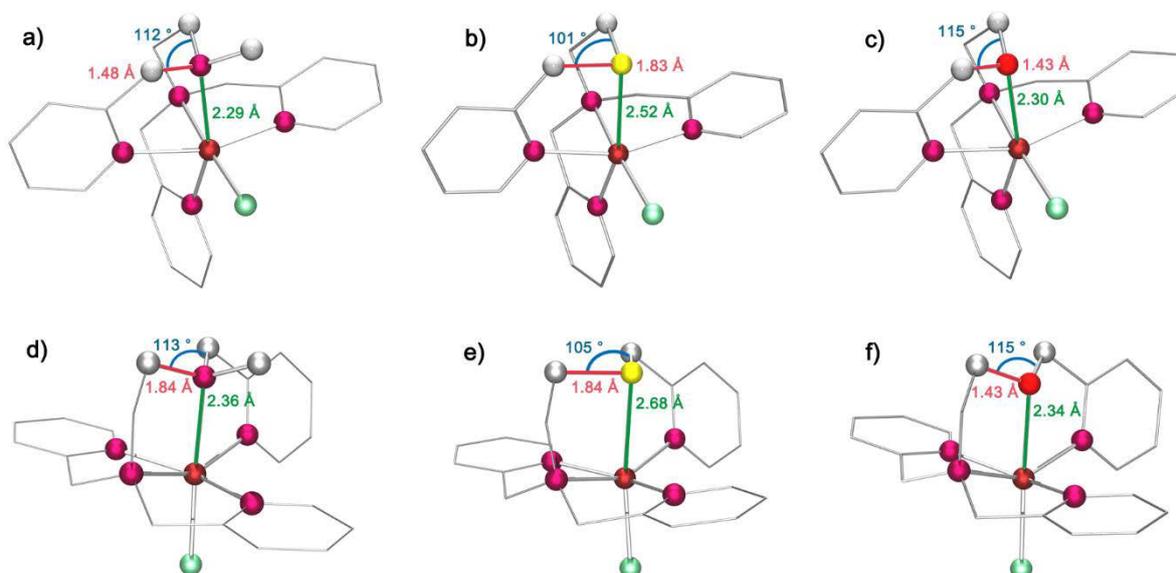


Abb. 2.8: ORTEP-Darstellung der optimierten DFT-Strukturen der *trans*-N-Isomere von a) $[\text{Fe}(\text{MeTPEN})(\text{Cl})]^+$, b) $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Cl})]^+$, c) $[\text{Fe}(\text{TPOEN})(\text{Cl})]^+$ sowie der *trans*-X-Isomere d) $[\text{Fe}(\text{MeTPEN})(\text{Cl})]^+$ ($X = \text{N}_{\text{Me}}$), e) $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Cl})]^+$ ($X = \text{S}$) und f) $[\text{Fe}(\text{TPOEN})(\text{Cl})]^+$ ($X = \text{O}$); ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind farblich hervorgehoben; anstelle des Komplexes des Liganden **BnTPEN** wurde der vereinfachte Ligand **MeTPEN** mit Methyl- anstelle der Benzylgruppe gerechnet.

In den *trans*-N-Isomeren ordnen sich alle drei Liganden auf eine sehr ähnliche Art und Weise um das Eisenion an. Der Chlorid-Ligand, das Amin der $\text{N}(\text{py})_2$ -Einheit und zwei Pyridindonoren befinden sich auf einer äquatorialen Ebene. Das Donoratom X befindet sich in *trans*-Position zu dem dritten Pyridinrest. In den *trans*-X-Isomeren befinden sich die drei Pyridindonoren mit dem N-Donor der $\text{N}(\text{py})_2$ -Einheit in einer Ebene. Der Chlorid-Ligand und das Donoratom X sind *trans*-ständig zueinander.

Der Fe-S-Abstand ist für alle Komplexe verlängert, wenn sich X *trans*-ständig zum Cl-Donor befindet (siehe Tabelle 2.3), was auf den *trans*-Einfluss des elektronegativen (und „harten“) Chlorid-Liganden zurückzuführen ist. Auch die *trans*-Winkel unterscheiden sich. Während der *trans*-Winkel in den *trans*-N-Isomeren ca. 155° (X-Fe-py) beträgt, ist er in den *trans*-X-Isomeren

nahezu 180° (X-Fe-Cl). Auch diese Gemeinsamkeit ist vermutlich auf das Chloridion zurückzuführen, da dem Liganden keine sterischen Zwänge auferlegt sind und er sich frei anordnen kann.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] aus DFT-Rechnungen für die *trans*-N- und *trans*-X-Isomere der Eisen(II)-Komplexe mit Cl-Ligand: [Fe(**TPSEN**)(Cl)]⁺ (X = S), [Fe(**MeTPEN**)(Cl)]⁺ (X = N_{Me}) und [Fe(**TPOEN**)(Cl)]⁺ (X = O).

	∠ C-X-C /°	∠ Fe-X-C /°	∠ X-Fe-trans /°	Fe-X /Å	C-X /Å
[Fe(MeTPEN)(Cl)] ⁺ (<i>trans</i> -N)	112.02 108.95 109.71	107.79 112.37 105.99	152.86	2.294	1.481 1.481 1.487
[Fe(MeTPEN)(Cl)] ⁺ (<i>trans</i> -N _{Me})	109.46 111.55 113.26	102.06 105.38 114.82	175.65	2.357	1.476 1.477 1.473
[Fe(TPSEN)(Cl)] ⁺ (<i>trans</i> -N)	101.43	99.15 97.35	156.50	2.517	1.831 1.846
[Fe(TPSEN)(Cl)] ⁺ (<i>trans</i> -S)	105.29	88.88 91.76	172.95	2.675	1.844 1.842
[Fe(TPOEN)(Cl)] ⁺ (<i>trans</i> -N)	115.11	108.62 109.84	151.44	2.300	1.439 1.453
[Fe(TPOEN)(Cl)] ⁺ (<i>trans</i> -O)	114.62	110.83 108.52	177.40	2.341	1.432 1.439

Die Winkel und Bindungslängen um das variable Donoratom (N, S, O) sind aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien verschieden. Der N-Donor im **MeTPEN** sollte im Idealfall eine tetraedrische Umgebung mit Bindungswinkeln von 109.5° aufweisen. Die Winkel C-N-C und Fe-N-C zeigen unabhängig von der Isomerie in der Tat Werte zwischen 102° und 115°. Der ähnlich große O-Donor des **TPOEN** besitzt C-O-C- und Fe-O-C-Winkel zwischen 109° und 115° für beide Isomere. Das entspricht der für Ether beschriebenen Struktur mit einem C-O-C-Winkel von ca. 112°. In den Isomeren des Komplexes [Fe(**TPSEN**)(Cl)]⁺ unterscheiden sich die Bindungswinkel allerdings. So beträgt der C-S-C-Winkel in dem energetisch begünstigten *trans*-N-Isomer nur 101° und die Fe-S-C-Winkel sind mit 97° bzw. 99° sogar noch kleiner, nahezu rechtwinklig. Im *trans*-S-Isomer ist der C-S-C-Winkel mit 105° dagegen etwas größer und die Fe-S-C-Winkel mit 89° bzw. 92° etwas kleiner. Im Vergleich mit den anderen Donoren (X = N, O) sind jedoch alle Winkel kleiner. Die Bindungslängen zwischen dem Donor X und den benachbarten C-Atomen sind in allen Komplexen unabhängig von der Konfiguration. Die Bindungslängen sind für C-N und C-O ähnlich (C-N: 1.48 Å und C-O: 1.44 Å) und für C-S wesentlich länger (C-S: 1.84 Å), was aufgrund der Kovalenzradien zu erwarten war. Auch die Bindungslängen vom Eisenion zum Donor X zeigen die gleiche Tendenz, sind jedoch wie oben beschrieben vom *trans*-Partner abhängig.

Trotz der ähnlichen Größe der Donoratome X in den Liganden **MeTPEN** und **TPOEN** und der dadurch ähnlichen Bindungslängen und -winkel, unterscheidet sich die bevorzugte Anordnung des Liganden um das Eisenion. Die bevorzugte Konfiguration ist dagegen für die Liganden **MeTPEN** und **TPSEN** die gleiche. Um herauszufinden, ob es bei der Komplexbildung andere Spannungen im Liganden gibt, wurden weitere DFT-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden das Eisen- und das Chloridion aus den in Abb. 2.8 dargestellten optimierten Strukturen entfernt und die Energien der „eingefrorenen“ Liganden bestimmt (siehe Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4: Relative Energien der „eingefrorenen“ Liganden aus den $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Cl})]^+$ -Komplexen aus DFT-Rechnungen (B3LYP).

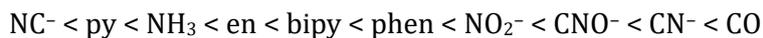
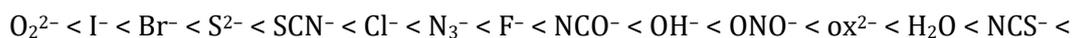
	<i>trans-N</i>	<i>trans-X</i>
Me-TPEN	+14.0 kJ/mol	0.0 kJ/mol
TPSEN	0.0 kJ/mol	+4.5 kJ/mol
TPOEN	+11.3 kJ/mol	0.0 kJ/mol

Aus sterischer Sicht wird für den Liganden **TPSEN** demnach die *trans-N*-Konfiguration schwach bevorzugt, während im *trans-S*-Konfigurationsisomer der Ligand stärkeren sterischen Zwängen unterliegt. Das steht in Einklang mit der Kristallstruktur und den energetischen Rechnungen für den Komplex. Für die Liganden **MeTPEN** und **TPOEN** unterscheiden sich die sterischen Zwänge der „eingefrorenen“ Liganden nur wenig und das *trans-X*-Isomer wird klar bevorzugt. Die bevorzugte *trans-O*-Konfiguration des **TPOEN** passt ebenfalls zu der Kristallstruktur des Eisen(II)-Komplexes und stimmt mit dem HSAB-Konzept überein. Die Bevorzugung der *trans-N*-Konstellation kommt bei dem Liganden **MeTPEN** allerdings nicht zum Tragen. Hier scheint ein zweiter Faktor eine größere Rolle zu spielen, nämlich die intrinsische Ligandenstärke, die aus der spektrochemischen Reihe entnommen werden kann.

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass es nicht einfach ist, die Konfiguration vorherzusagen. Es scheint eine Konkurrenzsituation zwischen intra-Ligand-Faktoren und Metall-Ligand-Faktoren vorzuliegen.

2.1.4 Variation des Coliganden an sechster Koordinationsstelle

Der Austausch des Coliganden an sechster Koordinationsstelle spielt eine nicht unerhebliche Rolle für die Eigenschaften eines Komplexes. Wie im Kapitel zuvor berichtet, spielt die Donorstärke eine große Rolle für die Eigenschaften der Komplexe. Für den Vergleich der Coliganden kann daher wieder die Ligandenfeldtheorie herangezogen werden. Die relative Ligandenfeldaufspaltung der Liganden kann aus der spektrochemischen Reihe^[1] abgelesen werden:



Ob der Austausch dieses einen Liganden großen Einfluss auf den Spinzustand und damit auf die Eigenschaften des Komplexes hat, soll im Folgenden an Eisen(II)-Komplexen des **TPSEN** verglichen werden.

Durch Lösen des roten Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in Dichlormethan und anschließendes Ausfällen mit Et_2O wird ein hellgelbes Pulver erhalten. Dieses unterschiedliche Farbverhalten der Pulver aus verschiedenen Lösemitteln gibt einen ersten Hinweis auf einen Austausch des flexiblen Liganden an sechster Koordinationsstelle, welches im Folgenden genauer untersucht wird.

Tatsächlich sind die jeweiligen Eisen(II)-Lösungen in Acetonitril, Dichlormethan und Pyridin optisch stark unterschiedlich (siehe Abb. 2.9). Bei RT ist die Lösung in Dichlormethan gelb, in Acetonitril rot und in Pyridin grün gefärbt. Die Lösemittelabhängigkeit der Eisen(II)-Komplexe wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-Spektren unterscheiden sich genau wie der optische Eindruck stark voneinander.



Abb. 2.9: Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{X})]^{n+}$ gelöst in Dichlormethan (gelb), Acetonitril (rot) und Pyridin (grün).

2.1.4.1 $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})](\text{OTf})$

Da DCM kein koordinierendes Lösemittel ist, liegt der Eisenkomplex in diesem Lösemittel als Monokation $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ mit einem Triflat-Anion (OTf) als Gegenion vor.^[92] Die gelbe Farbe spricht für einen *hs*-Eisen(II)-Komplex, was auch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt (siehe Abb. 2.10).

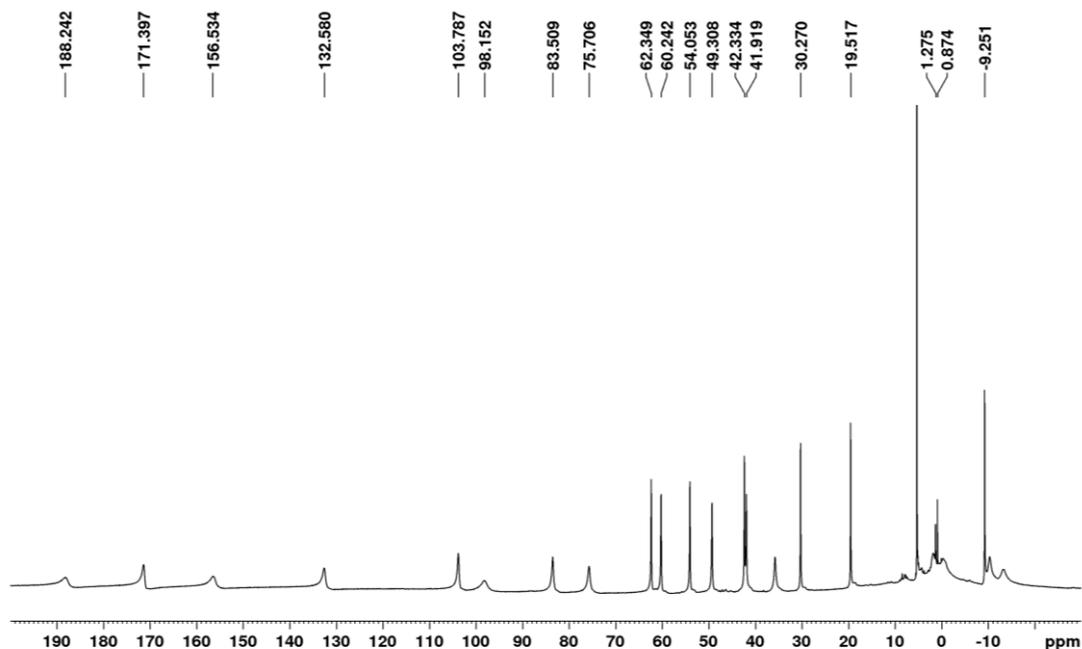


Abb. 2.10: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, RT, CD_2Cl_2) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$.

Das NMR-Spektrum zeigt bei RT stark verschobene Signale im Bereich von -15 ppm bis 190 ppm. Die Aufspaltung über solch einen großen Bereich kann auf das Vorliegen einer *hs-d⁶*-Eisen-Verbindungen hindeuten.^[93] Auch wenn die Signale den Protonen nicht zugeordnet werden können, sind alle 22 Protonensignale vorhanden. Während die Signale im Tieffeld Breiten von 400 Hz – 800 Hz haben, befinden sich im Hochfeld hauptsächlich sehr scharfe Signale mit Peakbreiten von 40 Hz – 60 Hz.

In paramagnetischen Verbindungen ist die Ausrichtung der elektronischen magnetischen Momente (Magnetisierung) bei gleichbleibendem Magnetfeld, wie es bei der NMR-Spektroskopie der Fall ist, invers proportional zur Temperatur. Diese Abhängigkeit wird über das Curie-Gesetz beschrieben (Gleichung 2.1).^[1] χ beschreibt die magnetische Suszeptibilität und C ist die Curie-Konstante.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

Die gemessene NMR-Frequenz ist proportional zum Magnetfeld am Kern und wird durch die magnetische Suszeptibilität χ der Probe beeinflusst. Unter der Voraussetzung, dass die Temperaturabhängigkeit der Peaklage ideales Curie-Verhalten zeigt, führt eine Auftragung der temperaturabhängigen chemischen Verschiebung gegen die inverse Temperatur zu einer Geraden. Die chemische Verschiebung nimmt mit steigender Temperatur ab.^[94,95]

^1H -NMR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ in CD_2Cl_2 im Temperaturbereich von 213 K bis 303 K bestätigen das Curie-Verhalten (siehe Abb. 2.11).

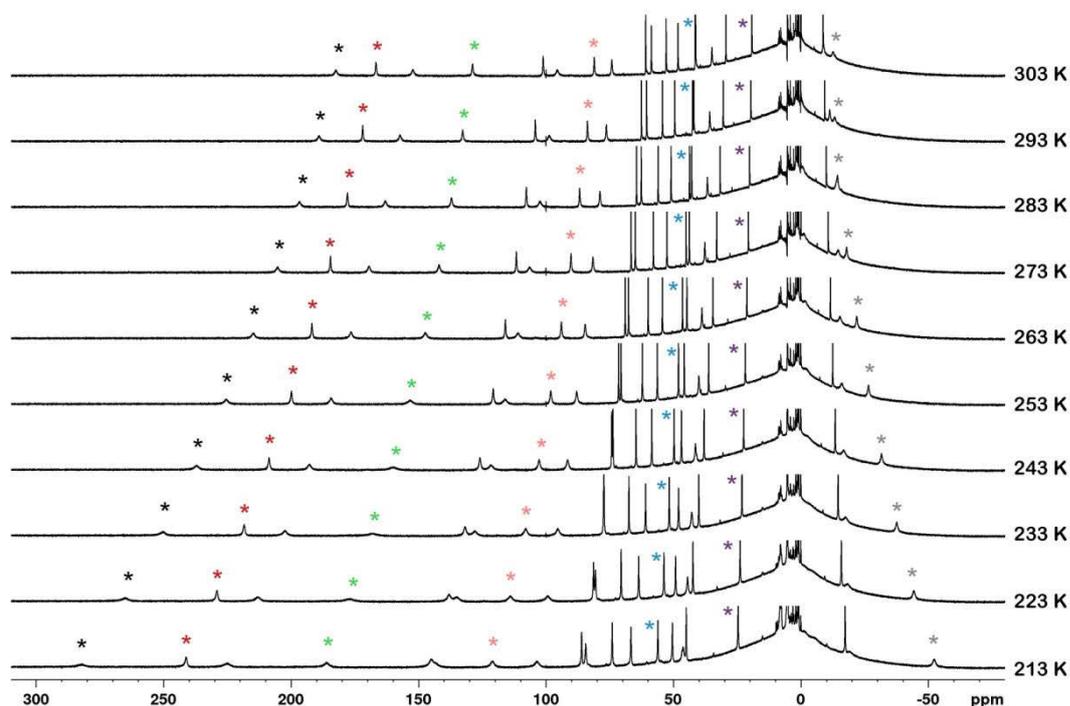


Abb. 2.11: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$; Sternchen zeigen anhand einer Auswahl den Verlauf der chemischen Verschiebung der Signale mit steigender Temperatur.

Im ^1H -NMR-Spektrum bei 303 K befinden sich die Signale im Bereich von -20 ppm bis 180 ppm. Mit sinkender Temperatur verbreitert sich das Spektrum immer mehr. Bei 213 K sind die Protonensignale über einen Bereich von -60 ppm bis 290 ppm verteilt. Die mit Sternchen versehenen Signale wurden über den Temperaturbereich von 231 K bis 303 K verfolgt und in Abb. 2.12 (links) aufgetragen (Werte: siehe Anhang Tabelle 5.1). Während die Hochfeldsignale ($\delta < 0$) mit sinkender Temperatur sich immer weiter ins Hochfeld verschieben (graue Sterne), wandern die anderen Signale ins Tieffeld. Gleichzeitig nimmt die Signalbreite mit sinkender Temperatur zu. Die Auftragung der chemischen Verschiebungen gegen die inverse Temperatur führt zu Geraden (siehe Abb. 2.12 rechts). Diese Geraden deuten auf ideales Curie-Verhalten. $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ kann demnach als reiner Paramagnet bezeichnet werden. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für andere *hs*-Eisen(II)-Komplexe beschrieben.^[93,96]

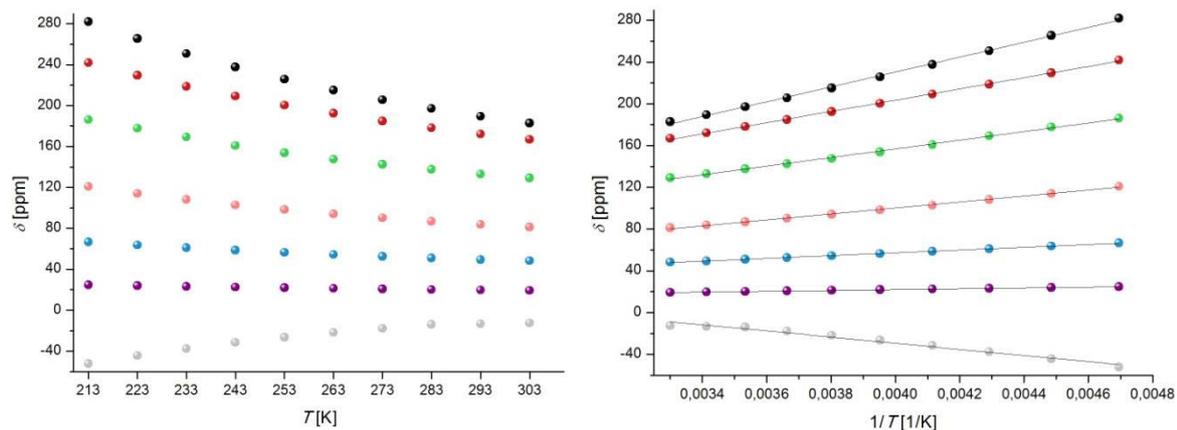


Abb. 2.12: links: Auftragung der chemischen Verschiebung der in Abb. 2.11 mit Sternchen versehenen Signale gegen die Temperatur; rechts: Auftragung der chemischen Verschiebung der in Abb. 2.11 mit Sternchen versehenen Signale gegen die reziproke Temperatur.

2.1.4.2 $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})](\text{OTf})_2$

Wird der Komplex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in Pyridin gelöst, färbt sich die Lösung grün. Das spricht für einen Austausch des Liganden an der sechsten Koordinationsstelle: Statt eines Acetonitrilmoleküls ist ein Pyridinmolekül koordiniert ($[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})](\text{OTf})_2$). Bei RT zeigt das ^1H -NMR-Spektrum größtenteils scharfe Peaks mit einer chemischen Verschiebung von 0 ppm bis 10 ppm (siehe Abb. 2.13, Werte: siehe Anhang Tabelle 5.2).

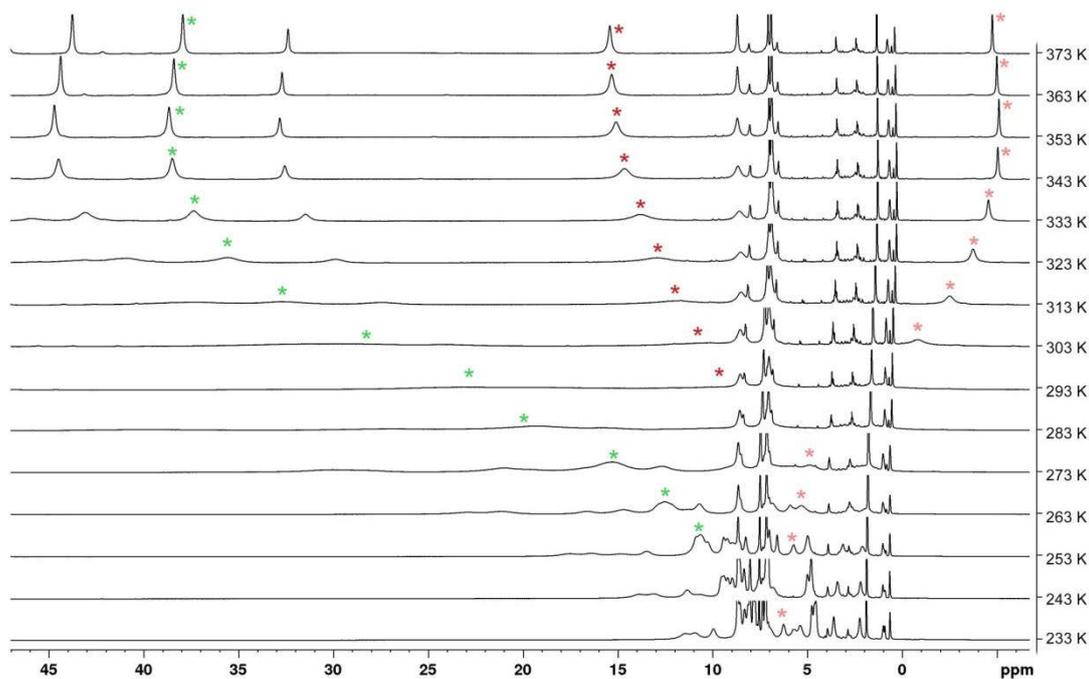


Abb. 2.13: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, d_5 -Pyridin) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$; der Übersicht halber ist nur der Bereich von -5 ppm bis 45 ppm dargestellt.

Bei ca. 20 ppm ist ein sehr breites Signal zu erkennen. Da das untypisch für eine diamagnetische Eisen(II)-Verbindung ist, wurden weitere $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen (233 K–373 K) aufgenommen (Spektren über den gesamten Bereich: siehe Anhang Abb. 5.6). Es findet eine Aufweitung des Spektralbereiches von tiefen Temperaturen zu hohen statt. Diese Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Signale deutet auf ein Spincrossover-System (SCO) hin.

Bei 233 K ist ein diamagnetisches Spektrum mit einer chemischen Verschiebung der Signale von 0 ppm bis 13 ppm zu sehen. Das Spektrum besteht hauptsächlich aus sehr scharfen Linien mit Linienbreiten zwischen 15 Hz und 100 Hz, was auf eine langsame Kernspinrelaxation zurückzuführen ist. Das deutet auf einen *ls*-Komplex hin. Entgegengesetzt zu den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ in DCM findet in Pyridin mit steigender Temperatur eine Verbreiterung des Spektrums statt. Die Wanderung der Signale konnte verfolgt werden und ist in Abb. 2.14 grafisch dargestellt (Spektren siehe außerdem Anhang Abb. 5.6 und Abb. 5.7).

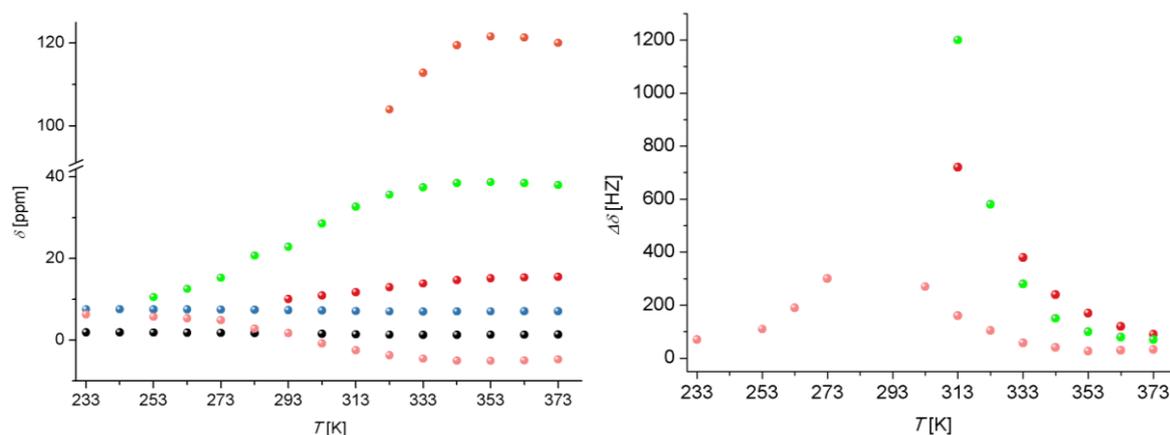


Abb. 2.14: links: Auftragung der chemischen Verschiebung der in Abb. 2.13 mit Sternchen versehenen Signale gegen die Temperatur; rechts: Auftragung der Linienbreiten (fwhm) der in Abb. 2.13 mit Sternchen versehenen Signale gegen die Temperatur.

Während ein Signal mit steigender Temperatur von 6 ppm auf -5 ppm hochfeldverschoben wird (*), wandern die anderen Signale ins Tieffeld, so dass bei 353 K ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Signalen zwischen -5 ppm und 125 ppm entsteht. Die Linienbreite der Signale steigt bis RT an, nimmt danach aber wieder ab. Während bei diamagnetischen Eisen(II)-Verbindungen die langsame Kernspinrelaxation für die schmalen Linien verantwortlich ist, spielt bei paramagnetischen Verbindungen zusätzlich die Elektronenspinrelaxation eine wichtige Rolle. Ist die Elektronenspinrelaxation langsam, führt das zu großen Linienbreiten. Ist sie jedoch sehr schnell, bleiben die Linien schmal, was für *hs-d⁶*-Systeme in oktaedrischer Umgebung allgemein erfüllt und auch für $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ der Fall ist. Mit steigender Temperatur kommt es zwar zu

einer starken Verschiebung der Signale, die Signalbreite nimmt allerdings über ein Maximum erst zu und danach wieder ab. Das kommt durch einen dynamischen Austausch des *hs*- und des *ls*-Zustandes. Der SCO ist langsam genug, um die Kinetik der Reaktion zu zeigen. Bei 353 K ist dann eine einsetzende Hochfeldverschiebung der Signale erkennbar. Ab dieser Temperatur dominiert der *hs*-Eisen(II)-Komplex und dieser zeigt wie $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ Curie-Verhalten.

2.1.4.3 $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ wurde in Kapitel 2.1.1 charakterisiert und das ^1H -NMR-Spektrum bei 243 K beschrieben. Der Komplex zeigt bei dieser Temperatur diamagnetisches Verhalten. Bei RT sind im ^1H -NMR-Spektrum deutlich verbreiterte Signale zu sehen. Daher wurden temperaturabhängige Spektren im Bereich $243 \text{ K} < T < 343 \text{ K}$ aufgenommen (unterhalb dieses Bereichs schränkt der nahe Gefrierpunkt des Lösemittels die Verlässlichkeit der Messungen stark ein; siehe Abb. 2.15).

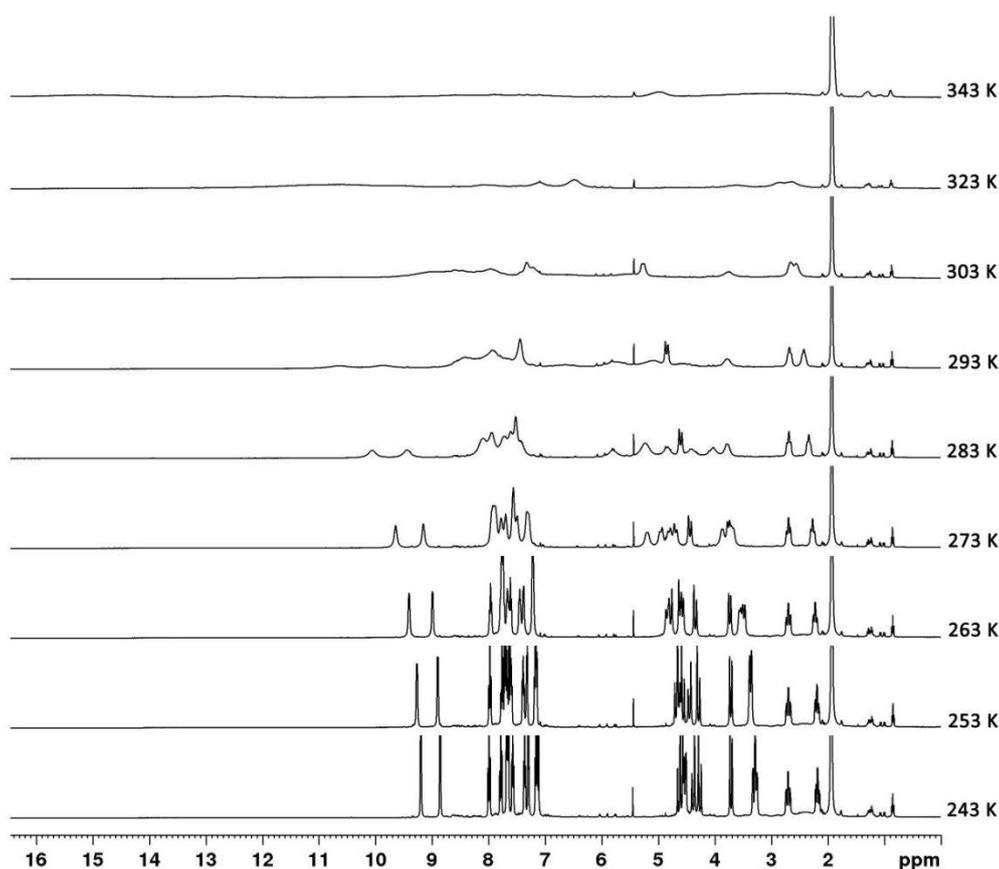


Abb. 2.15: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $d_3\text{-MeCN}$) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^+$.

Unterhalb von 263 K ist das Spektrum einer diamagnetischen Verbindung mit sehr scharfen Signalen zu sehen. Bei 283 K sind die Signale schon leicht verbreitert. Es ist eine geringe Tieffeldverschiebung dieser Signale erkennbar, die mit steigender Temperatur weiter zunimmt. Die Verbreiterung der Signale nimmt ebenfalls stark mit der Temperatur zu, so dass sich die Signale bei tieferem Feld nicht mehr von der Grundlinie abheben. Eine Verfolgung der Signale über das gesamte Temperaturintervall ist aufgrund der raschen Signalverbreiterung nicht möglich. Auch hier kann ein SCO vorliegen, welcher durch einen starken paramagnetischen Einfluss der *hs*-Komponente zu einer solchen Verbreiterung der Signale führen kann.

Aus diesem Grund wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ zusätzlich in MeCN im Temperaturintervall $243 \text{ K} < T < 343 \text{ K}$ UV/Vis-spektroskopisch untersucht (siehe Abb. 2.16).

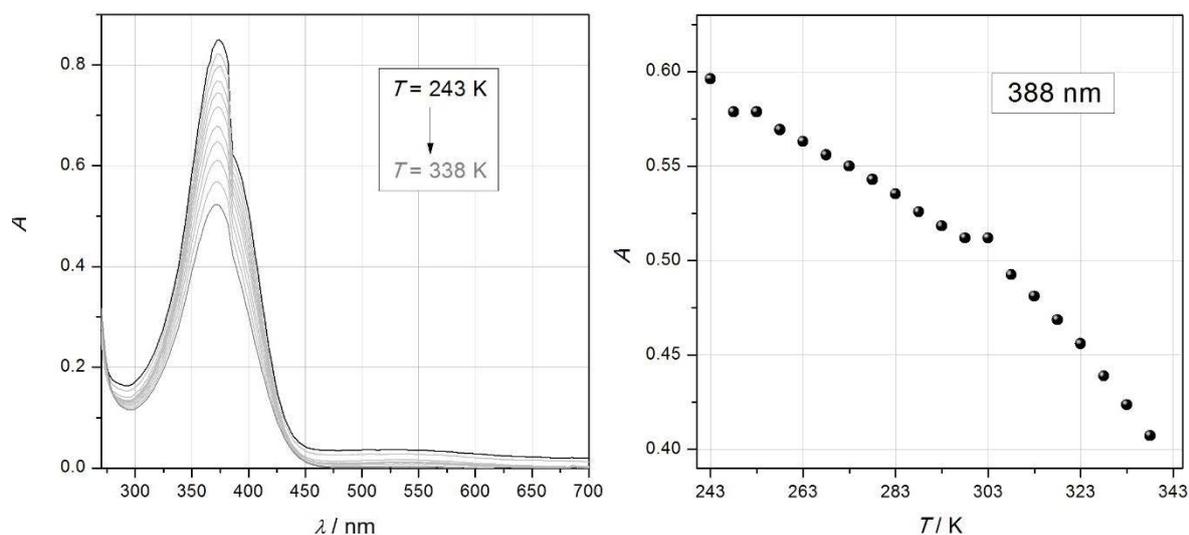


Abb. 2.16: links: Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in Acetonitril ($c = 0.1 \text{ mM}$; $d = 1 \text{ cm}$), schwarze Linie: 243 K, dicke graue Linie: 338 K, dünne graue Linien: alle 10 K; rechts: Auftragung der Abhängigkeit der Absorbanz von der Temperatur bei $\lambda = 388 \text{ nm}$.

Ausgewertet wurden die Absorptionsbanden im Bereich von $\lambda = 280 \text{ nm} - 600 \text{ nm}$, in dem der MLCT-Übergang dominiert. Bei niedrigeren Wellenlängen setzt bereits die Eigenabsorption des Lösemittels ein. Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ zeigt eine intensive Absorptionsbande bei $\lambda = 375 \text{ nm}$ mit temperaturabhängiger Intensität ($\epsilon_{375 \text{ nm}}(293 \text{ K}) \approx 6900 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Lage und Intensität der Absorptionsbande erinnert stark an das Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum des *ls*-Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 8892 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$), welche als ein MLCT-Übergang einer *ls*-Eisen(II)-Spezies interpretiert wird.^[66] In Übereinstimmung damit ändert sich die Intensität der Bande in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei der Messung ist gerätebedingt

ein Messartefakt bei ca. 380 nm aufgetreten. Da die Daten bei $\lambda < 380$ nm quantitativ nicht auswertbar sind, wurde der temperaturabhängige Verlauf der Absorbanz bei 388 nm verfolgt. Mit steigender Temperatur ist eine Abnahme der Intensität zu beobachten. Es ist der Anfangsbereich eines sigmoidalen Verlaufes zu erkennen, welcher auf einen SCO hindeutet. In dem gemessenen Temperaturfenster kann aber kein vollständiger SCO beobachtet werden.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde zusätzlich zur UV/Vis-Spektroskopie noch mittels Evans-NMR-Spektroskopie untersucht. Im untersuchten Temperaturbereich ($190 \text{ K} < T < 310 \text{ K}$) ist einzig diamagnetisches Verhalten zu erkennen.^[66] Der Komplex $[\text{Fe}(\text{TPOEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben und kann daher nicht verglichen werden.

2.1.4.4 Einfluss auf die Spin-Zustände

Die Variation des sechsten Donors am Eisen(II)-Komplex mit **TPSEN**-Liganden äußert sich sowohl in der Farbe der Substanzen, dem Spinzustand als auch in dem Verhalten in Lösung. Die Auswirkungen auf den Spinzustand sollen in Folge mittels DFT-Rechnungen vergleichend betrachtet werden. Die DFT-Rechnungen zeigen eine höhere Energie (E_{el}) für die *ls*- als für die *hs*-Form für $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Cl})]^+$ und damit eine Bevorzugung des Quintett- gegenüber dem Singulett-Zustand (siehe Tabelle 2.2). Das spiegelt sich in einer positiven elektronischen SCO-Energie ($\Delta_{\text{SCO}}E_{\text{el}} = +20.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) wider (siehe Tabelle 2.5). Für die Komplexe $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ wird der Singulett-Zustand bevorzugt und daraus ergibt sich eine negative elektronische SCO-Energie.

Tabelle 2.5: Elektronische SCO-Energien ($\Delta_{\text{SCO}}E_{\text{el}} = E_{\text{el}}(ls) - E_{\text{el}}(hs)$, in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Cl})]^+$, $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ aus DFT-Rechnungen,^a sowie die daraus angenäherten Halbstufentemperaturen ($T_{1/2}$).

	$\Delta_{\text{SCO}}E_{\text{el}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{1/2} / \text{K}$
$[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Cl})]^+$	+20.5	<0
$[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$	-18.8	+230
$[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$	-23.5	+290

^a B3LYP-D3/TZVP/COSMO; single-point: B3LYP*-D3/TZVP/COSMO

Mit Hilfe der elektronischen SCO-Energien $\Delta_{\text{SCO}}E_{\text{el}}$ kann die Halbstufentemperatur $T_{1/2}$ angenähert werden. Dazu kann die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gleichung 2.2) herangezogen werden. Diese beschreibt für den SCO den Zusammenhang zwischen der Gibbs-Energie $\Delta_{\text{SCO}}G$ mit der SCO-Enthalpie $\Delta_{\text{SCO}}H$ und der SCO-Entropie $\Delta_{\text{SCO}}S$.

$$\Delta_{\text{SCO}}G = \Delta_{\text{SCO}}H - (\Delta_{\text{SCO}}S \cdot T) \quad (2.2)$$

Bei der Halbstufentemperatur $T_{1/2}$ ist $\Delta_{\text{SCO}}G = 0$. Daraus ergibt sich nach Umstellen der Gleichung 2.2 für eine ideal reversible Versuchsdurchführung:

$$T_{1/2} = \frac{\Delta_{\text{SCO}}H}{\Delta_{\text{SCO}}S} \quad (2.3)$$

Die SCO-Enthalpie $\Delta_{\text{SCO}}H$ kann in guter Näherung mit der elektronischen SCO-Energie $\Delta_{\text{SCO}}E_{\text{el}}$ beschrieben werden. Die SCO-Entropie $\Delta_{\text{SCO}}S$ sollte bei allen drei Komplexen nahezu konstant sein und wird mit ca. $80 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ angenähert.^[93] Für $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Cl})]^+$ wurde damit eine Halbstufentemperatur von kleiner 0 K ermittelt, was auf eine rein paramagnetische Verbindung hindeutet. Das deckt sich mit den ^1H -NMR-Messungen, die bei allen gemessenen Temperaturen rein paramagnetisches Verhalten zeigten. Es handelt sich bei diesem Komplex um eine reine *hs*-Verbindung. Für $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ beträgt $T_{1/2} \approx 300 \text{ K}$. Die UV/Vis-Spektren deuten tatsächlich auf einen SCO bei Raumtemperatur hin. Der SCO des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie am besten verfolgt werden. Bei 233 K ist die Verbindung nahezu rein diamagnetisch. Der paramagnetische Anteil nimmt mit steigender Temperatur jedoch schnell zu und bei 353 K dominiert die *hs*-Spezies. Der mittels der DFT-Rechnungen ermittelte Wert für $T_{1/2}$ entspricht 230 K. Die ermittelten Werte geben damit eine gute Tendenz für die Veränderung der Halbstufentemperatur durch die Variation des sechsten Donors an. Während es sich bei dem Komplex mit Chlorid-Liganden um eine reine *hs*-Verbindung handelt, sind $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ SCO-Systeme. Der Austausch des Hilfsliganden spielt damit eine nicht unerhebliche Rolle, was im Rahmen der Ligandenfeldtheorie gedeutet wird. Chlorid steht in der spektrochemischen Reihe relativ weit links. Diese Liganden erzeugen eine schwache Ligandenfeldaufspaltung und begünstigen die Entstehung von *hs*-Komplexen. Pyridin hingegen ist wesentlich weiter rechts zu finden und verursacht damit eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung. Acetonitril taucht in der Reihe zwar nicht auf, kann aber ebenfalls in der Nähe des Pyridins eingeordnet werden. Ein ähnlicher Vergleich wurde ebenfalls für den **BnTPEN** durchgeführt.^[66] Die dort untersuchten Komplexe zeigen ebenfalls *hs*- und *ls*-Charakter im Einklang mit der spektrochemischen Reihe. Allerdings konnte kein SCO-System gefunden werden.

2.1.5 Oxidationsverhalten der Eisen(II)-Komplexe

In den vergangenen 15 Jahren konnte anhand einiger Beispiele gezeigt werden, dass Iodosylbenzol (PhIO) und *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) Eisen(II)-Komplexe zur Oxoferryl-Spezies ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$) oxidieren können. Diese hochvalenten Eisen-Komplexe sind in der Lage, Sauerstoff auf nicht aktivierte Substrate wie Cyclohexan zu übertragen sowie H-Abstraktionen zu

induzieren.^[14,16,67] Da eine Isolierung der Spezies auf Grund der hohen Reaktivität in der Regel schwierig ist, können meist nur indirekte Methoden zur Charakterisierung angewandt werden. So zeigen die Komplexe im UV/Vis-Spektrum charakteristische Absorptionsbanden bei $\lambda = 690\text{--}850\text{ nm}$ mit Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 100\text{--}400\text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[14] Die Eisen(IV)-oxo-Komplexe des **BnTPEN**-Liganden weisen eine hohe thermische Stabilität mit einer Halbwertszeit von über 6 h bei RT auf.^[30] Der Komplex wurde in Lösung UV/Vis-spektroskopisch untersucht und die hohe Reaktivität gegenüber nicht aktivierten Molekülen, wie Cyclohexan verfolgt.^[71,97] Auch der vereinfachte Ligand **MeTPEN** kann ebenfalls eine Oxoferryl-Spezies stabilisieren und Moleküle, wie Cyclohexan oxidieren.^[98] Die Existenz von hochvalenten Eisen-Komplexen des **TPOEN** konnte bisher nur indirekt gezeigt werden. Die Lebensdauer des Komplexes scheint zwar sehr gering zu sein, reicht aber aus um Cyclohexan zu oxidieren.^[72]

Durch die Umsetzung eines Eisen(II)-Komplexes mit Wasserstoffperoxid kann eine Eisen(III)-hydroperoxido-Spezies generiert werden. Auch bei dieser Spezies ist die Isolierung auf Grund der hohen Reaktivität sehr schwierig. Zur Charakterisierung kann ebenfalls die UV/Vis-Spektroskopie angewandt werden. Im UV/Vis-Spektrum sind Hydroperoxido-Komplexe häufig über eine Absorption bei $\lambda = 510\text{--}590\text{ nm}$ nachweisbar, die einem LMCT-Übergang ($\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) entspricht und dem Komplex seine lila Farbe verleiht.^[99-104] Der Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{Bn-TPEN})(\text{Cl})](\text{PF}_6)$ konnte mit H_2O_2 zu einer lila-farbenen Eisen(II)-Hydroperoxidspezies mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 542\text{ nm}$ umgesetzt werden.^[70,100]

Da sowohl die Liganden **BnTPEN** und **MeTPEN** als auch **TPOEN** hochvalente Eisen-Spezies generieren können, stellt sich die Frage, ob der topologisch gleiche Ligand mit Schwefeldonor (**TPSEN**) auch hochvalente Eisenkomplexe bilden kann. Dazu wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ hinsichtlich seines Reaktionsverhaltens mit den Oxidationsmitteln Wasserstoffperoxid (H_2O_2), PhIO und *m*CPBA untersucht. Alle Reaktionen wurden in Acetonitril durchgeführt und UV/Vis-spektroskopisch verfolgt.

Die Untersuchungen des Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ mit den Oxidationsmitteln PhIO und *m*CPBA zeigen keine Bande im für Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen charakteristischen Bereich von $\lambda = 690\text{--}850\text{ nm}$ (siehe Abb. 5.11 und Abb. 5.12 im Anhang). In den UV/Vis-Spektren beider Reaktionen ist jedoch die sehr schnelle Abnahme der Intensität der $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ -Bande und die Entstehung einer neuen Bande bei $350\text{--}400\text{ nm}$ zu sehen, deren Intensität mit der Zeit unter Vorhandensein eines isosbestischen Punkts langsam abnimmt. Das spricht für die rasche Bildung einer neuen Eisen-Spezies, die dann zerfällt. Der langsame Zerfall könnte durch eine Oxidation des Liganden zustande kommen. Das Schwefelatom am Liganden ist anfällig für eine Oxidation zum Sulfoxid ($\text{S}=\text{O}$). Eine direkte Oxidation des Liganden am Eisen(II)-Komplex durch das Oxidationsmittel kann aber nahezu ausgeschlossen

werden, da es zu einer sehr schnellen Auslöschung der Bande von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ kommt. Es ist möglich, dass eine Oxoferryl-Spezies gebildet wird, die aber sehr schnell weiterreagiert und das O-Atom auf den Schwefeldonor überträgt und damit den Liganden oxidiert.

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ (3 ml, $c = 0.1 \text{ mM}$) mit Wasserstoffperoxid (0.2 ml, 30 %) konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden, wie oben für den Komplex $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{Cl})](\text{PF}_6)$ beschrieben. Die UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Reaktion bei $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abb. 2.17 gezeigt.

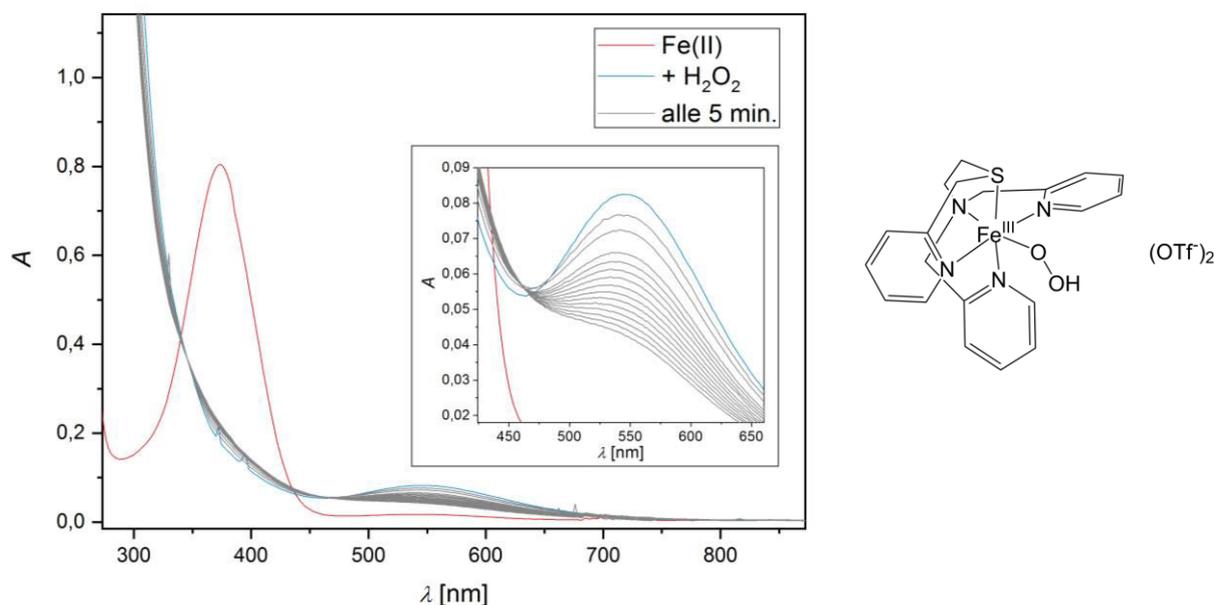


Abb. 2.17: UV/Vis-Spektren ($d = 1 \text{ cm}$, $T = 263 \text{ K}$) der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ (MeCN, $c = 0.1 \text{ mM}$, rot) mit H_2O_2 (0.2 ml, 30 %) in MeCN (blau) und der Zerfall (grau, $\Delta t = 5 \text{ min}$); Inset: Vergrößerung des Bereichs $425 \text{ nm} < \lambda < 660 \text{ nm}$.

Das Ausgangsspektrum des Eisen(II)-Komplexes ist rot dargestellt. Nach Zugabe von H_2O_2 ist sofort eine Absorptionsbande bei $\lambda = 550 \text{ nm}$ zu sehen, welche für eine Hydroperoxidospezies spricht. Die Intensität der Bande nimmt über einen Zeitraum von 1.5 h mit zwei isosbestischen Punkten bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ und $\lambda = 460 \text{ nm}$ ab. Verglichen mit dem $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{OOH})]^{2+}$ -Komplex, der eine Absorptionsbande bei $\lambda = 542 \text{ nm}$ zeigt, ist die Bande der $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OOH})]^{2+}$ -Spezies zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Lage der Absorptionsbande ist vom Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang ($\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) abhängig und damit von der Art des Liganden. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, ist Schwefel ein stärkerer Donor als Stickstoff. Der Einbau des Schwefeldonors in das Ligandengerüst (anstelle des Amidonors) führt zu einer geringeren Energie des Überganges und damit zu einer Bande bei höherer Wellenlänge. In der Literatur ist vergleichsweise der Einfluss auf die Absorptionsbande durch die Anzahl der Pyridindonoren im

Komplex beschrieben.^[99] Je höher die Anzahl der am Eisen(III)-Ion komplexierten Pyridinringe, desto geringer ist die Energie der Bande:

1. 3 Pyridinringe (**MeTPEN**, **BnTPEN**, **EtTPEN**)^[100,105,106]: 531 nm–542 nm
2. 4 Pyridinringe (**N4py**)^[81]: 548 nm
3. 5 Pyridinringe (**Py5**)^[107]: 592 nm.

Das kann auf die π -Akzeptor-Wirkung der Pyridindonoren zurückgeführt werden, welche die Stärke des Eisen(III)-Komplexes erhöht und somit den LMCT-Übergang zu niedrigeren Energien verschiebt. Die beobachtete Absorptionsbande der $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OOH})]^{2+}$ -Spezies ordnet sich jedoch nicht in den Bereich für Liganden mit 3 Pyridinringen ein. Es handelt sich bei den verglichenen Liganden um „reine“ Stickstoff-Donoren. Ein Vergleich mit der Literatur untermauert den Einfluss des Schwefeldonors auf die Energie des LMCT-Überganges. So liegen die Absorptionsbanden der Eisen(III)-Hydroperoxid-Spezies der Py_3NS -Liganden $[\text{Fe}(\text{N3PySR})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{N3PyamideSR})]^{2+}$ bei $\lambda = 542$ nm bzw. $\lambda = 567$ nm und damit auch zu höheren Wellenlängen verschoben.^[82]

Da die Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum der einzige Nachweis für die $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPSEN})(\text{OOH})]^{2+}$ -Spezies ist, wurde das Spektrum zusätzlich mittels DFT-Rechnungen simuliert.² Im sichtbaren Spektralbereich dominieren zwei nah benachbarte, gleich intensive Übergänge bei $\lambda = 492$ nm und $\lambda = 478$ nm, die eindeutigen Ligand-Metall-Charge-Transfer-Charakter ($-\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) aufweisen. Weitere signifikante Übergänge finden sich beim Übergang in den UV-Bereich; die TD-DFT Analyse legt eine Interpretation im Sinne von Ligand-zentrierten π - π^* -Übergängen nahe. Die gegenüber dem Experiment zu beobachtende signifikante Blauverschiebung der LMCT-Übergänge scheint ein generelles Artefakt der theoretischen Methode zu sein. So konnte eine ähnlich geartete Blauverschiebung auch bei der Simulation der literaturbekannten $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{MeTPEN})(\text{OOH})]^{2+}$ -Spezies beobachtet werden. Während signifikante Unterschiede zwischen Theorie und Experiment bei der Energie von CT-Übergängen eher die Regel als die Ausnahme sind, lässt sich in diesem Fall die Abweichung auf eine Übereinfachung der chemischen Verhältnisse zurückführen: Als stark polare Einheit ist die $-\text{OOH}$ -Funktion prädestiniert, mit geeigneten H-Brücken-Akzeptoren zu assoziieren. Die Voraussetzungen sind im Experiment, welches in MeCN in Gegenwart einer signifikanten Menge an Wasser durchgeführt wurde, zweifellos gegeben. Dementsprechend wurden Strukturoptimierung und Spektrenrechnung wiederholt. Der Gegenwart von H-Akzeptoren wurde durch die Assoziation eines Moleküls Wasser an der $-\text{OOH}$ -Einheit Rechnung getragen (im Experiment ist

² Die Optimierung erfolgte in ORCA mittels BP86 unter Verwendung des Basissatzes TZVP (Dispersionskorrektur nach Grimme). Die Lösemittelumgebung wurde in einem Kontinuumsansatz berücksichtigt (COSMO); die Spektrenrechnung erfolgte mittels TD-DFT mit dem B3LYP-Funktional.

wahrscheinlich eher von MeCN-Assoziation auszugehen). Tatsächlich kommt es in der Folge der Assoziatbildung zu einer deutlichen Rotverschiebung des LMCT-Übergangs. Das berechnete Spektrum zeigt nun nur noch einen recht intensiven Übergang bei $\lambda = 518$ nm, welcher dem LMCT-Übergang zugeordnet werden kann. Die Differenzelektronendichten des Überganges sind in Abb. 2.18 dargestellt.

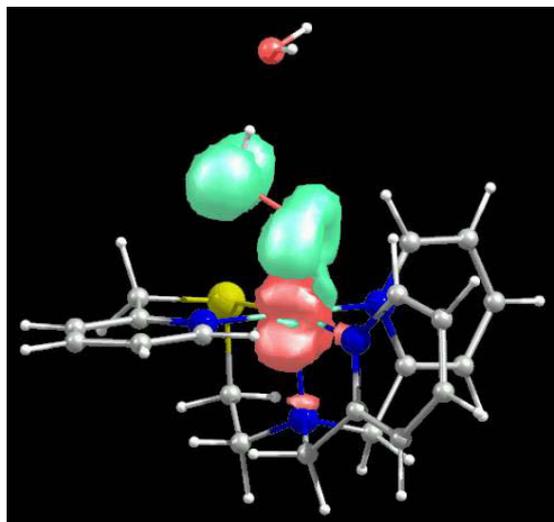


Abb. 2.18: Abbildung der Differenzelektronendichte des LMCT-Übergangs der $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPSEN})(\text{OOH})]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Spezies (aus DFT-Rechnungen).

Es ist ein Übergang von Elektronendichte des Hydroperoxido-Liganden auf das Fe-Zentrum zu erkennen. Der Übergang entspricht in guter Näherung dem HOMO-LUMO-Übergang. Angesichts der guten Übereinstimmung von gemessenen und errechneten Energien darf darauf geschlossen werden, dass die spektrale Signatur der transienten Spezies mit der diagnostischen Bande bei $\lambda = 550$ nm tatsächlich aus einem Eisen(III)-Hydroperoxido-Komplex mit endständig H-verbrückter Hydroperoxido-Einheit ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPSEN})(\text{OOH})]^{2+} \cdot (\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O})$) rührt.

2.1.6 Zusammenfassung und Fazit

Durch Variation der Donoratome im Chelatliganden sollte der Einfluss der Ligandenfeldstärke von Metallkomplexen untersucht werden. Dazu wurde der Ligand **TPSEN** synthetisiert und an Eisen komplexiert. Der Komplex wurde strukturell beschrieben und das Verhalten in Lösung unter Variation des Coliganden untersucht. Die Komplexe mit dem Ligandensystem **TPSEN** konnten mit den Komplexen der literaturbekannten, in ihrer Topologie gleichen Liganden **BnTPEN** und **TPOEN** verglichen werden.

Die drei Liganden sind topologisch gleich und bestehen aus einer $N(\text{py})_2$ -Einheit, die über eine Ethylenbrücke mit einer $X(\text{py})$ -Einheit verbunden ist (siehe Abb. 2.1). Die Liganden unterscheiden sich lediglich durch das Donoratom X (Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff). Die Variation der Donoratome hat jedoch starken Einfluss auf die Donoreigenschaften des Liganden. So unterscheiden sich die Atome Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff sowohl in ihrer Elektronegativität, als auch in ihren Kovalenzradien. Die Atome können mit Hilfe der Kristallfeldtheorie nach ihrer Donorstärke sortiert werden. Je elektronegativer ein Atom ist, desto schwächer ist der Donor. Schwefel ist der stärkste Donor gefolgt von Stickstoff und Sauerstoff. Um ein genaueres Bild der Donorstärke zu bekommen, müssen jedoch auch die kovalenten Bindungsanteile (σ - und π -Wechselwirkungen) berücksichtigt werden, wie es in der Ligandenfeldtheorie beschrieben ist. Außerdem kann die Donorstärke mit dem HSAB-Konzept betrachtet werden, welche die zwischen harten und weichen Säuren und Basen unterscheidet. Hier ist die Reihenfolge die gleiche ($S < N < O$), Schwefel kann aufgrund des kleinen „Ladung zu Radius-Verhältnisses“ als weich bezeichnet werden, während Sauerstoff eine harte Base ist.

Trotz gleicher Topologie der Liganden sind, wie erwartet, Unterschiede bei den resultierenden Komplexen zu erkennen, sowohl strukturell, als auch in ihrer Reaktivität. Werden die Kristallstrukturen der Eisen(II)-Komplexe der drei Liganden miteinander verglichen, unterstützen zwar alle Liganden nur leicht verzerrte Oktaeder, jedoch sind erste Unterschiede erkennbar. Während bei den Eisen-Komplexen der Liganden **BnTPEN** und **TPSEN** das tertiäre Amin der $N(\text{py})_2$ -Einheit dem sechsten variablen Liganden axial gegenübersteht, sind diese bei dem komplexierten Liganden **TPOEN** *cis*-ständig. Der Coligand an der sechsten Koordinationsstelle befindet sich hier *trans*-ständig zum O-Donor. Die DFT-Rechnungen zeigen jedoch, dass beide Konfigurationsisomere eine ähnliche Energie aufweisen und beide Konfigurationsisomere möglich und in Lösung auch wahrscheinlich sind. Die Eisen(II)-MeCN-Komplexe der Liganden **BnTPEN** und **TPSEN** können auch in Lösung miteinander verglichen werden. Beide zeigen bei niedrigen Temperaturen diamagnetisches Verhalten. Während $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ auch bei höheren Temperaturen als *ls*-Komplex vorliegt, handelt es sich bei $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ um ein SCO-System mit einer Halbstufentemperatur von $T_{1/2} = 300$ K.

Trotz des ähnlichen Verhaltens der Eisen(II)-Komplexe in Lösung, ist deren Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln unterschiedlich. Während der Ligand **BnTPEN** in der Lage ist, relativ langlebige, Eisen(IV)-oxo-Spezies zu stabilisieren, kann die Existenz von hochvalenten Eisenkomplexen des **TPSEN** nur indirekt gezeigt werden, da diese vermutlich intramolekular abreagieren. Eine Eisen(III)-hydroperoxid-Spezies des Liganden **TPSEN** konnte jedoch generiert werden.

Der Einfluss der Donoren (N, O, S) auf die Ligandumgebung kann damit eindeutig gezeigt werden. Die Ligandenfeldstärke der Eisen-Komplexe konnte von den polydentaten Liganden mit einem variablen Donor beeinflusst werden. Das wiederum zeigt sich in einem erheblichen Einfluss auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften und damit auf die Reaktivität der Komplexe.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Coliganden an sechster Koordinationsstelle untersucht. Dazu wurde der sechste Donor am Eisen(II)-Komplex mit **TPSEN**-Liganden variiert, das Verhalten in Lösung untersucht und mit DFT-Rechnungen untermauert. Der Coligand hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Komplexes, was mit den Annahmen aus der Ligandenfeldtheorie im Einklang ist. So variiert die Farbe der Substanzen, der Spinzustand, als auch das Verhalten in Lösung. Während der Eisen(II)triflat-Komplex eine reine *hs*-Verbindung mit paramagnetischem Verhalten in Lösung ist, handelt es sich bei $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ um SCO-Systeme. Letztere unterscheiden sich jedoch stark in ihrer Halbstufentemperatur ($T_{1/2}(\text{MeCN}) = 300 \text{ K}$ und $T_{1/2}(\text{py}) = 230 \text{ K}$).

2.2 Einfluss der Ligand-vermittelten Verzerrung

Die Ligandenfeldstärke in Metallkomplexen mit polydentaten Liganden hängt sowohl stark von der Art der Donoren als auch von der Anordnung der Donoratome im dreidimensionalen Raum ab.^[1] Nach der Variation der Donoren soll nun die kontrollierte Verzerrung der Ligandumgebung untersucht werden. Diese kann als Werkzeug für Geometrie, Elektronik und Reaktivität von Eisen(II)-Komplexen dienen. Dazu hat *Marc Schoknecht, geb. Schmidt* in seiner Dissertation zwei strukturell ähnliche N_5 -Liganden mit identischem Donorsatz entwickelt.^[73,74] Die Liganden ähneln dem literaturbekannten System **BnTPEN** (siehe Abb. 2.19). Sie setzen sich ebenfalls aus drei Pyridin- und zwei Amindonoren zusammen. Einzig die Anordnung der Donoren im Raum ist unterschiedlich. Während im Ligand **L03** (6-Methyl-6-(pyridin-2-yl)-1,4-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,4-diazepan) die Amindonoren über ein Ringsystem miteinander verbunden sind (im Folgenden als „cyclischer“ Ligand bezeichnet), handelt es sich bei dem Ligand **L04** ($N^1, N^3, 2$ -Trimethyl-2-(pyridin-2-yl)- N^1, N^3 -bis(pyridin-2-ylmethyl)propan-1,3-diamin), wie beim **BnTPEN**, um einen offenkettigen Liganden. Diese Liganden erlauben es, den Effekt der Ligand-vermittelten Verzerrung auf Struktur und Eigenschaften der Metallkomplexe isoliert zu untersuchen.

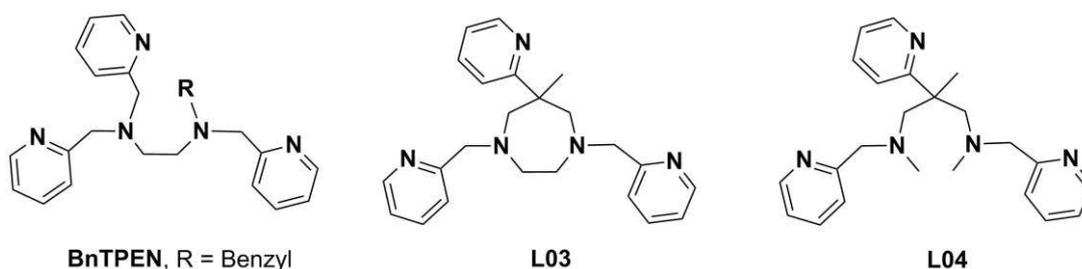


Abb. 2.19: Strukturen der pentadentaten N_5 -Liganden **BnTPEN**, **L03** und **L04**.

2.2.1 Einfluss der Verzerrung auf die Festkörperstruktur

Ein rigides Ligandrückgrat, wie es der Ligand **L03** besitzt, sollte eine verzerrte Koordinationsgeometrie bewirken, die von einer oktaedrischen Symmetrie abweicht. Dagegen sollten Komplexe, die über ein „flexibles“ Ligandrückgrat wie **L04** verfügen, eine dem Oktaeder ähnliche Koordinationsgeometrie bewirken. Welchen Einfluss hat die eingebaute Stellschraube der Ethylenbrücke auf die räumliche Anordnung der Donoren um das Zentralion? Wie unterscheiden sich Bindungslängen und -winkel und kommt es in Folge dessen zu unterschiedlichen Koordinationspolyedern?

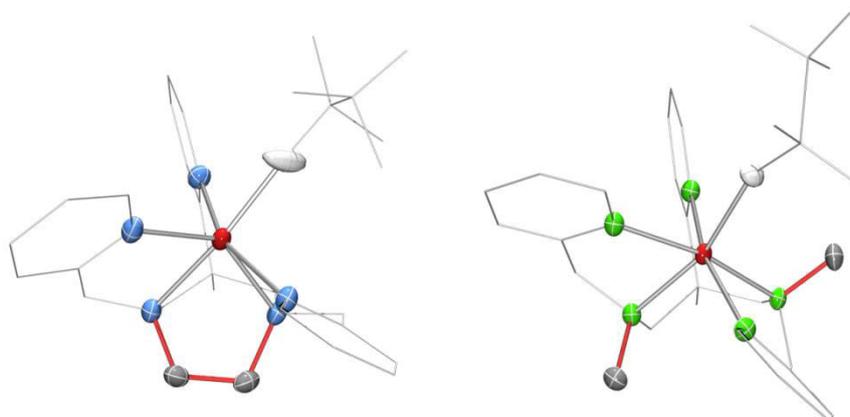


Abb. 2.20: ORTEP-Darstellung der von *Schoknecht* erzeugten Kristallstrukturen von $[Fe(L03)(OTf)]^+$ (links) und $[Fe(L04)(OTf)]^+$ (rechts); die Unterschiede im Ligandgerüst sind rot dargestellt (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome, Solvatmolekül und Triflat-Anionen sind der Übersicht halber nicht dargestellt).

Dazu sollen die von *Schoknecht* kristallisierten Eisen(II)-Triflat-Komplexe $[Fe(L03)(OTf)](OTf)$ und $[Fe(L04)(OTf)](OTf)$ der Liganden **L03** und **L04**, die in Abb. 2.20 dargestellt sind, miteinander und mit dem neuen Eisen(II)-Komplex $[Fe(L03)(MeCN)](BPh_4)_2$ (siehe Abb. 2.22) verglichen werden. In den Komplexen ist das Eisenion jeweils von den fünf Donoratomen des Liganden und einem sechsten Liganden (Triflat, Acetonitril) umgeben. Komplexe mit der Koordinationszahl

CN = 6 können neben der Gestalt eines Oktaeders (O_h , häufigsten räumliche Anordnung) auch die Form eines trigonalen Prismas (TP) annehmen (siehe Abb. 2.21). Ein Oktaeder kann als gleichseitige vierseitige Doppelpyramide mit quadratischer Grundfläche beschrieben werden. Dadurch sollten sich im Koordinationspolyeder vier Donoratome in einer Ebene (N_4 -Äquatorialebene) befinden und die beiden anderen Donoratome axial zueinanderstehen. In einem trigonalen Prisma befinden sich dagegen zwei dreieckige Grundflächen parallel zueinander.

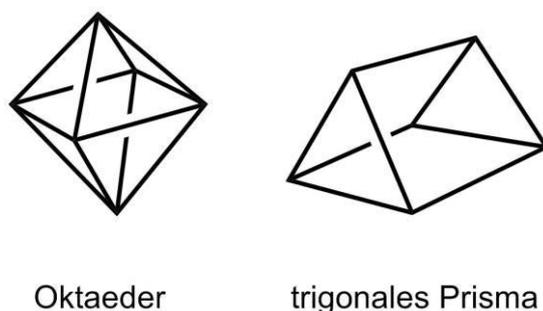


Abb. 2.21: Mögliche Koordinationspolyeder für Komplexe mit der Koordinationszahl CN = 6.

Neben den Bindungslängen und -winkeln, die direkt aus den Kristallstrukturen abgelesen werden können, sollen im Folgenden die Struktur und die Verzerrung über die hier genannten verschiedenen Parameter beschrieben werden. So kann die Verzerrung eines Oktaeders beispielsweise durch den Parameter Σ verdeutlicht werden.^[108] Hierbei wird die Abweichung der 12 *cis*-Winkel um das Zentralion im Polyeder von 90° aufsummiert. Je kleiner der Wert ist, desto eher liegt die ideale Oktaederstruktur vor. Während Σ die Verzerrung des Oktaeders nur anhand der *cis*-Winkel bestimmt, kann die Gestalt über das „CSM“ (continuous shape measure) genauer beschrieben werden.^[79] Sie liefert ebenfalls ein Maß für die Abweichung der Geometrie vom idealen Koordinationspolyeder, bezieht aber die Veränderung der Bindungslängen mit ein. Das „CSM“ kann Werte zwischen null (ideale Symmetrie) und 100 (kleinstmögliche Übereinstimmung) annehmen. So liegen die Werte für $S(O_h)$ bei einem idealen Oktaeder bei null. Des Weiteren werden sekundäre Struktureffekte betrachtet, wie die Streuung der Fe-N-Bindungslängen (Δd_{eq}), die im idealen Polyeder null ist; die mittleren Fe-N-Bindungslängen (\bar{d}_{eq}) und die Winkelverzerrung der N_4 -Äquatorialebene (N_4 -Rotation gegeneinander). Die vier Donoratome, die die N_4 -Äquatorialebene aufspannen, sind in einem idealen Oktaeder komplanar zueinander mit einem Torsionswinkel von 0° . Die Planarität der N_4 -Äquatorialebene wird durch Zuhilfenahme von zwei N_3 -Ebenen bestimmt, die in die Kristallstruktur gelegt werden. Ein weiterer Wert mit dem das Koordinationspolyeder beschrieben werden kann, ist der trigonale Bailar-Torsionswinkel θ .^[109] Er ist über die Rotation gegeneinander der co-facialen Donor-Dreiergruppen definiert und beträgt für ein ideales Oktaeder $\theta = 60^\circ$ und ein reguläres trigonales

Prisma $\theta = 0^\circ$. Ebenen, Winkel und Abstände konnten mit Hilfe des Programmes „Mercury“ bestimmt werden.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{BPh}_4)_2$ konnte aus Acetonitril-Lösung kristallisiert werden. Dazu wurde die Perchlorato-Vorstufe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ durch eine Ligand-Anionen-Metathese hergestellt. Durch Lösen von $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ in Methanol und Zugabe eines Überschusses NaBPh_4 konnte ein gelbes Pulver ausgefällt werden. Gelbe Einkristalle konnten durch isotherme Etherdiffusion in die Acetonitril-Lösung aus dem Pulver erhalten werden. Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{BPh}_4)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält das in Abb. 2.22 dargestellte Dikation und zwei Tetraphenylborat-Anionen (BPh_4). Die Kristallstruktur zeigt die Koordination des Chelatliganden an einem Eisenkation mit einem MeCN-Molekül an sechster Koordinationsstelle.

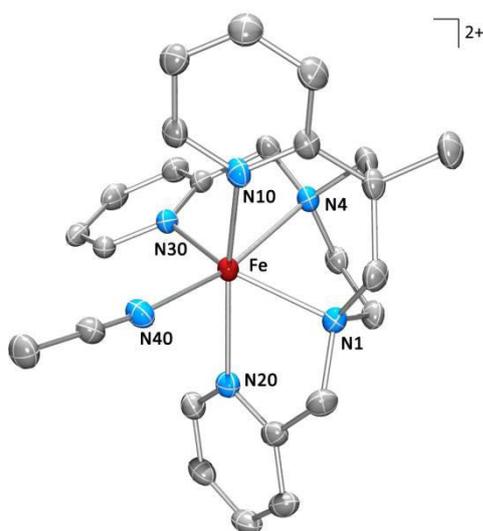


Abb. 2.22: ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})]^{2+}$ (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und BPh_4 -Anionen sind der Übersicht halber nicht dargestellt).

Tabelle 2.6: Ausgewählte Fe-N-Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{BPh}_4)_2$.

Bindungslänge/Å	
Fe–N1	2.1605(15)
Fe–N4	2.2805(15)
Fe–N10	2.1447(15)
Fe–N20	2.2884(16)
Fe–N30	2.1050(15)
Fe–N40	2.1445(16)
Bindungswinkel/°	
$\angle \text{N1–Fe–N4}$	72.43(6)
$\angle \text{N1–Fe–N20}$	72.41(6)
$\angle \text{N30–Fe–N20}$	93.74(6)
$\angle \text{N4–Fe–N40}$	166.61(6)
$\angle \text{N10–Fe–N20}$	163.91(6)

Die drei Pyridindonoren der Liganden sind meridional angeordnet ($mer\text{-py}_3$) und befinden sich mit einem tertiären Amin in einer Ebene (N1/N10/N20/N30). Diese Ebene wird im weiteren Verlauf als N_4 -Äquatorialebene bezeichnet. Das MeCN-Molekül befindet sich *trans*-ständig zu dem zweiten tertiären Amin (N4). Die Fe–N-Bindungslängen sind in Tabelle 2.6 dargestellt und betragen zwischen 2.10 Å und 2.29 Å, was charakteristisch für *hs*-Eisen(II)-Komplexe ist.^[110,111]

Der Abstand zwischen Metallzentrum und koordinierendem MeCN-Molekül beträgt 2.14 Å. Die *cis*-Bindungswinkel betragen zwischen 72° und 101° und weisen auf ein vom idealen Oktaeder deutlich abweichendes Polyeder hin. Der *cis*-Winkel zwischen den Amindonororen des 1,4-Diazepanrings und dem Eisenion beträgt beispielsweise 72.4° und ist damit wesentlich kleiner als 90°. Im Vergleich dazu beträgt der *cis*-Winkel zwischen den Amindonororen in den Komplexen $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$ mit offenkettigem Liganden rund 90°.

Das Koordinationspolyeder der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$ kann damit als (leicht verzerrtes) Oktaeder angesehen werden, während $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$ mit dem „cyclischen“ Liganden keiner regulären Geometrie zugeordnet werden kann, weder einem Oktaeder, noch einem trigonalen Prisma. Die starke Verzerrung scheint auf Zwängen zu beruhen, die durch das cyclische Ligandengerüst auferlegt werden. Die Verzerrung des Polyeders kann durch den Parameter Σ verdeutlicht werden. Denn für die untersuchten Komplexe zeigt sich, dass Σ für $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$ deutlich höher ist als für $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$ (siehe Tabelle 2.7).

Tabelle 2.7: Verzerrungsparameter und ausgesuchte Winkel und Bindungslängen aus den Kristallstrukturen der Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$.^[75,95]

Verzerrungsparameter	$[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$		$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$	
	X=MeCN, Y=(BPh ₄ ⁻) ₂	X=Y=OTf ⁻	X=Y=OTf ⁻	X=Cl ⁻ , Y=PF ₆ ⁻
$\Sigma/^\circ$	140.4	145.0	81.1	89.8
$\Delta d_{\text{eq}}/\text{pm}$	18.3	13.1	3.2	6.2
N ₄ -Rotation gegeneinander	44.8	50.2	13.9	11.1
S(O _h)	4.80	5.95	1.84	1.86
S(TP)	6.45	5.19	10.06	11.31
Fe–N ₄ /pm	228.05(15)	227.4(2)	221.01(16)	233.01(15)
$\angle \text{N1–Fe–N4}$	72.41(6)	72.50(8)	92.16(6)	86.56(6)

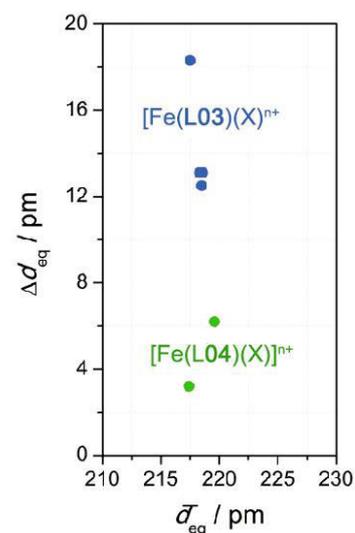


Abb. 2.23: Streuung der Bindungslängen Δd_{eq} in der N₄-Äquatorialebene von allen verfügbaren Eisen(II)-Komplexen von L03 und L04.^[95]

Die Analyse der „CSM“ $S(O_h)$ und $S(TP)$, welche die Abweichung von der regulären oktaedrischen bzw. trigonal-prismatischen Geometrie quantifiziert, bestätigt ebenfalls die unterschiedliche Gestalt der Koordinationspolyeder. Für den Komplex $[Fe(\mathbf{L04})(OTf)]^+$ beträgt $S(O_h) = 1.84$ (und $S(TP) = 10.06$) und spiegelt damit eine nahezu oktaedrische Gestalt wider. Die Komplexe $[Fe(\mathbf{L03})(X)]^{n+}$ des „cyclischen“ Liganden $\mathbf{L03}$ zeigen dagegen fast gleiche Werte für das „CSM“ des Oktaeders und des trigonalen Prismas von $S(O_h) = 5.0 \pm 1$ und $S(TP) = 6.0 \pm 1$ (siehe Tabelle 2.7).

Die Eisen-Amin-Bindungen, die sich *trans*-ständig zu den Coliganden \mathbf{X} befinden, sind in den Festkörperstrukturen aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Coliganden aufgeweitet (Fe-N4-Bindungslängen, in Tabelle 2.7 aufgelistet). Das führt zu sekundären Struktureffekten, in denen sich die beiden Arten von N_5 -Liganden deutlich unterscheiden. Die Betrachtung der Fe-N-Bindungslängen Δd_{eq} in der N_4 -Äquatorialebene zeigt eine wesentlich höhere Streuung für die Komplexe des „cyclischen“ Liganden $\mathbf{L03}$ als für die Komplexe von $\mathbf{L04}$. In einem Koordinationspolyeder, das einem Oktaeder nahekommt, sollten die Bindungslängen in der N_4 -Äquatorialebene möglichst gleich sein und damit die Bindungslängenstreuung klein. Die Streuung der Bindungslängen Δd_{eq} sowohl für $[Fe(\mathbf{L03})(X)]^{n+}$ als auch für $[Fe(\mathbf{L04})(X)]^{n+}$ ist in Abb. 2.23 dargestellt und gegen die mittleren Fe-N-Bindungslängen der N_4 -Äquatorialebene \bar{d}_{eq} aufgetragen. Zur Verdeutlichung wurden auch Daten von weiteren Kristallstrukturen herangezogen.^[73] Dabei fällt auf, dass sich die mittleren Fe-N-Bindungslängen der Komplexe zwar unterscheiden, aber von der Art des Liganden nur wenig abhängig sind. Die Streuung der Bindungslängen Δd_{eq} sind jedoch in zwei Gruppen unterteilt zu finden. Für $[Fe(\mathbf{L04})(X)]^{n+}$ ist die Streuung Δd_{eq} bei 5 ± 2 pm zu finden, während Δd_{eq} für $[Fe(\mathbf{L03})(X)]^{n+}$ bei über 13 pm liegt und im Falle von $[Fe(\mathbf{L03})(MeCN)]^{2+}$ sogar bei 18.3 pm.

Die vier Donoratome, die die N_4 -Äquatorialebene aufspannen, sollten sich in einem idealen Oktaeder komplanar zueinander befinden. Um die Komplexe auf die Planarität der N_4 -Äquatorialebene zu überprüfen, wurden Ebenen in die Kristallstrukturen von $[Fe(\mathbf{L03})(OTf)]^+$ und $[Fe(\mathbf{L04})(OTf)]^+$ gelegt (siehe Abb. 2.24).

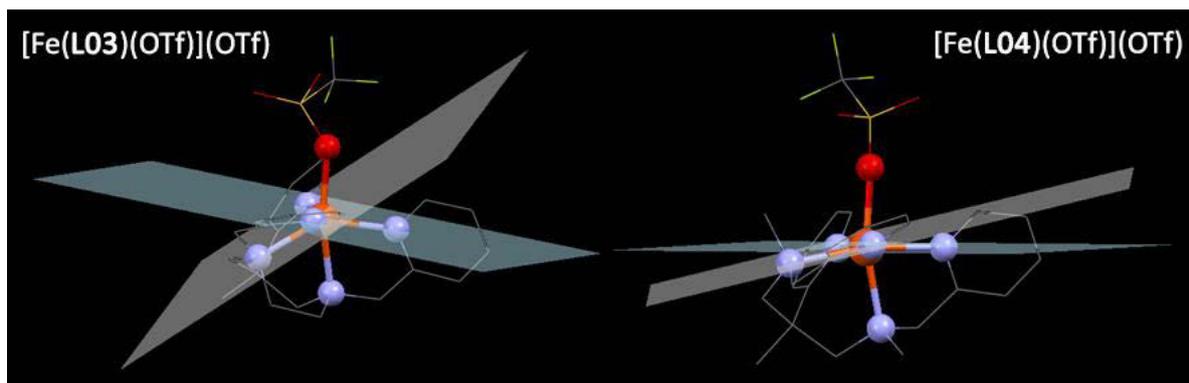


Abb. 2.24: Verzerrung der N_4 -Äquatorialebene der Kristallstrukturen von $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ (links) und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ (rechts); die Ebenen wurden durch N10/N20/N30 und N1/N10/N20 gelegt.

In der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ zeigt sich eine massive Rotation gegeneinander der N10/N20/N30-Ebene zur N1/N10/N20-Ebene, welche 50° beträgt. Auch bei $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{MeCN})](\text{BPh}_4)_2$ ist eine massive Verzerrung der Planarität innerhalb der N_4 -Äquatorialebene von 45° zu finden (siehe Tabelle 2.7, N_4 -Rotation gegeneinander). In der Verbindung $\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ mit offenkettigem Liganden ist die N_4 -Äquatorialebene nahezu planar, mit einem Torsionswinkel von nur 14° .

Daraus kann geschlossen werden, dass die Winkelverzerrung und die Bindungslängenstreuung miteinander korrelieren. Beide spiegeln die unterschiedlichen Grade der strukturellen Rückkopplung innerhalb der Liganden wider.

Die Rotation gegeneinander der co-facialen Donor-Dreiergruppen ist anhand von optimierten Strukturen der beiden Eisen-Triflat-Komplexe gezeigt (siehe Abb. 2.25). Die Strukturen stehen im Einklang mit den Kristallstrukturen und können daher an dieser Stelle betrachtet werden. Für $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})]^+$ liegt der Bailar-Torsionswinkel bei $\theta = 27.5^\circ$ und damit ziemlich genau zwischen einem idealen Oktaeder und einem regulären trigonalen Prisma. Für den Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})]^+$ liegt der Wert bei $\theta = 43.2^\circ$ und damit wesentlich näher am idealen Oktaeder.

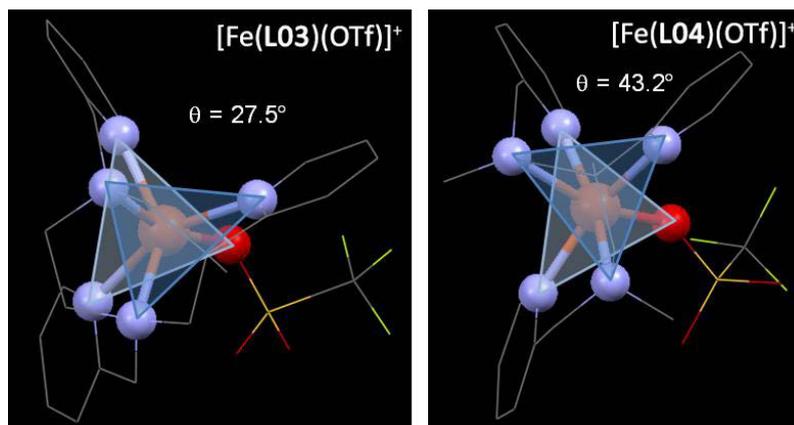


Abb. 2.25: Sicht auf die Verzerrung der Struktur anhand von optimierten Strukturen (B3LYP-D3/def2-TZVP/COSMO(MeCN)) der Komplexionen $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})]^+$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})]^+$; die durchschnittlichen trigonalen Winkelverzerrungen θ sind gezeigt.

Die umfangreiche Auswertung der Festkörperstrukturen zeigt damit eindeutig den Einfluss der unterschiedlichen Verzahnung der Donoren im Liganden auf die Struktur des Koordinationspolyeders. Der durch die Ethylenbrücke wesentlich rigidere Ligand **L03** liefert ein Ligandenfeld zwischen tetragonaler und trigonaler Symmetrie. Die Komplexe des offenkettigen Liganden **L04** bilden dagegen, wie auch die des **BnTPEN**, ein nahezu ideales Oktaeder. Die starke Verzerrung der Komplexe scheint daher auf Zwängen zu beruhen, die durch das „cyclische“ Ligandengerüst auferlegt werden. Das rigide Ligandengerüst führt nicht nur zu einer Verzerrung des Koordinationspolyeders, sondern auch zu sekundären Struktureffekten wie einer größeren Bindungslängengestreue und einer massiven Winkelverzerrung der N4-Äquatorialebene.

Für den Eisen(II)-Acetonitril-Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ konnten bisher keine Einkristalle erhalten werden. Wird der Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})]^+$ in Acetonitril gelöst, tauscht der sechste Donor aus und es entsteht $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{MeCN})]^{2+}$ (siehe Kapitel 2.2.2). Dieser ähnelt in Lösung dem Eisen(II)-Komplex des eng verwandten N₅-Liganden **BnTPEN** mit koordiniertem Acetonitril $[\text{Fe}(\mathbf{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$. Dieser zeigt *ls*-Eigenschaften sowohl im festen Zustand als auch in Lösung.^[66] Daher liegt die Annahme nahe, dass auch $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ im Festkörper als *ls*-Komplex vorliegt.

Eine Möglichkeit den Spinzustand von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ an polykristallinen Proben zu untersuchen bietet die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie. In der Mößbauer-Spektroskopie werden mit energiereicher γ -Strahlung ($E_\gamma = 14.4 \text{ keV}$) Übergänge zwischen einzelnen, gut separierten Energiezuständen angeregt, die der Kern annehmen kann. Aus den ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren können wichtige Spektren-Parameter wie z. B. die Isomerieverschiebung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q abgelesen werden. Die Isomerieverschiebung beruht auf einer elektronischen Hyperfeinwechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen und reagiert sehr

empfindlich auf kleine Unterschiede in der chemischen Umgebung. Aus der Messung der Isomerieverschiebung können wichtige Informationen über die Elektronendichte am Kern erhalten werden, die z. B. auf die Abschirmung von s-Elektronen durch d-Elektronen, mögliche Kovalenzeffekte zwischen Zentralatom und Ligand in den Komplexen oder die Elektronegativität von Liganden schließen lässt. Damit ist die Elektronendichte am Kernort auch von der Oxidationszahl des untersuchten Atoms und den vorliegenden Bindungsverhältnissen abhängig. Die Quadrupolaufspaltung kommt durch Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments des untersuchten Kernes mit einem inhomogenen elektrischen Feld an diesem Kern zustande. Dieses kann z. B. durch eine nichtkugelsymmetrische Anordnung von Elektronen in unvollständig aufgefüllten Orbitalen (Valenzelektronenbeitrag) oder durch ungleiche Liganden am Komplexion (Gitterbeitrag) bewirkt werden. Anhand von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung können somit Aussagen über die Oxidationsstufe, den Spinzustand und zur Symmetrie der Koordinationssphäre in Komplexen getroffen werden.^[90,112,113] Die Mößbauer-Parameter von Eisen(II)-*hs*-Verbindungen zeigen typischerweise eine große Isomerieverschiebung ($\delta > 0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) sowie eine große Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q > 2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), während Eisen(II)-*ls*-Verbindungen durch eine kleinere Isomerieverschiebung ($\delta < 0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) und eine kleine Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q < 0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) charakterisiert werden.^[112]

Die Verbindung $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ kann durch Rühren einer Lösung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ in Acetonitril (RT, 2 h) hergestellt und mit Hilfe eines Überschusses von kaltem Diethylether ausgefällt werden. Durch Waschen mit kaltem Et_2O und anschließender Trocknung wird die polykristalline Probe erhalten, die Mößbauer-spektroskopisch untersucht wird. Die Messung findet bei tiefen Temperaturen ($T \approx 100 \text{ K}$) statt und die Auswertung der Spektren erfolgt durch ein *least-squares fitting* (Anpassung mittels kleinster Quadrate) an Dubletts aus Lorentz-Linien. Die Ergebnisse mit Fokus auf die Hauptkomponenten des Mößbauer-Spektrums sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst (eine vollständige Auflistung der Parameter befindet sich im Anhang Tabelle 5.6.).

Das Pulver des Triflato-Komplexes $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ wurde als Referenzsystem genommen, da dieser Komplex einen von der Temperatur unabhängigen *hs*-Charakter besitzt. Die Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ bei $T \approx 100 \text{ K}$ sind in Abb. 2.26b und a dargestellt.

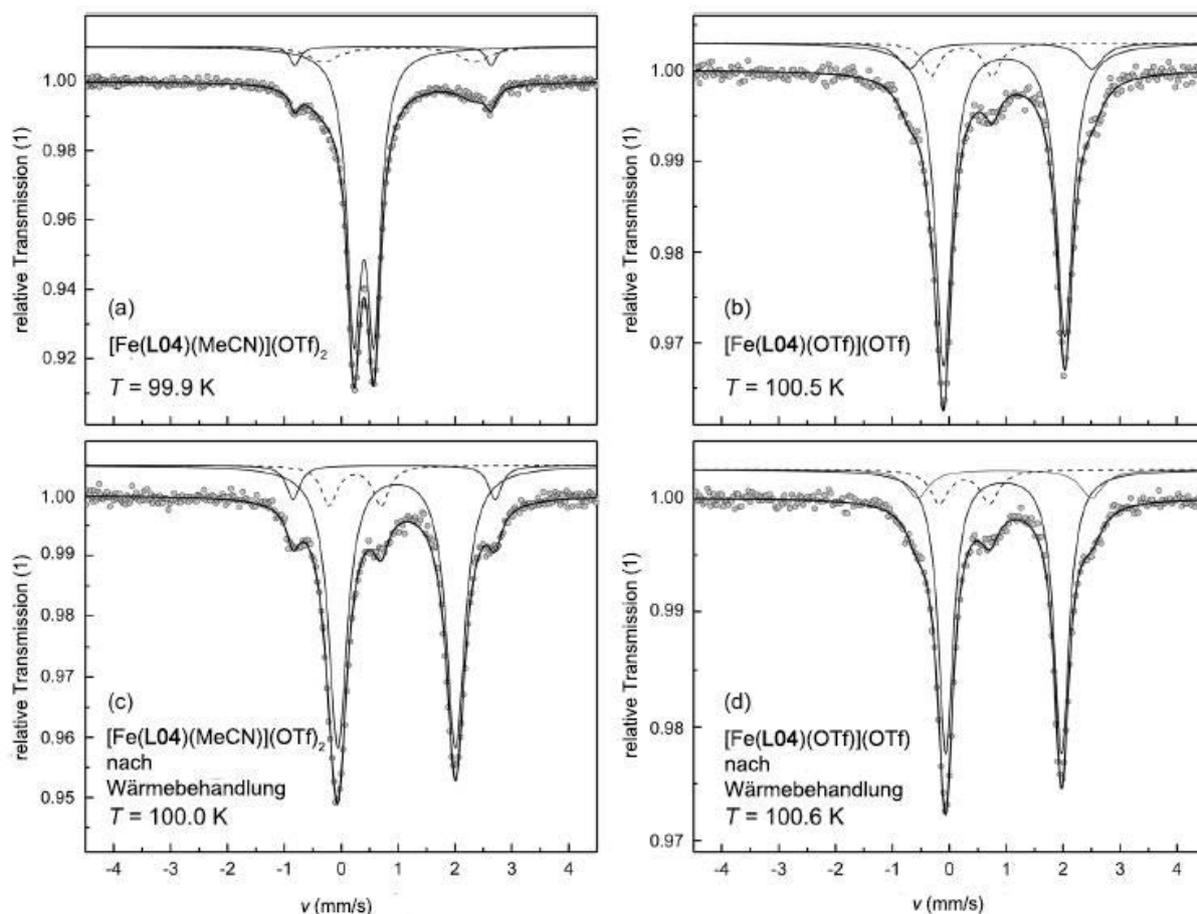


Abb. 2.26: Mößbauer-Spektren bei $T \approx 100$ K von Pulverproben, die durch Fällung aus Lösungen von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ erhalten wurden (Punkte: experimentelle Daten; Linien: Fit; zur Verdeutlichung sind die Teilspektren mit einem Versatz gegen die y-Achse aufgetragen): (a) $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ aus MeCN-Lösung; (b) $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ aus DCM-Lösung; (c) Probe von (a) nach der Wärmebehandlung bei $T = 350$ K für drei Tage unter vermindertem Druck; (d) Probe von (b) nach der Wärmebehandlung bei $T = 350$ K für vier Tage unter vermindertem Druck.

Das Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ musste in drei Teilspektren zerlegt werden, die drei nicht äquivalenten Eisen-Plätzen zugeordnet werden (Abb. 2.26b). Das Hauptsignal mit einem Volumenanteil $> 80\%$ besitzt eine Isomerieverschiebung von $\delta = 1.088 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.123 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und ist damit eindeutig einem *hs*-Eisen(II)-Komplex zuzuordnen. Es sind aber auch geringe Mengen einer *ls*-Eisen(II)-Verbindung (Volumenanteil $\approx 9\%$) mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.342 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.077 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ zu finden sowie eines weiteren *hs*-Eisen(II)-Komplexes (Volumenanteil $\approx 9\%$). Es handelt sich bei beiden Verbindungen wahrscheinlich um Verunreinigungen, die bei der Herstellung des Komplexes eingeführt wurden.

Tabelle 2.8: Mößbauer-Parameter der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ mit Fokus auf die Hauptkomponenten der gemessenen experimentellen Spektren bei $T \approx 100$ K.

	Anteil [%]	δ [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	ΔE_Q [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	Γ_{HWHM} [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]
$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$	84.7	0.520(1)	0.353(2)	0.145(2)
$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$	82.1	1.088(3)	2.123(7)	0.176(5)
$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2^a$	82.6	1.097(2)	2.069(4)	0.196(3)
$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})^b$	77.2	1.076(3)	2.033(6)	0.158(4)
^a Nach Wärmebehandlung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ bei $T = 350$ K für drei Tage unter vermindertem Druck; ^b Nach Wärmebehandlung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ bei $T = 350$ K für vier Tage unter vermindertem Druck.				

Das Mößbauer-Spektrum für die Verbindung $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ weist auf einen *ls*-Eisen(II)-Komplex hin (Abb. 2.26a). Der Hauptbestandteil des Spektrums mit einem Volumenanteil von 85 % zeigt Werte für die Isomerieverschiebung von $\delta = 0.520 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und die Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.353 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die zusätzlichen Signale im Spektrum mit größerer Quadrupolaufspaltung sprechen für das Vorliegen von geringen Mengen zweier verschiedener *hs*-Eisen(II)-Spezies, bei denen es sich um Verunreinigungen, wie für $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ beschrieben, handeln könnte. Eines der *hs*-Signale könnte aber auch einer thermisch gefangenen *hs*-Form von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ zugeordnet werden, da es sich bei dem Komplex in Lösung um ein SCO-System handelt (siehe Kapitel 2.2.2). Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorliegen von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$, welches durch thermischen Ligandenaustausch im Feststoff gebildet werden könnte.

Ein thermischer Ligandenaustausch ist bei höheren Temperaturen möglich. Um die *hs*-Spezies näher zu bestimmen, wurde $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ einer thermischen Behandlung bei $T = 350$ K für drei Tage unter reduziertem Druck ($p \approx 10$ mbar) unterzogen und erneut ein Spektrum bei $T \approx 100$ K aufgenommen (Abb. 2.26c). Die Hauptkomponente mit einem erneuten Volumenanteil > 80 % kann wieder eindeutig einem *hs*-Eisen(II)-Komplex zugeordnet werden ($\delta = 1.097 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta E_Q = 2.069 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Es ist nur ein kleiner Rest (Volumenanteil: 10 %) des *ls*-Komplexes (Volumenanteil: 10 %) vorhanden. Diese Behandlung führt damit zu einem fast vollständigen Verlust des *ls*-Komplexes. Vergleichend wurde ein Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ aufgenommen, das auf die gleiche Weise thermisch behandelt wurde. Das erhaltene Spektrum ist in Abb. 2.26d dargestellt. Die Spektren der beiden thermisch behandelten Proben sind praktisch nicht voneinander unterscheidbar. Die Auswertung ergab Werte für δ und ΔE_Q , die dem des unbehandelten *hs*-Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ entsprechen (Abb.

2.26b). Das kann als Bestätigung für den Austausch von MeCN durch Triflat durch die Wärmebehandlung (im Unterdruck) interpretiert werden.

Der Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ wurde zusätzlich mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Durch eine SQUID-Messung können kleine Änderungen der Magnetisierung der Probe gemessen werden. Im Diagramm wird das effektive magnetische Moment μ_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (siehe Abb. 2.27).

Übergangsmetallverbindungen sind oft elektronisch offenschalige Systeme mit ungepaarten Elektronen. Solche Systeme besitzen einen Spin von $S \neq 0$ und demnach ein dazugehöriges magnetisches Moment μ . Grundsätzlich ist das magnetische Moment vom Spin S und vom Bahndrehimpuls L abhängig. Kann der Beitrag von L jedoch vernachlässigt werden oder ist dieser gar nicht vorhanden ($L = 0$; „Orbitalquenching für 3d-Metalle“)^[14], wird das magnetische Verhalten des Atoms allein von seinem Spin bestimmt und daher näherungsweise von der Zahl ungepaarter Elektronen. Man spricht von Spin-Only-Systemen.^[18,90] In erster Näherung kann daher das effektive magnetische Moment μ_{eff} eines Systems mit ungepaarten Elektronen durch folgende Formel, einer Curie-Näherung, berechnet werden:

$$p_{\text{eff}} = \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{N(N+2)} \quad (2.4)$$

μ_B steht dabei für das Bohrsche Magneton und stellt die Einheit für das magnetische Moment dar. N ist die Anzahl der ungepaarten Elektronen und mit p_{eff} wird die effektive Magnetonzahl bezeichnet.^[1,90]

Da es sich bei dem hier untersuchten Eisen(II)-Komplex um ein d^6 -System handelt, spricht die Anzahl der ungepaarten Elektronen $N = 4$ für einen hs -Zustand und $N = 0$ für einen ls -Zustand.^[18] Mit Hilfe von Gleichung 2.4 lassen sich die theoretischen magnetischen Momente für den hs -Zustand von $\mu_{\text{eff}} = 4.9 \mu_B$ und für den ls -Zustand von $\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_B$ berechnen. Der ideale Kurvenverlauf des magnetischen Moments für einen SCO des Eisen(II)-Komplexes sollte von $\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_B$ nach $\mu_{\text{eff}} = 4.9 \mu_B$ verlaufen.

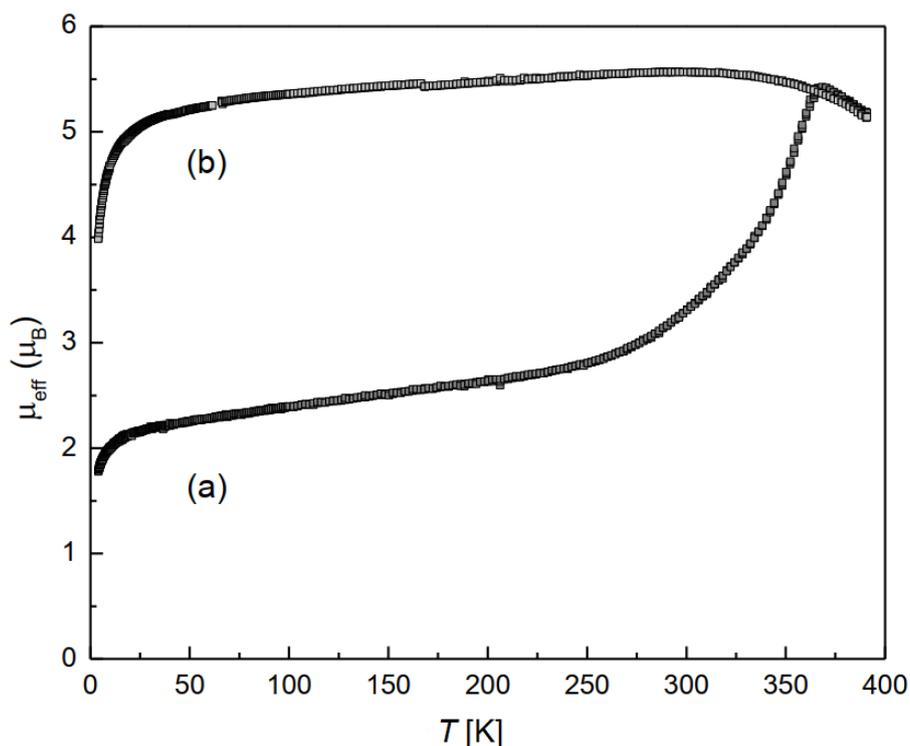


Abb. 2.27: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments einer Pulverprobe von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$; (a) erster Zyklus bei $H_{\text{ext}} = 1 \text{ kOe}$ mit Temperaturerhöhung von 4 K bis 390 K; (b) zweiter Heizzyklus, wobei direkt nach Aufnahme von Kurve (a) mit $H_{\text{ext}} = 0 \text{ kOe}$ im Nullfeld abgekühlt und erneut bis 390 K mit $H_{\text{ext}} = 1 \text{ kOe}$ gemessen.

Die SQUID-Messung wurde im Temperaturbereich zwischen $4 \text{ K} < T < 390 \text{ K}$ durchgeführt (siehe Abb. 2.27). Sie zeigt eine thermisch getriebene langsame Erhöhung des effektiven magnetischen Moments von $\mu_{\text{eff}} \approx 2 \mu_{\text{B}}$ auf $\mu_{\text{eff}} > 5,2 \mu_{\text{B}}$ (Kurve a). Wie es für $hs\text{-}3d^6$ -Übergangsmetallionen typisch ist, ist das beobachtete effektive magnetische Moment für $S = 2$ etwas größer als der erwartete Spin-Only-Wert von $\mu_{\text{eff}} = 4,9 \mu_{\text{B}}$. Das resultiert aus den Spin-Bahn-Wechselwirkungen.^[1,115] Der Kurvenverlauf des magnetischen Moments lässt den SCO allerdings erahnen. Der erhöhte Verlauf des magnetischen Moments, der bei $\mu_{\text{eff}} \approx 2 \mu_{\text{B}}$ statt $0 \mu_{\text{B}}$ beginnt, kann darauf zurückgeführt werden, dass bei 4 K noch ein gewisser hs -Anteil des Eisen(II)-Komplexes von ca. 40 % vorhanden ist. Die Halbstufentemperatur von $T_{1/2} \approx 320 \text{ K}$ stimmt gut mit dem Wert von $T_{1/2} \approx 310 \text{ K}$ überein, der durch die temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie in Lösung (siehe Kapitel 2.2.2) erhalten wurde. Die Probe wurde im Anschluss erneut auf 4 K abgekühlt und gemessen (Kurve b). Das magnetische Moment ist nach dem Abkühlen der Probe doppelt so groß wie bei der Temperatur zuvor. Es findet kein SCO statt, sondern die Probe befindet sich über den gesamten Temperaturbereich im hs -Zustand. Daraus zeigt sich, dass die Spinzustandsänderung für $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ zwar in Lösung (MeCN) reversibel ist, im festen

Zustand jedoch irreversibel, da es bei letzterem zu einer Substitution des sechsten Liganden kommt, wie es auch die Mößbauer-Spektren zeigen.

2.2.2 Verhalten der Eisenkomplexe in Lösung

Da es sich bei beiden Liganden um pentadentate Liganden handelt, stellen die Eisen-Komplexe eine freie Koordinationsstelle zur Verfügung, die unterschiedlich besetzt werden kann, zum Beispiel mit koordinierenden Anionen oder Lösemittelmolekülen. Die Natur dieses sechsten Donors hat einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Komplexe in Lösung und muss differenziert betrachtet werden.

Wird der gelbe Feststoff $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ mit „cyclischem“ Liganden in Dichlormethan gelöst, behält die Lösung die gelbe Farbe und das Triflat-Anion bleibt koordiniert ($[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})]^+$). Auch für das Lösen von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ mit offenkettigem Liganden ist die gelbe Farbe in Lösung zu beobachten. Da es sich bei DCM um ein nicht koordinierendes Lösemittel handelt, kommt es zu keinem Austausch des sechsten Donors und die Eisenkomplexe liegen in diesem Lösemittel als Monokation $[\text{Fe}(\mathbf{L})(\text{OTf})]^+$ mit einem Triflat-Anion (OTf) als Gegenion vor. Die gelbe Farbe spricht dabei für einen *hs*-Eisen(II)-Komplex. Das gleiche Verhalten wurde auch schon für $[\text{Fe}(\mathbf{TPSEN})(\text{OTf})]^+$ gezeigt. Werden dagegen die Feststoffe $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ in Acetonitril gelöst, kommt es zum Austausch des sechsten Donors und die Komplexe liegen als Dikation mit koordinierendem Acetonitril und zwei Triflat-Gegenionen $[\text{Fe}(\mathbf{L})(\text{MeCN})]^{2+}$ vor. Allerdings ist die Farbe der Komplexlösungen in Acetonitril unterschiedlich. Während die $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Lösung gelb ist, was auch hier für einen *hs*-Eisen(II)-Komplex spricht, kommt es bei $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ zu einer roten Färbung. Letzter Komplex ähnelt in Lösung dem ebenfalls roten Eisen(II)-Komplex des eng verwandten N_5 -Liganden **BnTPEN** mit koordiniertem Acetonitril $[\text{Fe}(\mathbf{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$. Dieser zeigt *ls*-Eigenschaften in Lösung.^[66]

Die Lösemittel-abhängige Spezierung soll im Folgenden für die Komplexe $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ ($\text{X} = \text{MeCN}, \text{OTf}$) und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{X})]^{n+}$ ($\text{X} = \text{MeCN}, \text{OTf}$) in Acetonitril und Dichlormethan mittels ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie, konduktometrischen Methoden und UV/Vis-Spektroskopie beschrieben werden.

Die molare Leitfähigkeit kann mit Hilfe der Konduktometrie untersucht werden. Eine molare Leitfähigkeit im Bereich von $227 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 < \Lambda < 277 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ weist auf einen 2:1-Elektrolyten hin. Ein 1:1-Elektrolyt besitzt dagegen eine molare Leitfähigkeit im Bereich von $15 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 < \Lambda < 19 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.^[116] Mittels Konduktometrie und ^{19}F -NMR-Spektroskopie kann daher festgestellt werden, ob es sich bei dem Zentralion um ein Monokation oder Dikation

handelt. Dazu wurden die Komplexe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})]^+$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ sowohl in Dichlormethan als auch in Acetonitril gelöst und untersucht. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 2.9 dargestellt.

Tabelle 2.9: Spektroskopische Daten aus ^{19}F -NMR- und Konduktometrie-Untersuchungen für die gelösten Komplexe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ bei Raumtemperatur.

	$[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$		$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$	
Lösemittel	DCM	MeCN	DCM	MeCN
Dominante Spezies	$[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})]^+$	$[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})^{2+}]$	$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$	$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})^{2+}]$
^{19}F -NMR ^b				
δ [ppm]/fwhm [Hz]	-76.0/18 -1.8/38	-72.9/16	-76.2/18 -2.0/39	-79.0/13
Konduktometrie ^a				
Λ [$\text{S mol}^{-1} \text{cm}^2$] ^a	18.5	228	15.4	276
^a $c = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; ^b $c = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.				

In (D_3)-Acetonitril zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum ein einzelnes Signal bei $\delta = -72.9$ ppm für $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$ beziehungsweise -79.0 ppm für $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$ mit jeweils einer Peakbreite (fwhm) von ca. 15 Hz. Breite und chemische Verschiebung deuten auf freie Triflationen hin (siehe Anhang Abb. 5.10).^[117,118] $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$ zeigt eine Leitfähigkeit von $\Lambda = 228 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$ von $\Lambda = 276 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, was jeweils das Vorliegen eines dikationischen Komplexes mit zwei Triflat-Gegenionen bestätigt. In Acetonitril liegen die Komplexe daher als Dikation mit koordinierendem Acetonitril und zwei Triflat-Gegenionen ($[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$) vor.

In (D_2)-Dichlormethan zeigen die ^{19}F -NMR-Spektren der beiden Komplexe jeweils zwei Signale, was auf zwei verschiedene chemische Umgebungen der Triflat-Anionen in Lösung hindeutet (siehe Anhang Abb. 5.10). Das eine Signal bei $\delta = -76.0$ ppm für $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$ beziehungsweise $\delta = -76.2$ ppm für $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$ mit je einer Signalbreite (fwhm) von 18 Hz zeigt die charakteristische Verschiebung für freie Triflationen. Das zweite Signal ist deutlich tieffeldverschoben und bei $\delta = -1.8$ ppm für $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}$ beziehungsweise $\delta = -2.0$ ppm für $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}$ zu finden. Die Signalbreite beträgt 38 Hz bzw. 39 Hz. Diese tieffeldverschobenen Signale deuten auf ein koordiniertes Triflat-Anion hin. Die Leitfähigkeiten von $\Lambda = 18.5 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ und $\Lambda = 15.4 \text{ S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bestätigen ebenfalls, dass die Komplexe als Monokationen $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})]^+$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ mit je einem Triflat-Gegenion vorliegen. Die Experimente zeigen, dass die schwach koordinierenden Triflationen in Acetonitril gegen ein Lösemittel-Molekül ausgetauscht werden, während sie in Dichlormethan koordiniert bleiben.

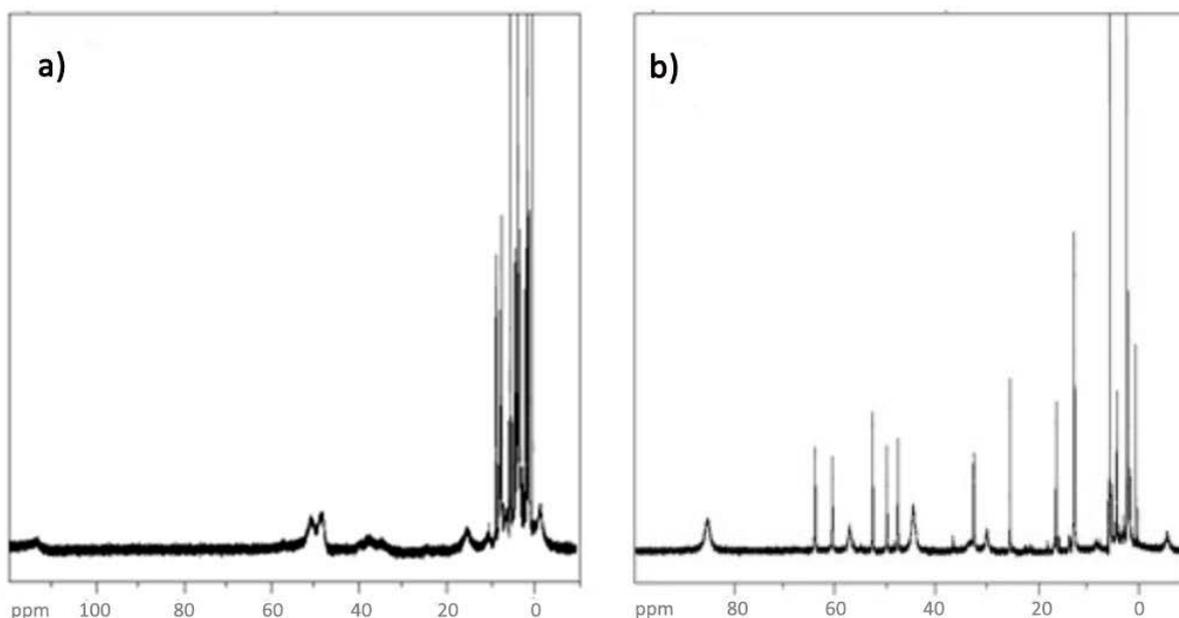


Abb. 2.28: ^1H -NMR-Spektren (200 MHz, RT, CD_2Cl_2) von: a) $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und b) $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$.

In (D_2) -Dichlormethan zeigen die ^1H -NMR-Spektren beider Eisen-Triflat-Komplexe bei RT Signale über einen sehr großen Spektralbereich (siehe Abb. 2.28). Für $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ sind im Spektrum Signale im Bereich von -2 ppm bis 115 ppm zu finden. Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ zeigt Signale in einem etwas kleineren Bereich von -7 ppm bis 86 ppm, doch die Aufspaltung über solch einen (großen) Bereich kann auf eine *hs-d⁶*-Eisen-Verbindung hindeuten.^[93]

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ zeigt in (D_3) -Acetonitril ebenfalls ein Spektrum mit paramagnetischer Verbreiterung (-5 ppm $< \delta < 92$ ppm, siehe Abb. 2.29a). Einzig der Komplex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ mit offenkettigem Liganden zeigt in (D_3) -Acetonitril eine deutlich geringere Spektralauflösung. Die Signale sind nur über einen Spektralbereich von -1 ppm bis 44 ppm zu finden (siehe Abb. 2.29b).

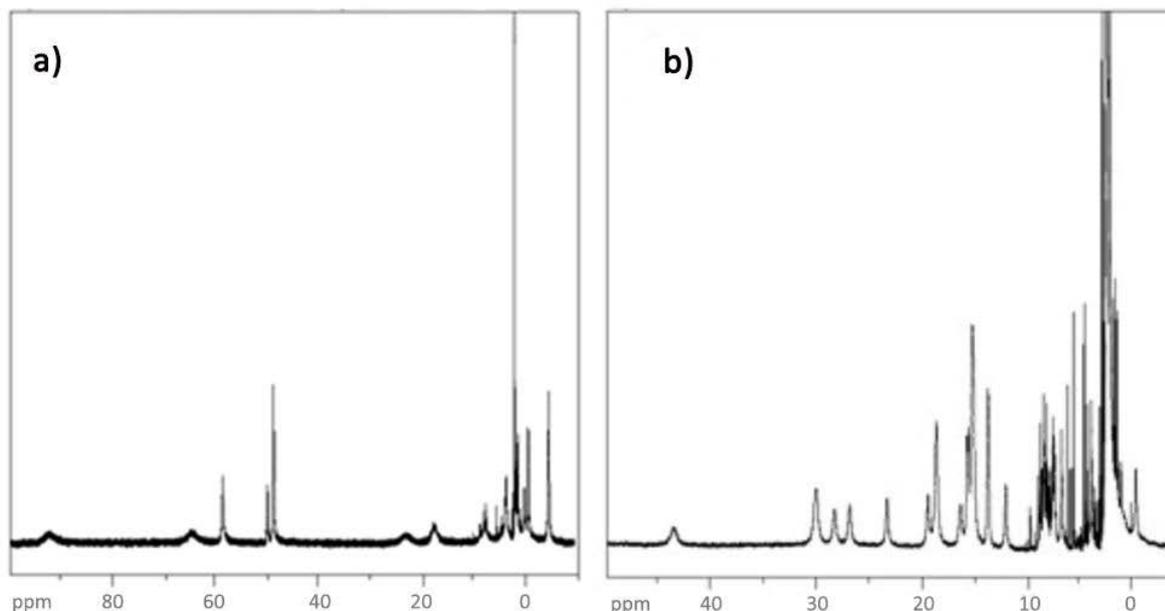


Abb. 2.29: ^1H -NMR-Spektren (200 MHz, RT, d_3 -MeCN) von: a) $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ und b) $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$.

Da die rote Farbe der Lösung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in Acetonitril an die verwandten Komplexe $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ erinnert und es sich dabei um SCO bzw. *ls*-Verbindungen handelt, wurden hier ebenfalls temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren des Komplexes in (D_3)-Acetonitril aufgenommen (siehe Abb. 2.30).

Bei Raumtemperatur sind die Signale im Vergleich zum freien Liganden^[74] über einen großen Bereich aufgespalten ($44 \text{ ppm} > \delta > -1 \text{ ppm}$) und verbreitert ($300 \text{ Hz} > \text{fwhm} > 70 \text{ Hz}$). Das deutet auf das Vorhandensein einer paramagnetischen Spezies hin. Mit abnehmender Temperatur nehmen sowohl der Spektralbereich als auch Breite und Verschiebung der Signale sukzessive ab. Bei $T = 233 \text{ K}$ (unterhalb dieser Temperatur schränkt der nahe Gefrierpunkt des Lösemittels die Verlässlichkeit der Beobachtungen stark ein) ergibt sich das Spektrum einer diamagnetischen Verbindung mit sehr scharfen Signalen in einem Spektralbereich von $10 \text{ ppm} > \delta > 1 \text{ ppm}$. Das SCO-Gleichgewicht wurde hier zur *ls*-Form von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ verschoben. Die chemische Verschiebung eines der Signale kann über den Temperaturbereich verfolgt werden. Die im *Inset* von Abb. 2.30 dargestellte Auftragung zeigt den Anfangsbereich eines sigmoidalen Verlaufes, welcher für einen SCO charakteristisch ist.

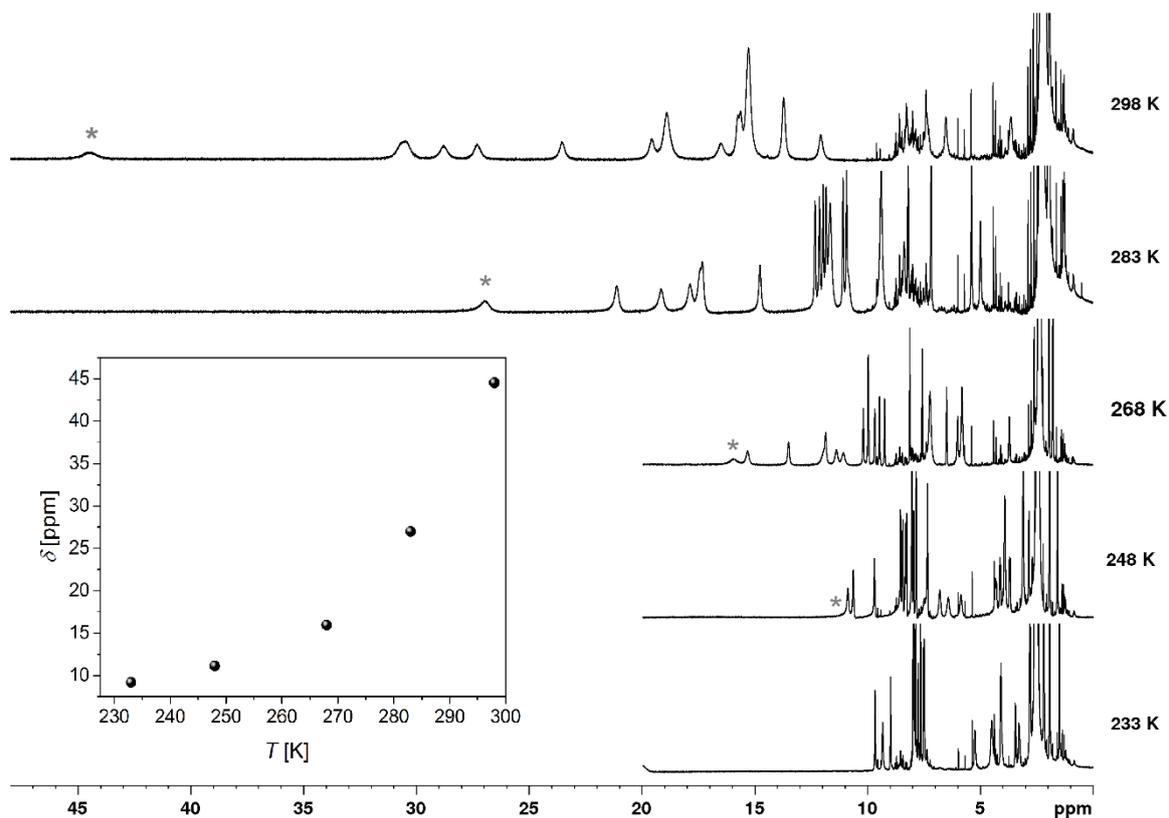


Abb. 2.30: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $\text{d}_3\text{-MeCN}$) von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$; *Inset:* Auftragung der chemischen Verschiebung des mit Sternchen versehenen Signals gegen die Temperatur.

Die Aufnahme temperaturabhängiger UV/Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in Acetonitril bestätigt diese Ergebnisse. Bei RT zeigt das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in Acetonitril eine intensive Bande im NUV-Bereich bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 6700 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), was die rot-orange Farbe der Komplexlösung erklärt. Diese Bande erinnert stark an die dominante Bande im UV/Vis-Spektrum des *ls*-Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 8892 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, welche als ein MLCT-Übergang einer *ls*-Eisen(II)-Spezies interpretiert wurde.^[66] Des Weiteren wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ auf Spin-Crossover-Verhalten untersucht. Dafür wurden UV/Vis-Spektren im Temperaturbereich $233 \text{ K} < T < 353 \text{ K}$ aufgenommen (siehe Abb. 2.31). Es wurden die Banden im Bereich von $270 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$, in dem der MLCT-Übergang dominiert, ausgewertet. Bei niedrigeren Wellenlängen setzt bereits die Eigenabsorption des Lösemittels ein.

Die Darstellung des Kurvenverlaufes in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt eine Abnahme der maximalen Absorbanz A während der Erwärmung. Das entspricht der Erwartung, dass die MLCT-Übergänge in *ls*-Komplexen zu einer deutlich intensiveren Absorbanz im sichtbaren Bereich führen als diejenigen in *hs*-Verbindungen, die eher im UV-Bereich zu erwarten sind.

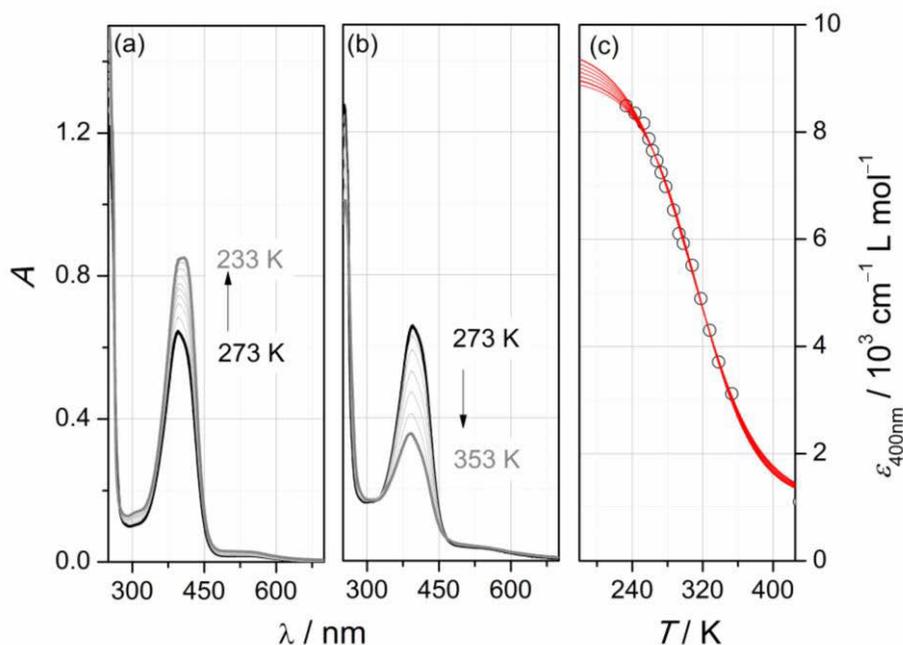


Abb. 2.31: Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in Acetonitril ($c = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $d = 0.1 \text{ cm}$) mit a) abnehmender Temperatur, b) steigender Temperatur; c) Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von der Temperatur bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ (rote Linien: sigmoidale Fits mit $9000 < \epsilon_{ls} [\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] < 9600$ und $\epsilon_{hs} = 1100 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Bei tiefen Temperaturen (Abb. 2.31a) ist ein Anstieg der Intensität auf $\epsilon_{\text{max}} = 8400 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ begleitet von einer leichten Rotverschiebung zu $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$ bei $T = 233 \text{ K}$ zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist bei höheren Temperaturen (Abb. 2.31b) eine allmähliche Abnahme der Intensität auf $\epsilon_{\text{max}} = 3000 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ zu erkennen. Diese wird begleitet von einer Blauverschiebung auf $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ nm}$ bei $T = 353 \text{ K}$. Dieses Verhalten ist typisch für SCO-Systeme.

Um die thermodynamischen Parameter der SCO-induzierten Thermochromie zu erhalten, wurde der molare Extinktionskoeffizient bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ gegen die Temperatur aufgetragen (siehe Abb. 2.31c). Der SCO-Übergang ist aufgrund der Einschränkung durch das Lösemittel innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches unvollständig. Der molare Extinktionskoeffizient der *ls*-Form wurde daher durch sigmoide Anpassen der Daten mit Hilfe eines Boltzmann-Modells abgeschätzt. Die in Abb. 2.31c gezeigte Kurvenschar zeigt die Kurvenanpassungen von $\epsilon(ls)$ mit fixierten Werten zwischen 9000 und $9600 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mit den Daten wurde eine van't Hoff-Auswertung der SCO-Gleichgewichtskonstanten vorgenommen (siehe Anhang Abb. 5.13). Innerhalb des Bereiches von $\epsilon(ls)$ variieren Enthalpie und Entropie des SCO zwischen $\Delta_{\text{SCO}}H_m = 19.8\text{--}22.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{SCO}}S_m = 64.8\text{--}72.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Halbstufentemperatur liegt bei $T_{1/2} = 310(5) \text{ K}$, welche der von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit $T_{1/2} = 300 \text{ K}$ stark ähnelt. Bei RT liegen ca. 70 % von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in der *ls*-Form vor, während sich 30 % im *hs*-Zustand befinden.

Sowohl die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, als auch die UV/Vis-Spektren zeigen, dass es Unterschiede zwischen den Eisen(II)-Komplexen von **L03** und **L04** gibt, die eindeutig auf den Grad der Verzerrung zurückgeführt werden können. Die spektroskopischen Daten sind nochmals in Tabelle 2.10 zusammengefasst.

Tabelle 2.10: Spektroskopische Daten für die gelösten Komplexe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ bei Raumtemperatur.

Lösemittel	$[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$		$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$	
	DCM	MeCN	DCM	MeCN
Dominante Spezies	$[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})]^+$	$[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$	$[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})^{2+}$
NMR				
δ_{H} [ppm]	[-2; 115]	[-5; 92]	[-7; 86]	[-1; 44] [1.5; 9.8] ^a
UV/Vis				
λ_{max} [nm]	372	370	--	398
ϵ_{max} [$\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]	1.200	1.100	--	6.700
^a gemessen bei $T = 233 \text{ K}$.				

Das unterschiedliche Verhalten der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in Acetonitril muss daher eine Konsequenz aus der Konfiguration des Liganden sein. Die Zwänge im cyclischen Liganden **L03** führen zu einem *hs*-Komplex, während der freibewegliche offenkettige Ligand **L04** Komplexe sowohl im *hs*- als auch *ls*-Zustand stabilisieren kann, wie der SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ zeigt.

2.2.3 Unterschiede in der Ligandkonfiguration (Konkurrenz)

In seiner Dissertation beschrieb *Schoknecht* eine mögliche Konkurrenz der Ligandkonfiguration um das Metallion.^[74] Die Kristallstrukturen der von *Schoknecht* untersuchten Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ sowie des oben beschriebenen Komplexes $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ besitzen die gleichen Struktureigenschaften wie die Eisen(II)-Komplexe des eng verwandten Liganden **BnTPEN**.^[66] Die drei Pyridindonoren der Liganden sind in allen Fällen meridional zueinander angeordnet (*mer-py*₃). Außerdem befindet sich die sechste variable Koordinationsstelle der Komplexe *trans*-ständig zu einem der tertiären Amindonoren. Bei den ebenfalls von *Schoknecht* kristallisierten Nickel(II)-Komplexen zeigen sich jedoch Unterschiede in der Konfiguration. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{L04})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ des offenkettigen Liganden **L04** kristallisiert ebenfalls als *mer-py*₃-Isomer, während der Nickel(II)-Komplex $[\text{Ni}(\text{L03})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ des ringförmigen Liganden **L03** dagegen eine Topologie mit allen drei

Pyridindonoren in facialer Anordnung (*fac-py*³) zeigt.^[74] Dies führt zu einer *trans*-Vermittlung der sechsten Koordinationsstelle zu einem der Pyridindonoren. Daraus lässt sich schließen, dass der Ligand **L03** flexibel genug ist, um im festen Zustand zwei deutlich unterschiedliche Anordnungen seiner Donoratome zu realisieren. Ob die Präferenz der Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{X})]^{n+}$ für die *mer*-Konfiguration im Festkörper auch in Lösung erhalten bleibt, soll im Folgenden mittels ¹H-NMR- und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie beschrieben werden. In Lösung wäre auch ein stereodynamisches Gleichgewicht zwischen den Isomeren *mer*- $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ und *fac*- $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ möglich (siehe Abb. 2.32).

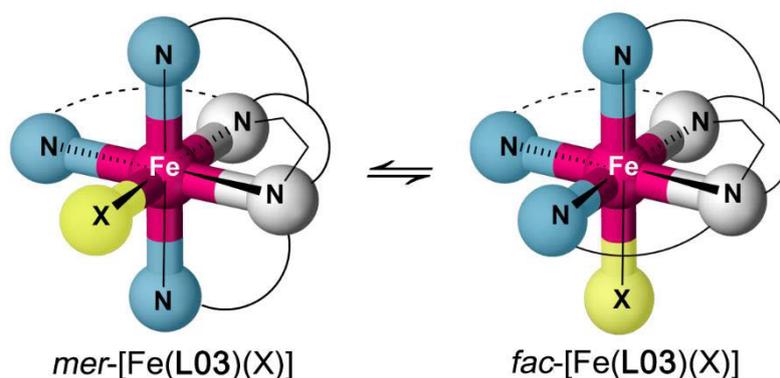


Abb. 2.32: Schematische Darstellung des möglichen stereodynamischen Austausches zwischen den Isomeren von $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ in Lösung.

Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie kann die stereochemische Dynamik einer Verbindung untersucht werden, wenn diese mit der Zeitskala der Methode kompatibel ist. Die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen ¹H-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{X})]^{n+}$ (X = MeCN, OTf) zeigen bei Raumtemperatur paramagnetisch verschobene Resonanzen (siehe Tabelle 2.10). Die Anzahl der einzelnen Resonanzen ist jedoch auffallend verschieden (siehe Abb. 2.28 und Abb. 2.29). Das Spektrum von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})]^+$ in Dichlormethan zeigt bei Raumtemperatur 18 Resonanzen für 28 der insgesamt 29 Protonen. Ähnliche Beobachtungen können für den Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN gemacht werden. Das deutet auf eine asymmetrische Struktur der *hs*-Komplexe in Lösung hin. Auch in den Tieftemperaturspektren von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN sind die einzelnen Resonanzen aller aromatischer Protonen aufgelöst. Die Spektren lassen keinen Zweifel daran, dass die Asymmetrie auch für die diamagnetische *ls*-Form gilt. Im Gegensatz dazu können für $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})]^+$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit „cyclischem“ Ligand **L03** nur je zehn Resonanzen beobachtet werden. Das widerspricht dem Vorliegen einer (statischen) asymmetrischen Struktur von $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ in Lösung. Da die Komplexe $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ jedoch nicht als symmetrisch betrachtet werden können, scheint die scheinbare Symmetrie auf einer schnellen stereochemischen Dynamik innerhalb des

Liganden **L03** zu beruhen. Der schnelle Austausch der beiden Konfigurationsisomere des Komplexes (*mer*-[Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺ und *fac*-[Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺) kann zu einer spektralen Mittelung der Resonanzen führen.

Eine weitere Methode die Konfiguration zu untersuchen, ist die schnelle Fällung der Komplexe aus der Lösung. Dabei soll die Konfigurationsdynamik "ausgefroren" werden, so dass das Konfigurationsgleichgewicht der Komplexe [Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺ auch in festen Proben abgebildet werden kann. Ist das der Fall, sollte jedes Konfigurationsisomer individuell zu den Mößbauer-Spektren beitragen und es sollten zwei *hs*-Komponenten sichtbar sein.

Dazu werden die Verbindungen [Fe(**L03**)(MeCN)](OTf)₂ und [Fe(**L03**)(OTf)](OTf) aus ihren Lösungen in MeCN bzw. DCM mit Hilfe eines Überschusses von kaltem Diethylether ausgefällt. Durch Waschen mit kaltem Et₂O und anschließender Trocknung werden polykristalline Proben erhalten, die Mößbauer-spektroskopisch untersucht werden können.

Es wurden Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen $T = 20$ K und $T = 200$ K aufgenommen und durch ein *least-squares fitting* (Anpassung mittels kleinster Quadrate) an Dubletts aus Lorentz-Linien ausgewertet. Die polykristallinen Proben von [Fe(**L03**)(MeCN)](OTf)₂ und [Fe(**L03**)(OTf)](OTf) zeigen in der Tat Mößbauer-Spektren, die typisch für *hs*-Eisen(II)-Komplexe sind. Die Spektren bei $T \approx 100$ K sind in Abb. 2.33 dargestellt.

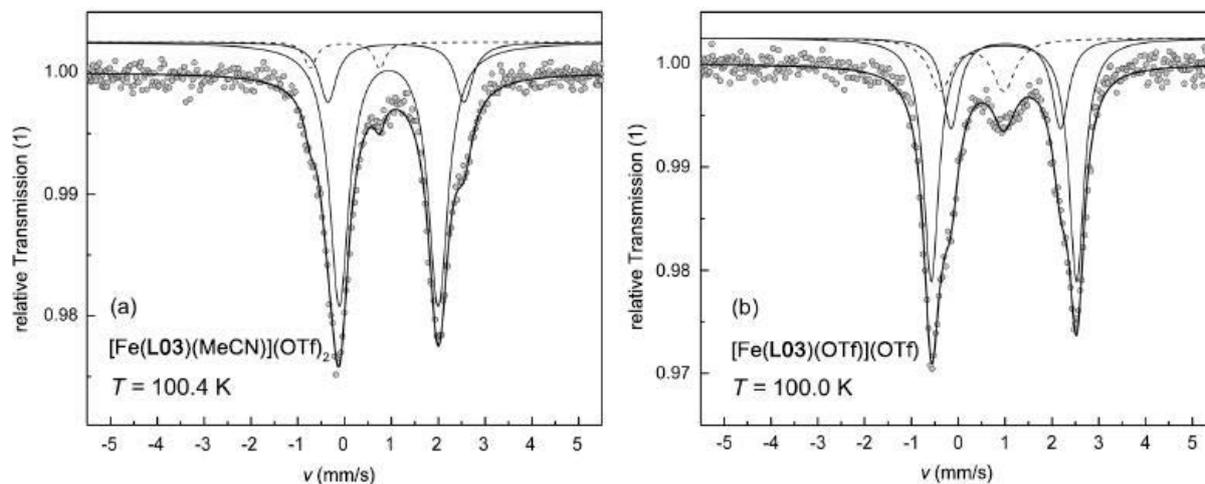


Abb. 2.33: Mößbauer-Spektren (bei $T \approx 100$ K) der Pulverproben aus einer schnellen Fällung des Komplexes aus der Lösung (Punkte: experimentelle Daten; Linien: Fit; zur Verdeutlichung sind die Teilspektren mit einem Versatz gegen die y-Achse aufgetragen): (a) [Fe(**L03**)(MeCN)](OTf)₂ aus MeCN-Lösung; (b) [Fe(**L03**)(OTf)](OTf) aus DCM-Lösung.

Die Spektren beider Komplexe zeigen zwei nahe beieinanderliegende *hs*-Dubletts, sowie ein drittes Dublett, das nicht weiter zugeordnet werden kann. Die beiden *hs*-Dubletts können den Konfigurationsisomeren der Komplexe zugeordnet werden, allerdings ist eine Zuordnung der

Spektralkomponenten zu den spezifischen Konfigurationsisomeren, d. h. meridional und facial, nicht möglich. Die Natur des Coliganden, MeCN oder OTf, beeinflusst zudem die Quadrupolaufspaltung und den Volumenanteil der Dubletts in den Spektren. Die Fit-Parameter der Hauptkomponenten sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst (der komplette Satz der Mößbauer-Parameter dieser und der bei den anderen Temperaturen erhaltenen Messungen sind im Anhang in Tabelle 5.6 dargestellt).

Tabelle 2.11: Mößbauer-Parameter der Komplexe $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ mit Fokus auf die Hauptkomponenten der gemessenen Spektren bei $T \approx 100$ K.

		Anteil [%]	δ^a [mm s ⁻¹]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]
$[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$	(1)	16.1	1.220(19)	2.909(43)
	(2)	79.5	1.066(5)	2.112(11)
$[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$	(1)	58.7	1.098(6)	3.110(18)
	(2)	23.5	1.138(15)	2.335(52)

^a Isomerieverschiebung δ ist relativ zu metallischem Eisen bei Raumtemperatur angegeben.

Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass für die Komplexe $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{X})]^{n+}$ des offenkettigen Liganden **L04** die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte *mer*-Konfiguration auch in Lösung erhalten bleibt. Für die Komplexe $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ des „cyclischen“ Liganden **L03** konnte dagegen sowohl in Lösung als auch im Festkörper ein stereodynamisches Gleichgewicht der Isomere *mer*- $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ und *fac*- $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$ festgestellt werden. Der Anteil der Isomere am Gleichgewicht wird vom Coliganden beeinflusst und durch langsame Kristallisation auf die Seite des *mer*-Isomers (*mer*- $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{X})]^{n+}$) verschoben.

2.2.4 Zusammenfassung

Durch die Variation des N₅-Donorsatzes in den Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\mathbf{N}_5)(\text{X})]\text{Y}$ (mit X = MeCN, OTf und Y = OTf, BPh₄) konnten die Konsequenzen der Ligandverzerrung isoliert von anderen Effekten untersucht werden. Als entscheidender struktureller Unterschied zwischen den Liganden wurde die Stellschraube der Ethylenbrücke an der Diamineinheit eingeführt. Der Ligand **L03** besitzt einen Diazepanring, der zu einer stärkeren Verzerrung des Donorsatzes um das Zentralion führt als der offenkettige Ligand **L04** mit jeweils einer Methyl-Gruppe an den Aminen. Die durch den Liganden erzeugte Verzerrung hat großen Einfluss auf die Struktur des Koordinationspolyeders. Diese sind in Abb. 2.34 dargestellt und wurden den Kristallstrukturen der Eisen(II)-Komplexe der Liganden **L03**, **L04** und des verwandten **BnTPEN** entnommen.^[66,92]

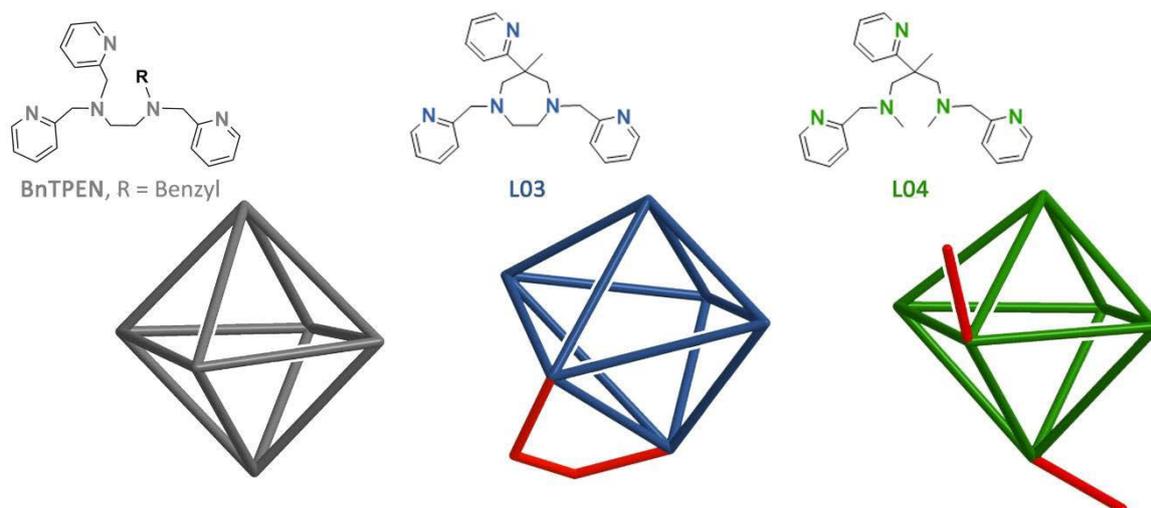


Abb. 2.34: Abstrakte Darstellung der Auswirkung der Unterschiede im Ligandenrückgrat auf die Verzerrung des Koordinationspolyeders der Eisenkomplexe.

Die Komplexe des offenkettigen Liganden **L04** mit einem „flexiblen“ Ligandrückgrat bilden, wie auch die des **BnTPEN**, unabhängig von der Art des Coliganden ein nahezu ideales Oktaeder. Beide Liganden erlauben dem Komplex durch ihre offenkettige Struktur viel Freiheit bei der räumlichen Anordnung der Donoren ohne das Auferlegen von Zwängen. Der über eine Ethylengruppe verbrückte rigide Ligand **L03** erzeugt dagegen ein Koordinationspolyeder, welches formal zwischen einem Oktaeder und einem regulären trigonalen Prisma liegt. Durch das „cyclische“ Ligandengerüst kann die Verlängerung der Fe–N-Bindungen nicht kompensiert werden und es kommt zu sterischen Zwängen, die zu einer stärkeren Verzerrung des Donorsatzes um das Zentralion führen. Zusätzlich wird dadurch der *trans*-Einfluss des Coliganden X verstärkt. Die Kombination beider Aspekte führt zu einer massiven radialen Verzerrung und zu sekundären Struktureffekten wie einer größeren Bindungslängenstreuung und einer massiven Winkelverzerrung der N_4 -Äquatorialebene.

Der Grad der Verzerrung hat jedoch nicht nur Einfluss auf die Geometrie der Komplexe, sondern auch auf die elektronische Struktur. Die Ligand-bedingte Verzerrung in **L03** reduziert signifikant die Ligandenfeldstärke der Eisen(II)-Komplexe und führt zu einer ausgeprägten Neigung des „cyclischen“ Liganden **L03** zu *hs*-Komplexen, während der offenkettige Ligand **L04** in Acetonitril einen SCO-Komplex stabilisiert und damit nicht auf *hs*-Komplexe festgelegt ist.

Zusätzlich zur Ligand-bedingten Verzerrung der Koordinationspolyeder und den daraus resultierenden Eigenschaften der Komplexe konnte ein Einfluss auf die Anordnung des Liganden um

das Zentralion gezeigt werden. Komplexe von **L04** liegen sowohl im Festkörper als auch in Lösung in der *mer*-py₃-Konfiguration vor (*mer*-[Fe(**L04**)(X)]ⁿ⁺). Für die Komplexe [Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺ des „cyclischen“ Liganden **L03** konnte dagegen ein stereodynamisches Gleichgewicht der Isomere *mer*-[Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺ und *fac*-[Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺ sowohl in Lösung als auch im Festkörper festgestellt werden. Durch langsame Kristallisation von [Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺ konnte das Gleichgewicht allerdings auf die Seite des *mer*-py₃-Isomers verschoben werden.

2.3 Hochvalente Eisen(IV)-Komplexe

Als Konsequenz der Ligand-bedingten Verzerrung der Koordinationssphäre unterscheiden sich die Strukturen, die Koordinationsisomere und die Spinzustände der Eisen(II)-Komplexe [Fe(**L03**)(X)]ⁿ⁺ und [Fe(**L04**)(X)]ⁿ⁺. So begünstigt ein rigides Ligandrückgrat eine verzerrte Koordinationsgeometrie und den *hs*-Zustand der Eisen-Komplexe. Im Folgenden wird das Verhalten der in Kapitel 2.2 vorgestellten Eisen(II)-Komplexe gegenüber den Oxidationsmitteln *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) und Iodosylbenzol (PhIO) diskutiert. Damit kann die Frage geklärt werden, inwieweit diese Unterschiede einen Einfluss auf Bildungseffizienz und -geschwindigkeit, Stabilität und Reaktivität der von **L03** und **L04** abgeleiteten hochvalenten Eisen-Komplexen haben.

2.3.1 Oxidationsverhalten der Eisen(II)-Komplexe

2.3.1.1 Vorarbeiten

Marc Schoknecht hatte in seiner Dissertation erste Umsetzungen der Eisen(II)-Komplexe [Fe(**L03**)(MeCN)](OTf)₂ und [Fe(**L04**)(MeCN)](OTf)₂ mit *m*CPBA UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktionen der verdünnten Lösungen von [Fe(**L03**)(OTf)](OTf) und [Fe(**L04**)(OTf)](OTf) in Acetonitril ($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} < [\text{Fe}] < 5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit äquimolaren Mengen *m*CPBA verliefen mit charakteristischer UV/Vis-spektroskopischer Antwort. In beiden Fällen war die Bildung einer diagnostischen Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich bei $\lambda = 810 \text{ nm}$ ([Fe(**L03**)(O)]²⁺, $\epsilon > 80 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$) und $\lambda = 730 \text{ nm}$ ([Fe(**L04**)(O)]²⁺, $\epsilon \approx 110 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$) zu beobachten. Während die Positionen der Absorptionsbanden mit den berichteten Werten für andere Eisen(IV)-oxo-Spezies übereinstimmten, waren die molaren Absorptionskoeffizienten etwas kleiner als die meisten publizierten Werte.^[14] Obwohl intrinsisch kleine Werte nicht

ausgeschlossen werden können, ist die Annahme einer unterstöchiometrischen Bildung einer Eisen(IV)-oxo-Spezies jedoch wahrscheinlicher.

Die Oxoferrylspezies der beiden Liganden **L03** und **L04** unterschieden sich in ihrer Bildungsdauer und Halbwertszeit stark. Während die Bildung von $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{O})]^{2+}$ selbst bei $T = 233 \text{ K}$ innerhalb von weniger als 2 s beendet war, erfolgte die Bildung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ bei $T = 293 \text{ K}$ sehr viel langsamer und benötigte rund 20 min. Die UV/Vis-Spektren, die direkt nach dem Mischen der Reaktanten aufgezeichnet wurden, zeigten keine Banden, die einer Eisen(IV)-oxo-Spezies zugeordnet werden konnten. Vielmehr konnten die Spektren den Produkten eines schnellen intramolekularen Zerfalls der Eisen(II)-Spezies zugeschrieben werden. Die Bildung einer Oxoferrylspezies konnte erst danach langsam beobachtet werden. Die Oxoferrylspezies scheint daher in einem 2-Stufenprozess mit geringer Effizienz zu entstehen. Die Halbwertszeit der Spezies unterschied sich ebenfalls deutlich. Während $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{O})]^{2+}$ bei $T = 233 \text{ K}$ in weniger als 30 min zerfallen ist, zeigten sich für die Komplexe $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{O})]^{2+}$ bei RT Halbwertszeiten von 400 min bzw. 6 h.^[30,92]

2.3.1.2 Charakterisierung der Oxoferrylspezies

Die UV/Vis-spektroskopischen Nachweise der Oxoferrylspezies $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ konnten im Rahmen dieser Arbeit für die Reaktion der Eisen(II)-Vorläufer-Komplexe mit *m*CPBA reproduziert werden und stimmen mit den zuvor beobachteten Werten überein (siehe Abb. 2.35).

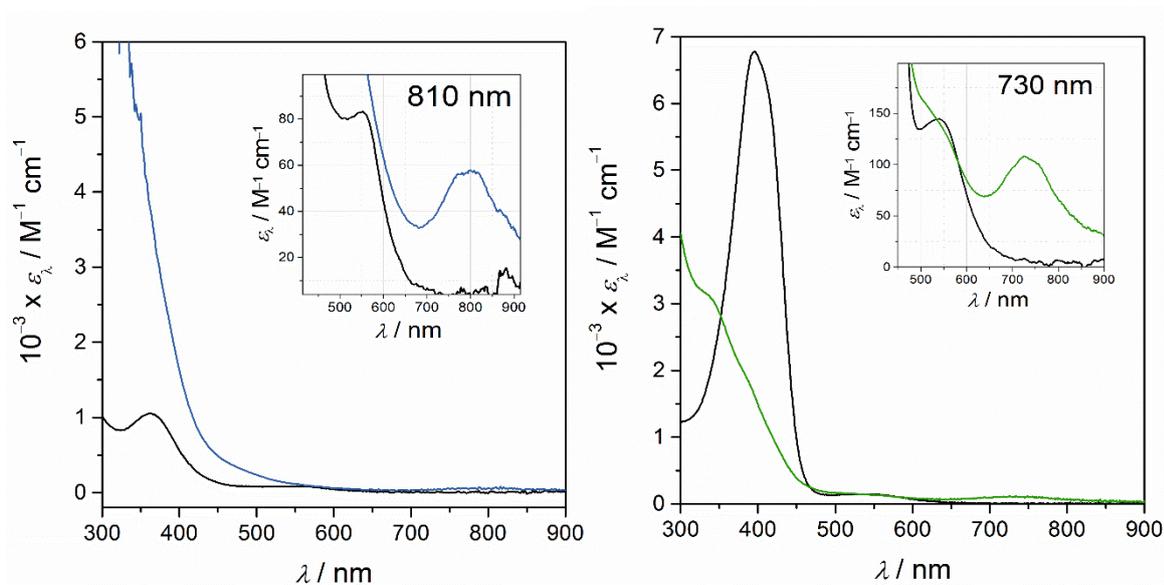


Abb. 2.35: UV/Vis-Spektren der Eisen(II)-Vorstufen in Acetonitril und nach der Reaktion mit einem Äquivalent *m*CPBA; *links*: [Fe(L03)(OTf)](OTf) ($c_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 233 \text{ K}$, $d = 0.1 \text{ cm}$) bei $t = 0 \text{ s}$ und $t = 2 \text{ s}$; *rechts*: [Fe(L04)(OTf)](OTf) ($c_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) bei $t = 0 \text{ s}$ und $t = 1000 \text{ s}$; *Insets*: Spektralbereich der diagnostischen Bande der Eisen(IV)-oxo-Spezies; die scheinbaren molaren Extinktionskoeffizienten sind in Bezug auf die Gesamtmenge an Eisen normalisiert.

Zusätzlich konnte die Umsetzung von [Fe(L04)(MeCN)]²⁺ mit Iodosylbenzol UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. In Abb. 2.36 sind die UV/Vis-Spektren der Oxidation von [Fe(L04)(MeCN)]²⁺ mit 6 Äq *m*CPBA (*links*) und 3 Äq PhIO (*rechts*) bei RT dargestellt. In beiden Abbildungen ist der Ausgangskomplex bei $t = 0 \text{ min}$ (schwarz) dargestellt, sowie das jeweilige Spektrum nach der Bildung der Oxoferrylspezies bei $t = 50 \text{ min}$ (mit *m*CPBA, $A_{\text{max}} \approx 0.04$, blau) und bei $t = 5 \text{ min}$ (mit PhIO, $A_{\text{max}} \approx 0.032$, rot). Beide Spektren zeigen die Bildung einer Bande bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ (vergrößerte Darstellung in den Insets). Sowohl die Bildungsgeschwindigkeit als auch die Ausbeute der Eisen(IV)-oxo-Spezies stellten sich als abhängig vom Oxidationsmittel heraus.

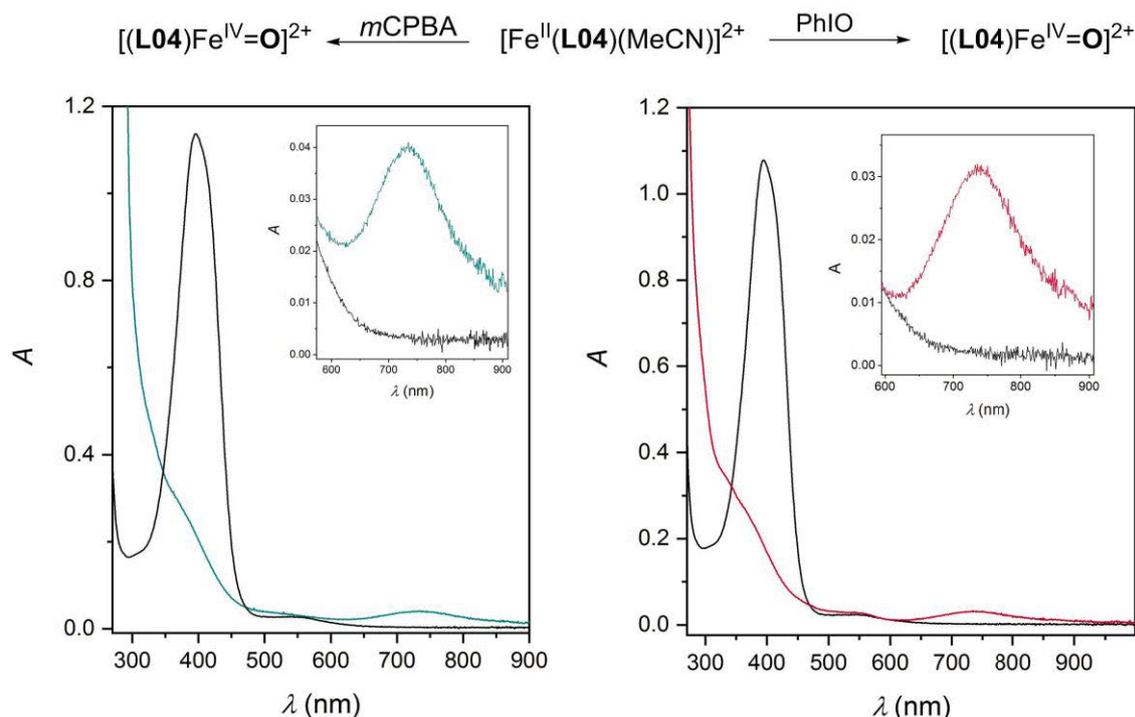


Abb. 2.36: UV/Vis-Spektren der Oxidation von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ ($c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) in Acetonitril; *links*: $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ (schwarz) und nach der Umsetzung mit 6 Äq *mCPBA* (blau); *rechts*: $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ (schwarz) und nach der Umsetzung mit 3 Äq *PhIO* (rot); *Insets*: Spektralbereich der diagnostischen Bande der Eisen(IV)-oxo-Spezies.

Zusätzlich konnte die Oxoferrylspezies mittels ESI-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes von **L04** mit den Oxidationsmitteln *mCPBA*, *PhIO*, und Cer(IV)-ammoniumnitrat (*CAN*) zur Oxoferrylspezies ist in Kapitel 2.3.2.2 eingehend beschrieben.

2.3.1.3 Bildungskinetik und -effizienz der Oxoferrylspezies

Die Bildung der Eisen(IV)-oxo-Spezies des cyclischen Liganden **L03** konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht verfolgt werden, da sie aufgrund der hohen intrinsischen Reaktivität der Spezies selbst bei 233 K in $t < 2 \text{ s}$ abgeschlossen ist.

Die Bildung des Eisen(IV)-oxo-Komplexes des offenkettigen Liganden **L04** verläuft hingegen langsam genug, um die Kinetik der Bildung zu detektieren. Im Folgenden wird diese eingehender beschrieben und die Ausbeute in Abhängigkeit der Menge an Oxidationsmittel untersucht.

Die Bildung des Eisen(IV)-oxo-Komplexes durch äquimolare Umsetzung bei $[\text{Fe}^{\text{II}}] = [\text{O}] = 0.15 \text{ mM}$ mit *mCPBA* verläuft über einen Zeitraum von 18 min. In Abb. 2.37 ist der spektrale Verlauf der Reaktion für diese Zeit abgebildet.

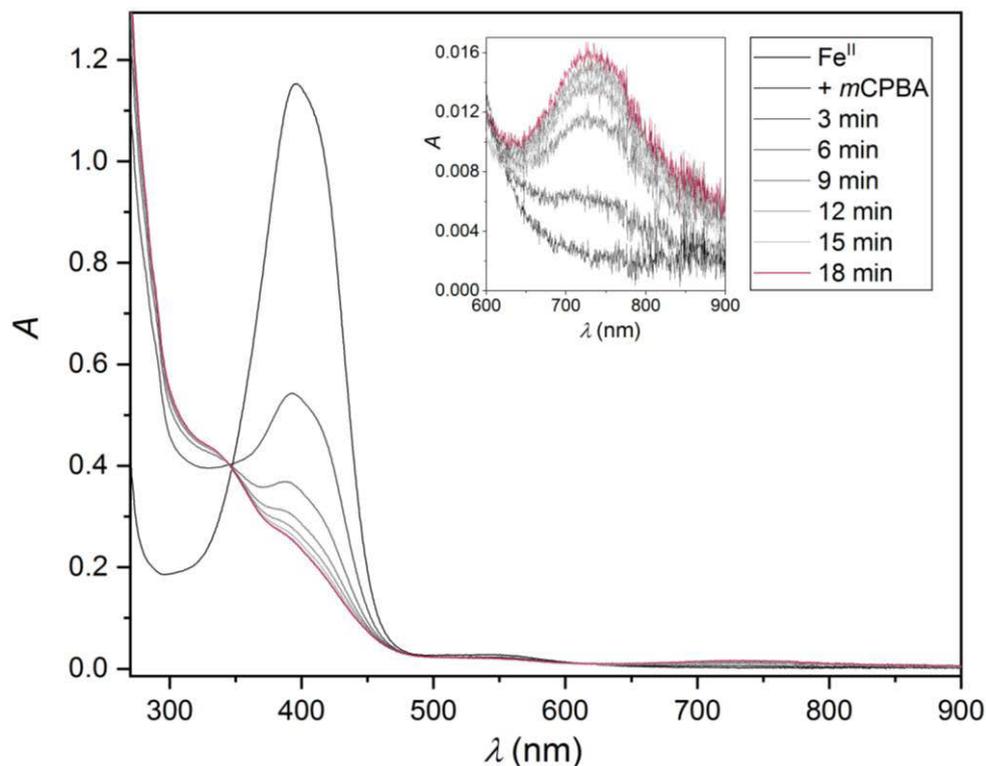


Abb. 2.37: UV/Vis-Spektren der Oxidation von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ ($c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) in Acetonitril mit 1 Äq *m*CPBA.

Der Zerfall der Bande bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ kann gut detektiert werden. Die charakteristische Bande von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ besitzt eine maximale Absorbanz von $A = 1.16$. Nach Zugabe des Oxidationsmittels werden innerhalb von 5 s (spektrale „Totzeit“) ca. 70 % der Eisen(II)-Spezies umgesetzt. Erst nach 18 min ist die Bande nahezu vollständig ausgelöscht. Zeitgleich kommt es zu einer erhöhten Absorbanz im NUV-Bereich bei ca. 300 nm. Die spektrale Veränderung verläuft durch einen isosbestischen Punkt bei $\lambda = 345 \text{ nm}$. Zusätzlich ist über die Zeit im NIR-Bereich bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ das Wachstum einer neuen Bande mit einer maximalen Absorbanz von $A = 0.016$ zu beobachten. Diese wächst jedoch wesentlich langsamer als die Eisen(II)-Bande zerfällt, was für einen 2-Stufenprozess spricht.

Für die Effizienz der Oxoferrylbildung spielt die Anzahl der Oxidationsäquivalente *m*CPBA eine große Rolle. Wird der Komplex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ bei RT in MeCN ($c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit unterschiedlichen Äquivalenten *m*CPBA umgesetzt, entsteht eine unterschiedliche Menge der Eisen(IV)-oxo-Spezies, was sich an der Höhe der charakteristischen Banden bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ im UV/Vis-Spektrum bemisst. Die Ausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration an *m*CPBA ist in Abb. 2.38 grafisch zusammengefasst.

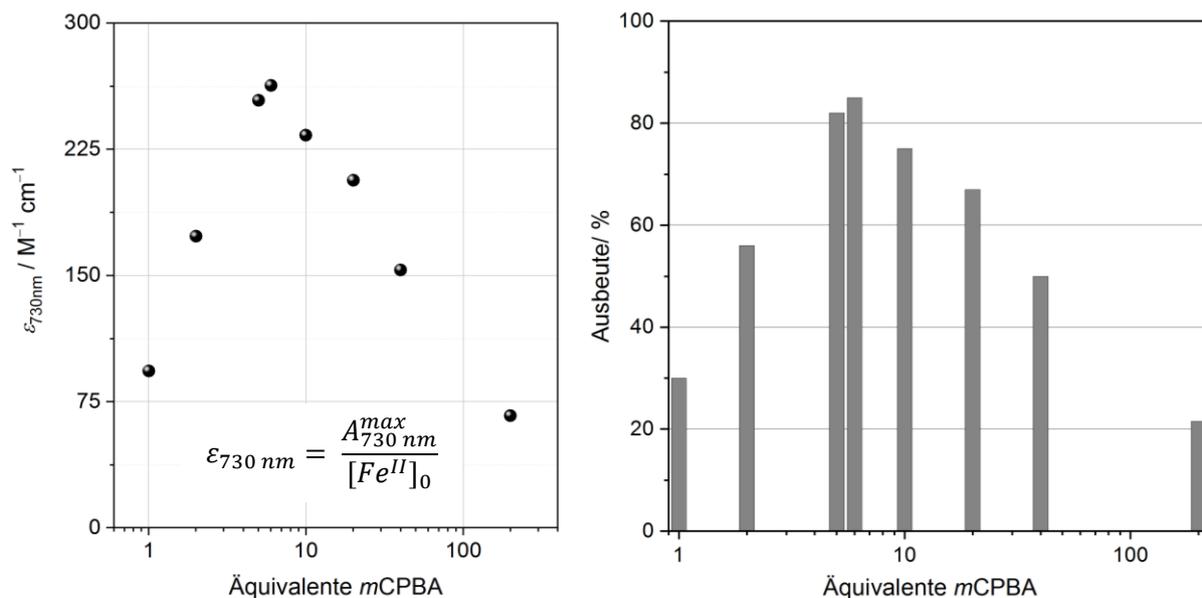


Abb. 2.38: Ausbeute der Oxoferrylspezies aus der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ($c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) in MeCN in Abhängigkeit von der Konzentration an mCPBA links: Auftragung der molare Extinktionskoeffizienten von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$, auf den Gesamteisengehalt normiert; rechts: Auftragung der prozentualen Ausbeute unter der Annahme, dass $\epsilon_{\text{max}}(100 \%) = 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Die zuvor beschriebene äquimolare Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes mit mCPBA zeigt einen scheinbaren Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ von $\epsilon \approx 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ an, was im Einklang mit den von Schoknecht beschriebenen Spektren ist. Durch Verdopplung der Menge an Oxidationsmittel kommt es zu einer Steigerung der Ausbeute mit einem scheinbaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \approx 170 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die maximale Ausbeute wird bei Zugabe von 5 oder 6 Äq mCPBA erreicht. Hier ist $\epsilon \approx 260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wird die Menge an Oxidationsmittel jedoch weiter erhöht, nimmt die maximale Absorbanz signifikant ab und bei Zugabe von 40 Äq mCPBA ist die Ausbeute an $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ bereits geringer als bei der Umsetzung mit 2 Äq.

Die Eisen(IV)-oxo-Spezies ähnlicher Liganden besitzen einen Extinktionskoeffizienten von ca. $300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.^[14] Unter der Annahme, dass bei hundertprozentiger Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ zu $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ die charakteristische Bande der Oxoferrylspezies einen ähnlichen Extinktionskoeffizienten besitzt, kann die prozentuale Ausbeute der Reaktion abgeschätzt werden ($\epsilon_{\text{max}}(100 \%) = 300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die äquimolare Umsetzung besitzt demnach eine geringere Effizienz im Bereich von 30 %, während die maximale Ausbeute mit 6 Äq mCPBA bei > 85 % liegt. Dass es sich bei $\epsilon_{\text{max}} = 260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ um eine hundertprozentige Ausbeute handelt, kann allerdings auch eine Möglichkeit sein.

Die Bildung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ in Abhängigkeit von der Anzahl an Äquivalenten *m*CPBA (1 Äq – 200 Äq) wurde UV/Vis-spektroskopisch anhand der Absorbanz bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ verfolgt. In Abb. 2.39 ist die Auftragung der Absorbanz bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ gegen die Zeit dargestellt.

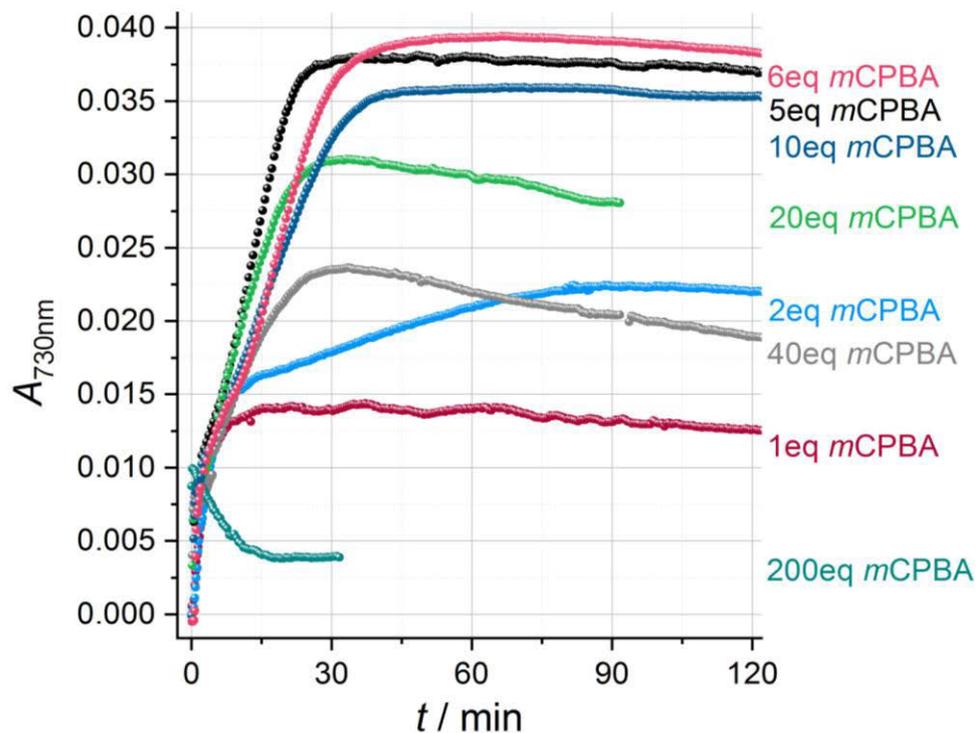
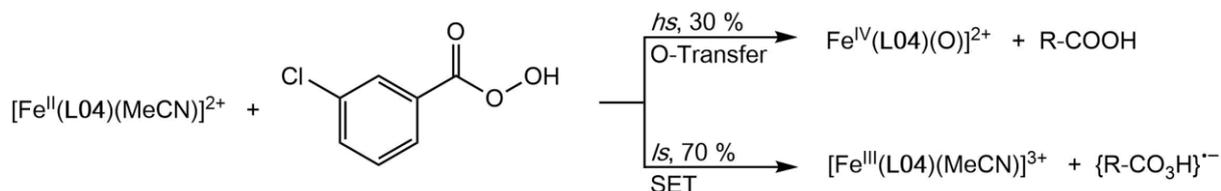


Abb. 2.39: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Bildung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ aus $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ in Abhängigkeit der Äquivalente an *m*CPBA in MeCN ($c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$).

Es zeigt sich, dass der überstöchiometrische Einsatz von *m*CPBA nicht nur Einfluss auf die Ausbeute der Oxoferrylspezies hat, sondern auch auf deren Bildungskinetik. Die äquimolare Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes mit *m*CPBA zeigt eine Spitzenabsorbanz von 0.014 nach ca. 20 min. Die Verdopplung der Menge an Oxidationsmittel führt zu einer höheren Spitzenabsorbanz von 0.022, jedoch wird die Bildungszeit der Oxoferrylspezies wesentlich verlängert ($t_{\text{Bildung}} \approx 80 \text{ min}$). Durch Zugabe von 6 Äq *m*CPBA wird die maximale Absorbanz erreicht. Hier steigt die Absorbanz bei 730 nm in den ersten 25 min rasant an, flacht dann ab und erreicht ihren Höhepunkt nach 60 min ($A = 0.039$). Die Umsetzung mit 5 Äq *m*CPBA führt zu einer ähnlich hohen Absorbanz ($A = 0.038$), die Bildung ist jedoch schon nach 30 min abgeschlossen. Der Einsatz von 20 Äq bzw. 40 Äq Oxidationsmittel führt zwar zu einer geringeren Spitzenabsorbanz als bei Zugabe von 6 Äq, die Kinetik der Bildung ist aber ähnlich.

Wird die spektrale Dynamik der Bildung näher betrachtet, fällt auf, dass die Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes mit 1 Äq – 40 Äq in den ersten Minuten zu einem ähnlichen Anstieg der

Absorbanz bei $\lambda = 730$ nm auf ca. 0.014 führt. Das entspricht einer Ausbeute an Oxoferrylspezies von ca. 30 %, wie sie auch bei der äquimolaren Umsetzung zu finden war. Gleichzeitig kommt es zu einem sehr schnellen Verschwinden der Eisen(II)-Bande bei 400 nm (siehe Abb. 2.37). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die äquimolare Umsetzung mit *m*CPBA bei RT nur zu 30 % zu einem O-Atom-Transfer auf das Eisenion führt (siehe Schema 2.5) und die restlichen 70 % des Eisen(II)-Komplexes auf einem anderen Weg abreagieren. Wie im Folgenden näher ausgeführt, kommt vorrangig die Einelektronenoxidation zu Fe^{3+} in Frage.



Schema 2.5: Konkurrierende Reaktionswege bei Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit *m*CPBA; R = 3-Chlorophenyl.

In diesem Zusammenhang sei an die Eigenheiten der Elektronenstruktur von $(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ erinnert (siehe Kapitel 2.2.2). Da es sich bei $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ um ein thermisches SCO-System handelt, muss der Spin-Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet werden. Bei RT liegen ca. 70 % des Komplexes in der *ls*-Form vor, während sich 30 % im *hs*-Zustand befinden. Die Übereinstimmung der prozentualen Spinpopulationen mit der Effizienz der Oxoferrylbildung mag zufällig sein, fällt jedoch stark ins Auge. Es kann vermutet werden, dass nur der *hs*-Anteil zu einer direkten O-Übertragung von *m*CPBA in der Lage ist, während der *ls*-Anteil gehemmt ist. Diese Vermutung deckt sich mit der generellen Substitutionsinertheit von *ls*-Eisen(II)-Komplexen, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde (Kapitel 2.2.1). So wird nur auf die 30 % des Eisen(II)-Komplexes, die im *hs*-Zustand vorliegen, ein Sauerstoffatom der Persäure direkt übertragen womit es zur schnellen Bildung der Eisen(IV)-oxo-Spezies kommt. Die restlichen 70 % des Komplexes, die im *ls*-Zustand vorliegen, können über einen Einelektronen-Transfer (SET) zum Eisen(III)-Acetonitril-Komplex oxidiert werden. Zusätzlich bleibt die Persäure als Radikal-Anion zurück. Die Reaktion des Eisen(II)-Komplexes mit mehreren Äquivalenten *m*CPBA folgt bis zu einer Absorbanz von ca. 0.014 einer gleichen spektralen Bildungsdynamik wie die äquimolare Umsetzung, was darauf hindeutet, dass trotz eines Überschusses an Oxidationsmittel nur die 30 % der *hs*-Spezies direkt zur Oxoferrylspezies umgesetzt werden (siehe Abb. 2.40).

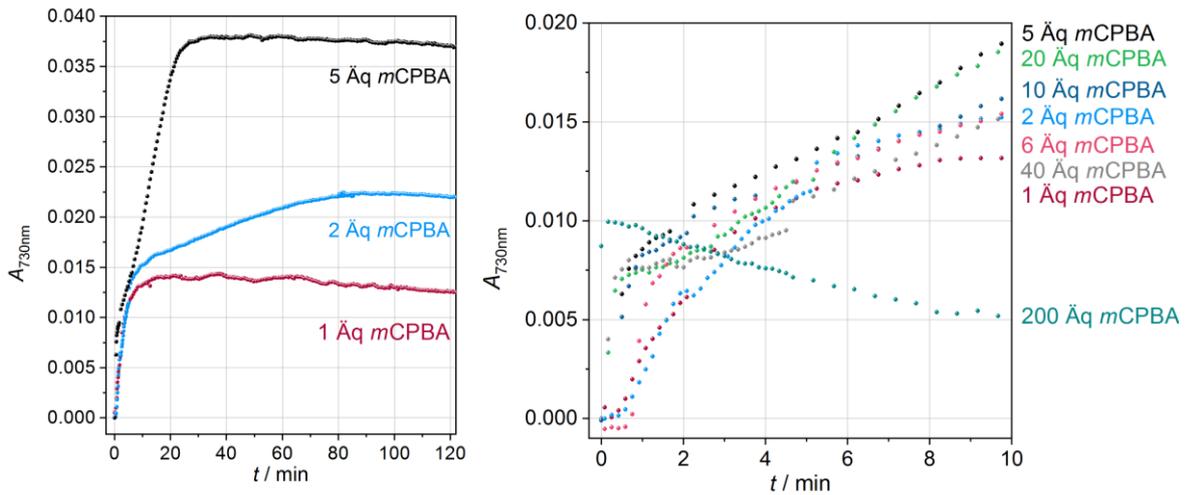
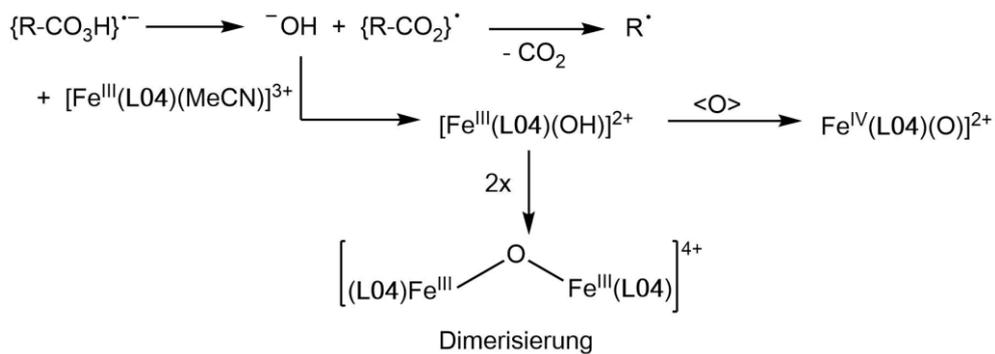


Abb. 2.40: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Bildung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ aus $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ mit 1 Äq, 2 Äq und 5 Äq *mCPBA* in MeCN ($c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$); *links*: über einen Zeitraum von 120 min und *rechts*: in den ersten 10 min.

Während die Oxoferrylspezies aus der äquimolaren Umsetzung nach Durchschreiten der Maximalkonzentration bei $t \approx 10 \text{ min}$ langsam zerfällt, kommt es zu einem zweiten langsameren Anstieg der Absorbanz, wenn überstöchiometrisch gearbeitet wird. Das spricht für einen zweiten Weg einer Oxoferrylspezies-Bildung. In Schema 2.6 ist ein möglicher Reaktionsweg zur Bildung der Oxoferrylspezies beschrieben. Ein ähnlicher 2-stufiger Mechanismus für ein verwandtes System wurde bereits von *Que et. al.* formuliert.^[119] Dort konnte eine maximale Ausbeute an Oxoferrylspezies auch nur durch einen Überschuss an *mCPBA* erreicht werden.



Schema 2.6: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung der Oxoferrylspezies aus $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{3+}$, R = 3-Chlorphenyl.

Aus der Einelektronen-Übertragung, welche mit Hilfe der *mCPBA* 70 % der *ls*-Eisen(II)-Spezies zur Eisen(III)-Spezies oxidiert hat, bleibt das 3-Chlorperbenzoesäure-Radikalanion ($\{\text{R-CO}_3\text{H}\}^-$)

zurück. Dieses zerfällt unter Freisetzung eines Hydroxidions (-OH) und CO_2 zum 3-Chlorophenylradikal. Das Hydroxidion kann mit dem vorhandenen Eisen(III)-Acetonitril-Komplex zu einer Eisen(III)-hydroxido-Spezies $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L04})(\text{OH})]^{2+}$ reagieren. Für das Durchlaufen einer $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ -Stufe spricht die markante Zunahme der Absorbanz im nahen UV-Bereich ($\lambda < 380 \text{ nm}$). In der Literatur beschriebene $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ -Komplexe weisen ebenfalls intensive Banden in diesem Bereich auf, die auf LMCT-Übergänge zurückzuführen sind.^[120,121] Der weitere Reaktionsverlauf kann als Kondensation zweier $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L04})(\text{OH})]^{2+}$ -Komplexe diskutiert werden ($[(\text{L04})\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}(\text{L04})]^{4+}$).^[122,123] Alternativ ist die Bildung der Oxoferrylspezies $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L04})(\text{O})^{2+}$ über Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L04})(\text{OH})]^{2+}$ mit überschüssiger *m*CPBA möglich. Der sekundäre langsamere Anstieg der Absorbanz bei 730 nm in Gegenwart von *m*CPBA erhärtet letzteren Reaktionsweg.

Die Ausbeute der Oxoferrylspezies und auch die Geschwindigkeit der Bildung sind tatsächlich stark von der Anzahl der Äquivalente *m*CPBA abhängig. Während bei Zugabe von 1 Äq *m*CPBA die Absorption bei $A = 0.014$ ihr Maximum erreicht und dann wieder abnimmt, kommt es bei 2 Äq *m*CPBA zu einem zweiten moderaten Anstieg. Bei Zugabe von 5–6 Äq des Oxidationsmittels ist der sekundäre Anstieg sehr schnell beendet. Es kommt jedoch insgesamt zu einer deutlich höheren Ausbeute (siehe Abb. 2.40 links). Bei Zugabe von höheren Äquivalenzzahlen an *m*CPBA nimmt die Ausbeute rasant ab, so dass die Umsetzung mit 40 Äq zu einer geringeren Ausbeute führt als die mit 2 Äq. Bei der Zugabe von 200 Äq *m*CPBA werden schließlich nur noch ca. 20 % an Oxoferrylspezies gebildet. Zudem kommt es zu einem schnellen Zerfall der Oxoferrylspezies. Insbesondere diese letzte Beobachtung deutet darauf hin, dass die Oxoferrylspezies chemisch labil gegenüber *m*CPBA ist (siehe Kapitel 2.1.5). Zusätzlich wurde die Bildung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ unter Verwendung des Oxidationsmittels PhIO (1 Äq und 3 Äq) UV/Vis-spektroskopisch anhand der Absorbanz bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ verfolgt (siehe Abb. 2.41, Spektrum siehe Abb. 2.36).

Interessanterweise treten diese Erscheinungen (konzentrationsabhängige Ausbeute und Lebensdauer der Oxoferrylspezies) nicht auf, wenn bei der Umsetzung mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ PhIO als Quelle des Sauerstoffatoms verwendet wird. Dieser Unterschied ist von fundamentaler Bedeutung für die Deutung der Reaktivität von $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L04})(\text{O})^{2+}$. Wie in Kapitel 2.3.3 gezeigt wird, geben Lösungen von $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{L04})(\text{O})^{2+}$ spontan Sauerstoff ab, dies aber nur, wenn *m*CPBA zugegen ist.

Während *m*CPBA sowohl als Sauerstoff- als auch als Einelektronen-Übertragungsreagenz wirkt,^[124,125] handelt es sich bei Iodosylbenzol um einen ausschließlichen O-Überträger.^[126] Daher kann bei der Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes mit PhIO der SET-Reaktionsweg zum Eisen(III)-Komplex ausgeschlossen werden. Entsprechend ist eine hohe Effizienz der $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ -Bildung in Gegenwart von PhIO zu fordern, auch bei stöchiometrischer Umsetzung.

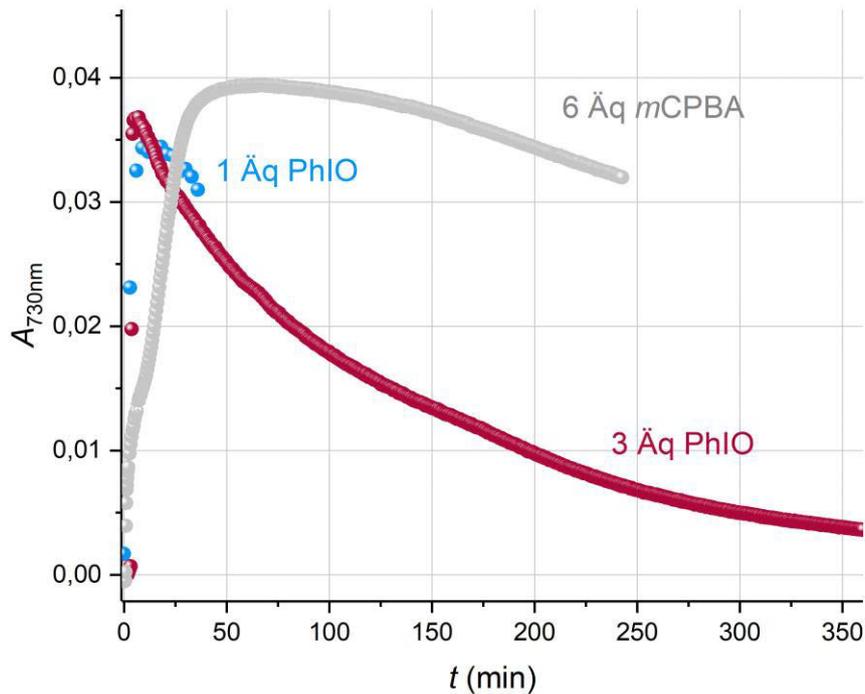


Abb. 2.41: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Absorbanz bei $\lambda = 730$ nm bei Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ mit blau: einem Äquivalent PhIO, rot: 3 Äq PhIO (rot) in MeCN/MeOH (29:1), sowie grau: 6 Äq *m*CPBA in MeCN; $c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$.

Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung zeigt tatsächlich einen schnellen Anstieg der Absorbanz bei $\lambda = 730$ nm auf 0.035 bei Zugabe von nur 1 Äq PhIO zur Eisen(II)-Lösung (siehe Abb. 2.41). Das entspricht einer Ausbeute von ca. 80 %. Wie erwartet kann durch einen Überschuss (3 Äq) PhIO die Ausbeute nur minimal erhöht werden. Weiterhin wird die Maximalkonzentration der Oxoferrylspezies nun bereits nach 4 min beobachtet. Damit ist die Umsetzung mit PhIO wesentlich effizienter als die mit *m*CPBA, welche bei äquimolarer Reaktion nur eine Ausbeute von 30 % liefert bzw. durch Zugabe eines Überschusses an Oxidationsmittel über eine Zwei-Stufen-Reaktion abläuft und dann deutlich langsamer ist. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der spektralen Dynamik des Zerfalls. Dazu ist in Abb. 2.41 zusätzlich die Verfolgung der Umsetzung mit 6 Äq *m*CPBA dargestellt. Der Zerfall der Bande bei 730 nm wurde für die Reaktionen von *m*CPBA (6 Äq) und PhIO (3 Äq) über einen langen Zeitraum ($t > 4 \text{ h}$) verfolgt. Die aus der Umsetzung mit PhIO entstandene Bande zerfällt exponentiell mit einer Zerfallszeit von $t_{1/2} \approx 120 \text{ min}$. Das spricht für einen rein intrinsischen Zerfall der Oxoferrylspezies, welche im Vergleich zur Literatur recht langlebig ist.^[30,31,65,69] Die Bande aus der Reaktion mit *m*CPBA zerfällt zwar auch mit der Zeit, allerdings nicht exponentiell. Das lässt zwei mögliche Folgerungen zu: Einerseits könnte *m*CPBA oder eines ihrer Folgeprodukte stabilisierend auf die Oxoferrylspezies wirken. Oder aber die

Oxoferrylspezies zerfällt, wird aber zeitgleich durch die überschüssige *m*CPBA wiedergebildet. Damit ist die Reaktion möglicherweise katalytisch (siehe Kapitel 2.3.4).

2.3.2 Folgereaktionen der Oxoferrylspezies

In der Literatur wird der Bildungskinetik und den Zerfallsreaktionen von Oxoferrylspezies oftmals wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Eine Ausnahme bilden *Martinho* et. al. mit der Verfolgung des Zerfalls von $[\text{Fe}(\text{TPEN})(\text{O})]^{2+}$ in Abwesenheit von Substraten.^[28] Als Zerfallsprodukte wurden sowohl $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPEN})(\text{PF}_6)]^+$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPEN})(\text{PF}_6)]^{2+}$ beschrieben, als auch $[(\text{SBPy}_3)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$, welches einen leicht abgewandelten Liganden enthält. Der zuletzt genannte Komplex zeigt eine intensive Bande bei ca. 550 nm im UV/Vis-Spektrum und wird wahrscheinlich durch H-Abstraktion an einem Picolylarm gebildet.^[80] Mehr im Mittelpunkt stehen Untersuchungen der bimolekularen Reaktivität dieser hochvalenten Komplexe. So sind sie in der Lage, Wasserstoffatome zu abstrahieren (HAT),^[127] Sauerstoffatome auf nicht weiter aktivierten Substraten zu übertragen (OAT)^[128] und einzelne Elektronen zu transferieren (SET).^[129] Des Weiteren ist es möglich eine Isotopenmarkierung des Sauerstoffatoms der Oxoferrylspezies vorzunehmen. Im Folgenden wird auf die diesbezügliche Reaktivität eingegangen und die Isotopenmarkierung mit ¹⁸O-Wasser demonstriert. Zentrale Bedeutung besitzt allerdings das Verhalten der Eisen(IV)-oxo-Spezies in Abwesenheit eines Substrates.

2.3.2.1 Reaktivitätsuntersuchungen

In seiner Dissertation hatte *Marc Schoknecht* die Fähigkeit der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ Wasserstoffatome zu abstrahieren prinzipiell gezeigt.^[74] Beide Komplexe sind demnach in der Lage, in einer stöchiometrischen Umsetzung mit dem potenten H-Atomdonor 2,4,6-Tri-*tert*-Butylphenol (TBP) in *d*₃-MeCN abzureagieren. Dieses bildet durch Abstraktion des phenolischen H-Atoms ein stabiles Phenoxylradikal, welches sehr gut mittels UV/Vis-Spektroskopie detektiert werden kann. Wie erwartet, war die Umsetzung mit dem $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{O})]^{2+}$ -Komplex mit „cyclischem“ Liganden rund 25-mal schneller als mit $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$.

Durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ mit Triphenylphosphan (PPh₃) konnte gezeigt werden, dass die mit PhIO aus $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ generierte Oxoferrylspezies als O-Überträger fungiert. Die grüne $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ -Lösung wird durch Zugabe von PPh₃ umgehend nach rot verfärbt. Die ³¹P-NMR-Spektroskopie der resultierenden Lösung weist auf die Bildung von PPh₃O hin. PhIO alleine ist dagegen nicht nicht zur O-Übertragung auf PPh₃ in der Lage. Eine Herstellung der

Oxoferrylspezies mit *m*CPBA ist in diesem Fall nicht hilfreich, da *m*CPBA auch alleine mit PPh_3 reagiert. Die ^{31}P -NMR-Spektren sind in Abb. 2.42 dargestellt.

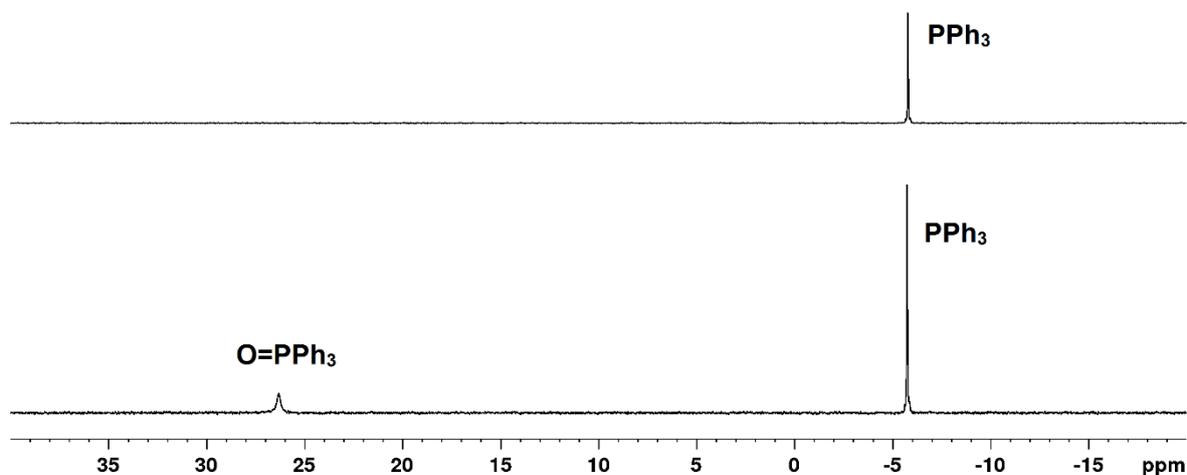


Abb. 2.42: ^{31}P -NMR-Spektren (81 MHz, d_3 -MeCN) der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ mit PPh_3 bei RT (unten) und PPh_3 mit PhIO (oben).

2.3.2.2 Isotopenmarkierung der Oxoferrylspezies

Die Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes von **L04** mit den Oxidationsmitteln *m*CPBA, PhIO , und Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) wurde auch mittels ESI-Massenspektrometrie verfolgt. Das Vorliegen einer Oxoferrylspezies in Lösung kann durch eine Isotopenmarkierung des Sauerstoffatoms untermauert werden, was neben der NIR-Absorption in der UV/Vis-Spektroskopie als diagnostischer Marker für $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ -Verbindungen gilt. Der Oxido-Ligand wird gegen sein ^{18}O -Pendant ausgetauscht, indem die gelöste Oxoferrylspezies mit ^{18}O -markiertem Wasser (H_2^{18}O) gerührt wird ($\text{Fe}^{\text{IV}}=^{16}\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\text{IV}}=^{18}\text{O}$).^[130] Dieser Sauerstoff-Atom-Austausch (OAE) mit ^{18}O -Wasser wird häufig genutzt, um einen indirekten Nachweis besonders reaktiver hochvalenter Metall-Oxo-Intermediate in katalytischen Substratoxidationsreaktionen durchzuführen.^[131,132] Um den Mechanismus für diese wichtige Reaktion zu finden, wurden besonders von *Costas* et. al. viele Metall-oxo-Komplexe massenspektrometrisch untersucht.^[132,133] Es konnte ein Mechanismus postuliert werden, der die Beteiligung von mehr als einem Wassermolekül zeigt, um den intramolekularen Protonentransfer zu erleichtern (siehe Abb. 2.43).^[134] Der Mechanismus zeigt außerdem, dass jeder Zwischenschritt reversibel ist und es dadurch zu keinem vollständigen Austausch der O-Atome kommt.

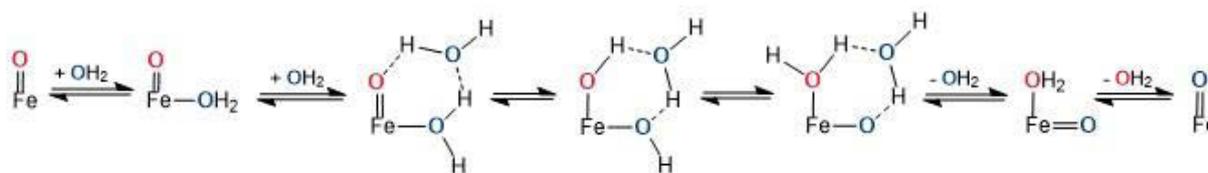


Abb. 2.43: Verbreiteter Mechanismus für den O-Atom-Austausch zwischen H_2^{18}O und Eisen(IV)-oxo-Komplexen mit tetradentaten und pentadentaten Liganden (rot: ^{16}O , blau: ^{18}O).^[133]

Für die Messung wird zu eine Lösung aus $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ in MeCN (16 mM) ein Äquivalent des Oxidationsmittel gegeben (CAN wird in H_2O gelöst). Für alle drei Oxidationsmittel kann die formale Addition eines Sauerstoffatoms an das Komplexfragment $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ durch ein diagnostisches Signalmuster in den ESI-Massenspektren angezeigt werden. Ein ESI-Massenspektrum, das aus einer äquimolaren Umsetzung mit *m*CPBA resultiert, ist in Abb. 2.44 (a und b) dargestellt.

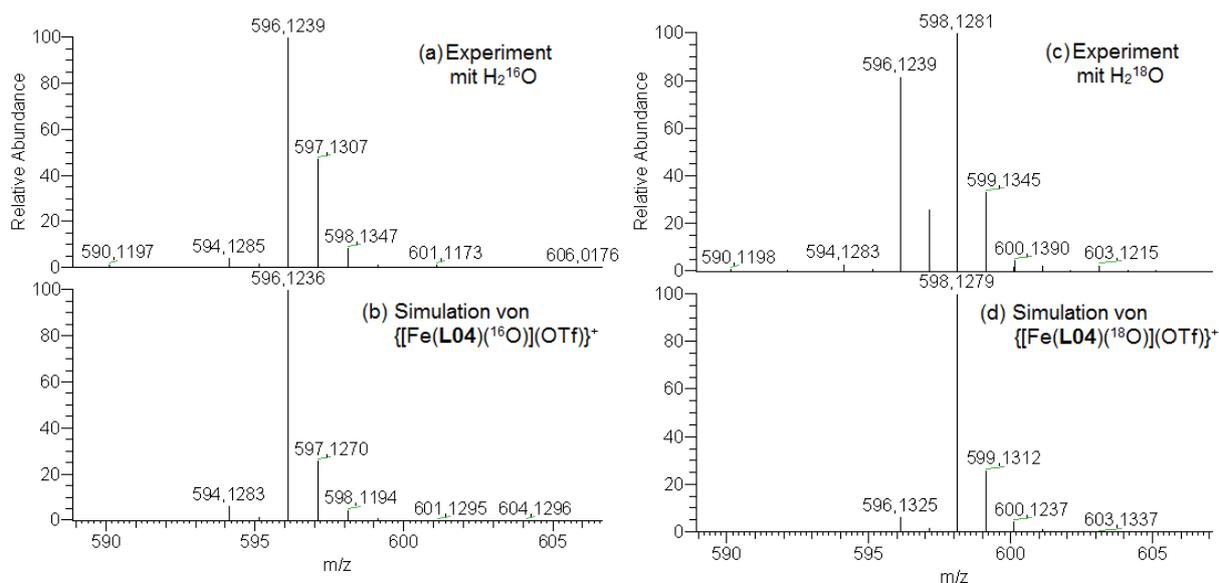


Abb. 2.44: ESI-Massenspektren der äquimolaren Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und *m*CPBA in MeCN; (a) Reaktion in Anwesenheit von H_2^{16}O ; (c) Reaktion in Anwesenheit eines Überschusses von H_2^{18}O ; (b) berechnete Isotopenmuster von $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$ und (d) berechnete Isotopenmuster von $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$.

Das Hauptsignal und die dazugehörige Signatur bei $m/z = 596.1226$ (berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_4\text{S}]^+$; $m/z = 596.1236$) kann $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$ zugeordnet werden. Zusätzlich sind schwache Signale bei $m/z = 223.5856$ (berechnet für $[\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{FeN}_5\text{O}]^{2+}$; $m/z = 223.5855$) vorhanden, die eine geringe Menge der zweifach geladenen Oxoferrylspezies $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ anzeigen. Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})]^+$ mit *m*CPBA in Gegenwart von H_2^{18}O ergibt ein

starkes Signal bei $m/z = 598.1268$ (berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{FeF}_3\text{N}_5^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3\text{S}]^+$; $m/z = 598.1281$) (Abb. 2.44c und d) und ein schwaches Signal bei $m/z = 224.5875$ (berechnet für $[\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{FeN}_5^{18}\text{O}]^{2+}$; $m/z = 224.5877$). Die Hauptsignale und ihre Signatur in den ESI-Massenspektren aus der Umsetzung mit PhIO bzw. CAN können ebenfalls der Oxoferrylspezies zugeordnet werden (siehe Abb. 5.14 und Abb. 5.15 im Anhang). Die Anwesenheit von ^{18}O in den Oxidationsprodukten nach der Isotopenmarkierung ist von besonderem Interesse. Sie deutet auf einen Isotopenaustausch zwischen H_2^{18}O und dem Produkt der *m*CPBA-induzierten Oxidationsreaktion hin, was einen schlüssigen Beweis für die Bildung eines Eisen(IV)-oxo-Komplexes des Liganden **L04** liefert.^[130] Für die Bildung eines entsprechenden Eisen(IV)-oxo-Komplexes des ringförmigen Liganden **L03** konnte mittels ESI-MS kein direkter Beweis gefunden werden, was wahrscheinlich auf die hohe intrinsische Reaktivität des Komplexes zurückzuführen ist.

2.3.2.3 Intrinsischer Zerfall

Marc Schoknecht hatte im UV/Vis-Spektrum einer über die $\text{Fe}^{2+}/m\text{CPBA}$ -Route erhaltenen $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{O})]^{2+}$ -Lösung einen langsamen Zerfall der Bande bei 730 nm beobachtet. Interessanterweise fand er daran anschließend eine sehr langsame Folgereaktion unter partieller Rückbildung des Ausgangskomplexes $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$, nachdem die gealterte Lösung sichtbarem Licht ausgesetzt worden war. Er vermutete einen (lichtgetriebenen) Zerfall der Oxoferrylspezies unter Sauerstofffreisetzung zum Eisen(II)-Komplex.

Umfangreiche Studien im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Vermutung nicht erhärten. Die lichtgetriebene Rückbildung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ ist vielmehr auf eine Photofenton-Reaktion von intermediär gebildetem $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OH})]^{2+}$ zurückzuführen. Allerdings zeigen die Untersuchungen, dass die Oxoferrylspezies in Gegenwart von überschüssiger *m*CPBA thermisch labil ist und gleichfalls unter Rückbildung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in einer bisher unbekanntem Reaktion spontan Sauerstoff freisetzt (siehe Kapitel 2.3.3). Die Effizienz der lichtgetriebenen wie auch der thermischen Rückbildung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ erwiesen sich dabei als stark abhängig von der Menge überschüssiger *m*CPBA.

Zusätzlich konnte eine Freisetzung von Disauerstoff beobachtet werden, wenn die Oxoferrylspezies mit *m*CPBA versetzt wurde. Der Nachweis des Sauerstoffes und eine mechanistische Erklärung der Reaktion sind in Kapitel 2.3.3 geführt.

Es wurden umfangreiche UV/Vis-spektroskopische Messungen am System $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in verdünnter MeCN-Lösung durchgeführt (Versuche in wässrigem MeCN zeigen konsistente Ergebnisse auch bei hoher Beladung mit Wasser). Dabei wurde die Äquivalent-Menge an *m*CPBA

zwischen 1 und 200 variiert. Alternativ wurde die Umsetzung mit PhIO in Äquivalent-Mengen zwischen 1 und 3 verfolgt. Als erstes soll die Umsetzung mit *m*CPBA beschrieben werden. Generell wurden Lösungen von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN (0.15 mM) bei RT in einer Küvette ($d = 1 \text{ cm}$) vorgelegt und das Ruhespektrum der Lösung UV/Vis-spektroskopisch festgehalten. Durch Zugabe variabler Mengen an *m*CPBA wurde die Reaktion gestartet und die spektrale Entwicklung der weiterhin in Dunkelheit gehaltenen Lösung zeitaufgelöst verfolgt.

Eine repräsentative spektroskopische Verfolgung (1 Äq *m*CPBA) ist in Abb. 2.45 dargestellt. Nach Ende der thermischen Reaktionen (üblicherweise nach ca. 100 h–200 h) wurde die abreagierte Lösung für 180 min sichtbarem Licht (Tageslicht) ausgesetzt und abschließend spektroskopiert.

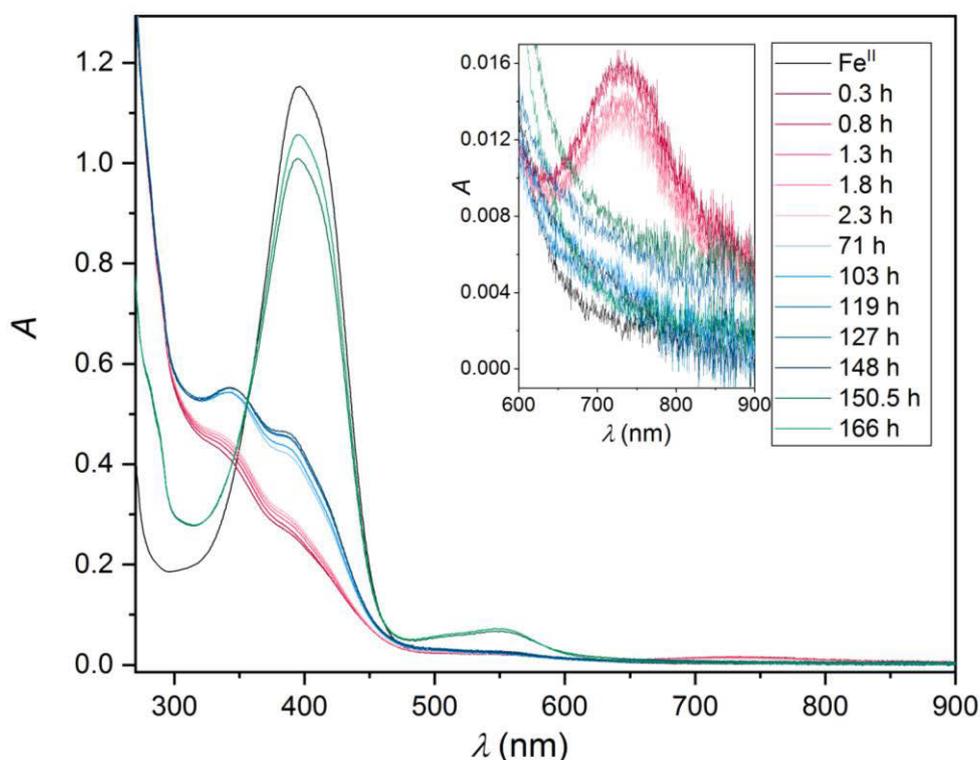


Abb. 2.45: UV/Vis-Spektren ($c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN (schwarz, $t = 0$) und nach Umsetzung mit 1 Äq *m*CPBA (rot); rosa: Zerfall der Oxoferrylspezies, Bildung einer neuen Spezies (blau) und nach Tageslichtkontakt (grün); *Inset*: Spektralbereich der diagnostischen NIR-Bande der Eisen(IV)-oxo-Spezies.

In schwarz ist das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit seiner charakteristischen Bande bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ zu sehen. Das dunkelrot dargestellte Spektrum wurde 18 min nach der Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes mit *m*CPBA (1 Äq) aufgenommen und zeigt die diagnostische NIR-Bande von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ bei $\lambda = 730 \text{ nm}$. An diesem Zeitpunkt ist die Bildung der Eisen(IV)-oxo-Spezies abgeschlossen und der Zerfall setzt ein (heller werdende rosafarbene Spektren in Abb. 2.44). Nach 71 h beschränkt sich die spektrale Entwicklung auf den NUV-Bereich, wo das Wachstum zweier

durchaus intensiver Banden bei 350 nm und 400 nm zu beobachten ist ($\epsilon \geq 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), welches nach 148 h zum Erliegen kommt (dunkler werdende blaue Spektren). Dieses Wachstum ist vom Zerfall der $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ -Spezies entkoppelt, da deren Bande bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ zu diesem Zeitpunkt bereits längst abgeklungen ist. Die Probe wurde zum Abschluss für 2.5 h dem Tageslicht ausgesetzt. Der Belichtungszeitraum wurde in allen folgenden Versuchen mit $[m\text{CPBA}] \neq \text{const}$, bei $\Delta t(h\nu) = 2 \text{ h}$ festgehalten; die dabei verfügbare Lichtmenge war allerdings bewölkungsabhängig und konnte nicht kontrolliert werden.

Festzuhalten ist, dass es in jedem Fall zum lichtgetriebenen Wachstum einer intensiven Bande bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ kommt, deren Lage und Intensität stark an die des Eisen(II)-Vorläufers $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ erinnern (grün) und damit die Rückbildung der Eisen(II)-Vorstufe andeutet. Über ^1H NMR-Spektroskopie konnte letztere Vermutung vollauf bestätigt werden (siehe Abb. 2.48 und zugehörige Diskussion). Gleichzeitig führt die Belichtung zum Wachstum einer zweiten, deutlich schwächeren Bande bei $\lambda = 550 \text{ nm}$ und einem Absinken der Absorbanz im NUV-Bereich bei $\lambda < 320 \text{ nm}$. Wie oben bereits angedeutet, ist das generelle Auftreten der geschilderten Beobachtungen unabhängig von der relativen Menge an $m\text{CPBA}$, wohingegen das Ausmaß der photochemischen Reversibilität sehr wohl von der Menge an $m\text{CPBA}$ abhängt.

Dieser Umstand wird aus der Gegenüberstellung in Abb. 2.46 ersichtlich. Unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wurde hier im System $\text{Fe}^{2+}/m\text{CPBA}$ die Äquivalent-Menge an Oxidationsmittel variiert. Gezeigt sind die UV/Vis-Spektren vor (schwarz) und nach der Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 1 Äq, 5 Äq, 6 Äq und 10 Äq $m\text{CPBA}$ und anschließendem Kontakt mit Tageslicht (rot). Weiterhin dargestellt ist das Spektrum der Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 10 Äq nach Abklingen der thermischen Reaktionen, aber vor dem Tageslichtkontakt (grau).

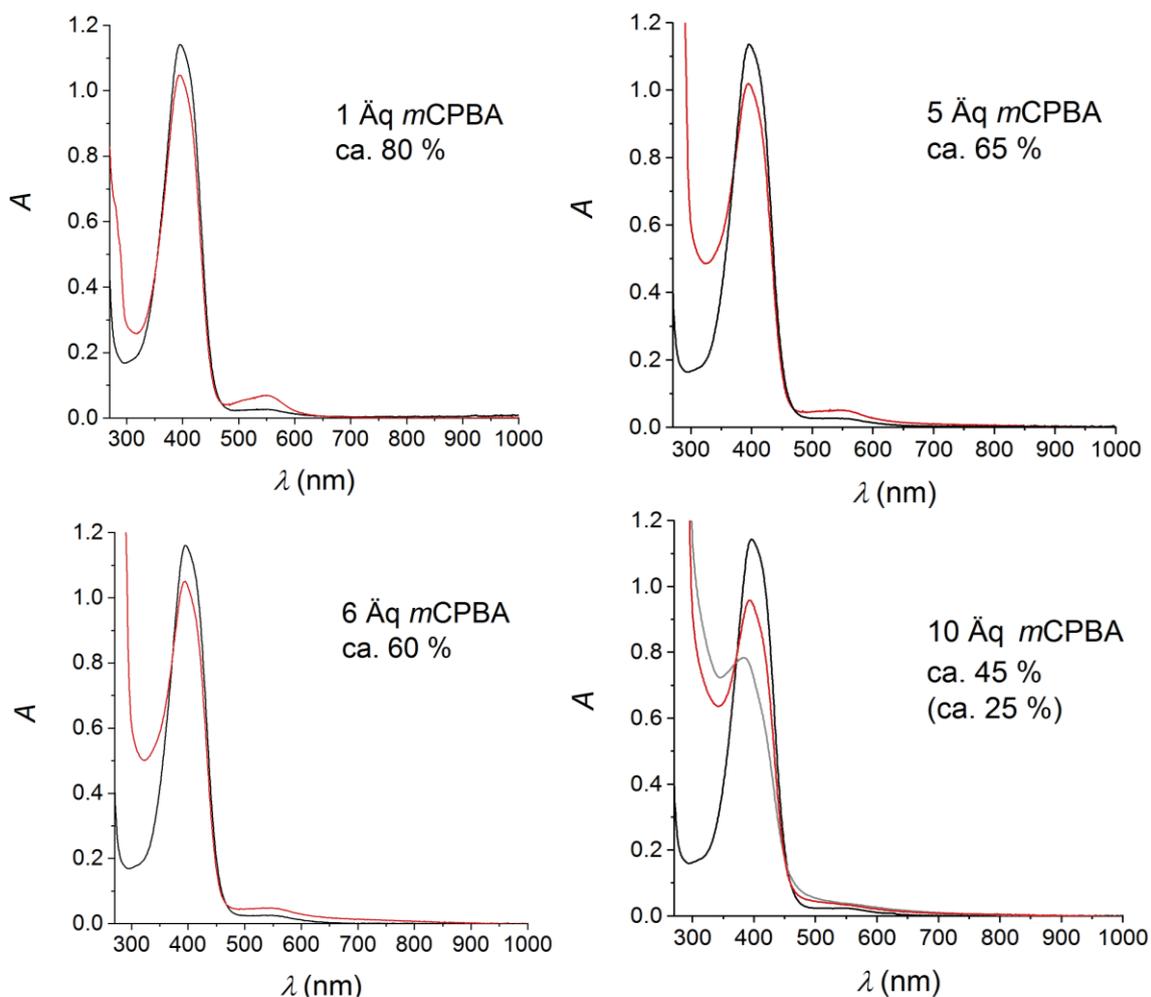


Abb. 2.46: UV/Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN (schwarz; $c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) sowie 15 h nach der Umsetzung mit 1 Äq, 5 Äq, 6 Äq und 10 Äq *m*CPBA und anschließendem Tageslichtkontakt (rot); in grau ist das Spektrum der Reaktion nach 15 h nur im Dunkeln dargestellt; der Grad der Rückbildung der Fe(II)-Spezies ist in Prozent angegeben.

Unter der (weiter unten noch zu rechtfertigenden) Annahme, dass die Bande bei 400 nm für den Eisen(II)-Vorläufer spezifisch ist, zeigen UV/Vis-Spektren in allen Fällen eine recht effiziente, lichtgetriebene Rückbildung des Vorläufers an, jedoch ist die Menge des zurückgebildeten Ausgangskomplexes $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}\}_{\text{recovered}}$ von der Anzahl der Äquivalente *m*CPBA abhängig. Interessanterweise nimmt dabei die Ausbeute $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}\}_{\text{recovered}}$ mit zunehmender Äquivalentmenge (1 Äq nach 10 Äq) an *m*CPBA eindeutig ab, zeigt also eine der Effizienz der [FeO]-Bildung entgegengesetzte Tendenz. So kommt es bei der äquimolaren Umsetzung zwar mit 80 % zur sehr effizienten Rückbildung des Ausgangskomplexes, doch verläuft eben diese Umsetzung, wie oben gezeigt wurde nur mit 30 % Effizienz über die Oxoferrylspezies. Bedingungen die eine nahezu vollständige Bildung von [FeO] begünstigen (z. B. 10 Äq *m*CPBA), erlauben dagegen lichtgetrieben nur eine Rückbildung des Precursors zu 25 %. Ganz offensichtlich ist die lichtgetriebene Rückkehr zur Eisen(II)-Vorstufe nicht [FeO]-vermittelt.

Die beobachteten Mengenverhältnisse der Produkte deuten eher darauf hin, dass der parasitäre SET-Reaktionskanal der initialen Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit *m*CPBA die photochemisch aktive Spezies liefert. Wenn auch keine direkten experimentellen Nachweise für diese Folgerung vorliegen, so ist kann indirekt durch die Annahme von Eisen(III)-Hydroxidokomplexen als aktive Spezies einer Photofenton-Umsetzung gestützt werden (siehe Schema 2.7).



Schema 2.7: Photofenton-Reaktion

Wie schon in Schema 2.5 beschrieben, entsteht bei der Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes mit *m*CPBA sowohl die Oxoferrylspezies als auch eine Eisen(III)-Hydroxid-Spezies. Letztere Spezies ist gerade bei geringer *m*CPBA Menge die dominante und gibt sich anhand der markanten NUV-Absorption zu erkennen. Es ist ein wohlbekanntes Faktum, dass derartige Eisen(III)-Hydroxidokomplexe nach Anregung eines LMCT-Übergangs in einem Photofenton-Prozess unter Abspaltung von Hydroxylradikalen zu einem Eisen(II)-Komplex reduziert werden.^[135,136] Acetonitril kann dann wieder an die sechste Koordinationsstelle treten. Für diesen Ablauf spricht zunächst die lichtgetriebene Abnahme der mutmaßlichen Fe(III)-OH LMCT-Banden bei $\lambda < 400$ nm. Des Weiteren erlaubt eine Photofenton-artige Umsetzung eine überzeugende Deutung der neuen Bande bei $\lambda = 550$ nm, welche eindeutig aus der Photofenton-Reaktion herrührt. Daher kann angenommen werden, dass die lichtgetriebene Freisetzung von Hydroxylradikalen als sehr starkes Oxidationsmittel zu einer partiellen Umsetzung am Ligandrückgrat von **L04** führt. Für den verwandten Liganden **TPEN** wurde beim Zerfall der Oxoferrylspezies – ohne Zugabe eines externen Substrates – ebenfalls das Wachstum einer Bande bei ca. 550 nm beobachtet.^[28] Die Bande konnte nach Isolierung des entsprechenden Produktes in Substanz einem MLCT-Übergang eines Eisen(II)-Komplexes zugeordnet werden, bei welchem eine Amineinheit des N5-Liganden zum Imin oxidiert wurde.^[80] Eine solche Oxidation des Liganden ist auch für **L04** wahrscheinlich. Interessanterweise kommt es unter geeigneten Bedingungen auch zu einer thermischen Rückbildung der Eisen(II)-Vorstufe. Wird beispielsweise die Persäure im deutlichen Überschuss (10 Äq) eingesetzt, kommt es auch im Dunkeln zu einer Rückbildung des Eisen(II)-Komplexes; die Effizienz ist mit ca. 25 % allerdings noch gering. Zudem ist die Absorption im Spektrum bei $\lambda < 320$ nm noch erheblich, was auf signifikante Mengen an Eisen(III)-OH Stufen hindeutet. Im Tageslicht kann die Ausbeute tatsächlich noch auf ca. 45 % erhöht werden. Wird die Menge an *m*CPBA allerdings noch weiter erhöht, kommt es zu einer signifikanten Beschleunigung der thermischen Rückbildung. Dies ist in Abb. 2.47 anhand der Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in

MeCN mit 20 \AA *mCPBA* gezeigt, die bereits zu 50 % in einer rein thermischen Reaktion die Eisen(II)-Stufe liefert.

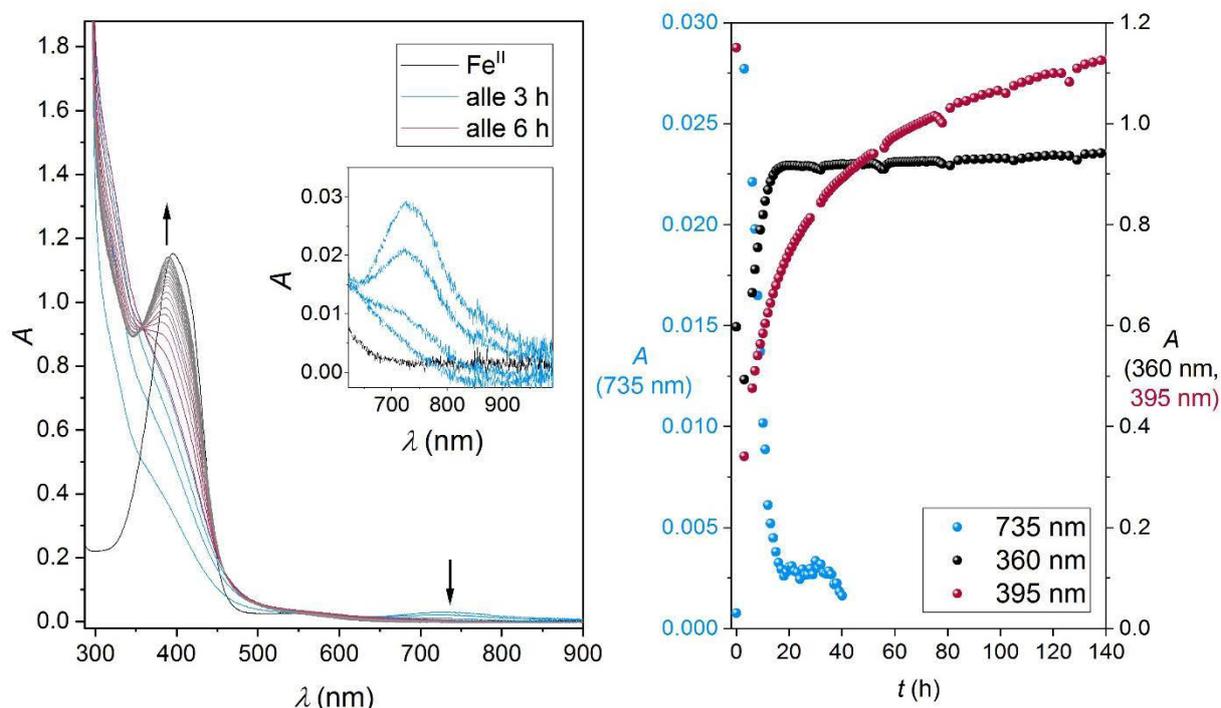


Abb. 2.47: links: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in MeCN (schwarz; $c_{\text{Fe}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $d = 1.0 \text{ cm}$) mit 20 \AA *mCPBA*, blau: alle 3 h (3 h–15 h), rot zu grau: alle 6 h (16 h–144 h); rechts: Auftragung der Absorbanz gegen die Zeit, blau: bei 735 nm, rot: bei 395 nm und schwarz: am isosbestischen Punkt bei 360 nm.

Nach Zugabe von 20 \AA *mCPBA* zur Eisen(II)-Lösung kommt es, wie zuvor beschrieben, zur hocheffizienten Bildung der Oxoferrylspezies mit ihrer charakteristischen Bande bei $\lambda = 730 \text{ nm}$. Diese Bande klingt über einen Zeitraum von 12 h unter Entstehung einer spektralen Flanke bei $\lambda < 450 \text{ nm}$ ab (blaue Spektren). Im Vergleich dazu ist die intrinsische Lebensdauer der Oxoferrylspezies im System Eisen(II)/PhIO – in Abwesenheit von *mCPBA* – mit ca. 120 min ganz erheblich kürzer, *mCPBA* verlängert die effektive Lebensdauer der Eisen(IV)-oxo-Spezies daher deutlich. Die NUV-Banden deuten wieder auf das dominante Vorliegen einer Eisen(III)-Spezies in der abreagierten Lösung hin. Nachdem die Oxoferrylspezies wohl vorrangig zu Eisen(III)-Komplexen umgesetzt wurde, setzt allerdings eine weitere thermische Reaktion ein. In den UV/Vis-Spektren zeigt sich dies durch das gleichzeitige Wachstum einer Bande bei 395 nm und das Absinken der Absorbanz bei $\lambda < 360 \text{ nm}$ (rote zu graue Spektren). Es kommt demnach zum spontanen Zerfall von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OH})]^{2+}$ unter Bildung des Eisen(II)-Vorläufer-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$. Bei 360 nm verlaufen die Spektren durch einen isosbestischen Punkt, was eine homogene Reaktion andeutet. Die Spektren des resultierenden Eisen(II)-Komplexes werden allerdings weiterhin durch eine Flanke bei $\lambda < 450 \text{ nm}$ überlagert. Es kommt also nicht

ausschließlich zu Rückbildung der Eisen(II)-Spezies, sondern es bleiben Rückstände von Eisen(III)-Komplexen. Rechts in Abb. 2.47 ist die Absorbanz bei 360 nm, 395 nm und 735 nm gegen die Zeit aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, dass sich die Umwandlung über einen isosbestischen Punkt erst nach dem vollständigen Abbau der Bande bei 735 nm einstellt. Damit konnte gezeigt werden, dass es zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten gibt, aus abreagierten $[\text{LFe}^{\text{IV}}\text{O}]$ -Lösungen die reduzierte Eisen(II)-Vorstufe zurückzuerhalten zu können: (i) Photochemisch über einen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ -abhängigen Photofenton-Prozess und (ii) über eine thermische Reaktion (vermutlich ebenfalls) eines $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]$ -Komplexes mit im Überschuss vorgelegter *m*CPBA. Letztere Beobachtung, dass unter generell stark oxidierenden Bedingungen letztlich eine reduzierte Komplexform erhalten wird, hat bisher nur wenige Präzedenzfälle. Interessanterweise gibt es allerdings eine recht nahe Entsprechung in der H_2O_2 -abhängigen Chemie eines, auch strukturell durchaus verwandten, Eisen(IV)-oxo-Komplexes mit N_5 -Koordination. *Braymer et al.* konnten in diesem System nach Alterung der Lösung ebenfalls die Rückkehr zur Eisen(II)-Stufe beobachten.^[137] Sie interpretierten den Zerfall über einen zweifachen Wasserstofftransfer (HAT) von H_2O_2 auf die Oxoferrylspezies unter Sauerstofffreisetzung.

Weiter oben wurde die Existenz stichhaltiger Argumente für die Zuordnung der thermisch wie photochemisch in gealterten $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]$ -Lösungen beobachteten NUV-Bande bei 400 nm angekündigt; die Koinzidenz der beobachteten Bandenform und Intensität mit der des Eisen(II)-Vorläufers ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für eine eindeutige Diagnose. Das entscheidende spektroskopische Argument kann allerdings die ^1H -NMR-Spektroskopie liefern, die weitaus differenziertere Information liefert. Es zeigt sich in entsprechenden NMR-Ansätzen, dass die Spektren gealterter Lösungen in perfekter Weise mit den Protonen-Resonanzen des Eisen(II)-Vorläufers zur Deckung gebracht werden können. In einem typischen Ansatz wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in CD_3CN gelöst (20 mM), das Null-Spektrum der Lösung aufgezeichnet und die Umsetzung durch Zugabe von 10 Äq *m*CPBA gestartet. Reaktions- ^1H -NMR-Spektren wurden über einen Zeitraum von 12 h aufgezeichnet. In Abb. 2.48 sind das Ausgangsspektrum, das Spektrum direkt nach Zugabe des Oxidationsmittels und das Spektrum nach 12 h dargestellt.

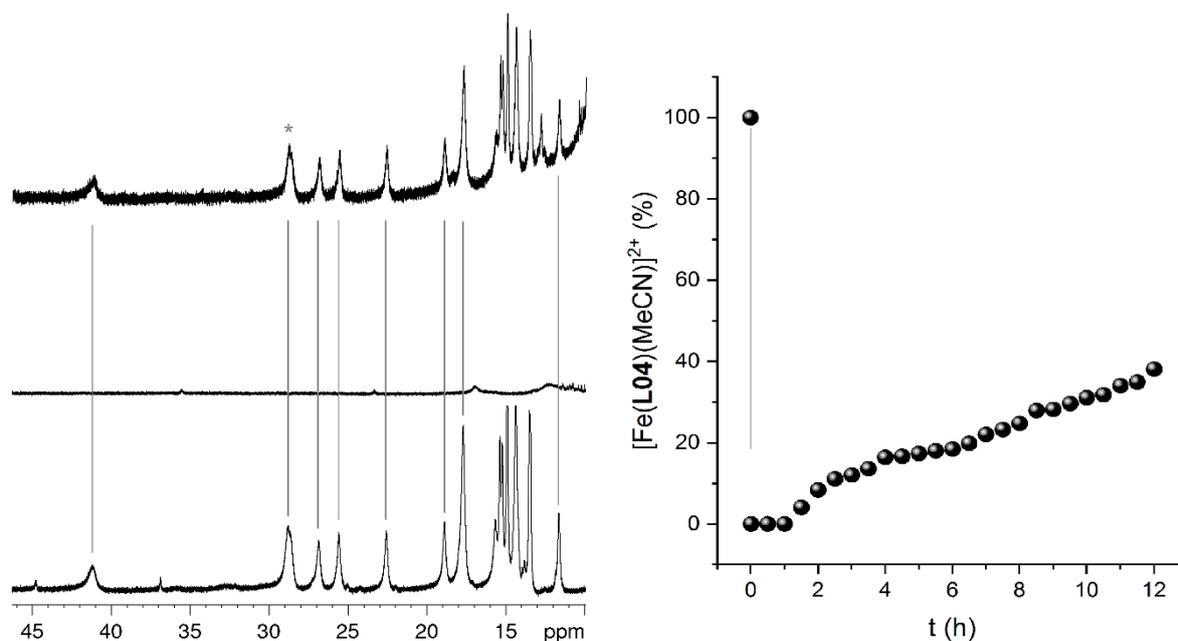


Abb. 2.48: links: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_3CN , 20 mM) der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 10 Äq *m*CPBA, unten: $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$, Mitte: direkt nach Zugabe von *m*CPBA, oben: 12 h nach der Zugabe; rechts: Auftragung der prozentualen Rückbildung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ gegen die Zeit, gemessen anhand des mit Sternchen versehenen Peaks; die grauen Linien sollen das Auge führen.

Nach Zugabe von *m*CPBA werden die verbreiterten Resonanzen von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ sofort gelöscht. NMR-spektroskopisch können keine Reaktionszwischenstufen ermittelt werden. So können dem vorhandenen Eisen(IV)-oxo-Komplex keine Signale zugeschrieben werden. Es konnten bisher in (tatsächlich nur) einem Fall paramagnetisch verbreiterte und verschobene ^1H -Resonanzen einer FeO-Spezies berichtet wurden.^[138] Die vollständige Abwesenheit von Resonanzen im vorliegenden Fall kann sowohl durch die Existenz eines dynamischen Austausch-Phänomens als auch durch eine davon unabhängige Spin-Relaxationsdynamik verursacht werden. Unabhängig davon ist aber eindeutig festzustellen, dass die diagnostischen Resonanzen des Eisen(II)-Vorläufers $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ in einem langsamen Prozess zurück gewonnen werden. Innerhalb von 12 h werden in dieser Weise ca. 40 % des Ausgangskomplexes eindeutig zurückgebildet (Abb. 2.48 rechts). In den Spektren zeigt sich weiterhin kein Hinweis auf die signifikante Bildung von Nebenprodukten.

2.3.3 Nachweis von Disauerstoff als thermisches Reaktionsprodukt

Wird der Oxoferrylspezies $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ kein HAT-aktiver Quencher zugesetzt, gibt sie – in Gegenwart überschüssiger *m*CPBA – spontan Sauerstoff frei. Ein solcher Reaktionsmodus ist für

die Oxidationschemie von Nicht-Häm-Eisenkomplexen präzedenzlos. Angesichts der Bedeutung dieses Befundes für die Wasseroxidationskatalyse, in der die Natur des implizierten O–O-Bindungsschrittes in Folge eines Mangels an direkten Informationen stets kontrovers diskutiert wird,^[36,51,52,139,140] wurde auf den eindeutigen Nachweis des Reaktionsproduktes Disauerstoff besonderes Augenmerk gelegt. Wie im Folgenden aufgeführt, konnte die Eisen-vermittelte Bildung von O₂ qualitativ mittels Head-Space-Gasanalytik (O₂-sensitive Optoden) und halbquantitativ durch in-situ Lösungs-Messungen mittels elektrochemischer Methoden (Clark-Elektrode) nachgewiesen werden. Auf komplementäre EI-MS-Untersuchungen zur Isotopie des gebildeten Sauerstoffs, die im Rahmen einer den hier beschriebenen Arbeiten nachgeschalteten Masterarbeit entstammen,^[141] wird in einem Kapitel insoweit eingegangen, wie es für mechanistische Deutungen notwendig wird. Zusätzlich sind die ersten Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen mit dem literaturbekannten [Fe(**BnTPEN**)(MeCN)]²⁺ beschrieben und in Bezug gesetzt.

2.3.3.1 Lichtleitersensorik: O₂ im Lösungs-Head-Space

Die Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen kann bequem über Lichtleitersensorik der Firma Presens (Regensburg) untersucht werden. Die auf optometrischen Messsonden basierende Methode nutzt die inverse Proportionalität der Lumineszenz-Lebensdauer eines Iridiumfarbstoffes von der Sauerstoffmenge.^[142,143]

Die Probenvorbereitung erfolgt unter Luft- und somit Sauerstoff-Ausschluss. Es werden ausschließlich getrocknete und entgaste Lösemittel verwendet und die verwendeten Feststoffe werden unter Inertbedingungen gelagert. Die Messungen werden in einem Schlenk-Rohr (Gesamtvolumen 30 ml) unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Das Ablesen der Sauerstoffkonzentration im Gasraum über Lösung erfolgt mittels eines kalibrierten optometrischen Sensors, der innerhalb des Reaktionsgefäßes mit Silikonkleber befestigt wird.

Für die Messung wird eine Lösung aus [Fe(**L04**)(MeCN)](OTf)₂ in sauerstofffreiem Acetonitril ($C_{\text{Fe}} = 11 \text{ mM}$, $V_{\text{Lösung}} = 10 \text{ ml}$, $V_{\text{Gasraum}} = 20 \text{ ml}$) vorgelegt und mit 10 Äq *m*CPBA versetzt. Die Reaktionslösung wird über den gesamten Zeitraum mittels Magnetrührer gerührt. Die Sauerstoffentwicklung ist in Abb. 2.49 dargestellt. Durch geeignete Blindproben wurde die Dichtigkeit der Apparatur gegenüber atmosphärischem Sauerstoff sowie die vernachlässigbare Verschleppung von O₂ über die Reagenzien und Lösungsmittel überprüft. Als Blindproben wurde dabei das getrocknete und entgaste Acetonitril (blau), der Vorläufer [Fe(**L04**)(MeCN)](OTf)₂ in Acetonitril (schwarz) und das Oxidationsmittel *m*CPBA in Acetonitril (grün) vermessen. In all

diesen Proben konnte kein *falsch-positives* Signal für die Anwesenheit von Disauerstoff beobachtet werden.

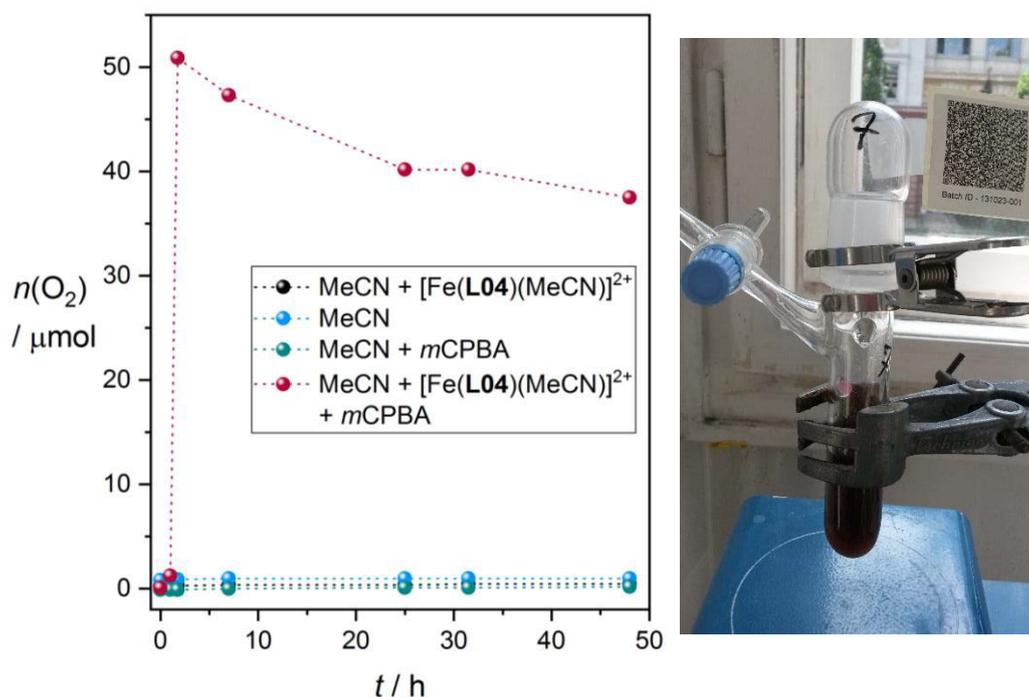


Abb. 2.49: links: Auftragung der Sauerstoffentwicklung in der Gasphase der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 10 Äq *mCPBA* in MeCN (rot) und der Blindproben gegen die Zeit; rechts: apparativer Aufbau mit optometrischen Sensor im Gasraum (rosa).

Die ersten beiden roten Messpunkte zeigen die Zugabe des Lösemittels und anschließend des Eisen(II)-Komplexes. Es ist hier – wie zu fordern – noch keine Sauerstoffentwicklung zu beobachten. Erst durch die Zugabe von *mCPBA* und Rühren der Reaktionslösung kann eine durchaus signifikante Menge Sauerstoff von ca. 50 μmol im Gasraum gemessen werden. Diese Menge deutet auf eine leicht unterstöchiometrische Freisetzung von O_2 , wenn auf die Gesamteisenmenge bezogen wird. Es sei aber darauf hingewiesen, dass der in Lösung verbleibende Sauerstoffanteil der Messung nicht zugänglich ist. Mit Hinsicht auf die Sättigungskonzentration von O_2 in MeCN bei Raumtemperatur, die ca. 11 mM beträgt, kann diese Fehlmenge durchaus erhebliches Ausmaß annehmen. Unter der Annahme einer an Sauerstoff gesättigten Lösung ergibt sich damit eine zusätzliche Stoffmenge gelösten Sauerstoffs von 110 μmol , womit die Sauerstofffreisetzung katalytisch wird.

Interessanter Weise führt die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ mit PhIO unter ansonsten identischen Bedingungen zu keinerlei Sauerstoffbildung in der Gasphase, obwohl die Umsetzung ebenfalls zu einer Oxoferrylspezies führt. Ebenso interessant und aufschlussreich ist die Beobachtung, dass in eben diesem System auch in Lösung kein O_2 nachgewiesen werden kann.

2.3.3.2 Elektrochemie: O₂ in Lösung

Eine kontinuierliche Verfolgung der Sauerstoffentwicklung in Lösung kann elektrochemisch mittels einer O₂-sensitiven Elektrode erfolgen (Clark-Elektrode). Eine Elektrode vom Clark-Typ ist eine Vorrichtung, die gelösten molekularen Sauerstoff in wässrigen Medien durch elektrochemischen Umsatz identifizieren und (semi-)quantifizieren kann. Sie besteht aus einem dünnen Platindraht und einer Referenzelektrode vom Ag/AgCl-Typ in einem gepufferten KCl-Elektrolyt. Diese wird vom Reaktionsgemisch durch eine sauerstoffdurchlässige Polypropylen-Membran getrennt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Clark-Methode eine *invasive* Methode darstellt; d. h., durch die Messung selbst wird die Konzentration des Analyten verändert. In diesem Fall verringert der elektrochemische Umsatz, der einen der momentanen Konzentration proportionalen Stromfluss ergibt, eben diese momentane Konzentration. Wie an einem qualitativen Experiment klar wird -es wurde 1 ml Luft in den Probenraum eingespritzt- ist diese methodenimmanente Einschränkung nicht unerheblich. Es kommt nach einem instantanen Anstieg des Stromes zu einer annähernd linearen Abnahme des Stroms auf das Hintergrundniveau innerhalb nur weniger Minuten (rot in Abb. 2.50). In Folge dieser Einschränkung stellen alle beobachteten Konzentrationen/Stoffmengen untere Grenzen der tatsächlichen Verhältnisse dar (siehe Diskussion der Problematik in der SI des Artikels von *Najafpour et al.*).^[144] Insbesondere ist eine Plateau-Konzentration nicht mit einem Stillstand der O₂-Freisetzung zu korrelieren; vielmehr egalisieren sich hier die O₂-Bildung und der Clark-bedingte Verbrauch.

Die Probenvorbereitung erfolgte auch hier unter Luft- und somit Sauerstoff-Ausschluss. Die verwendeten Feststoffe wurden unter Inertbedingungen gelagert und es wurden ausschließlich sorgfältig entgaste Lösemittel verwendet. Als Reaktionsgefäß dient ein Zweihals-Schlenk-Rohr. Da die Elektrode auf Wasser als Lösemittel ausgelegt ist, *mCPBA* aber in Wasser unlöslich ist, wurde bei allen Messungen mit einem Lösemittelgemisch aus Wasser und Acetonitril (4:1) gearbeitet. Die Messungen werden unter Argon-Atmosphäre unter leichtem, aber ständigem Rühren durchgeführt. Wie bei den oben diskutierten Head-Space-Messungen wurden auch hier umfassende Blindproben durchgeführt, um die Dichtigkeit der Apparatur und die Kontaminationsfreiheit der Medien und Agentien zu bestätigen. Als Blindproben wurden Verdünnungstests (H₂O/MeCN + H₂O/MeCN) und Mischungsexperimente (H₂O/MeCN + *mCPBA*) durchgeführt. Diese zeigen allesamt vernachlässigbare Signale. Zusätzlich wurde noch Fe(OTf)₂ in H₂O/MeCN + *mCPBA* versetzt, um eine etwaig auf „freiem“ Eisen(II) beruhende O₂-Freisetzung identifizieren zu können. Auch diese letzte Probe verlief negativ.

Wird dagegen $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ im sauerstofffreien Lösemittelgemisch gelöst (2 mM) und im Zweihals-Schlenk-Rohr unter Argon-Atmosphäre mit einem großen Überschuss an *m*CPBA (10 Äq) versetzt, kann ein unmittelbarer steiler Anstieg der Sauerstoffkonzentration gemessen werden (siehe Abb. 2.50 grüne Kurve).

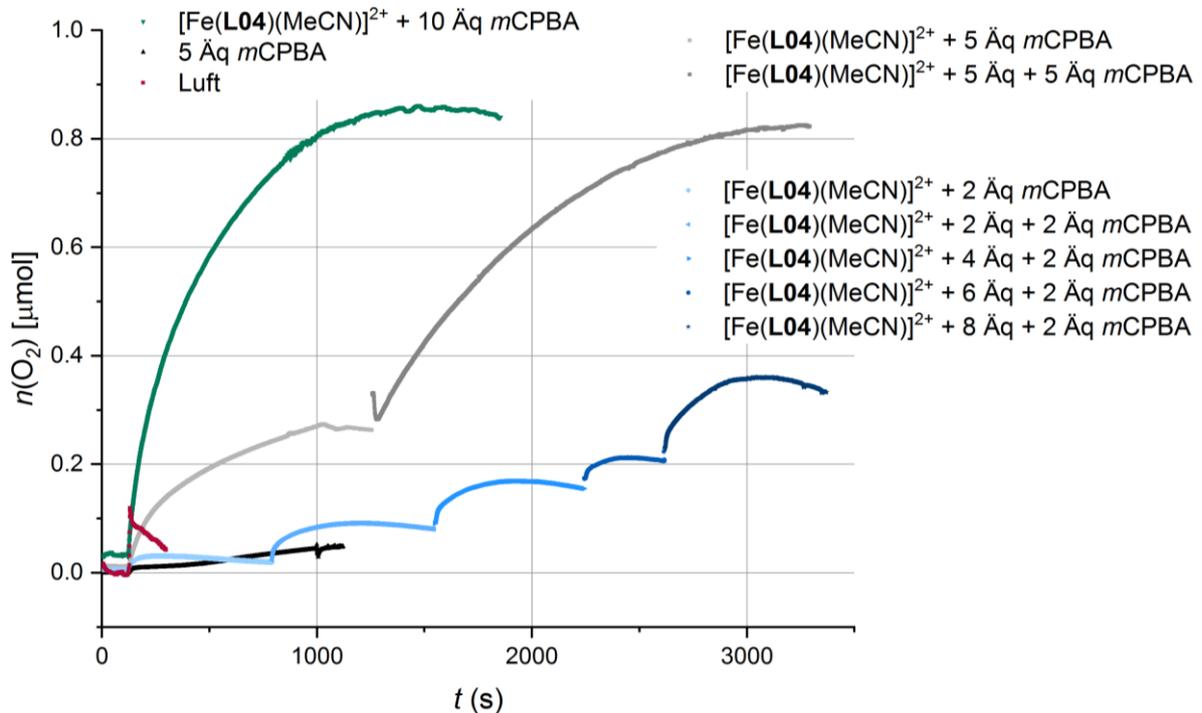


Abb. 2.50: Mittels Clark-Elektrode gemessene Sauerstoffentwicklung der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 10 Äq *m*CPBA (grün), 2 · 5 Äq *m*CPBA (grau) und 5 · 2 Äq *m*CPBA (blau) sowie einiger Blindproben.

Über einen Zeitraum von 30 min steigt die Sauerstoffkonzentration auf ca. 420 $\mu\text{mol/l}$, wobei der Anstieg mit der Zeit immer weiter abflacht. Auf Grund der oben diskutierten Besonderheiten der Clark-Messung ist diese Abflachung mit einer Kompensation der Bildungsreaktion durch den elektrochemischen Verbrauch von O_2 bedingt.

Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit nur 2 Äq *m*CPBA zeigt nur einen minimalen Anstieg der Sauerstoffkonzentration (hellblaue Kurve). Durch Zugabe von weiteren 2 Äq *m*CPBA kann die Reaktion aber wieder neu gestartet werden. So kann eine gealterte Reaktionslösung durch Zugabe weiterer *m*CPBA-Äquivalente wiederbelebt werden (blaue Kurven). Die Zugabe von zweimal 5 Äq *m*CPBA bringt eine ähnliche Sauerstoffentwicklung wie die Zugabe von 10 Äq (graue Kurven). Das spricht für eine katalytisch ablaufende Reaktion.

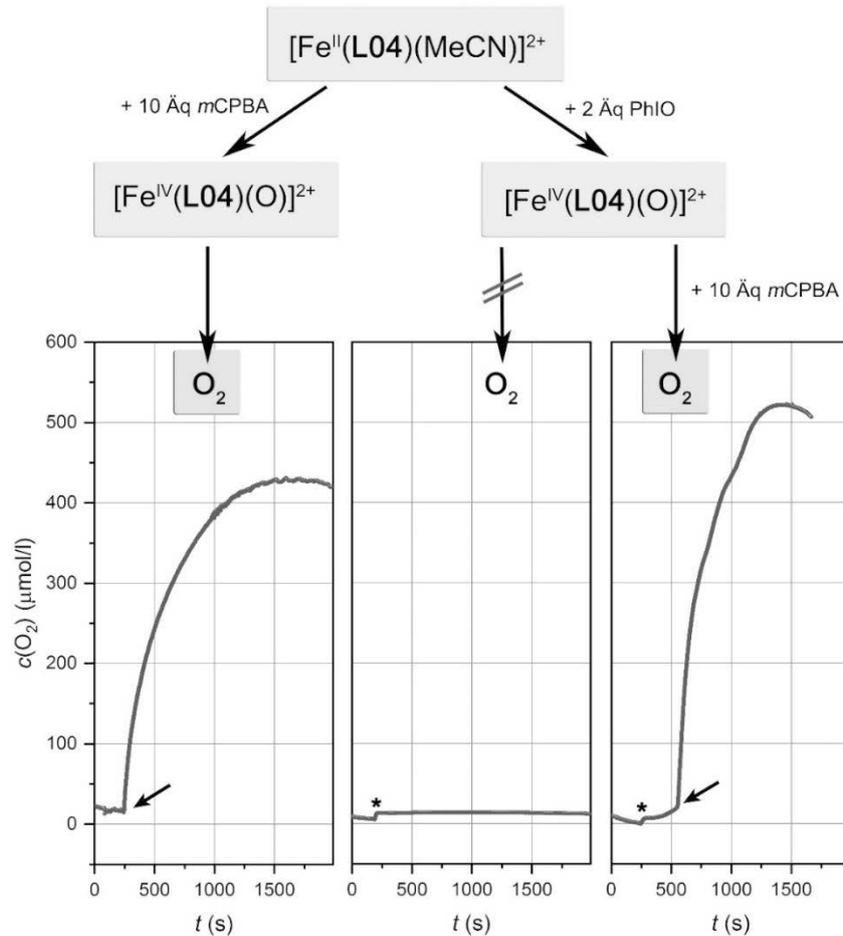


Abb. 2.51: Sauerstoffentwicklung in Lösung (mittels Clark-Elektrode): Verfolgung der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 10 Äq *mCPBA* (links), 2 Äq PhIO (Mitte) und 2 Äq PhIO, gefolgt von 10 Äq *mCPBA* (rechts); die Zugabe von PhIO ist durch ein Sternchen gekennzeichnet, die *mCPBA*-Zugabe mit einem Pfeil versehen.

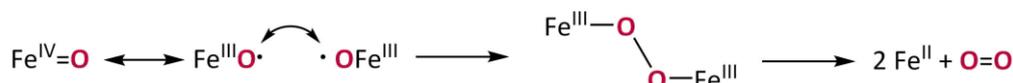
Wie bereits oben erwähnt, treffen diese Beobachtungen für die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit dem Sauerstoff-Donor PhIO nicht zu; es wird auch mittels Clark-Messungen keine Sauerstoffentwicklung beobachtet (siehe Abb. 2.51 Mitte). Wird die mit PhIO erzeugte $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ -Lösung allerdings mit 10 Äq *mCPBA* versetzt, kommt es zu einem sehr schnellen Anstieg der Sauerstoffkonzentration. Die ist mit maximal ca. 540 $\mu\text{mol/l}$ sogar etwas höher und vor allem in ihrer Bildung schneller als bei der Umsetzung des Eisen(II)-Komplexes mit 10 Äq *mCPBA*. Somit ist die Oxoferrylspezies tatsächlich als Zwischenstufe bei der Sauerstoffentwicklung zu formulieren.

Interessanterweise zeigen erste Untersuchungen am literaturbekannten $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{O})]^{2+}$ ähnliche Ergebnisse. Während die Umsetzung mit von $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ unter gleichen Bedingungen mit PhIO keine Sauerstoffentwicklung zu beobachten ist, führt die Umsetzung mit *mCPBA* zur Freisetzung von Disauerstoff (siehe Abb. 5.16 im Anhang).

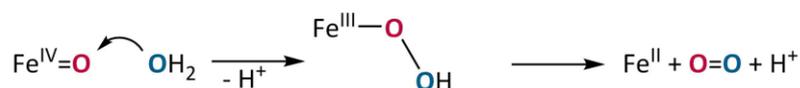
2.3.3.3 Isotopie des freigesetzten Sauerstoffs – Nachweis einer Eisen-vermittelten O–O-Bindungsknüpfung

Da es nur sehr wenige Beispiele für die Bildung einer Eisen-vermittelten O–O-Bindungsknüpfung gibt, ist das mechanistische Verständnis des Kupplungsschrittes besonders wichtig.^[52,139,140,145] In der Literatur werden dafür zwei allgemeine Wege vorgeschlagen, diese sind in Schema 2.8 zusammengefasst.

Radikalischer Kupplungsmechanismus:



Nukleophiler Kupplungsmechanismus:



Schema 2.8: In der Literatur diskutierte Mechanismen für eine Oxoferryl-vermittelte O–O-Bindungsknüpfung und anschließende Sauerstofffreisetzung.^[42,52]

Eine Möglichkeit der O–O-Bindungsknüpfung ist die Radikalkopplung zweier Oxoferrylspezies, die eine hochelektrophile Natur aufweisen.^[146] Eine weiterer Weg besteht aus einem nukleophilen Angriff an die Oxoferrylspezies.^[147] Die Existenz von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ konnte bereits in Kapitel 2.3 gezeigt werden. Im Folgenden soll der Mechanismus der O–O-Bindungsknüpfung und der bereits qualitativ nachgewiesenen Sauerstoffentwicklung aus der $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ -Spezies beschrieben werden.

Dazu wurden während der Schrifftlegung dieser Arbeit im Rahmen einer Masterarbeit von *Ina Speckmann* weiterführende Experimente zum Sauerstoffnachweis durch Isotopenmarkierung mittels EI-Massenspektrometrie durchgeführt.^[141] Ähnliche Isotopenmarkierungsexperimente sind für WOC-Modellsysteme unter Verwendung von Cer(IV)ammoniumnitrat beschrieben.^[51,54] Diese und die quantitativen Sauerstoffmessungen schließen eine Kopf-an-Kopf-Dimerisierung aus und bestätigen einen nukleophilen Kupplungsmechanismus.

Das einzige Indiz für eine Kopf-an-Kopf-Dimerisierung von zwei Eisen(IV)-oxo-Einheiten liefern hochauflösende massenspektrometrische Messungen der Oxoferrylspezies. Dazu wurde der $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplex mit *m*CPBA in einer MeCN/Wasser-Mischung untersucht. Es konnten in den Reaktionslösungen Peaks bei $m/z = 1341.2006$ beobachtet werden, die für ein Dimer sprechen können (siehe Abb. 5.17). In den UV/Vis-Spektren (siehe Kapitel 2.3.1.2) kann

jedoch kein spektroskopischer Nachweis für einen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}_2\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Chromophor gefunden werden. Daher ist es wahrscheinlicher, dass es sich um eine lockere Assoziation von $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]$ -Einheiten mit Triflat-Brücken handelt, denen die O-O-Bindung fehlt. Entsprechend dieser Annahme setzt die in der Masse ausgewählte Spezies $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]_2(\text{OTf})_3\}^+$ bei kollisionsinduzierter Dissoziation kein O_2 frei, sondern liefert selektiv $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$ ($m/z = 596.1236$) unter Eliminierung von neutralem $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})_2$. Zusätzlich kann die Bildung von $\{[\text{Fe}(\text{L04-CH}_2)](\text{OTf})\}^+$ ($m/z = 580.1125$) unter Verlust von Formaldehyd beobachtet werden (siehe Abb. 5.18). Die Aussagen der Messungen können unter anderem durch die Durchführung isotonenmarkierter Experimente mit ^{18}O -Wasser bestätigt werden.

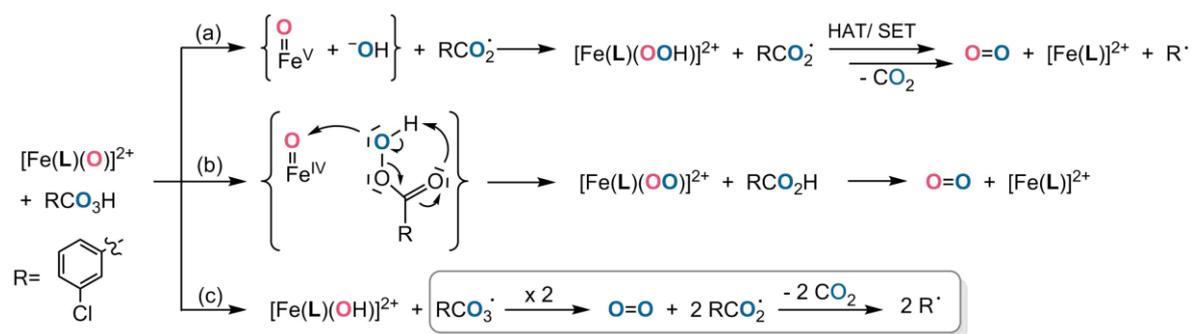
Alle untersuchten Methoden (Clark-Elektrode, Lichtleitersensorik, EI-MS) zeigen keine Bildung von Disauerstoff, wenn die Oxoferrylspezies mit Iodosylbenzol generiert wurde. Erst die Umsetzung mit *m*CPBA führt zur O_2 -Produktion. Daraus kann geschlossen werden, dass die O_2 -Freisetzung keine intrinsische Eigenschaft der Oxoferrylspezies $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ ist, sondern die O-O-Bindung und Freisetzung durch Additive gesteuert wird. Diese These kann durch die isotonenmarkierten EI-massenspektrometrischen Messungen bestätigt werden.^[141] Es wurde sowohl die nicht isotonenmarkierte Oxoferrylspezies $[(\text{L04})\text{Fe}^{\text{IV}}=^{16}\text{O}]^{2+}$ als auch die isotonenmarkierte Oxoferrylspezies $[(\text{L04})\text{Fe}^{\text{IV}}=^{18}\text{O}]^{2+}$ mit *m*CPBA umgesetzt und die Sauerstoffentwicklung anhand von Ionenströmen gemessen (siehe Abb. 5.19 im Anhang). Beide Reaktionen zeigen Ionenströme für die Massen 32 (32-O_2) und 34 (34-O_2), aber keine der Masse 36. Daraus kann auf die Bildung von Disauerstoff der Masse 32 (32-O_2) und der Masse 34 (34-O_2) geschlossen werden. Eine Bildung von 36-O_2 kann jedoch ausgeschlossen werden. Zusätzlich konnte unabhängig von der Isotonenmarkierung eine signifikante CO_2 -Entwicklung beobachtet werden. Es zeigt sich jedoch, wie erwartet, ein enormer Unterschied in der Sauerstoffverteilung. Bei der, als Referenz benutzten, Umsetzung von $[(\text{L04})\text{Fe}^{\text{IV}}=^{16}\text{O}]^{2+}$ mit *m*CPBA entsteht fast ausschließlich 32-O_2 ($^{16}\text{O}=^{16}\text{O}$). Bei der kleinen Menge gebildetem 34-O_2 ($^{18}\text{O}=^{18}\text{O}$) handelt es sich um ein Isotop des Disauerstoffes, welches aufgrund der natürlichen Isotonenverteilung des Sauerstoffes (natürliche Häufigkeit ca. 0.2 %) zu erwarten ist.^[148] Aus der Umsetzung von ^{18}O -markierten Oxoferrylspezies mit *m*CPBA entsteht 34-O_2 in einem Verhältnis zu 32-O_2 von ca. 2 : 3.³ Die Messungen zeigen eindeutig, dass bei der Umsetzung von isotonenmarkiertem $[(\text{L04})\text{Fe}^{\text{IV}}=^{18}\text{O}]^{2+}$ 34-O_2 in einem hohen Verhältnis entsteht. Die Oxoferrylspezies muss demnach an der O-O-Bindungsknüpfung beteiligt sein.

Da alle drei Messmethoden erst dann einen sofortigen und signifikanten Anstieg an Sauerstoff detektieren, wenn *m*CPBA zu der zuvor generierten Oxoferrylspezies gegeben wird, stellt diese

³ Es handelt sich um eine nicht-quantitative Messmethode und die Berechnung der Anteile am Gesamtsauerstoff erfolgt unter der Annahme, dass die gemessenen Ionenströme für 32-O_2 und 34-O_2 gleich sind, Werte durch drei Durchläufe bestätigt.

eine Art Zwischenstufe dar, welche erst in einem weiteren Schritt durch Zugabe von *m*CPBA aktiviert werden kann. Somit kann $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ als Ruhezustand der O_2 -Produktion betrachtet werden. Ähnliche Schlussfolgerungen konnten *Costas* und *Lloret-Fillol et al.* an Eisen-WOC-Experimenten feststellen.^[51,61]

In Schema 2.9 sind drei mögliche Reaktionswege für die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ in Gegenwart von überschüssiger *m*CPBA dargestellt.



Schema 2.9: Mögliche Reaktionswege zur Entstehung von Disauerstoff aus der Oxoferrylspezies; rot sind die aus der Oxoferrylspezies stammenden und blau die aus der Persäure stammenden Sauerstoff-Atome dargestellt.

Alle drei vorgeschlagenen Reaktionswege zeigen die Freisetzung von Disauerstoff. Während der dritte Weg (c) die Disauerstoff-Bildung einzig aus der Persäure generiert, findet bei den ersten beiden Reaktionswegen eine O-O-Bindungsknüpfung zwischen der Oxoferrylspezies und der Persäure statt. Da die Sauerstoffuntersuchungen der, mit PhIO generierten und mit ^{18}O -Wasser isotoptenmarkierten, Oxoferrylspezies ($[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$) nach Zugabe von *m*CPBA (RCO_3H) die Bildung von $^{34}\text{O}_2$ und $^{32}\text{O}_2$ zeigen, kommen alle Reaktionswege für die O_2 -Produktion in Frage.

Aufgrund seiner stark elektrophilen Natur kann der Oxoligand der Oxoferrylspezies allgemein als anfällig für einen nukleophilen Angriff angesehen werden. Dieser kann über die zwei plausiblen Wege (a) und (b) erfolgen. Der über eine Eisen(V)-oxo-Spezies verlaufende Pfad (a) beruht auf Ideen, wie sie von *Costas* und anderen formuliert wurden,^[42,51,55] während der konzertierte O-Atom-Transfer-Weg (b) dem Mechanismus der *m*CPBA-gesteuerten Olefin-Epoxidation vergleichbar ist. Der Reaktionsweg (a) führt in Gegenwart von überschüssiger *m*CPBA über eine Einzelelektronen-Oxidation von $[(\text{L04})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ zu einer (formalen) Eisen(V)-oxo-Spezies, die von einer aus der Persäure gebildeten Hydroxylgruppe angegriffen werden kann. Solche formal über eine Eisen(V)-oxo-Spezies verlaufende Reaktionen werden bei eisenkatalysierten elektrochemischen Wasseroxidationen diskutiert.^[149] Diese Art von Reaktion erfordert allerdings stark oxidierende Bedingungen, wie hohe Konzentrationen eines starken chemischen Oxidationsmittels. Da es sich bei *m*CPBA um ein mildes Oxidationsmittel handelt, ist der Weg über

eine Eisen(V)-oxo-Spezies eher unwahrscheinlich. Die gekoppelte Übertragung von OH⁻-Ionen und einem Elektron in entgegengesetzte Richtungen, die an den intensiv untersuchten protonengekoppelten Elektronentransfer PCET erinnert, kann diesen Weg jedoch ermöglichen und es kommt zu einem Netto-Hydroxylradial-Transfer. Für den Reaktionsweg (a) sprechen ebenfalls die großen mittels EI-MS nachgewiesenen Mengen an CO₂. Der OH-Gruppentransfer führt zur Bildung von signifikanten Mengen RCO₂[•] (mit R = 3-Chlorophenyl), welcher einer schnellen und selektiven Decarboxylierung unterliegt (RCO₂[•] → R[•] + CO₂). Bei dem alternativen konzertierten Reaktionsweg (b) kommt es im Wesentlichen zu einem gleichzeitigen Brechen der Peroxo-O-O-Bindung und einer O₂-Bildung innerhalb eines cyclischen Intermediats. Dieser Mechanismus der Sauerstoff-Freisetzung über eine konzertierte Reaktion aus einer Oxoferrylspezies mit *m*CPBA wurde schon 1979 von *Hager* et al. für die Chloroperoxidase postuliert.^[150] Dieser Weg der O-O-Bindungsknüpfung erklärt allerdings nicht die großen Mengen an gebildetem CO₂.

Die Isotopenmarkierungsexperimente zeigen ebenfalls die Bildung von vergleichsweise viel Sauerstoff der Masse 32 (32-O₂). Ein Grund dafür, kann eine nicht vollständige Isotopenmarkierung der Oxoferrylspezies sein. Doch die Menge an 32-O₂ spricht für einen weiteren Weg der Sauerstoffbildung über eine nicht-Eisen-vermittelte O-O-Bindungsknüpfung. Einen möglichen Mechanismus bietet der Reaktionsweg (c) in Schema 2.9. Die Oxoferrylspezies kann durch Umsetzung mit *m*CPBA durch eine HAT-Reaktion zu [Fe(L04)(OH)]²⁺ zerfallen (siehe Kapitel 2.3.2.3). Dabei entsteht das RCO₃[•]-Radikal (mit R = 3-Chlorophenyl), welches mit einem weiteren 3-Chlorperbenzoat-Radikal (RCO₃[•]) Sauerstoff der Masse 32 (32-O₂) freisetzt. Da die Oxoferrylspezies in der Lage ist Wasserstoffatome zu abstrahieren (HAT), ist eine Konkurrenz der O-O-Bindungsbildung zwischen einem HAT-initiierten Radikalpfad und einem von einem Eisenkomplex abhängigen Reaktionspfad sehr plausibel.

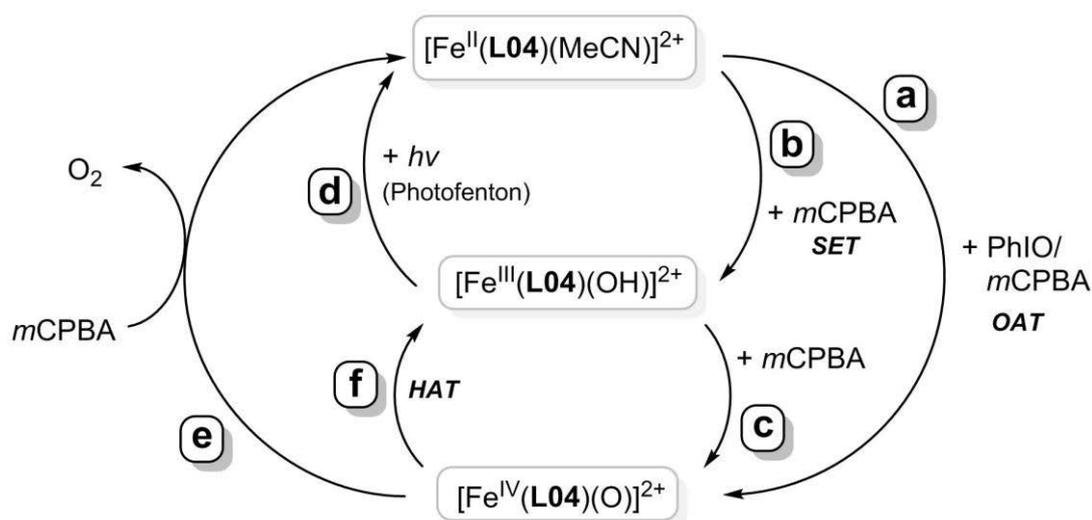
Die von *Ina Speckmann* erhaltenen Ergebnisse von Experimenten mit *tert*-Butylhydroperoxid ((Me)₃C(OOH)) und vorsynthetisiertem [(L04)Fe^{IV}(O)]²⁺ (zeitliche Entwicklung der Ionenströme (EI-MS): siehe Abb. 5.20 im Anhang),^[141] zeigen dass sich ein solches Szenario tatsächlich durchsetzt. In Übereinstimmung mit der Vorstellung, dass die O-H-Bindung in (Me)₃C(OOH) viel schwächer ist als in *m*CPBA, dominiert das triviale 32-O₂ die EI-MS-Spektren. Es kommt ebenfalls zu einer nicht-Eisen-vermittelte O-O-Bindungsknüpfung über einen HAT-initiierten Radikalpfad aus (Me)₃C(OOH).

Während der Schriftlegung dieser Arbeit wurden zusätzlich erste isotopenmarkierte EI-massenspektrometrische Messungen für die Umsetzung von [Fe(BnTPEN)(MeCN)]²⁺ mit *m*CPBA von *Jana Gülzow* durchgeführt.^[151] Die Experimente zeigen ebenfalls eine Freisetzung von Disauerstoff und CO₂ (siehe Abb. 5.21 im Anhang). Nach der Zugabe von 10 Äq *m*CPBA zur mit

PhIO erzeugten Oxoferrylspezies in MeCN konnte sowohl 32-O₂ als auch 34-O₂ detektiert werden. Interessanterweise zeigen die Experimente im Gegensatz zu $[(\mathbf{L04})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ eine sehr geringe, aber signifikante Freisetzung von 36-O₂. Trotz der überwiegenden Bildung von 32-O₂ und 34-O₂, die auch für $[(\mathbf{BnTPEN})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ eine O–O-Bindungsknüpfung über einem HAT-initiierten Radikalpfad sowie über einen vom Eisenkomplex abhängigen nukleophilen Kupplungsmechanismus nahelegen, deutet die Freisetzung von 36-O₂ auf einen weiteren Mechanismus hin. Eine aus diesen Messungen naheliegende Radikalkopplung zweier Oxoferrylspezies kann jedoch aufgrund der Clark-Messungen mit PhIO ausgeschlossen werden.

2.3.4 Fazit

Der Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ konnte mit den Oxidationsmitteln *m*CPBA und PhIO zur Oxoferrylspezies umgesetzt und diese mittels UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Dabei zeigten sich erhebliche Unterschiede in der Bildungseffizienz und -geschwindigkeit, der Stabilität und dem Zerfall der Oxoferrylspezies, je nachdem, ob die Oxidation mittels *m*CPBA oder PhIO erfolgte. Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass es sich bei PhIO ausschließlich um einen O-Überträger handelt, während *m*CPBA sowohl als Sauerstoff- als auch als Einelektronen-Übertragungsreagenz wirkt.



Schema 2.10: Vorgeschlagener Mechanismus der Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit den Oxidationsmitteln *m*CPBA und PhIO.

In Schema 2.10 ist die Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit den Oxidationsmitteln PhIO und *m*CPBA zusammengefasst. Die direkte Oxidation von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ zur Oxoferrylspezies über eine Sauerstoffatom-Transfer-Reaktion (OAT) erfolgt durch Zugabe von PhIO (a). Die

äquimolare Oxidation verläuft bei RT mit einer Ausbeute von >80 % innerhalb von 4 min. Dabei kann der überstöchiometrische Einsatz des Oxidationsmittels die Ausbeute nur minimal erhöhen. Die Oxoferrylspezies zerfällt anschließend ohne Zugabe eines Substrates exponentiell mit einer Zerfallszeit von $t_{1/2} \approx 120$ min.

Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit *m*CPBA verläuft dagegen nicht ausschließlich zur Oxoferrylspezies. Bei äquimolarer Umsetzung werden nur 30 % zur Oxoferrylspezies umgesetzt (OAT, **a**), während die restlichen 70 % über einen SET zu einem Eisen(III)-Komplex oxidiert werden (**b**). Die Ausbeute der Oxoferrylspezies kann jedoch erhöht werden. Dabei hat die Menge an eingesetzter *m*CPBA großen Einfluss. Durch Auswertung der Bildungskinetik mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Bildung der Oxoferrylspezies unabhängig von der Menge an Oxidationsmittel über zwei Stufen erfolgt. Innerhalb der ersten 20 min nach Umsetzung mit *m*CPBA ist ein steiler Anstieg in der charakteristischen $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ -Bande bei 730 nm zu beobachten (**a**), die auf eine Bildung von ca. 30 % der Spezies deutet, unabhängig von der Äquivalenzzahl an Oxidationsmittel. Der zweite Anstieg der $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ -Bande verläuft wesentlich langsamer und ist abhängig von der Menge an *m*CPBA. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um die Bildung der Oxoferrylspezies aus der Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L04})(\text{OH})]^{2+}$ mit überschüssiger *m*CPBA über eine HAT- oder SET-Reaktion (**c**). Aus der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit *m*CPBA konnte der Ausgangskomplexes partiell zurückerhalten werden. Eine ähnliche Beobachtung ist bisher für ein System beschrieben bekannt.^[152] Dabei handelt es sich zum einen um eine lichtgetriebene Rückbildung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mittels Photofenton-Reaktion aus dem intermediär gebildetem $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OH})]^{2+}$ (**d**). Aber auch der Zerfall der Oxoferrylspezies kann zu einem erheblichen Teil zur Rückbildung des Eisen(II)-Komplexes führen nach durch Zugabe von weiterer *m*CPBA unter thermischer Sauerstofffreisetzung (**e**).

Dieser letzte Aspekt der Oxoferryl-Reaktivität ist bisher beispiellos. Während viele Eisen(IV)-oxo-Spezies durch die Umsetzung von Eisen(II)-Komplexen mit O_2 generiert werden können,^[14] ist das für $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ nicht möglich.^[74] Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit einem Überschuss an *m*CPBA führt zu einer signifikanten Bildung von Disauerstoff. Im Gegensatz dazu setzt die, mit PhIO gebildete, Oxoferrylspezies alleine keinen Sauerstoff frei. Durch Zugabe von *m*CPBA kann aber auch dieser Komplex zur Sauerstofffreisetzung aktiviert werden. Die Oxoferrylspezies kann damit als Ruhezustand der O_2 -Produktion betrachtet werden. Der Sauerstoff konnte sowohl in der Gasphase (Lichtleiter) als auch Lösung (Clark-Elektrode) nachgewiesen werden. Weiterführende Isotopenmarkierungs-Experimente mittels EI-Massenspektrometrie^[141] konnten die Oxoferrylspezies als einen Partner für die O-O-Bindungsknüpfung bestätigen. Damit kann das vorgestellte System der Umsetzung einer nicht-Häm- N_5 -koordinierten Eisen(IV)-oxo-Spezies mit *m*CPBA als Modellsystem für die Eisenvermittelte O-O-Bindungsknüpfung betrachtet werden. Diese Reaktivität ist für Nicht-Häm-

Eisenverbindungen beispiellos. Erste Untersuchungen am verwandten, literaturbekanntem System $[(\mathbf{BnTPEN})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ zeigen ebenfalls eine Freisetzung von Sauerstoff durch Umsetzung mit *m*CPBA. Da es hinsichtlich der Speziation des Donors und der Topologie keine Besonderheiten in der Struktur der Liganden **L03** und **BnTPEN** gibt, kann davon ausgegangen werden, dass ähnliche Beobachtungen mit anderen Nicht-Häm-Systemen mit pentadentaten Liganden gemacht werden können. Als entscheidende Anforderung kann die Inertheit der Eisen(II)-Ausgangsverbindungen gegenüber O_2 angenommen werden.

3 Experimentaltteil

3.1 Analytische Methoden

Elementaranalyse: Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgte verbrennungsanalytisch mit einem Gerät des Typs „Flash 1112 Series“ der Firma Thermo Finnigan unter Verwendung des Programms EAGER 300.

Konduktometrie: Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Konduktometer des Typs „CG 855“ der Firma Schott durchgeführt.

Massenspektrometrie: Hochaufgelöste ESI(+)-massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs „Thermo Scientific Orbitrap LTQ XL“ durchgeführt

Mößbauer-Spektroskopie: Die ^{57}Fe -Mößbauer-Messungen wurden an einem konventionellen Transmissionsspektrometer mit sinusförmiger Anregung der Mößbauer-Quelle durchgeführt. Die Aktivität der Mößbauer-Quelle (Co in Rh-Quelle) beträgt etwa 40 mCi bei RT. Die Messungen wurden mit einem Continuous-flow-CryoVac-Kryostaten mit N_2 - oder He-Austauschgas durchgeführt ($p \approx 100$ mbar). Die Temperatur wurde mit einer kalibrierten Si-Diode gemessen, die sich in der Nähe des Probenbehälters befand. Die Isomerieverschiebung δ wird relativ zu metallischem Eisen bei Raumtemperatur angegeben und wurde nicht bezüglich der Dopplerverschiebung zweiter Ordnung korrigiert. Die Messungen an $[\text{Fe}(\text{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ wurden mit einem closed-cycle-Janis-Kryostaten bei vergleichbarer Spezifikation, Geometrie und Probenumgebung, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die Aktivität der hier verwendeten Mößbauer-Quelle (ebenfalls eine Co in Rh-Quelle) betrug etwa 10 mCi.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur in einem 5 mm-Röhrchen der Firma Bruker mit den Geräten des Typs „Bruker Avance II 200 MHz“ und „Bruker Avance II 400 MHz“ aufgenommen. Zum Kalibrieren der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, für ^{19}F -NMR-Spektren CCl_3F und für die ^{31}P -NMR-Spektren 85 %ige Phosphorsäure als interner Standard verwendet. Die angegebenen chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf das verwendete Lösemittel referenziert. Die Zuordnung der Signale wurde in Analogie zu bekannten Verbindungen vorgenommen und unterstützt durch Datenbanken, Inkrementsysteme und 2D-Techniken (^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC).

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Die Röntgenbeugungsdaten wurden entweder mit einem Diffraktometer des Typs „Oxford Diffraction Xcalibur 3 E“, ausgestattet mit einem „Saphire-CCD-Detektor“ und einer $\text{MoK}\alpha$ -Quelle mit Graphitmonochromator, oder mit einem Diffraktometer des

Typs „Oxford Diffraction Supernova“ mit einem „Atlas-CCD-Detektor“ und einer $\text{CuK}\alpha$ -Quelle gesammelt. Die einzelnen Beugungsbilder wurden mit dem Programm CRYCALISPRO integriert und die Absorptionskorrektur empirisch unter Nutzung von Kugelflächenfunktionen im SCALE3 ABSPACK-Skalierungsalgorithmus durchgeführt.

Die Lösung und Verfeinerung erfolgte unter Zuhilfenahme des Programmpaketes WinGX. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97, SHELXS-2013 oder SHELXS-2014 gelöst und anschließend mit SHELXL unter Benutzung der Kleinste-Quadrate-Methode mit vollständiger Matrix gegen F_o^2 -Daten verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome hingegen in berechneten Positionen isotrop verfeinert. Molekülgrafiken wurden mit ORTEP und POVRAY erzeugt.

SQUID-Magnetometrie: Die „SQUID-Messungen“ wurden an einem closed-cycle Cryogenic Ltd.-SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die Probe wurde in einer Gelatine kapsel eingewogen und dann in einem Polyethen-Probenhalter fixiert. Das Hintergrundsignal der leeren Gelatine kapsel und des Probenhalters wurde experimentell bestimmt und von dem experimentellen Rohdatensatz subtrahiert. Die Korrektur der diamagnetischen Suszeptibilität des Komplexes erfolgte unter Verwendung tabellarischer Pascal-Parameter.^[153]

UV/Vis-Spektroskopie: UV/Vis-Spektren in Lösung wurden an einem „Varian Cary 50“-Spektrometer in einer Quarz-Küvette mit $d = 1$ cm aufgenommen. Dabei misst das Gerät die Extinktion der Probe. Diese setzt sich aus der Absorption der Probe, einem Streubeitrag an Partikeln oder Agglomeraten in Lösung und einer Geräteabsorption (z.B. Küvettenwand) zusammen. Der Gerätebeitrag wurde durch Messungen einer Basislinie zu Beginn einer Messreihe berücksichtigt. Konzentrationsabhängige Messungen der Komplexe zeigten linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion. Dies erlaubte die Verwendung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten. Damit wurde gleichzeitig gezeigt, dass eine Agglomeration der Komplexe ausgeschlossen werden kann. Dies lässt die Annahme zu, dass es zu keiner Streuung des Lichtes an diesen Teilchen kommt. Folglich darf von Absorption gesprochen werden.

Eisen(II)-Probenlösungen wurden durch Verdünnen von konzentrierten Stammlösungen, die unter N_2 gehalten wurden, hergestellt. $m\text{CPBA}$ -Äquivalente wurden aus konzentrierten Stammlösungen entnommen, um Volumenänderungen zu minimieren. Nach dem Mischen der Reaktanten kann das System für 10 s äquilibrieren, bevor die spektralen Scans gestartet werden. Kinetische Durchläufe verwendeten eine Sondenwellenlänge, die auf $\lambda = 735$ nm fixiert wurde; die Absorption wurde, wenn nicht anders beschrieben, in Zeitintervallen von 30 s abgelesen.

3.2 Sauerstoff-Nachweis

Clark-Elektrode (Messung in Lösung): Die Sauerstoffmessungen in Lösung wurden mit einer Clark-Sauerstoff-Elektrode des Typs „Strathkelvin Instruments 782“ durchgeführt, das mit einer „Strathkelvin Instruments 1302“-Mikrokathode ausgestattet ist. Eine Elektrode vom Clark-Typ ist eine Vorrichtung, die Spuren von gelöstem molekularem Sauerstoff in wässrigen Medien messen kann. Sie besteht aus einem dünnen Platindraht (Kathode) und einer Referenzelektrode vom Ag/AgCl-Typ in einem gepufferten KCl-Elektrolyten. Die Elektroden sind bei einer Spannung von 0,6 V bis 0,8 V relativ zur Kathode polarisiert und von dem Reaktionsgemisch durch eine sauerstoffdurchlässige Polypropylenmembran getrennt. 1 ml einer sauerstofffreien Lösung der Verbindung (2 mM, H₂O/MeCN 4:1) wurde über eine Spritze in ein mit Argon gefülltes Reaktionsgefäß überführt. Das System wurde gerührt und das Sauerstoffsignal 10 min lang überwacht. 1 ml *m*CPBA (10 eq) in H₂O/MeCN (4:1) wurde mit einer Spritze zu der gerührten Lösung gegeben. Nach Kalibrierung der Elektrode (sauerstofffreie Bedingungen: Behandlung mit Na₂SO₃; luftgesättigte Bedingungen: [O₂] = 287 μmol/l) ist der Strom proportional zur Konzentration des gelösten Sauerstoffs. Die Blindproben ((a) H₂O/MeCN + H₂O/MeCN; (b), H₂O/MeCN + *m*CPBA, (c) Fe(OTf)₂ in H₂O/MeCN + *m*CPBA) zeigten alle vernachlässigbare Signale.

Optometrischer Sauerstoff-Sensor (Messung in der Gasphase): Die Gasphasen-Aufzeichnung von freigesetztem Disauerstoff wurde mit Hilfe des optometrischen Geräts „Fibox 4 trace“ der Firma PreSens durchgeführt. Die Messungen wurden in einem Schlenk-Rohr (Gesamtvolumen 30 ml) unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. In einem typischen Experiment wurden 10 eq *m*CPBA in 2 ml MeCN zu 8 ml einer Lösung von [Fe(L04)(OTf)](OTf) (11 mM) in MeCN gegeben. Das Ablesen der Sauerstoffkonzentration im Gasraum über Lösung wurde mittels eines kalibrierten optometrischen Sensors durchgeführt, der innerhalb des Reaktionsgefäßes mit Silikonkleber befestigt wurde. Blindversuche ((a) MeCN; (b) MeCN + Komplex; (c) MeCN + *m*CPBA) zeigten vernachlässigbare Werte.

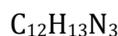
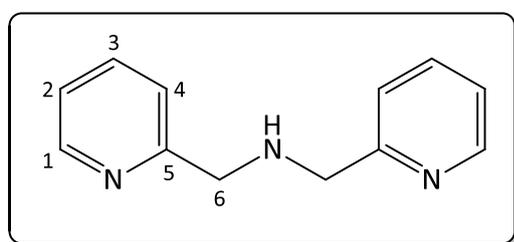
3.3 Allgemeine Angaben

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Ligandsynthesen an Luft und alle Komplexsyntheseschritte unter N₂- oder Ar-Atmosphäre in absoluten Lösemitteln in Standard-Schlenkgefäßen durchgeführt. Für die Synthesen unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wurde unter Verwendung absoluter Lösemittel und Reagenzien gearbeitet. Die Lösemittel wurden nach gängigen Verfahren absolutiert und auf Molsieb gelagert. Der Nachweis von Sauerstoff erfolgte unter Verwendung von absoluten Lösemitteln, die zusätzlich mindestens sechs freeze/pump-Zyklen unterzogen wurden.

Organische und anorganische Reagenzien wurden von den Firmen Aldrich und Acros bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.4 Ligandsynthese

3.4.1 Bis(pyridin-2-ylmethyl)-amin (L01)



Picolylamin (2.70 g, 25 mmol) wird in Methanol (50 ml) gelöst, mit 2-Pyridincarbaldehyd (2.68 g, 25 mmol) versetzt und 12 h bei RT gerührt. Natriumborhydrid (189 g, 50 mmol) wird als Feststoff zugegeben und weitere 2h bei RT gerührt. Das Methanol wird unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückgebliebene gelbe Öl wird in Wasser aufgenommen und 5-mal mit Dichlormethan (je 60 ml) extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck eingengt. Es werden 4.8 g (96 %) eines hellgelben Öls erhalten.

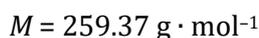
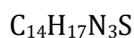
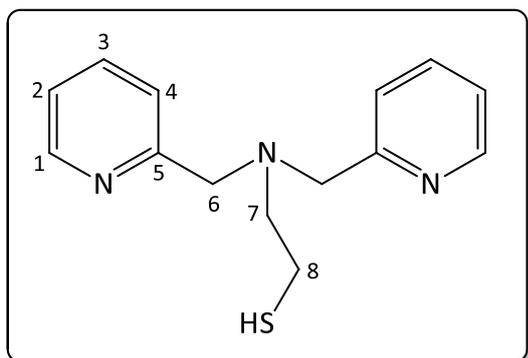
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.55 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, 1-H), 7.63 (td, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, 2-H), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, 4-H), 7.12–7.17 (tdd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, 3-H), 3.97 (s, 4H, 6-H), 2.57 (br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 100.66 MHz): δ [ppm] = 160.53 (5-C), 150.18 (1-C), 137.28(2-C), 123.12, (4-C), 122.79(3-C), 55.64 (6-C).

HR-ESI-MS ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3$, $[M+H]^+$): ber. 200.1193, gef. 200.1190.

Elementaranalyse $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (199.26): ber. (%) C 72.33, N 21.09, H 6.58; gef. (%) C 72.35, N 20.69, H 6.38.

3.4.2 2-[Bis(pyridin-2-ylmethyl)-amino]ethan-1-thiol (L02)



Das Amin **L01** (4.0 g, 20.1 mmol) wird, gelöst in Toluol (10 ml), in einem Schlenkkolben vorgelegt. Ethylensulfid (2.4 g, 40.2 mmol), gelöst in Toluol (10 ml), wird langsam unter N_2 -Atmosphäre zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 d bei 65 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung erfolgt die Aufreinigung durch Filtration über Silica (2 cm Höhe). Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt werden 3 g eines gelben Öls (60 %) erhalten.

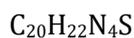
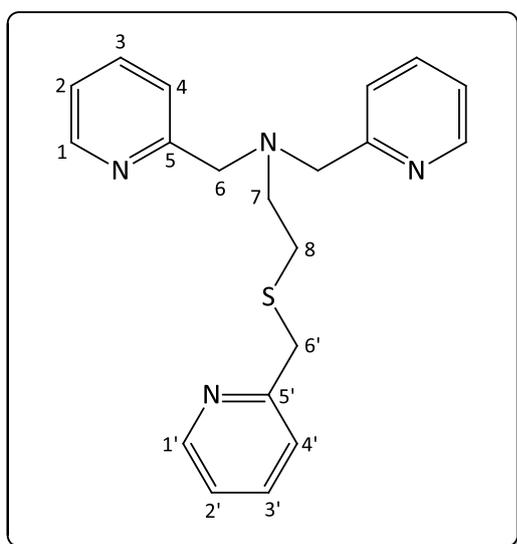
1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ [ppm] = 8.50 (d, $^3J_{HH} = 4.7$ Hz, 2H, 1-H), 7.64 (td, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, 2H, 2-H), 7.53 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, 4-H), 7.14 (t, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 2H, 3-H), 3.84 (s, 4H, 6-H), 2.80 (t $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 2H, 8-H, 8'-H), 2.66 (m, 2H, 7-H, 7'-H) 1.60 (br s, 1H, SH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 100.66 MHz): δ [ppm] = 154.2 (5-C), 148.91 (1-C), 138.16 (2-C), 125.30 (4-C), 123.60 (3-C), 58.46, (6-C), 53.01 (7-C), 31.72 (8-C).

HR-ESI-MS ($C_{14}H_{18}N_3S$, $[M+H]^+$): ber. 260.1221, gef. 260.1219.

Elementaranalyse $C_{14}H_{17}N_3S$ (259.37): ber. (%) C 64.83, N 15.20, H 6.61, S 12.36; gef. (%) C 63.46, N 15.48, H 6.25, S 12.21.

3.4.3 *N,N*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2-[(pyridin-2-ylmethyl)thio]ethan-1-amin (TPSEN)



$$M = 350.48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Kaliumhydroxid (3.3 g, 58.0 mmol) wird in Ethanol (40 ml) vorgelegt. Unter Kühlung mit Eis werden **L02** (3 g, 11.6 mmol) und 2-Picolylchlorid-Hydrochlorid (1.9 g, 11.6 mmol) langsam zutropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei 0 °C und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt wurden, wird das Rohprodukt in Wasser aufgenommen. Nach dreifacher Extraktion mit Dichlormethan werden die vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck eingengt und 3.9 g eines hellgelben Öls (96 %) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 2H, 1-H), 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 1H, 1'-H), 7.63 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, 3-H), 7.59 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, 3'-H), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, 4-H), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, 4'-H), 7.09–7.16 (m, 3H, 2-H, 2'-H), 3.80 (s, 4H, 6-H), 3.76 (s, 2H, 6'-H), 2.65–2.80 (m, 4H, 7-H, 8-H).

¹H-NMR (d₃-CD₃CN, 400 MHz): δ [ppm] = 8.46 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, 1-H), 8.42 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, 1'-H), 7.69 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, 3-H), 7.65 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, 3'-H), 7.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, 4-H), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, 4'-H), 7.15–7.20 (m, 3H, 2-H, 2'-H), 3.75 (s, 4H, 6-H), 3.71 (s, 2H, 6'-H), 2.63–2.73 (m, 4H, 7-H, 8-H).

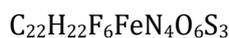
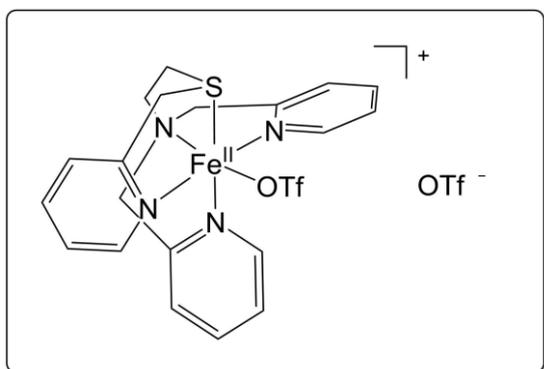
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.66 MHz): δ [ppm] = 159.62 (5-C), 158.88 (5'-C), 149.42 (1'-C), 149.08, (1-C), 136.73 (2'-C), 136.53 (2-C) 123.07 (4'-C), 136.53 (4-C), 123.07, (3-C), 121.83 (3'-C), 60.26 (6-C), 53.68 (7-C), 38.36 (6'-C), 29.38 (8-C).

HR-ESI-MS ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{S}$, $[\text{M}+\text{H}]^+$): ber. 531.1643, gef. 351.1653.

Elementaranalyse $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}$ (350.48): ber. (%) C 68.54, N 15.99, H 6.33, S 9.15; gef. (%) C 68.02, N 15.60, H 6.45, S 10.15.

3.5 Komplexsynthesen

3.5.1 [Fe(TPSEN)(OTf)](OTf)



$$M = 704.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Fe(OTf)₂ · 2 MeCN (0.59 g, 1.35 mmol) wird in MeCN vorgelegt und bei RT mit einer Lösung von **TPSEN** (0.5 g, 1.43 mmol) in MeCN versetzt. Die entstandene rote Lösung wird 3 h gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in DCM gelöst und die Lösung 1 h gerührt. Durch Zugabe eines Überschusses an Et₂O und anschließender Trocknung des gelben Feststoffs wird [Fe(**TPSEN**)(OTf)](OTf) als analysenreines Pulver erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl, 400 MHz, 298 K): δ [ppm] = 188.24, 171.40, 156.53, 132.58, 103.79, 98.15, 83.51, 75.71, 62.35, 60.24, 54.05, 49.31, 42.33, 41.92, 30.27, 19.52, 1.28, 0.87, -9.25.

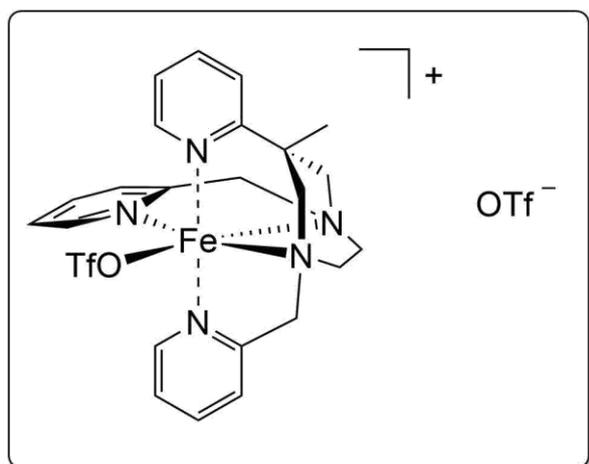
¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 243 K): δ [ppm] = 9.19 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, 1-H), 8.86 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1H, 1-H), 8.00 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.79 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.67 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H), 7.58 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H), 7.37 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H), 7.30 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, 1'-H), 7.16 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 1H), 7.13 (m, 2H), 4.64 (d, ³J_{HH} = 18.4 Hz, 1H, 6-H), 4.54 (d, ³J_{HH} = 18.8 Hz, 1H, 6-H), 4.53 (d, ³J_{HH} = 18.4 Hz, 1H, 6'-H), 4.38 (d, ³J_{HH} = 18.4 Hz, 1H, 6-H), 4.27 (d, ³J_{HH} = 19.1 Hz, 1H, 6-H), 3.72 (d, ³J_{HH} = 16.5 Hz, 1H, 6'-H), 3.28 (td, ³J_{HH} = 16.5 Hz, ⁴J_{HH} = 3.9 Hz, 2H, 7-H), 2.71 (td, ³J_{HH} = 14.7 Hz, ⁴J_{HH} = 4.6 Hz, 1H, 8-H), 2.18 (td, ³J_{HH} = 14.4 Hz, ⁴J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, 8-H).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, 100.66 MHz, 243 K): δ [ppm] = 167.21 (5-C), 165.19 (5-C), 164.51 (5-C), 156.43 (1-C), 155.32 (1-C), 153.93 (1'-C), 139.54, 138.41, 138.19, 126.47, 125.51, 125.29, 124.78, 124.14, 120.42, 68.07 (6-C), 67.48 (6'-C), 60.64 (8-C), 43.20 (6-C), 39.11 (7-C).

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 243 K): δ [ppm] = -79.2.

Elementaranalyse C₂₂H₂₂F₆FeN₄O₆S₃ · CH₂Cl₂ (789.38): ber. (%) C 35.00, N 7.10, H 3.06, S 12.18; gef. (%) C 35.20, N 6.81, H 3.55, S 12.58.

3.5.2 [Fe(L03)(OTf)](OTf)



$$M = 727.48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nach Zugabe einer Lösung von **L03** (0.340 g, 0.91 mmol) in MeCN (2 ml) zu einer Suspension von $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.31 g, 0.86 mmol) in MeCN (2 ml) wird das Reaktionsgemisch 1 d bei RT gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in DCM gelöst und die Lösung 1 h gerührt. Durch Zugabe von Et_2O (20 ml) kann ein Feststoff ausgefällt werden, der filtriert und mit Et_2O gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum können 0.53 g (84 %) eines hellgelben Pulvers erhalten werden.

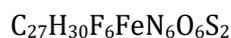
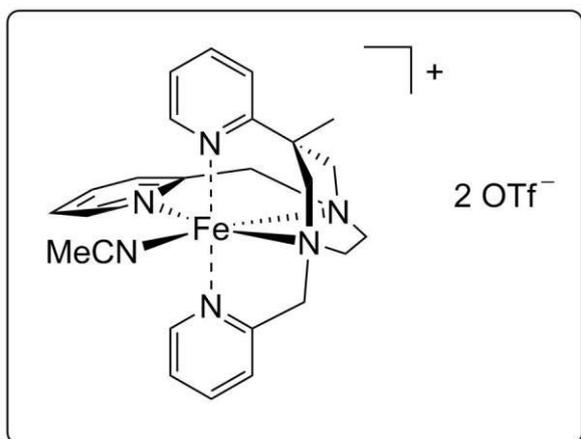
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, 298 K): δ [ppm] = 114.1, 50.9, 48.4, 39.8, 37.5, 34.8, 15.0, 10.3, 6.2, -1.7.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz, 298 K): δ [ppm] = -76.0, -1.8.

HR-ESI-MS ($\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{FeN}_5\text{O}_3\text{S}$, $[\text{M}]^+$): ber. 578.1124, gef. 578.1131, ($\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{FeN}_5$, $[\text{M}]^{2+}$): ber. 214.5801, gef. 214.5802.

Elementaranalyse $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{FeN}_5\text{O}_6\text{S}_2$ (727.48): ber. (%) C 41.28, H 3.74, N 9.63, S 8.82; gef. (%) C 41.49, H 4.02, N 9.36, S 7.97.

Mößbauer ($T = 100 \text{ K}$): δ [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$] = 1.098(6), ΔE_Q [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$] = 3.110(18).

3.5.3 [Fe(L03)(MeCN)](OTf)₂

$$M = 768.53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

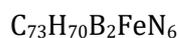
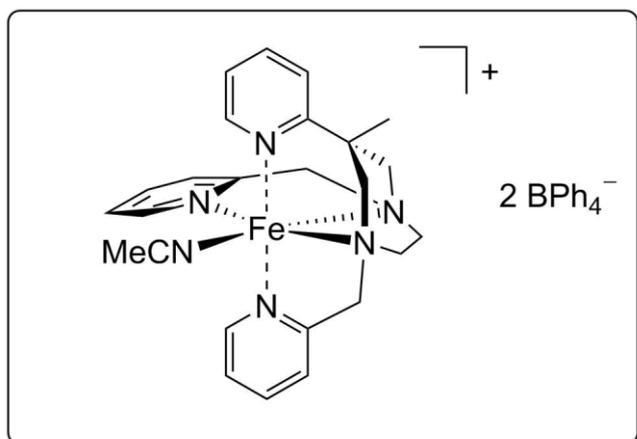
Eine Lösung aus [Fe(L03)(OTf)](OTf) in MeCN wird 2 h bei RT gerührt. Durch Versetzen der Reaktionslösung mit einem Überschuss an kaltem Et₂O und anschließender Filtration wird ein gelbes Pulver erhalten, welches mit kaltem Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

¹H-NMR (d₃-CD₃CN, 200 MHz, 298 K): δ [ppm] = 94.4 (bs), 56.9 (bs), 49.8 (s), 48.7 (s), 24.4 (bs), 17.5 (bs), 4.64 (bs), -3.5 (bs).

¹⁹F-NMR (d₃-CD₃CN, 200 MHz, 298 K): δ [ppm] = -72.9.

Elementaranalyse C₂₅H₂₇F₆FeN₅O₆S₂ (768.09): ber. (%) C 42.20, H 3.93, N 10.94, S 8.34; gef. (%) C 42.19, H 4.39, N 10.62, S 8.13.

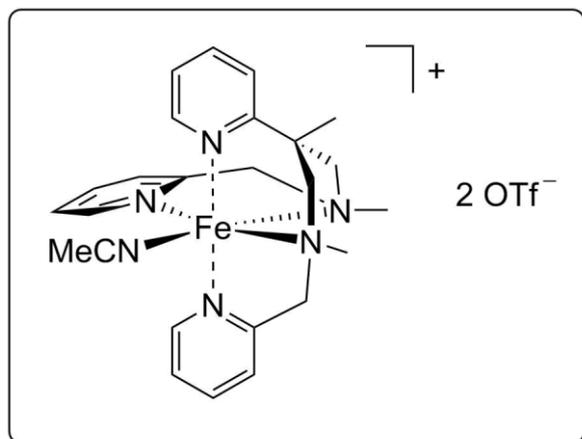
Mößbauer (T = 100 K): δ [mm · s⁻¹] = 1.066(5), ΔE_Q [mm · s⁻¹] = 2.112(11).

3.5.4 [Fe(L03)(MeCN)](BPh₄)₂

$$M = 1108.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Fe(ClO₄)₂ · 2 H₂O (0.131 g; 0.36 mmol) wird in MeCN (2 ml) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von L03 (0.15 g; 0.40 mmol) in Acetonitril (6 ml) versetzt. Die erhaltene orangefarbene Mischung wird über Nacht bei RT unter N₂-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Et₂O gerührt. Der gebildete weißliche Feststoff kann durch Filtration isoliert werden. Im Anschluss wird er mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Zugabe eines Überschusses von NaBPh₄ (4 Äq.) zu einer Lösung von [Fe(L03)(ClO₄)](ClO₄) in MeOH kommt es zu einem Austausch des Gegenions. Der gebildete Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und mit MeOH und Et₂O gewaschen. Gelbe Einkristalle können durch Überschichten einer Lösung von [Fe(L03)(MeCN)](BPh₄)₂ in MeCN mit Et₂O innerhalb einer Woche gewonnen werden.

¹H-NMR (d₃-CD₃CN, 200 MHz, 298 K): δ [ppm] = 92.4, 64.9, 58.7, 50.0, 48.8, 23.1, 17.6, 3.4, -0.9, -5.0.

3.5.5 [Fe(L04)(MeCN)](OTf)₂

$$M = 770.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[Fe(L04)(OTf)](OTf) wird in MeCN gelöst und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird mit einem Überschuss an kaltem Et₂O versetzt und das erhaltene Pulver durch Filtration von der Lösung abgetrennt. Das erhaltene orange-rote Pulver wird mit kaltem Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 243 K): δ [ppm] = 9.68 (bs, 1H), 9.34 (bs, 1H), 8.99 (bs, 1H), 8.10–7.95 (m, 4H), 7.87 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.4 Hz), 7.76 (m, 1H), 7.66 (t, 1H, ³J_{H,H} = 7.6 Hz), 7.54 (m, 1H), 7.49 (d, 1H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz), 5.24 (bs, 1H), 4.50 (bs, 2H), 4.10 (m, 2H), 3.37 (m, 2H), 2.81 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 1.50 (s, 3H).

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 298 K): δ [ppm] = 44.1, 30.3, 28.5, 27.0, 23.4, 19.4, 18.7, 16.4, 15.6, 15.2, 13.8, 12.0, 8.6, 7.2, 6.7, 3.6, -0.9.

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 200 MHz, 298 K): δ [ppm] = -79.0.

Elementaranalyse C₂₅H₂₇F₆FeN₅O₆S₂ (770.54): ber. (%) C 42.09, H 4.19, N 10.91, S 8.32; gef. (%) C 42.09, H 4.27, N 10.80, S 8.34.

Mößbauer (T = 100 K): δ [mm · s⁻¹] = 0.520(1), ΔE_Q [mm · s⁻¹] = 0.353(2).

4 Zusammenfassung

Die Ligandenumgebung nimmt großen Einfluss auf Struktur, Spinzustand und Reaktivität der Metallkomplexe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl der Einfluss der Donoren als auch der Einfluss der Anordnung dieser auf die Ligandenfeldstärke der Metallkomplexe mit polydentaten Liganden untersucht. Damit konnten zwei Werkzeuge zur Steuerung der Geometrie, Elektronik und Reaktivität von Eisen(II)-Komplexen eingeführt werden. Es wurden Liganden verwendet, die dem **BnTPEN** ähnlich sind (siehe Abb. 4.1). Die Eisenkomplexe dieses N₅-Donors sind strukturell gut untersucht und ihre Eigenschaften ausführlich beschrieben.^[66,68-70]

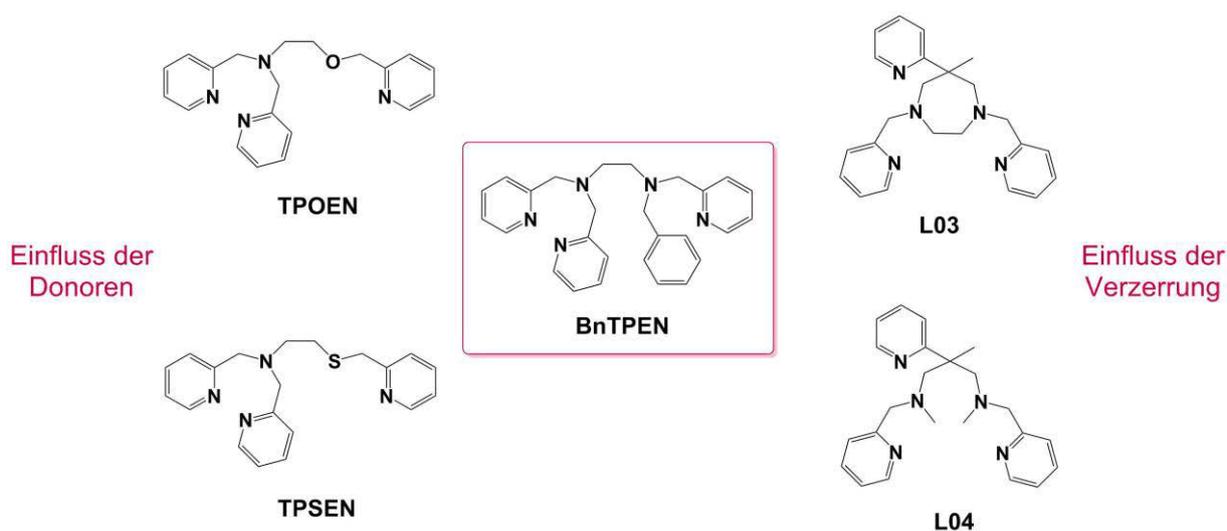
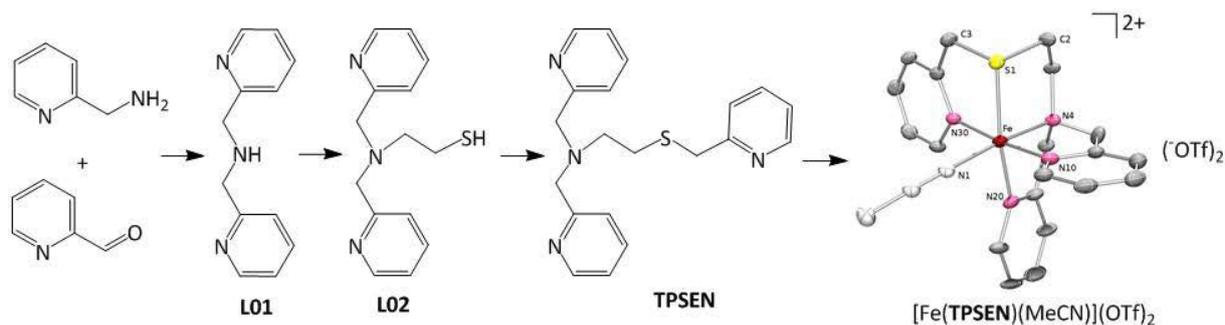


Abb. 4.1: Übersicht der untersuchten Liganden.

Um den Einfluss der Donoratome zu untersuchen, wurde der Ligand **TPSEN** (siehe Schema 4.1) synthetisiert und an ein Eisenion komplexiert. Der Komplex wurde strukturell beschrieben und das Verhalten in Lösung unter Variation des Coliganden untersucht.

Die Komplexe des **TPSEN** konnten mit den in der Literatur beschriebenen und in ihrer Topologie gleichen Liganden **BnTPEN** und **TPOEN** (siehe Abb. 4.1) verglichen werden. Die drei Liganden bestehen aus einer meridional angeordneten N(py)₂-Einheit, die über eine Ethylenbrücke mit einer X(py)-Einheit verbunden ist. Die polydentaten Liganden unterscheiden sich lediglich durch das Donoratom X (Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel).



Schema 4.1: Schematische Darstellung der Synthese des Liganden **TPSEN** und des Komplexes $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$; für den Komplex ist die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur abgebildet (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome, Solvatmolekül und Triflat-Anionen sind der Übersicht halber nicht dargestellt).

Der Einfluss der Donoren auf die Ligandenumgebung konnte eindeutig gezeigt werden. Dabei hängt die Ligandenfeldstärke der Eisenkomplexe unter anderem vom variablen Donor des Liganden ab. Der stärkste Donor ist das Schwefelatom gefolgt von Stickstoff und Sauerstoff. Der Einfluss zeigt sich sowohl in den strukturellen und elektronischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe, als auch in ihrer Reaktivität. Die Eisen(II)-Komplexe der drei Liganden weisen leicht verzerrt-oktaedrische Kristallstrukturen auf, jedoch ist die Anordnung der Donoren um das Ion unterschiedlich. Bei den Eisen-Komplexen der Liganden **BnTPEN** und **TPSEN** steht das tertiäre Amin der $\text{N}(\text{py})_2$ -Einheit dem sechsten variablen Liganden axial gegenüber. Im komplexierten Liganden **TPOEN** sind diese *cis*-ständig zueinander und der O-Donor befindet sich *trans*-ständig zum Coliganden. Die Eisen(II)-MeCN-Komplexe der Liganden **BnTPEN** und **TPSEN** konnten auch in Lösung miteinander verglichen werden. Bei niedrigen Temperaturen zeigen beide Komplexe diamagnetisches Verhalten. Bei höheren Temperaturen liegt $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ weiterhin als *ls*-Komplex vor, während $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ SCO-Verhalten zeigt mit einer Halbstufentemperatur von $T_{1/2} = 300 \text{ K}$.

Die Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln ist trotz ähnlichen Verhaltens der Eisen(II)-Komplexe in Lösung völlig unterschiedlich. Während der **BnTPEN** in der Lage ist ein relativ langlebige Oxoferrylspezies zu stabilisieren, konnte die Existenz von hochvalenten Eisenkomplexen des **TPSEN** nur indirekt gezeigt werden, da diese vermutlich intramolekular abreagieren. Allerdings konnte eine Eisen(III)-Hydroperoxid-Spezies des Liganden **TPSEN** generiert werden.

Anhand von verschiedenen Eisen(II)-Komplexen des **TPSEN** konnte der Einfluss eines Donors zusätzlich über die Variation des Coliganden an sechster Koordinationsstelle untersucht werden. Dazu wurde der sechste Donor Y am $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Y})]^{n+}$ -Komplex ($\text{Y} = \text{OTf}, \text{MeCN}, \text{py}$) variiert und das Verhalten sowohl in Lösung als auch mittels DFT-Rechnungen untersucht (siehe Abb. 4.2). Die

Farbe der Substanzen, der Spinzustand und auch das Verhalten in Lösung variiert bei den Komplexen, was im Einklang mit den Annahmen aus der Ligandenfeldtheorie ist. Während der Eisen(II)-Triflat-Komplex eine reine *hs*-Verbindung mit paramagnetischem Verhalten in Lösung ist, handelt es sich bei $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})]^{2+}$ um SCO-Systeme. Wobei sich letztere stark in ihrer Halbstufentemperatur ($T_{1/2}(\text{MeCN}) \approx 300 \text{ K}$ und $T_{1/2}(\text{py}) \approx 230 \text{ K}$) unterscheiden.

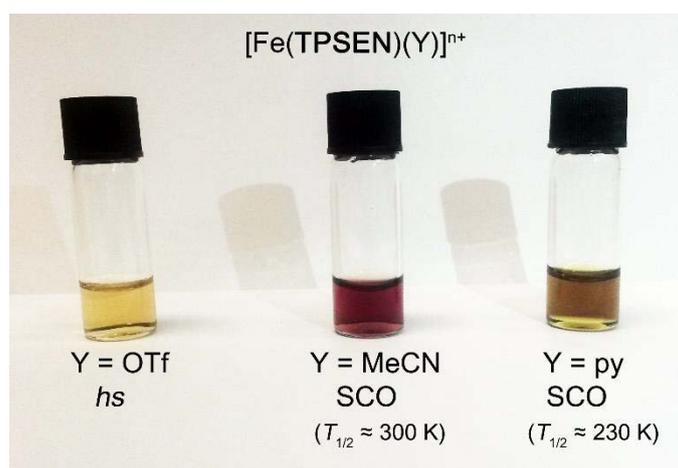


Abb. 4.2: Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{Y})]^{n+}$ gelöst in Dichlormethan ($\text{Y} = \text{OTf}$, gelb), Acetonitril ($\text{Y} = \text{MeCN}$, rot) und Pyridin ($\text{Y} = \text{py}$, grün).

Nach der Variation der Donoren wurde der Einfluss der Donorenanordnung untersucht. Dazu wurden zwei im Arbeitskreis *Grohmann* entwickelte, strukturell ähnliche N_5 -Liganden mit identischem Donorsatz verwendet. Die Liganden ähneln dem literaturbekannten System **BnTPEN** und setzen sich ebenfalls aus drei Pyridin- und zwei Amindonoren zusammen. Während im Ligand **L03** die Amindonoren über einen Diazepanring miteinander verbunden sind, handelt es sich bei dem Liganden **L04**, wie beim **BnTPEN**, um einen offenkettigen Liganden (siehe Abb. 4.1). Diese Liganden erlauben es, den Effekt der Ligand-vermittelten Verzerrung auf Struktur-, Konfigurations- und Spinzustandspräferenzen der Metallkomplexe isoliert zu untersuchen.

Die durch den Liganden erzeugte Verzerrung konnte an Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{N}_5)(\text{X})]\text{Y}$ (mit $\text{X} = \text{MeCN}$, OTf und $\text{Y} = \text{OTf}$, BPh_4) untersucht werden und ein großer Einfluss auf die Struktur des Koordinationspolyeders festgestellt werden. Die abstrahierten Koordinationspolyeder sind in Abb. 4.3 schematisch dargestellt und wurden den Kristallstrukturen der Eisen(II)-Komplexe der Liganden **L03**, **L04** und **BnTPEN** entnommen.^[66,92] Der elementare Unterschied im Ligandenrückgrat der Liganden ist zur Verdeutlichung rot dargestellt.

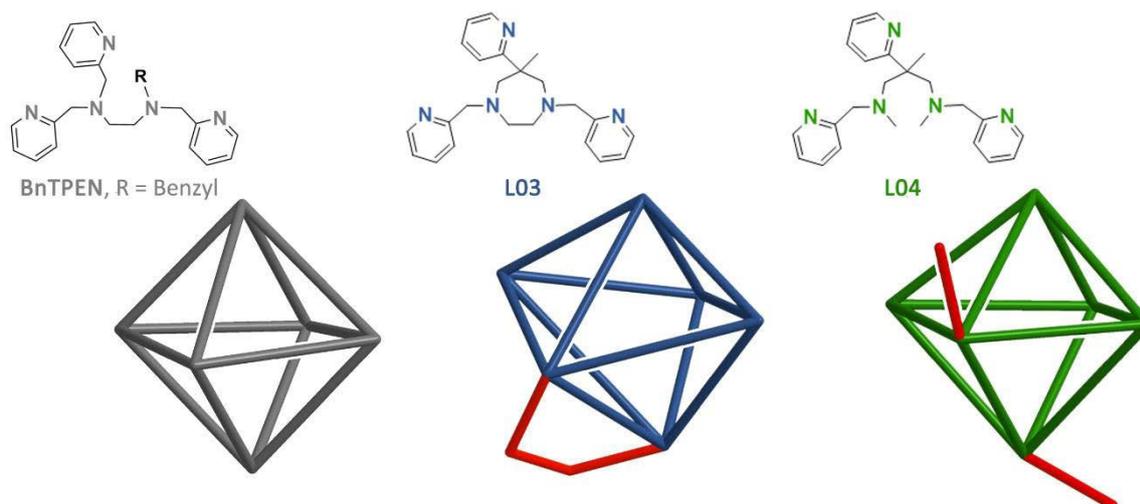


Abb. 4.3: Abstrakte Darstellung der Auswirkung der Unterschiede im Ligandenrückgrat auf die Verzerrung auf das Koordinationspolyeder der Eisenkomplexe.

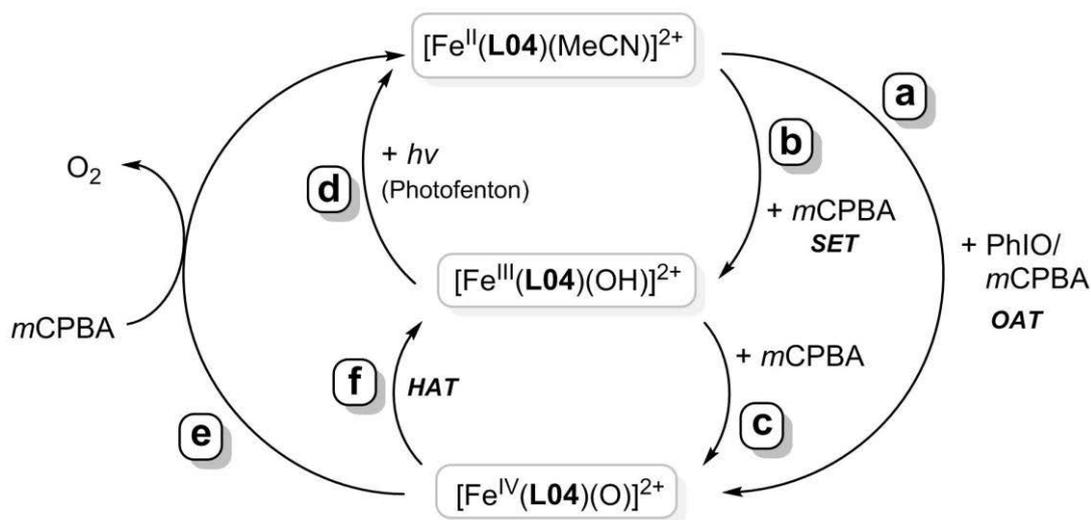
Die Liganden **L04** und **BnTPEN** erlauben dem Komplex durch ihre offenkettige Struktur mit „flexiblem“ Ligandrückgrat viel Freiheit bei der räumlichen Anordnung der Donoren ohne das Auferlegen von Zwängen. Dadurch bilden die Komplexe unabhängig von der Art des Coliganden ein nahezu ideales Oktaeder. Im „cyclische“ Liganden **L03** kann die *trans*-Verlängerung der Fe-N-Bindungen durch das starre Ligandenrückgrat nicht kompensiert werden. Die verbrückende Ethylengruppe im Liganden führt damit sterische Zwänge, die zu einer stärkeren Verzerrung des Donorsatzes um das Zentralion führen. Dadurch wird der *trans*-Einfluss des Coliganden X verstärkt. Die Kombination beider Aspekte führt zu einer massiven radialen Verzerrung und zu sekundären Struktureffekten. Die Rigidität des Liganden **L03** erzwingt daher ein stark verzerrtes Koordinationspolyeder, welches zwischen einem Oktaeder und einem regulären trigonalen Prisma liegt.

Die Verzerrung beeinflusst allerdings nicht nur die Geometrie der Komplexe, sondern auch ihre elektronische Struktur. So reduziert die Ligand-bedingte Verzerrung in **L03** signifikant die Ligandenfeldstärke der Eisen(II)-Komplexe, was zu einer ausgeprägten Vorliebe des „cyclischen“ Liganden **L03** für *hs*-Komplexe und die Entstehung von Konfigurationsisomeren führt. Der offenkettige Ligand **L04** ist dagegen nicht auf *hs*-Komplexe festgelegt und stabilisiert beispielsweise in Acetonitril einen SCO-Komplex.

Die reduzierte Ligandenfeldstärke in Komplexen von **L03** führt zu einer hohen kinetischen Labilität in Bezug auf den Ligandenaustausch und die Oxidation des Zentralions. Dementsprechend unterscheiden sich die Oxoferrylspezies von **L03** und **L04** in ihren spektroskopischen Eigenschaften und in ihrer chemischen Reaktivität. Dabei führt die hohe

Verzerrung von **L03** zu einer hohen intrinsischen Reaktivität der Oxoferrylspezies ($t_{1/2} < 30$ min bei -30 °C). Der Eisen(IV)-oxo-Komplex mit „flexiblem“ Liganden **L04** ist dagegen wesentlich langlebiger ($t_{1/2} > 2$ h bei RT) und damit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{O})]^{2+}$, wie erwartet, ähnlich ($t_{1/2} > 6$ h bei RT).

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Oxoferrylspezies $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ als biomimetischer Nicht-Häm-Modellkomplex hinsichtlich seiner Bildung und Folgereaktionen untersucht sowie als Modellsystem für die O–O-Bindungsknüpfung im Photosystem II. Dazu wurde der Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]^{2+}$ ausführlich hinsichtlich Bildung, Reaktivität und Zerfall untersucht. Es zeigten sich erhebliche Unterschiede in der Bildungseffizienz und -geschwindigkeit, der Stabilität und dem Zerfall der Oxoferrylspezies, je nachdem, ob die Oxidation mit dem ausschließlichen Sauerstoffatom-Überträger PhIO oder mit *m*CPBA, einem Sauerstoff- als auch als Eielektronen-Übertragungsreagenz, erfolgte. In Schema 4.2 ist die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit den Oxidationsmitteln PhIO und *m*CPBA zusammengefasst.



Schema 4.2: Vorgeschlagener Mechanismus der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit den Oxidationsmitteln *m*CPBA und PhIO, rechts: Bildung, links: Zerfall).

Die Bildung der Oxoferrylspezies über eine Sauerstoffatom-Transfer-Reaktion (OAT) erfolgt Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit PhIO ($t_{\text{Bildung}} = 4$ min bei RT, Ausbeute > 80 % (a)). Ohne Substratzugabe zerfällt die Oxoferrylspezies exponentiell mit einer Zerfallszeit von $t_{1/2} \approx 120$ min. Für die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit *m*CPBA konnten dagegen zwei Wege der Oxoferryl-Bildung ausgemacht werden. Die Umsetzung führt zu 30 % direkt über eine OAT-Reaktion zur Oxoferrylspezies (a) und zu 70 % über die Zwischenstufe des Eisen(III)-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L04})(\text{OH})]^{2+}$ (SET, b) mit anschließender HAT- oder SET-Reaktion durch ein weiteres Äquivalent *m*CPBA (c). Eine maximale Ausbeute der Oxoferrylspezies von > 80 % kann durch den Einsatz von 5-6 Äq. *m*CPBA erzielt werden (Ausbeute (1 Äq): 30 %).

Aus der Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit einer überstöchiometrischen Menge an *mCPBA* konnte ohne Zugabe eines weiteren Substrates die Bildung von Disauerstoff und die lichtgetriebene partielle Rückbildung des Ausgangskomplexes gezeigt werden. Eine solche Beobachtung konnte für ähnliche Systeme bisher nicht gemacht werden. Während viele Eisen(IV)-oxo-Spezies durch die Umsetzung von Eisen(II)-Komplexen mit O_2 generiert werden können,^[14] ist das für $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ nicht möglich.^[92] Bei der lichtgetriebenen Rückbildung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ handelt es sich größtenteils um den Zerfall von intermediär gebildetem $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OH})]^{2+}$ mittels Photofenton-Reaktion (**d**). Aber auch der Zerfall der Oxoferrylspezies kann durch Reaktion mit weiterer *mCPBA* zu einem erheblichen Teil zur Rückbildung des Eisen(II)-Komplexes unter Sauerstofffreisetzung führen(**e**).

Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit einem Überschuss an *mCPBA* führt zu einer signifikanten Bildung von Disauerstoff, welcher sowohl in der Gasphase (Lichtleiter) als auch Lösung (Clark-Elektrode) nachgewiesen werden konnte. Dabei stellt die Oxoferrylspezies eine Art Ruhezustand der O_2 -Produktion dar. Das konnte sowohl durch eine schrittweise Reaktionsführung als auch durch weiterführende Isotopenmarkierungs-Experimente mittels EI-Massenspektrometrie^[141] gezeigt werden. Denn im Gegensatz zu *mCPBA* setzt die mit PhIO gebildete Oxoferrylspezies keinen Sauerstoff frei. Die Sauerstofffreisetzung muss erst durch Zugabe von *mCPBA* aktiviert werden. Erste Untersuchungen am verwandten, literaturbekannten System $[(\mathbf{BnTPEN})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})]^{2+}$ zeigen ebenfalls eine Freisetzung von Sauerstoff durch Umsetzung mit *mCPBA*.

Dieser letzte Aspekt der Oxoferryl-Reaktivität ist für Nicht-Häm-Eisenverbindungen bisher beispiellos. Während viele Eisen(IV)-oxo-Spezies durch die Umsetzung von Eisen(II)-Komplexen mit O_2 generiert werden können,^[14] ist das für $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\mathbf{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ nicht möglich.^[74] Damit kann das vorgestellte System als erstes Modellsystem für die Eisenvermittelte O–O-Bindungsknüpfung über eine nicht-Häm- Eisen(IV)-oxo-Spezies mit einer labilen Koordinationsstelle unter milden Konditionen (*mCPBA*) betrachtet werden. Da es hinsichtlich der Speziation des Donors und der Topologie keine Besonderheiten in der Struktur der Liganden **L03** und **BnTPEN** gibt, kann davon ausgegangen werden, dass ähnliche Beobachtungen mit anderen Nicht-Häm-Systemen mit pentadentaten Liganden gemacht werden können. Als entscheidende Anforderung kann die Inertheit der Eisen(II)-Ausgangsverbindungen gegenüber O_2 angenommen werden.

5 Anhang

5.1 Literaturverzeichnis

- [1] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2012**.
- [2] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [3] L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333–340.
- [4] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, Jr., J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953–996.
- [5] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329–2364.
- [6] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986.
- [7] M. Guo, T. Corona, K. Ray, W. Nam, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 13–28.
- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier Ltd, Oxford, **1997**.
- [9] L. D. Slep, F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2942–2945.
- [10] M. Bröring, in *Iron Catal. Org. Chem.* (Ed.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 48–72.
- [11] L. D. Slep, F. Neese, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3048–3051.
- [12] M. Costas, K. Chen, L. Que, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 517–544.
- [13] W. N. Oloo, L. Que, Jr., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2612–2621.
- [14] A. R. McDonald, L. Que, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 414–428.
- [15] S. P. de Visser, J.-U. Rohde, Y.-M. Lee, J. Cho, W. Nam, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *257*, 381–393.
- [16] J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 720.
- [17] R. Singh, G. Ganguly, S. O. Malinkin, S. Demeshko, F. Meyer, E. Nordlander, T. K. Paine, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1862–1876.

- [18] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [19] A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young, J. R. Frisch, R. Guillot, J. J. Girerd, E. Münck, L. Que, Jr., F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7064–7067.
- [20] A. Grohmann, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1432–1440.
- [21] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2884–2886.
- [22] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306–5317.
- [23] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037–1039.
- [24] D. Mandal, D. Mallick, S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 107–117.
- [25] D. Janardanan, Y. Wang, P. Schyman, L. Que, Jr., S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3342–3345.
- [26] S. H. Bae, M. S. Seo, Y. M. Lee, K. Bin Cho, W. S. Kim, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8027–8031.
- [27] A. R. McDonald, Y. Guo, V. V. Vu, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, Jr., *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1680–1693.
- [28] M. Martinho, F. Banse, J. F. Bartoli, T. A. Mattioli, P. Battioni, O. Horner, S. Bourcier, J. J. Girerd, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9592–9596.
- [29] A. Stritt, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2016**.
- [30] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472–473.
- [31] M. Costas, A. Stubna, W. Nam, L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, M. R. Bukowski, M. H. Lim, E. Münck, J.-U. Rohde, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 3665–3670.
- [32] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Q. Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622–3626.
- [33] D. C. Lacy, R. Gupta, K. L. Stone, J. Greaves, J. W. Ziller, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12188–12190.

- [34] H. D. Holland, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2006**, *361*, 903–915.
- [35] Y. Gao, T. Åkermark, J. Liu, L. Sun, B. Åkermark, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8726–8727.
- [36] B. Limburg, E. Bouwman, S. Bonnet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1451–1467.
- [37] M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, B. Åkermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001.
- [38] M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21–35.
- [39] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974–13005.
- [40] P. E. M. Siegbahn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1779–1786.
- [41] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 16462–16463.
- [42] M. D. Kärkäs, B. Åkermark, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14421–14461.
- [43] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- [44] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [45] L. Duan, L. Wang, F. Li, F. Li, L. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2084–2096.
- [46] L. Duan, C. M. Araujo, M. S. G. Ahlquist, L. Sun, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 15584–15588.
- [47] L. Duan, A. Fischer, Y. Xu, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10397–10399.
- [48] A. Llobet, S. Mandal, T. Privalov, F. Bozoglian, B. Stewart, L. Duan, L. Sun, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 418–423.
- [49] X. Sala, S. Maji, R. Bofill, J. García-Antón, L. Escriche, A. Llobet, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 504–516.
- [50] S. Kundu, E. Matito, S. Walleck, F. F. Pfaff, F. Heims, B. Rábay, J. M. Luis, A. Company, B. Braun, T. Glaser, K. Ray, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2787–2791.
- [51] Z. Codolà, I. Gamba, F. Acuna-Parés, C. Casadevall, M. Clémancey, J. M. Latour, J. M. Luis, J. Lloret-Fillol, M. Costas, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 323–333.
- [52] K. Ray, F. Heims, M. Schwalbe, W. Nam, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2015**, *25*, 159–171.
- [53] N. Lehnert, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8271–8290.

- [54] D. Hong, S. Mandal, Y. Yamada, Y. Lee, W. Nam, A. Llobet, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9522–9531.
- [55] T. Liu, B. Zhang, L. Sun, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 31–43.
- [56] W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10990–10991.
- [57] Y. Liu, R. Xiang, X. Du, Y. Ding, B. Ma, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12779–12782.
- [58] W. P. To, T. Wai-Shan Chow, C. W. Tse, X. Guan, J. S. Huang, C. M. Che, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5891–5903.
- [59] P. Tan, H. K. Kwong, T. C. Lau, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12189–12192.
- [60] M. Costas, J. M. Luis, F. Acuña-Parés, I. Garcia-Bosch, Z. Codolà, I. Prat, J. Lloret-Fillol, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8042–8047.
- [61] J. Lloret-Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla, M. Costas, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 807–813.
- [62] B. Das, A. Orthaber, S. Ott, A. Thapper, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1178–1186.
- [63] A. K. Vannucci, T. J. Meyer, C. J. Dares, M. K. Coggins, M.-T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5531–5534.
- [64] J. England, J. O. Bigelow, K. M. Van Heuvelen, E. R. Farquhar, M. Martinho, K. K. Meier, J. R. Frisch, E. Münck, L. Que, Jr., *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1204–1215.
- [65] 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.
- [66] N. Ortega-Villar, V. M. Ugalde-Saldívar, M. C. Muñoz, L. A. Ortiz-Frade, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. A. Real, R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7285–7293.
- [67] L. Que, Jr., *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 493–500.
- [68] L. Duelund, R. Hazell, C. J. McKenzie, L. Preuss Nielsen, H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 152–156.
- [69] A. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, S. Schindler, M. Weitzer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 310–317.
- [70] T. Nebe, A. Beitat, C. Würtele, C. Dücker-Benfer, R. van Eldik, C. J. McKenzie, S. Schindler,

- Dalton Trans.* **2010**, 39, 7768–7773.
- [71] S. P. De Visser, K. Oh, A. R. Han, W. Nam, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4632–4641.
- [72] F. Li, M. Wang, C. Ma, A. Gao, H. Chen, L. Sun, *Dalton Trans.* **2006**, 2427–2434.
- [73] M. Schmidt, D. Wiedemann, B. Moubaraki, N. F. Chilton, K. S. Murray, K. R. Vignesh, G. Rajaraman, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 958–967.
- [74] M. Schmidt, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2013**.
- [75] Y.-L. Wong, C.-Y. Mak, H. S. Kwan, H. K. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 1246–1253.
- [76] N. Lazarova, J. Babich, J. Valliant, P. Schaffer, S. James, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6763–6770.
- [77] D. Daunke, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2014**.
- [78] T. Nakajima, Y. Kawasaki, B. Kure, T. Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 4701–4710.
- [79] H. Zabrodsky, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 462–473.
- [80] A. K. Patra, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5403–5409.
- [81] G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Jr., Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Que., Jr., B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1929–1936.
- [82] L. R. Widger, Y. Jiang, A. C. McQuilken, T. Yang, M. A. Siegler, H. Matsumura, P. Moënne-Loccoz, D. Kumar, S. P. de Visser, D. P. Goldberg, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7522–7532.
- [83] U. K. Das, S. L. Daifuku, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, M. L. Neidig, J. J. Le Roy, M. Murugesu, R. T. Baker, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 987–997.
- [84] J. Lengyel, S. A. Stoian, J. J. Hrudka, S. Yergeshbayeva, R. Erkasov, A. Dragulescu-Andrasi, M. Shatruk, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 11096–11103.
- [85] U. K. Das, S. L. Daifuku, T. E. Iannuzzi, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, B. Gabidullin, M. L. Neidig, R. Tom Baker, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 13766–13776.
- [86] A. Arroyave, A. Lennartson, A. Dragulescu-Andrasi, K. S. Pedersen, S. Piligkos, S. A. Stoian, S. M. Greer, C. Pak, O. Hietsoi, H. Phan, S. Hill, C. J. McKenzie, M. Shatruk, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 5904–5913.

- [87] P. Mialane, A. Nivorojkine, G. Pratviel, L. Azéma, M. Slany, F. Godde, A. Simaan, F. Banse, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J. Sainton, O. Horner, J. Guilhem, L. Tchertanova, B. Meunier, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1085–1092.
- [88] V. Balland, F. Banse, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Ghiladi, T. A. Mattioli, C. Philouze, G. Blondin, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2470–2477.
- [89] L. Pauling, *Grundlagen Der Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1973**.
- [90] S. M. Owen, A. T. Brooker, *Konzepte Der Anorganischen Chemie*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, **1994**.
- [91] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [92] N. Kroll, K. Theilacker, M. Schoknecht, D. Baabe, D. Wiedemann, M. Kaupp, A. Grohmann, G. Hörner, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19232–19247.
- [93] K. P. Bryliakov, E. A. Duban, E. P. Talsi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 72–76.
- [94] H. Petzold, P. Djomgoue, G. Hörner, J. M. Speck, T. Ruffer, D. Schaarschmidt, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13798–13809.
- [95] H. Petzold, P. Djomgoue, G. Hörner, C. Lochenie, B. Weber, T. Ruffer, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 491–506.
- [96] D. W. Blakesley, S. C. Payne, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1979–1989.
- [97] J.-U. Rohde, S. Torelli, X. Shan, M. H. Lim, E. J. Klinker, J. Kaizer, K. Chen, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16750–16761.
- [98] V. Balland, M.-F. Charlot, F. Banse, J.-J. Girerd, T. A. Mattioli, E. Bill, J.-F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 301–308.
- [99] J.-J. Girerd, F. Banse, A. J. Simaan, *Struct. Bond.* **2000**, *97*, 145–177.
- [100] A. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, S. Schindler, M. Weitzer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 310–317.
- [101] M. Martinho, P. Dorlet, E. Rivière, A. Thibon, C. Ribal, F. Banse, J.-J. Girerd, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3182–3188.
- [102] A. Thibon, J.-F. Bartoli, S. Bourcier, F. Banse, *Dalton Trans.* **2009**, 9587–9594.

- [103] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1512–1514.
- [104] R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 264–265.
- [105] A. J. Simaan, F. Banse, P. Mialane, A. Boussac, S. Un, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J.-J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 993–996.
- [106] K. B. Jensen, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, J. Z. Pedersen, H. M. Svendsen, *Chem. Commun.* **1999**, 1313–1314.
- [107] M. E. Vries, R. M. Crois, Spek, *Chem. Commun.* **1997**, 1549–1550.
- [108] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.
- [109] D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755–1763.
- [110] M. Haryono, F. W. Heinemann, K. Petukhov, K. Gieb, P. Müller, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2136–2143.
- [111] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.
- [112] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, **2011**.
- [113] D. P. E. Dickson, F. J. Berry, *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **1986**.
- [114] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, M. S. S. Brooks, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 2707–2710.
- [115] B. I. Bleaney, B. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, Oxford Classical Texts In The Physical Sciences, Oxford University Press, New York, **2013**.
- [116] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81–122.
- [117] J. England, G. J. P. Britovsek, N. Rabadia, A. J. P. White, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3752–3767.
- [118] L. Benhamou, A. Thibon, L. Brelot, M. Lachkar, D. Mandon, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14369–14380.

- [119] K. Ray, S. M. Lee, L. Que, Jr., *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1066–1069.
- [120] L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1114–1137.
- [121] D. R. Powell, J. Mukherjee, V. W. Day, M. K. Zart, A. S. Borovik, R. L. Lucas, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5780–5786.
- [122] D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585–606.
- [123] A. Franke, T. P. Zimmermann, N. Orth, T. Glaser, T. Limpke, I. Ivanovic-Burmazovic, S. Walleck, A. Stammler, H. Bögge, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10457–10468.
- [124] J. Cladyden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [125] Y. Goto, T. Matsui, S. Ozaki, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9497–9502.
- [126] S. J. Kim, R. Latifi, H. Y. Kang, W. Nam, S. P. de Visser, *Chem. Commun.* **2009**, 1562–1564.
- [127] W. Nam, Y. M. Lee, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2014–2022.
- [128] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522–531.
- [129] Y.-M. Lee, H. Kotani, T. Suenobu, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 434–435.
- [130] S. Hong, Y. M. Lee, K. Bin Cho, K. Sundaravel, J. Cho, M. J. Kim, W. Shin, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11876–11879.
- [131] M. P. Jensen, S. J. Lange, M. P. Mehn, E. L. Que, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2113–2128.
- [132] M. S. Seo, J. H. In, S. O. Kim, N. Y. Oh, J. Hong, J. Kim, L. Que, Jr., W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2417–2420.
- [133] M. Puri, A. Company, G. Sabenya, M. Costas, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5818–5827.
- [134] A. Company, I. Prat, J. R. Frisch, D. R. Mas-Ballesté, M. Güell, G. Juhász, X. Ribas, D. E. Münck, J. M. Luis, L. Que, Jr., et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1622–1634.
- [135] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1993**, *73*, 75–78.
- [136] R. G. Zepp, B. C. Faust, H. Jürg, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 313–319.

- [137] J. J. Braymer, K. P. O'Neill, J.-U. Rohde, M. H. Lim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5376–5380.
- [138] K. Ray, J. England, A. T. Fiedler, M. Martinho, E. Münck, L. Que, Jr., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *2*, 8068–8071.
- [139] H. Furutachi, K. Hashimoto, S. Nagatomo, T. Endo, S. Fujinami, Y. Watanabe, T. Kitagawa, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4550–4551.
- [140] S. Sun, Z. S. Li, S. L. Chen, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 973–981.
- [141] I. Speckmann, Masterarbeit, Technische Universität Berlin, **2017**.
- [142] E. A. Bagshaw, J. L. Wadham, M. Mowlem, M. Tranter, J. Eveness, A. G. Fountain, J. Telling, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 700–705.
- [143] O. S. Wolfbein, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4269–4283.
- [144] M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen, P. Kurz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2233–2237.
- [145] B. R. Streit, B. Blanc, G. S. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, J. L. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5711–5724.
- [146] S. Kundu, M. Schwalbe, K. Ray, *Inorg. React. Mech.* **2012**, *8*, 41–57.
- [147] E. Design, O. O. B. Formation, T. A. Betley, Q. Wu, T. Van Voorhis, D. G. Nocera, **2008**, *47*, 1849–1861.
- [148] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, **2005**.
- [149] S. Neudeck, S. Maji, I. López, S. Meyer, F. Meyer, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 24–27.
- [150] W. D. Hewson, L. P. Hager, in *Porphyrins Vol. VII Biochem. Part B* (Ed.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, 295–332.
- [151] J. Gülzow, *Persönliche Mitteilung*, Berlin, **2019**.
- [152] J. J. Braymer, K. P. O'Neill, J.-U. Rohde, M. H. Lim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5376–5380.
- [153] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2009**, *85*, 532–536.

5.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Äq	Äquivalent
ber.	berechnet
BnTPEN	<i>N</i> -Benzyl- <i>N,N',N'</i> -tris(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin
BPh ₄	Tetraphenylborat, B(C ₆ H ₅) ₄
<i>C</i>	Curie-Konstante
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett (NMR), Tag
d. h.	das heißt
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dt	Dublett von Triplets (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EtTPEN	<i>N</i> -Ethyl- <i>N,N',N'</i> -tris(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin
ESI	Elektrospray Ionisation (MS)

fwhm	Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
gef.	gefunden
H ₃ buea	1,1,1-Tris(2-(<i>tert</i> -butylurealato)ethyl)-amin
HR-MS	High Resolution Mass Spektrometry
<i>hs</i>	<i>high spin</i>
HV	Hochvakuum
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
<i>ls</i>	<i>low spin</i>
[<i>M</i> +H] ⁺	Molekülion
M	Metall
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i> CPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeTPEN	<i>N</i> -Methyl- <i>N,N',N'</i> -tris(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin
MeCN	Acetonitril
MS	Massenspektrum
MsCl	Methansulfonsäurechlorid
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>m/z</i>	atomare Masseneinheit
N3PySR	<i>N</i> -((di(pyridin-2-yl)methyl)- <i>N</i> -(2-pyridinylmethyl)- <i>N</i> -(2-cyanoethyl)thio)benzyl)-amin
N3Py ^{amide} SR	<i>N</i> -(6-(((2-((2-cyanoethyl)thio)benzyl)(di(pyridin-2-yl)methyl)-amino)methyl)-2-pyridinyl)-2,2-dimethylpropanamid

N4Py	<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylmethyl)- <i>N</i> -(bis-2-pyridylmethyl)-amin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf	Triflat, CHF ₃ O ₃ S
PhIO	Iodosylbenzol
ppm	parts per million
Py	Pyridin
Py ₅	2,6-Bis[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]-pyridin
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SCO	Spin crossover
SiO ₂	Kieselgel
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
t	Triplett (NMR)
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
TMS	Tetramethylsilan
TPA	Tris(2-pyridylmethyl)-amin
TMC	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
TMG ₃ tren	1,1,1-Tris(2-[N ² -(1,1,3,3-tetramethylguanidinium)]ethyl)-amin
TPEN	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin
TPMPN	<i>N</i> -Methyl- <i>N,N',N'</i> -tris(2-pyridylmethyl)propan-1,3-diamin
TPHEN	<i>N</i> -Ethan-1-ol- <i>N,N',N'</i> -tris(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin
TPOEN	<i>N,N</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2-(pyridin-2-ylmethoxy)ethan-1-amin
TPSEN	<i>N,N</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2-[(pyridin-2-ylmethyl)thio]ethan-1-amin
χ	Suszeptibilität
z. B.	zum Beispiel

5.3 Kristallstrukturdaten

5.3.1 [Fe(TPSEN)(MeCN)(OTf)₂ · 0.5 MeCN

Verbindung	[Fe(TPSEN)(MeCN)(OTf) ₂ · 0.5 MeCN
Summenformel	C ₂₄ H ₂₅ F ₆ FeN ₅ O ₆ S ₃ , 0.5 (C ₂ H ₃ N)
<i>M</i> [g · mol ⁻¹]	766.05
Kristallgröße [mm ³]	0.35 x 0.24 x 0.06
Farbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.2033(8)
<i>b</i> [Å]	12.5128(10)
<i>c</i> [Å]	13.0177(12)
α [°]	114.115(8)
β [°]	93.868(7)
γ [°]	110.160
<i>V</i> [Å ³]	1516.7(2)
Temperatur [K]	173
Wellenlänge [Å]	0.71073
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{ber} [mg · m ⁻³]	1.677
Lin.Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.791
<i>F</i> (000)	782
2 θ Bereich [°]	2.504 bis 28.144
<i>h, k, l</i> -Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	8852
Unabhängige Reflexe	5990 [R(int) = 0.0309]
Absorptionskorrektur	analytisch
Verfeinerung (an <i>F</i> ²)	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
GooF gegen <i>F</i> ²	<i>S</i> = 1.027
<i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0842, <i>wR</i> ₂ = 0.2260

R (beob. Reflexe)	$R1 = 0.1145$, $wR2 = 0.2533$
max/min Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.176 und -0.599

5.3.2 [Fe(L03)(MeCN)(BPh₄)₂]

Verbindung	[Fe(L03)(MeCN)(BPh ₄) ₂]
Summenformel	C ₇₂ H ₇₀ B ₂ FeN ₆
M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	1108.82
Kristallgröße [mm^3]	0.23 x 0.09 x 0.09
Farbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [\AA]	12.0919(2)
b [\AA]	33.6364(5)
c [\AA]	14.6502(2)
α [$^\circ$]	90
β [$^\circ$]	90.496(10)
γ [$^\circ$]	90
V [\AA^3]	5958.42(16)
Temperatur [K]	150.00(10)
Wellenlänge [\AA]	1.54184
Z	4
D_{ber} [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]	1.236
Lin.Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2.399
$F(000)$	2344
2θ Bereich [$^\circ$]	2.63 bis 67.50
h, k, l -Bereich	$-14 \leq h \leq 14$, $-40 \leq k \leq 40$, $-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	46761
Unabhängige Reflexe	10755 [$R(\text{int}) = 0.0597$]
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Verfeinerung (an F^2)	Full-matrix least-squares on F^2

Goof gegen F^2 $S = 1.035$ R (alle Daten) $R1 = 0.0384, wR2 = 0.0845$ R (beob. Reflexe) $R1 = 0.0523, wR2 = 0.0927$ max/min Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]

0.250 und -0.303

5.4 NMR-Spektren

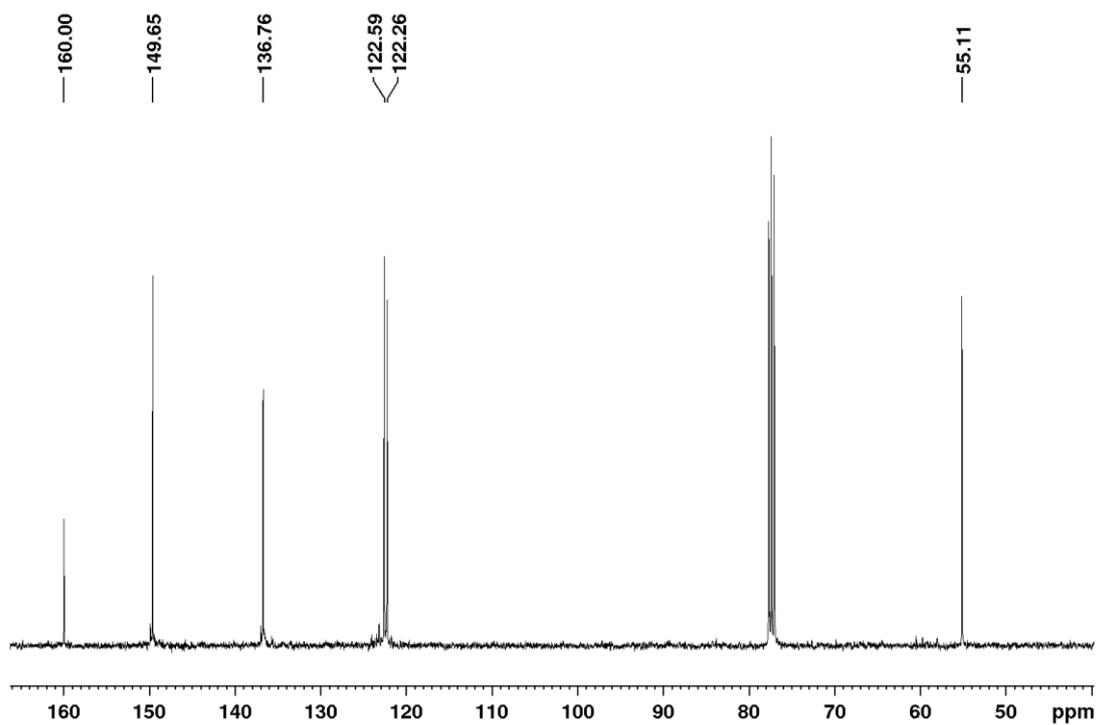


Abb. 5.1: ^{13}C -NMR-Spektrum (400 MHz, RT, CDCl_3) von **L01**.

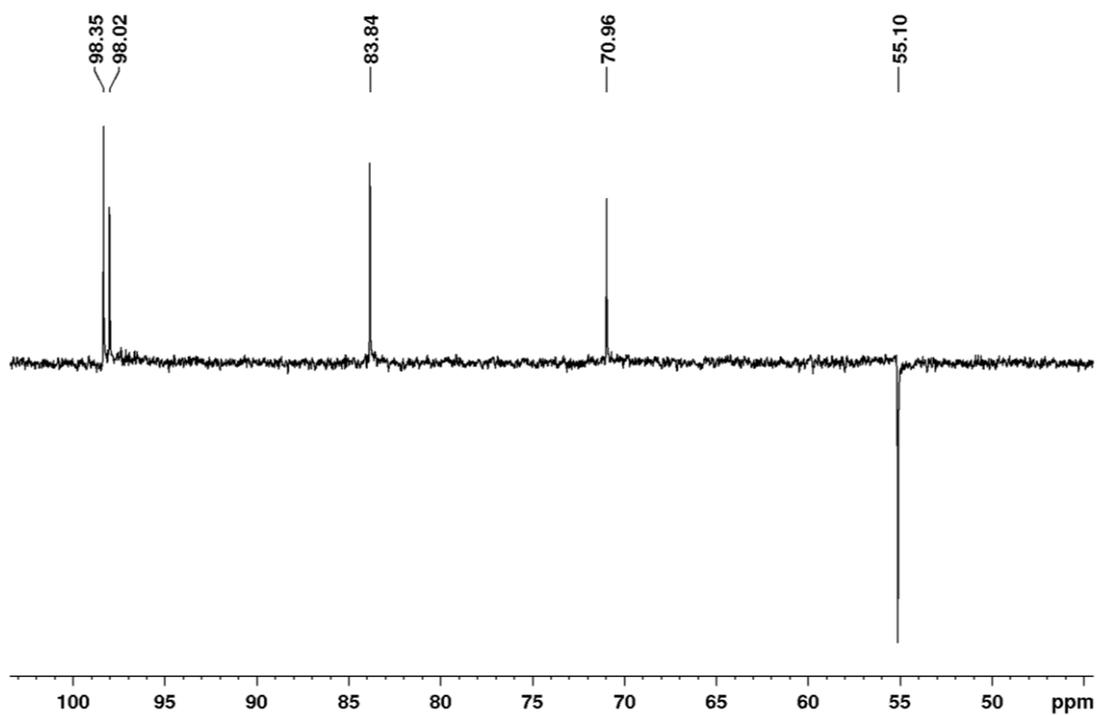


Abb. 5.2: DEPT-NMR-Spektrum (400 MHz, RT, CDCl_3) von L01.

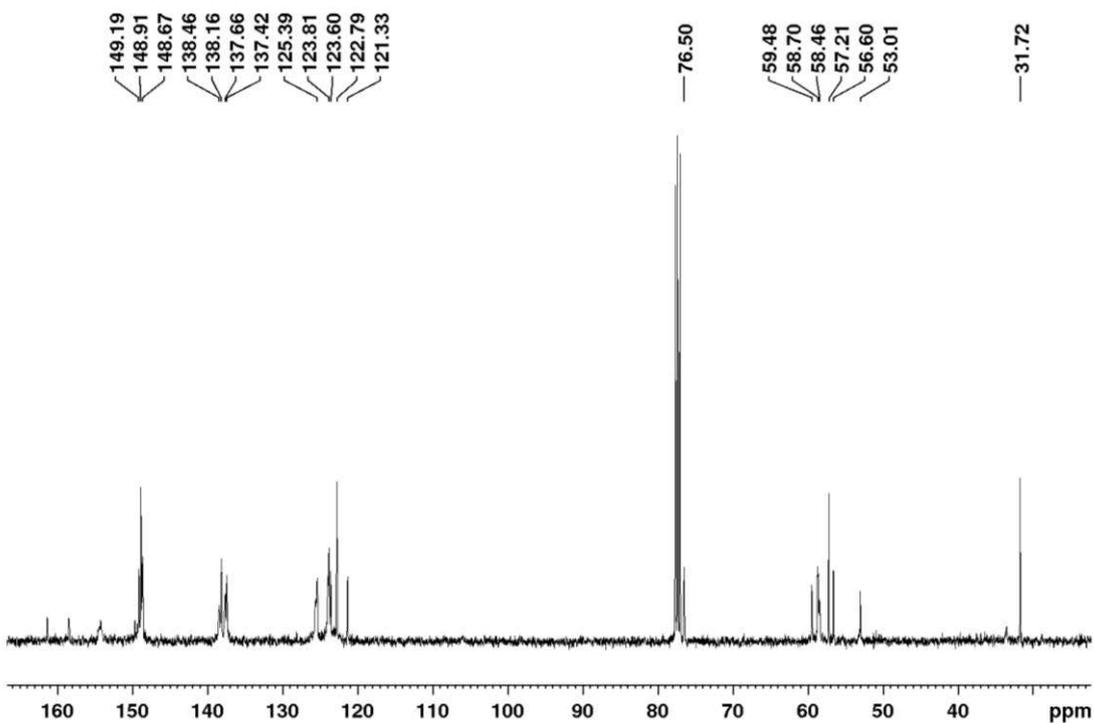


Abb. 5.3: ^{13}C -NMR-Spektrum (400 MHz, RT, CDCl_3) von L02.

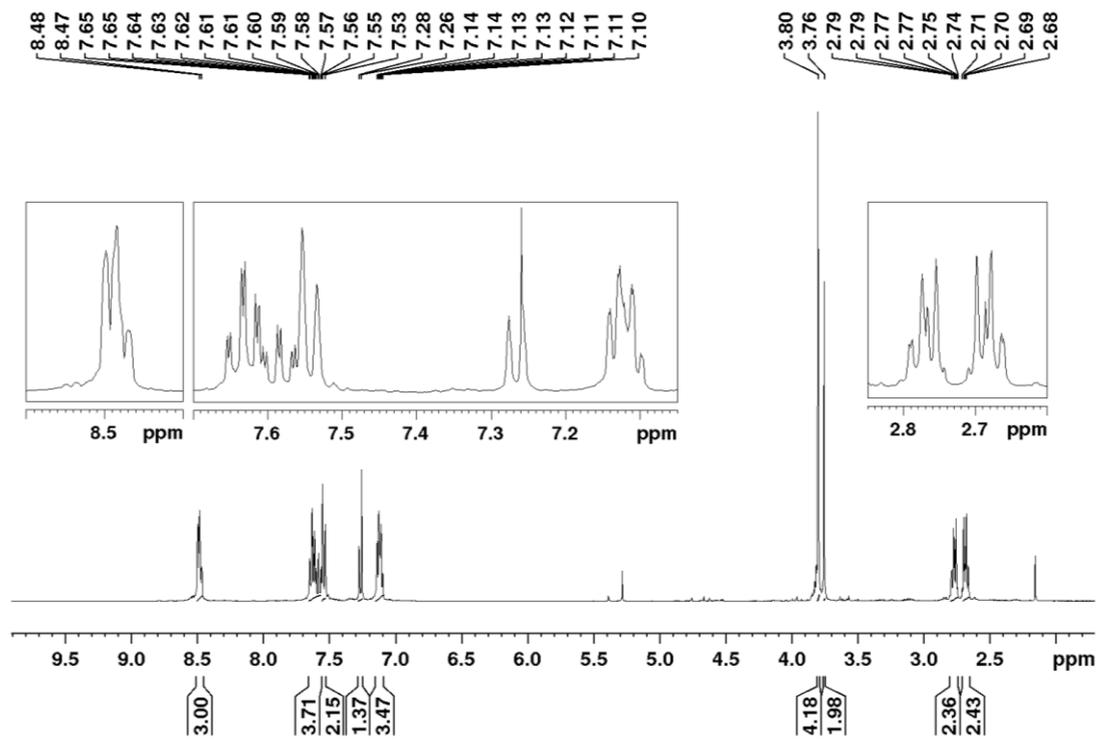


Abb. 5.4: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, RT, CDCl_3) von TPSEN.

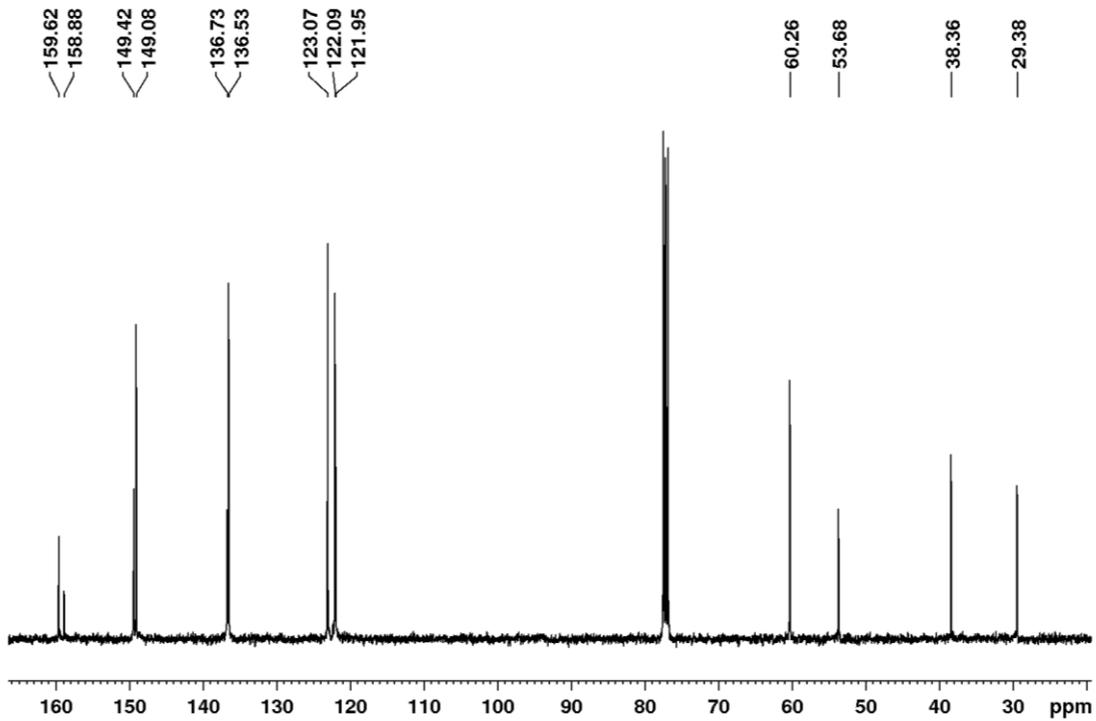


Abb. 5.5: ^{13}C -NMR-Spektrum (400 MHz, RT, CDCl_3) von TPSEN.

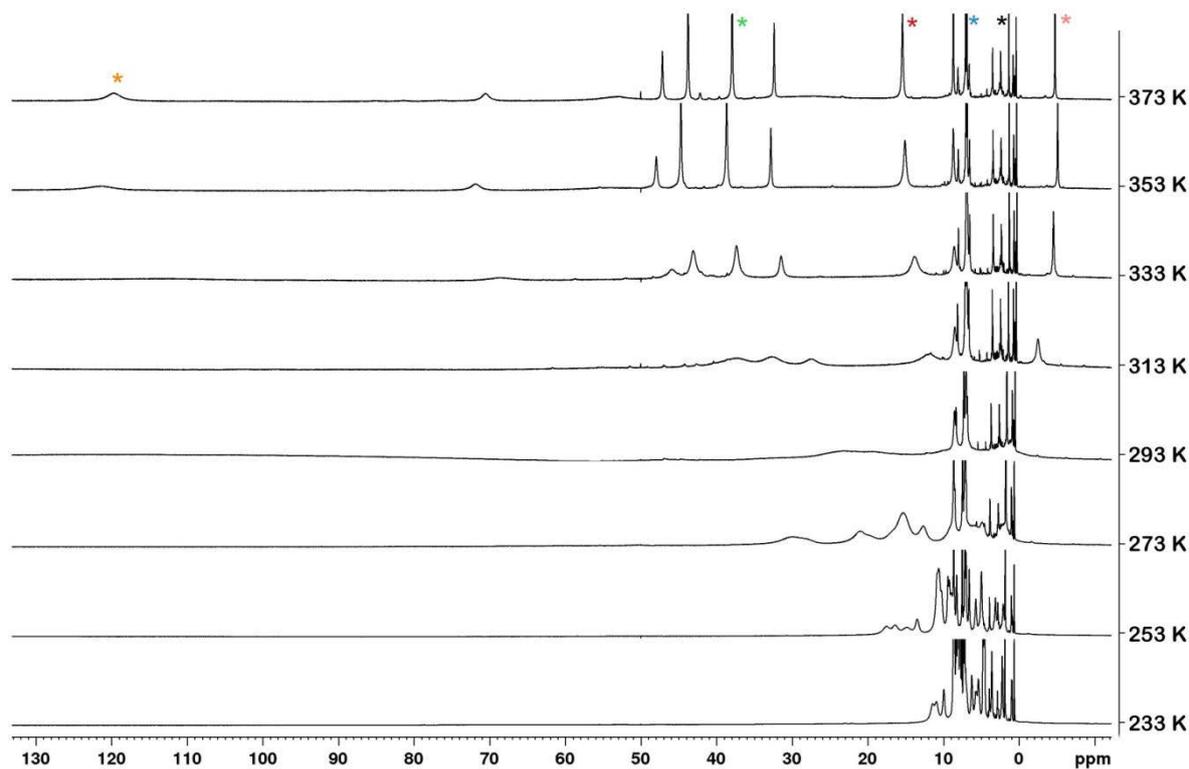


Abb. 5.6: Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, d_5 -Pyridin) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})](\text{OTf})_2$; Sternchen zeigen Signale, die über die Zeit verfolgt wurden.

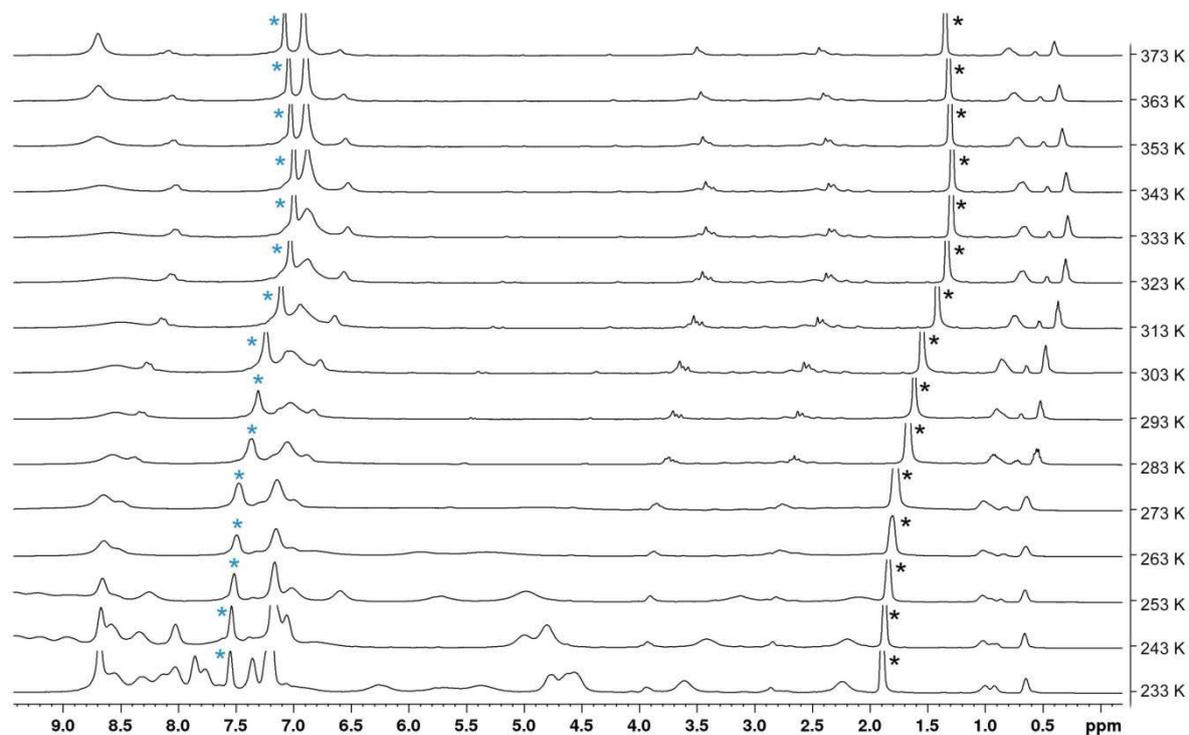


Abb. 5.7: Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, d_5 -Pyridin) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})](\text{OTf})_2$ im Bereich von 0 ppm bis 9 ppm; Verfolgung zweier Signale über den Temperaturbereich.

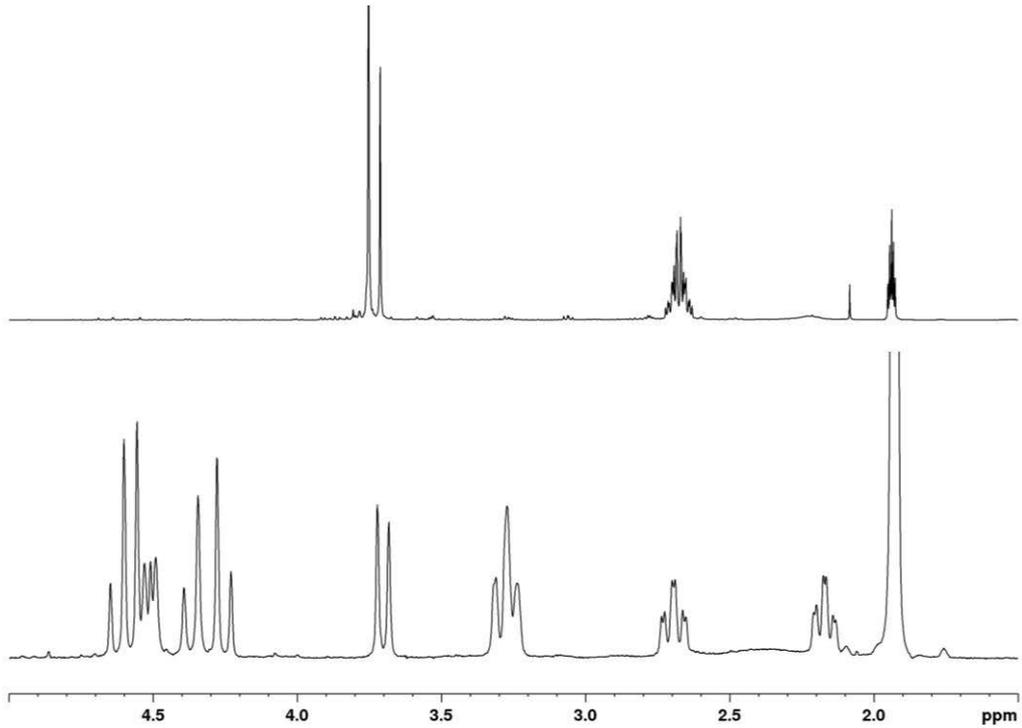


Abb. 5.8: Vergrößerung des Vergleichs der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, d₃-MeCN) von **TPSEN** (RT, oben) und **[Fe(TPSEN)(MeCN)]²⁺** (243 K, unten) im Bereich 1 – 5 ppm.

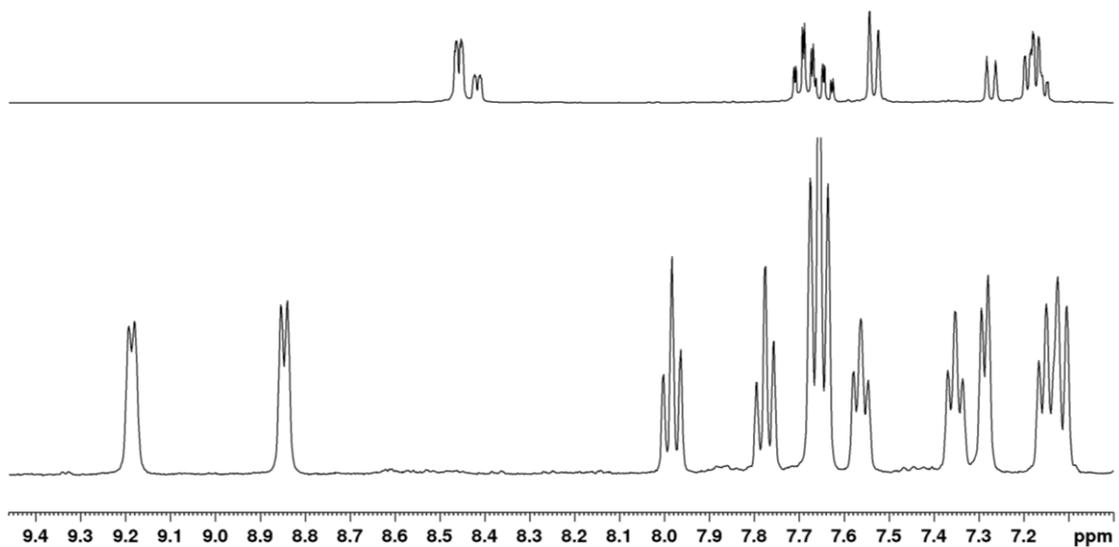


Abb. 5.9: Vergrößerung des Vergleichs der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, d₃-MeCN) von **TPSEN** (RT, oben) und **[Fe(TPSEN)(MeCN)]²⁺** (243 K, unten) im Bereich 7 – 9.5 ppm.

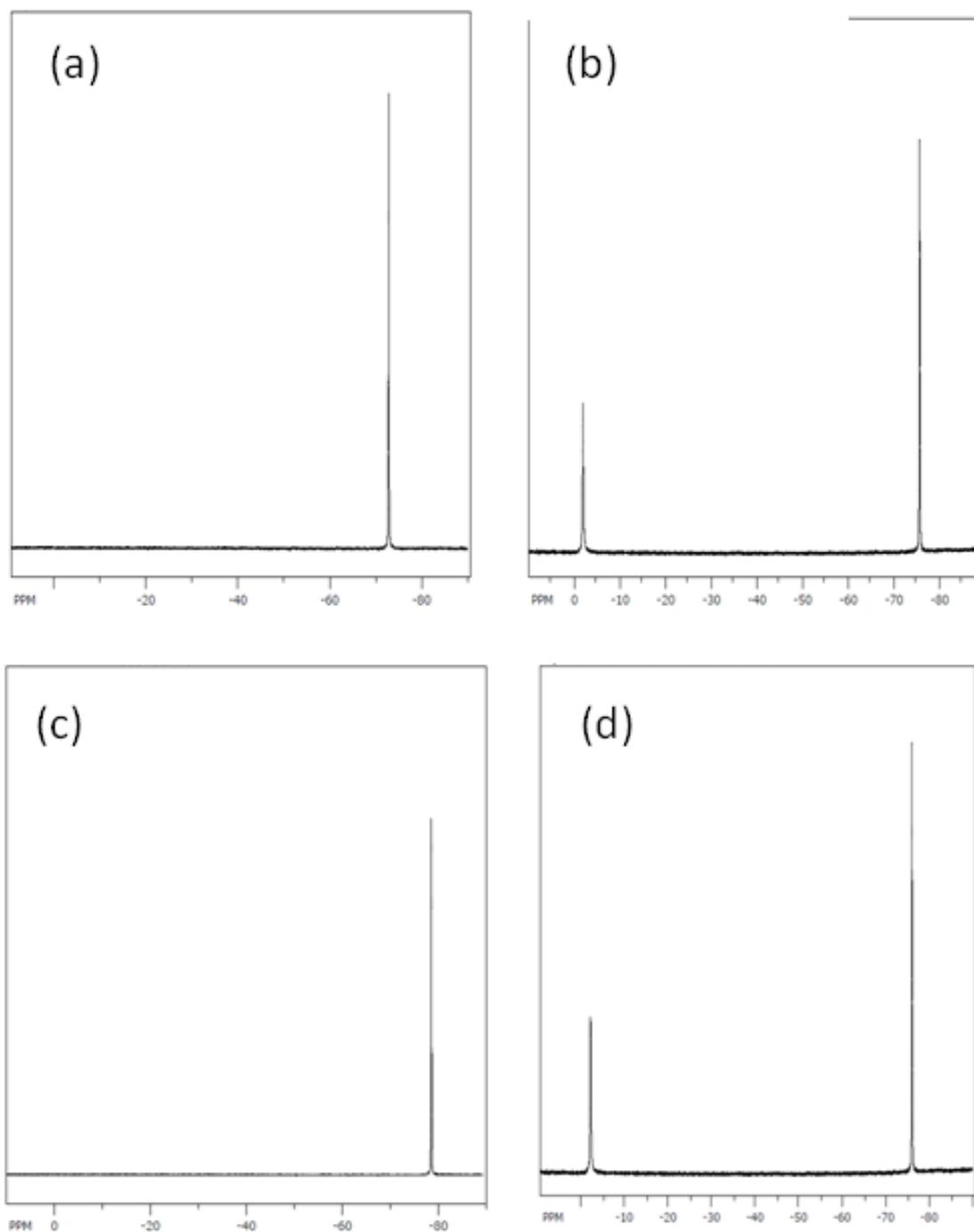


Abb. 5.10: ^{19}F -NMR-Spektrum (200 MHz, RT) von a) $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in $\text{d}_3\text{-MeCN}$, b) $[\text{Fe}(\mathbf{L03})(\text{OTf})](\text{OTf})$ in CD_2Cl_2 , c) $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in $\text{d}_3\text{-MeCN}$ und $[\text{Fe}(\mathbf{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ in CD_2Cl_2 .

5.5 Tabellen

Tabelle 5.1: Chemischen Verschiebungen einiger Signale aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{OTf})](\text{OTf})$.

T [K]	schwarz	rot	grün	rosa	blau	lila	grau
213	281.9	241.9	186.2	120.9	66.7	24.7	-52.3
223	265.4	229.6	177.7	114.1	63.7	23.9	-44.3
233	250.8	218.8	169.3	108.1	61.0	23.2	-37.5
243	237.6	209.3	160.8	102.8	58.6	22.5	-31.5
253	225.8	200.4	153.7	98.3	56.4	21.9	-26.4
263	215.0	192.4	147.6	94.1	54.4	21.3	-21.9
273	205.6	184.8	142.4	90.3	52.6	20.7	-17.8
283	197.1	178.2	137.7	86.9	51.0	20.2	-14.0
293	189.5	172.1	133.0	83.8	49.5	19.7	-13.3
303	182.9	166.9	129.2	81.2	48.3	19.3	-12.6

Tabelle 5.2: Chemischen Verschiebungen einiger Signale aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, d_5 -Pyridin) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})](\text{OTf})_2$.

T [K]	schwarz	blau	rot	grün	orange	rosa
233	1.89	7.55				6.27
243	1.87	7.54				
253	1.84	7.52		10.53		5.74
263	1.81	7.50		12.54		5.34
273	1.78	7.48		15.29		4.90
283	1.72	7.42		20.70		1.66
293	1.67	7.31	10.07	22.83		--
303	1.54	7.24	10.91	28.54		-0.81
313	1.41	7.11	11.75	32.67		-2.50
323	1.33	7.03	12.92	35.62	104.00	-3.73
333	1.29	6.99	13.87	37.39	112.80	-4.54
343	1.28	7.00	14.68	38.47	119.44	-5.03
353	1.30	7.03	15.13	38.67	121.57	-5.10
363	1.32	7.04	15.35	38.47	121.28	-4.98
373	1.34	7.08	15.49	37.98	120.00	-4.75

Tabelle 5.3: Breiten einiger Signale aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, d_5 -Pyridin) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{py})](\text{OTf})_2$.

T [K]	rot	grün	rosa
233	--	--	80
243	--	--	110
253	--	--	190
263	--	400	300
273	--	880	--
283	--	1100	--
293	--	2000	--
303	--	--	270
313	720	1200	160
323	580	580	104
333	380	280	58
343	240	150	41
353	170	100	27
363	120	80	30
373	90	70	33

Tabelle 5.4: Chemischen Verschiebungen einiger Signale aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, d_3 -MeCN) von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$.

T [K]	schwarz	rot	blau	grün
243			9.20	
253			9.27	
263			9.41	
273			9.65	
283			10.05	8.12
293	57.57	48.64	10.65	8.43
303	56.70	48.35	11.68	9.00
313	55.63	47.86	13.47	9.60
323	54.37	47.18		10.90
333	53.20	46.31		12.60
343	51.55	45.24		15.00

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) aus optimierten Strukturen (B3LYP-D3/def2-TZVP/COSMO(MeCN)) der Komplexionen $[[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}]$ und $[[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}]$ im Quintett-Zustand. Die Kursiv-gestellten Werte beziehen sich auf optimierte Strukturen der Acetonitril-Komplexe im Singulett-Zustand)

	$[[\text{Fe}(\text{L03})(\text{X})]^{n+}]$		$[[\text{Fe}(\text{L04})(\text{X})]^{n+}]$	
	X = OTf	X = OTf	X = MeCN	X = MeCN
Bindungslängen				
Fe1–N1	220.3	221.5 (206.7)	224.3	223.0 (209.8)
Fe1–N4	228.6	229.6 (203.8)	226.4	225.9 (203.8)
Fe1–N10	215.1	216.8 (201.1)	214.6	217.1 (200.6)
Fe1–N20	228.8	229.6 (207.3)	216.7	218.5 (202.0)
Fe1–N30	214.1	216.4 (197.7)	218.3	220.0 (201.5)
Fe1–X	220.7	220.3 (194.8)	218.2	219.8 (193.8)
Bindungswinkel				
N1–Fe1–N4	72.9	72.5 (77.8)	90.3	90.7 (94.4)
N1–Fe1–N30	139.9	139.2 (157.5)	167.1	166.6 (175.7)
N4–Fe1–X	164.6	163.6 (173.3)	159.3	164.1 (171.3)
N10–Fe1–N20	156.7	153.0 (167.0)	162.2	162.0 (172.1)
Verzerrungsparameter				
$\Sigma/\text{°}$	150.9	153.4 (90.1)	92.5	89.5 (51.0)
S(Oh)	7.36	5.70 (2.21)	2.01	1.62 (0.56)
S(TP)	4.80	5.83 (10.26)	10.29	11.04 (13.69)

5.6 Sonstige Abbildungen

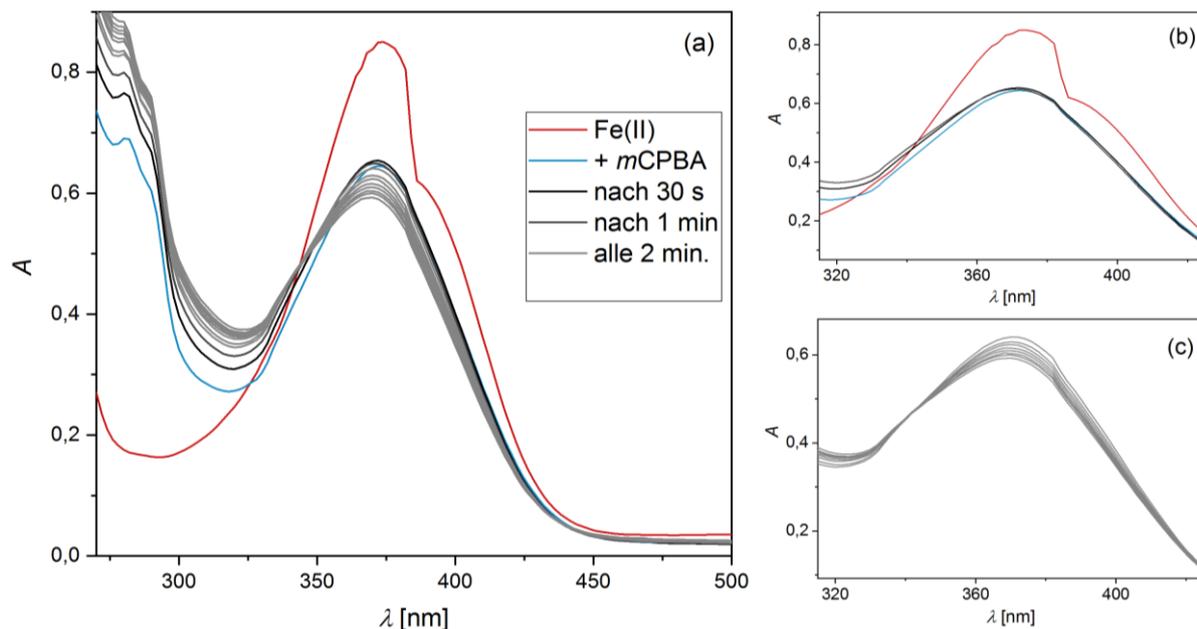


Abb. 5.11: (a) UV/Vis-Spektren (MeCN; $d = 1$ cm, $T = 263$ K) der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ ($c = 0.05$ mM, rot) mit $m\text{CPBA}$ (blau) und der Zerfall (grau, $\Delta t = 2$ min); (b) Spektren des Eisen(II)-Komplexes und der Reaktion mit $m\text{CPBA}$ in der ersten Minute nach der Umsetzung; (c) Zerfall der der neuen Spezies (hellgrau).

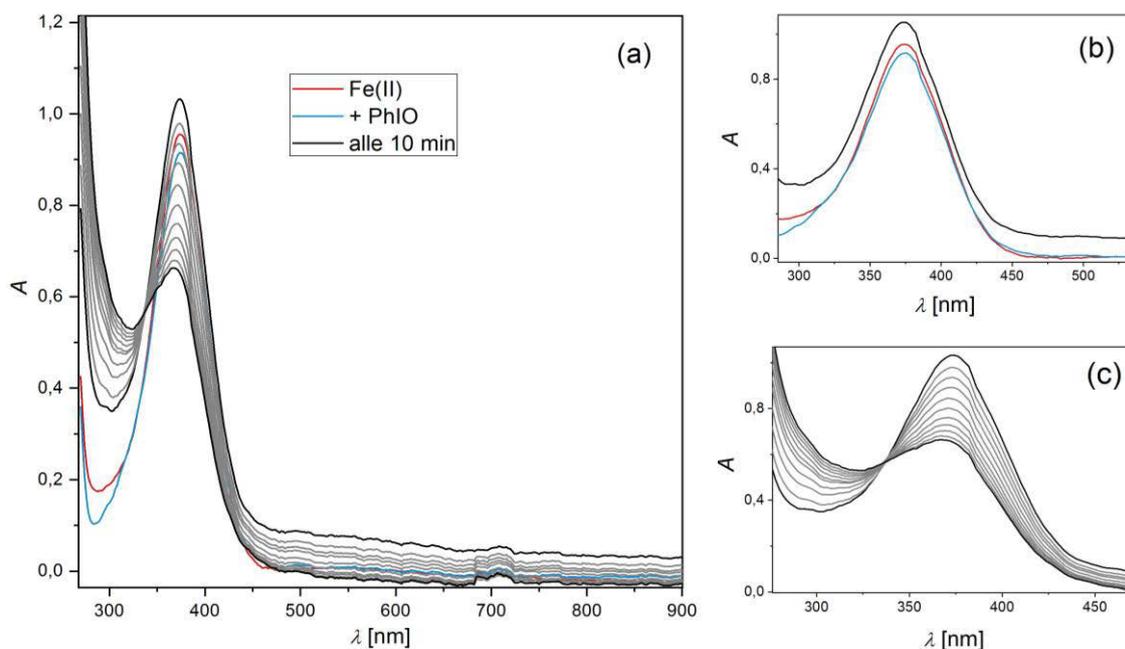


Abb. 5.12: (a) UV/Vis-Spektren (MeCN/MeOH (30:1), $d = 1$ cm, $T = 263$ K) der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{TPSEN})(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ ($c = 0.1$ mM, rot) mit PhIO (blau) und der Zerfall (schwarz/grau, $\Delta t = 10$ min); (b) Spektren des Eisen(II)-Komplexes (rot) und der Reaktion mit PhIO (blau) in den ersten 10 min nach der Umsetzung (schwarz); (c) Zerfall der der neuen Spezies (schwarz \rightarrow hellgrau \rightarrow schwarz).

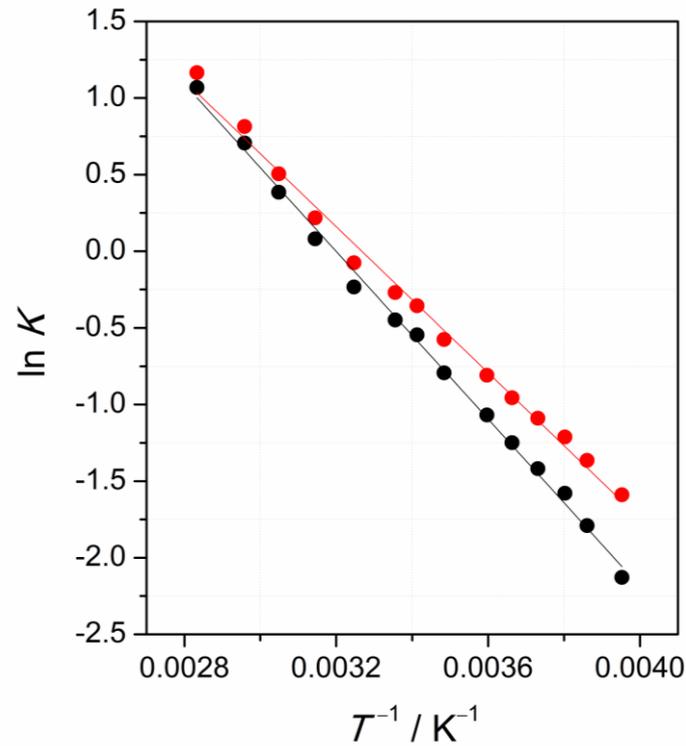


Abb. 5.13: Die Van't Hoff-Auswertung der Temperaturabhängigkeit des SCO-Gleichgewichts von $[\text{L04}(\text{MeCN})](\text{OTf})_2$ in MeCN; die Gleichgewichtskonstanten leiten sich vom gemessenen ε_T (Abb. 2.31) ab: $K = (\varepsilon(ls) - \varepsilon_T) / (\varepsilon_T - \varepsilon(hs))$, mit $\varepsilon(hs) = 1100 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, schwarz: $\varepsilon(ls) = 9000 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; rot: $\varepsilon(ls) = 9600 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aus der graphischen Darstellung von $\ln K$ gegen $1/T$ wurden die thermodynamischen Parameter $\Delta_{\text{SCO}}S_m$ und $\Delta_{\text{SCO}}H_m$ abgeleitet gemäß: $\ln K = \Delta_{\text{SCO}}S_m/R - \Delta_{\text{SCO}}H_m/RT$.

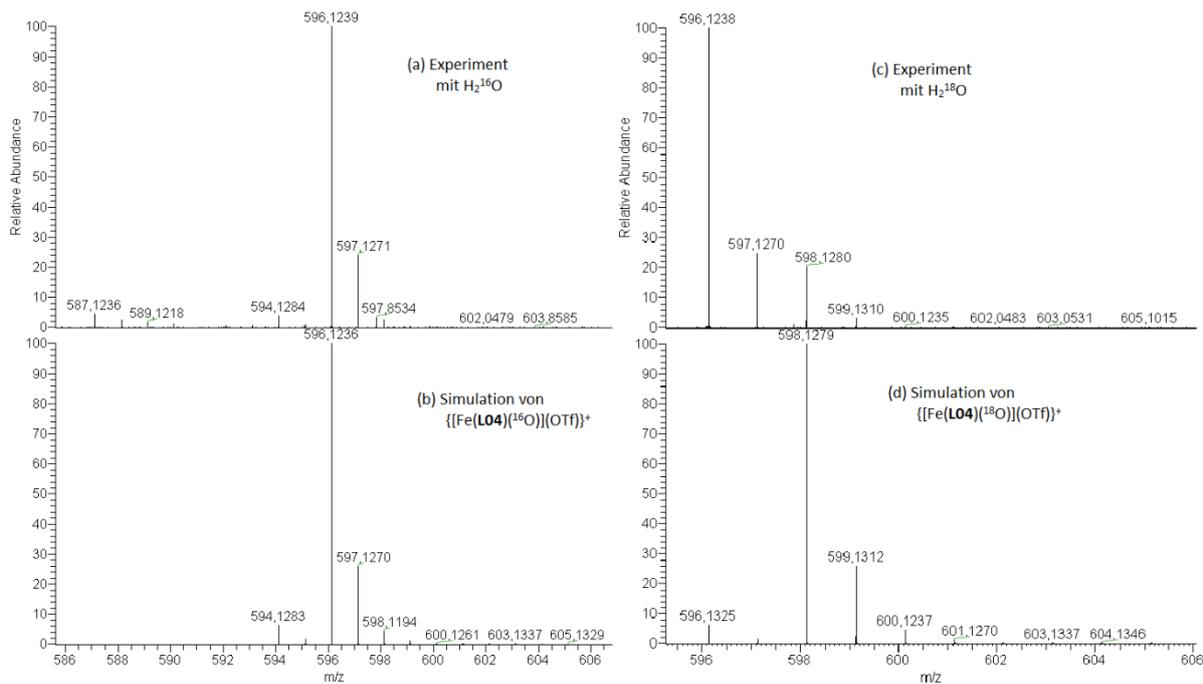


Abb. 5.14: ESI-Massenspektren der äquimolaren Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und CAN in einem MeCN/H₂O-Gemisch; (a) Reaktion in Anwesenheit von H₂¹⁶O; (c) Reaktion in Anwesenheit eines Überschusses von H₂¹⁸O; (b) berechnete Isotopenmuster von $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$ und (d) berechnete Isotopenmuster von $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$.

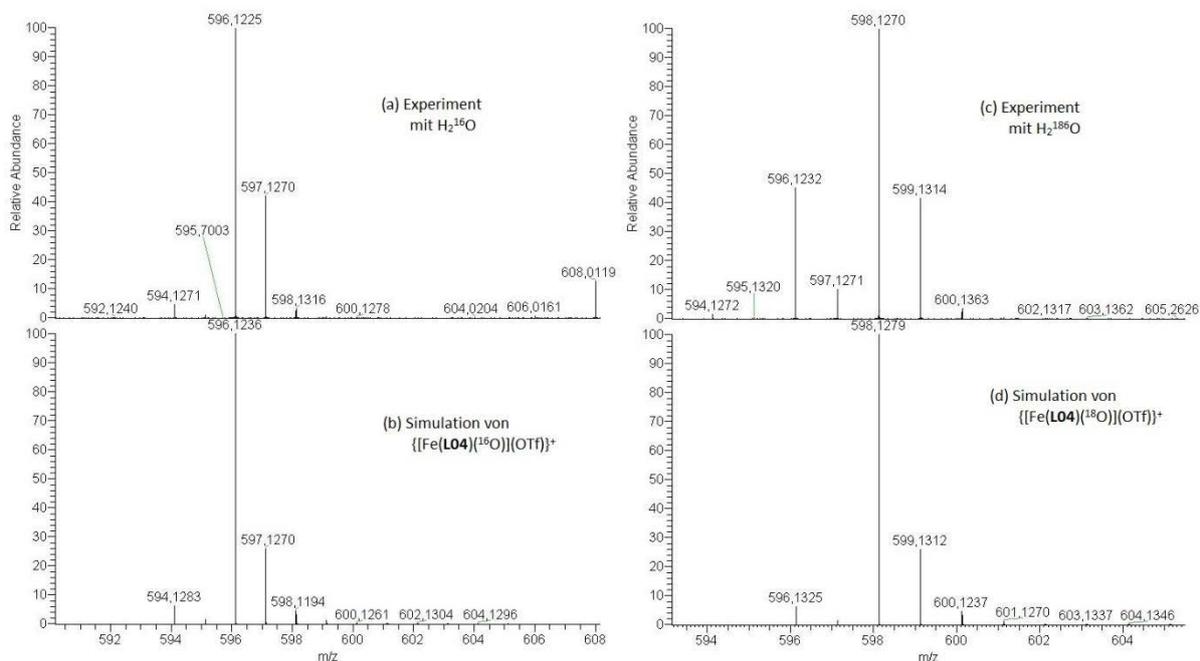


Abb. 5.15: ESI-Massenspektren der äquimolaren Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{OTf})](\text{OTf})$ und PhIO in MeCN; (a) Reaktion in Anwesenheit von H₂¹⁶O; (c) Reaktion in Anwesenheit eines Überschusses von H₂¹⁸O; (b) berechnete Isotopenmuster von $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$ und (d) berechnete Isotopenmuster von $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+$.

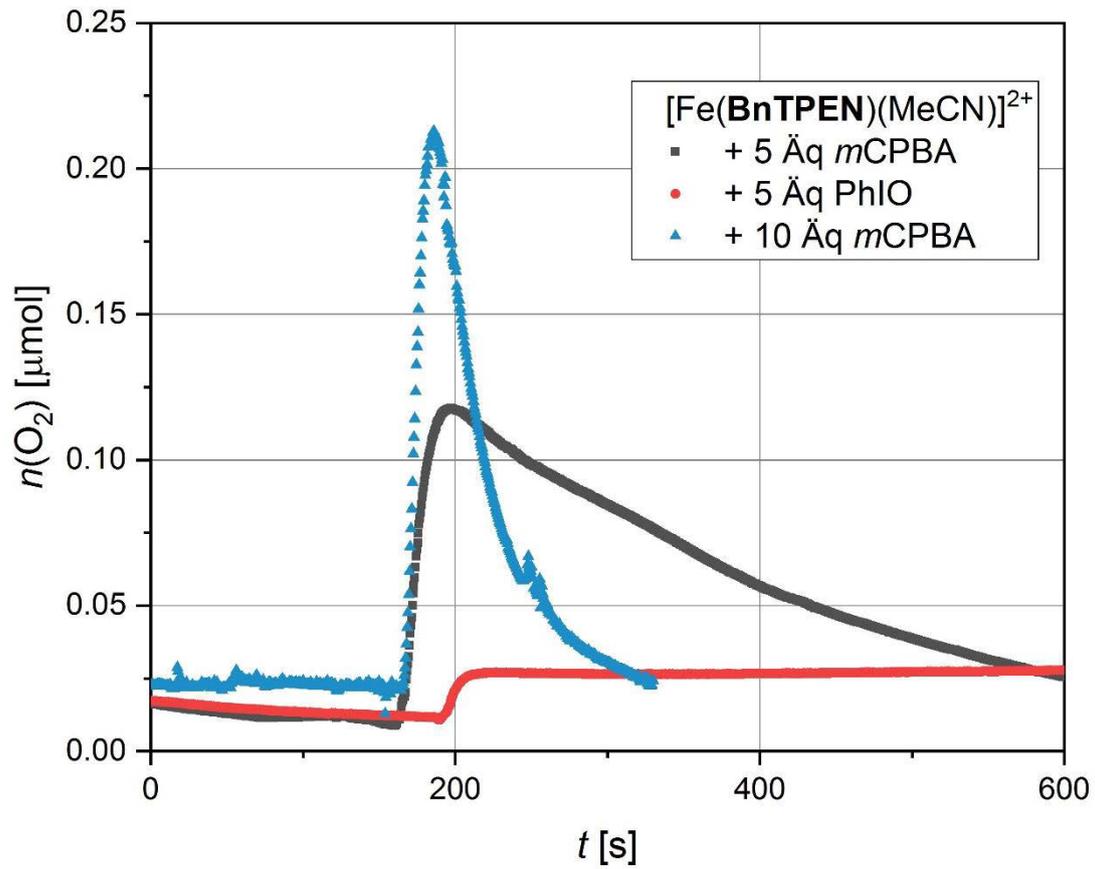


Abb. 5.16: Mittels Clark-Elektrode gemessene Sauerstoffentwicklung der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ mit 5 Äq *m*CPBA (grau), 10 Äq *m*CPBA (blau) und 5 Äq PhIO (rot).

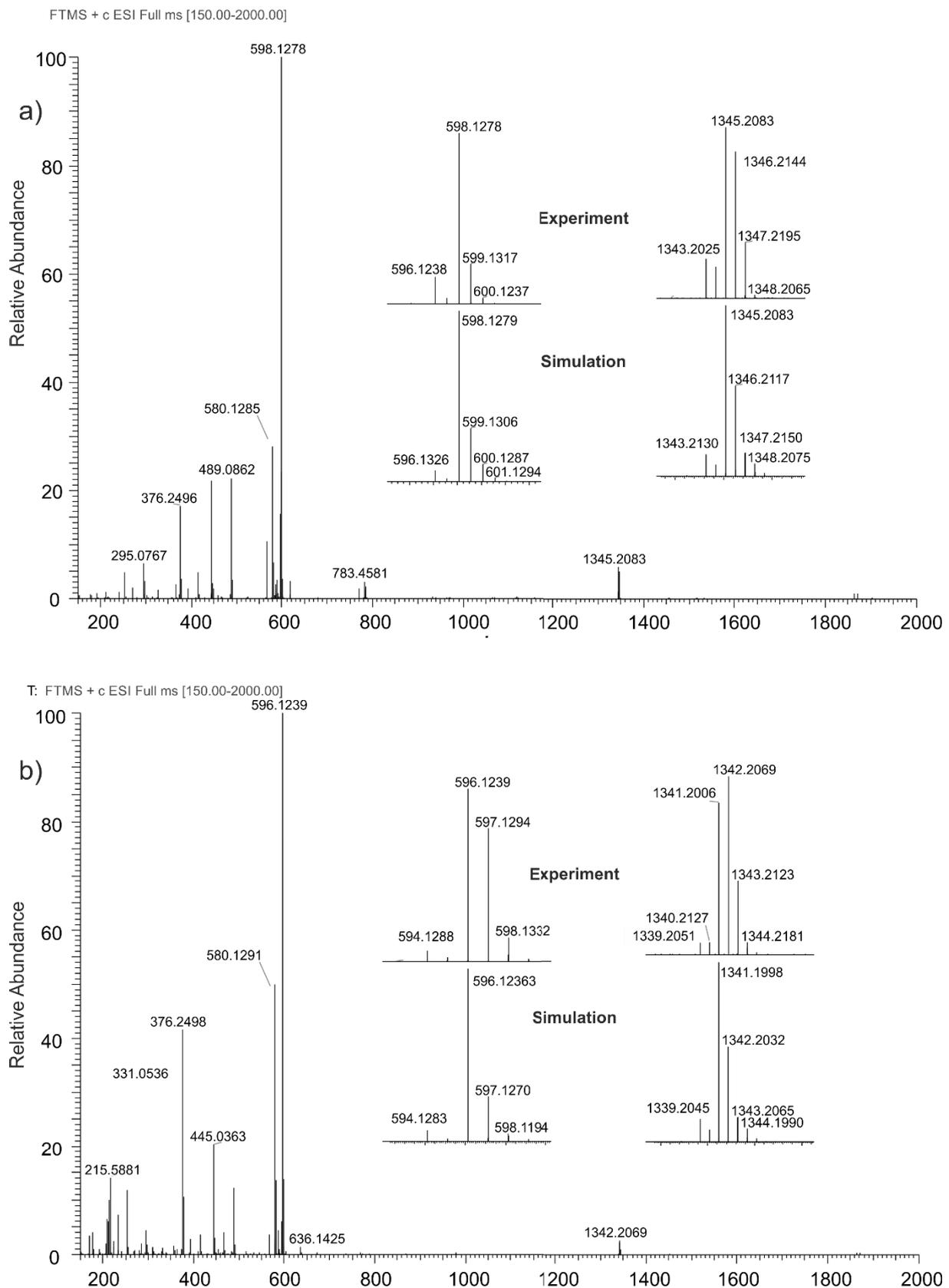


Abb. 5.17: „Full-scan“-Spektrum von a) unmarkierter und b) ^{18}O -markierter Reaktionslösung des $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplexes mit *m*CPBA in einem Gemisch aus MeCN und Wasser (Isotopenmarkierung mit $^{18}\text{OH}_2$); *Insets*: experimentelle und simulierte Isotopenmuster von $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})](\text{OTf})\}^+ / \{[\text{Fe}(\text{L04})(^{18}\text{O})](\text{OTf})\}^+$ und $\{[\text{Fe}(\text{L04})(\text{O})]_2(\text{OTf})_3\}^+ / \{[\text{Fe}(\text{L04})(^{18}\text{O})]_2(\text{OTf})_3\}^+$.

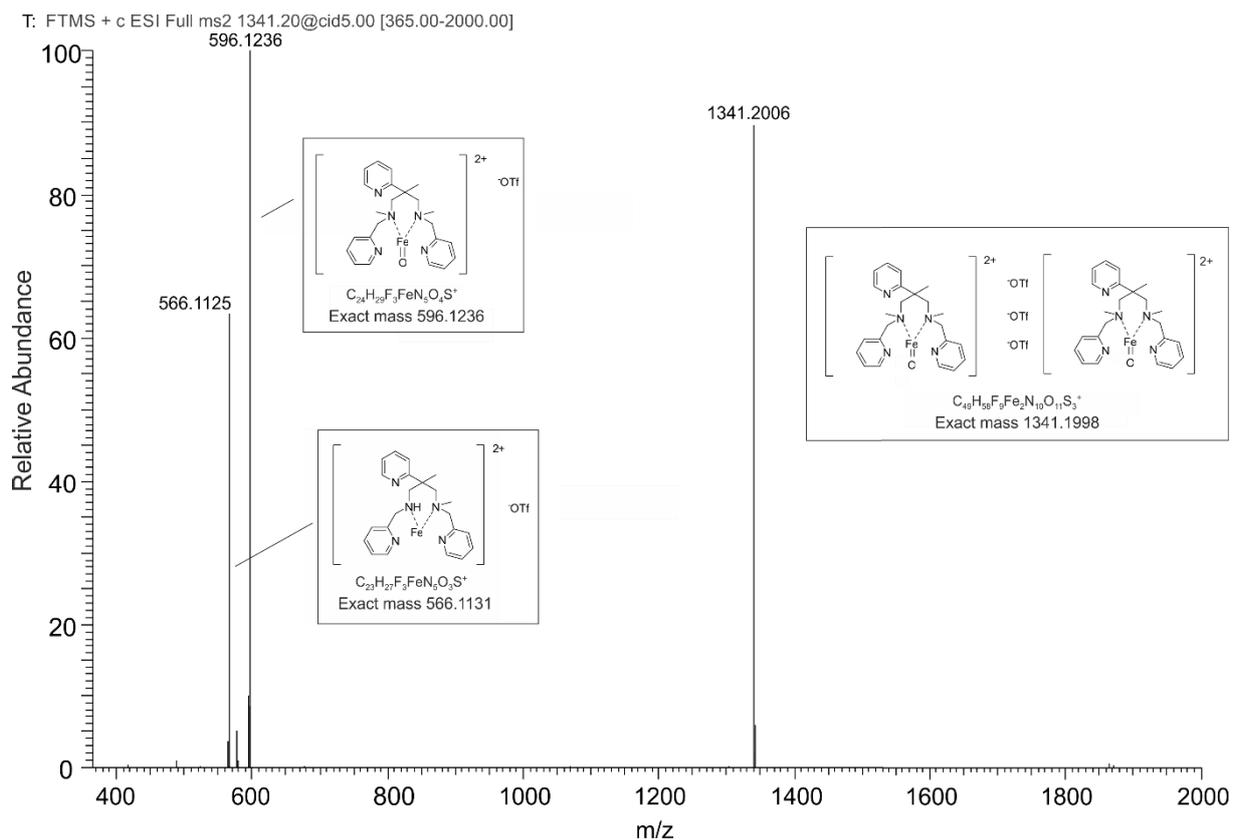


Abb. 5.18: Massenspektrum von $\{[Fe(L04)(O)](OTf)\}^+$ und $\{[Fe(L04-CH_2)](OTf)\}^+$ aus kollisionsinduzierter Dissoziation des Dimers $\{[Fe(L04)(O)]_2(OTf)_3\}^+$.

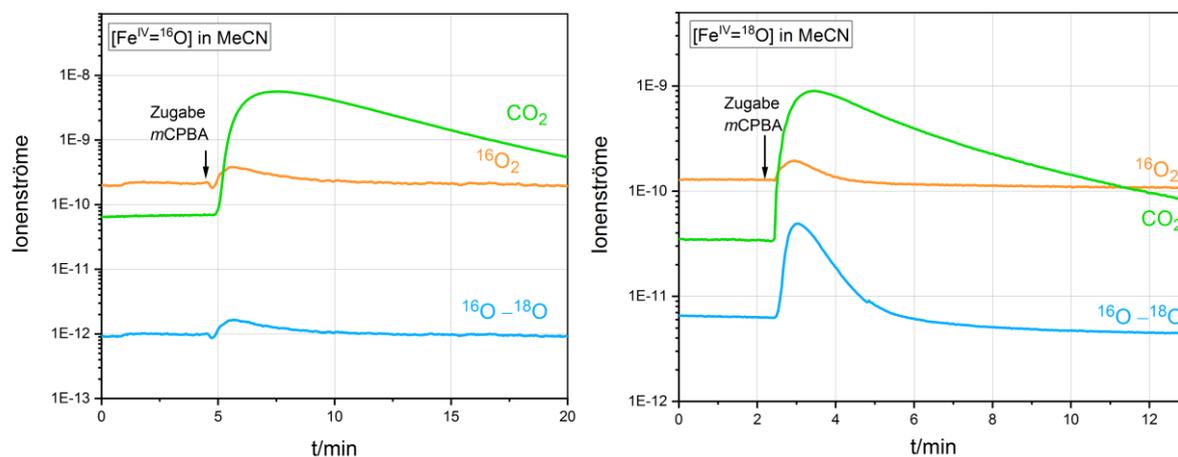


Abb. 5.19: Zeitliche Entwicklung der Ionenströme von $^{32}O_2$ (orange), $^{34}O_2$ (blau) und CO_2 (grün) aus der Umsetzung von $[Fe(L04)(MeCN)]^{2+}$ ($c(Fe) = 8.5$ mM) mit PhIO und anschließender Zugabe von mCPBA (bei $t = 2.2$ min, $c(mCPBA) = 0.099$ M); links ohne Isotopenmarkierung, rechts mit Isotopenmarkierung durch Rühren mit ^{18}O -Wasser (die Abbildungen wurden von *Ina Speckmann* zur Verfügung gestellt).^[141]

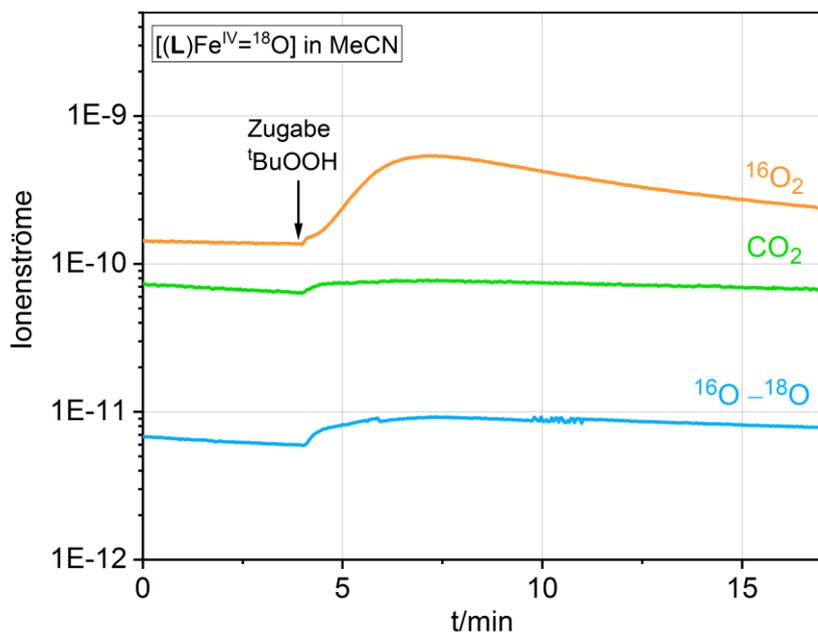


Abb. 5.20: Zeitliche Entwicklung der Ionenströme von $^{32}\text{O}_2$ (orange), $^{34}\text{O}_2$ (blau) und CO_2 (grün) aus der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L04})(\text{MeCN})]^{2+}$ ($c(\text{Fe}) = 9.6 \text{ mM}$) mit PhIO und anschließender Zugabe von $^t\text{BuOOH}$ (bei $t = 3.9 \text{ min}$, $c(^t\text{BuOOH}) = 0.35 \text{ M}$); die Isotopenmarkierung erfolgte durch Rühren mit ^{18}O -Wasser (die Abbildungen wurden von *Ina Speckmann* zur Verfügung gestellt).^[141]

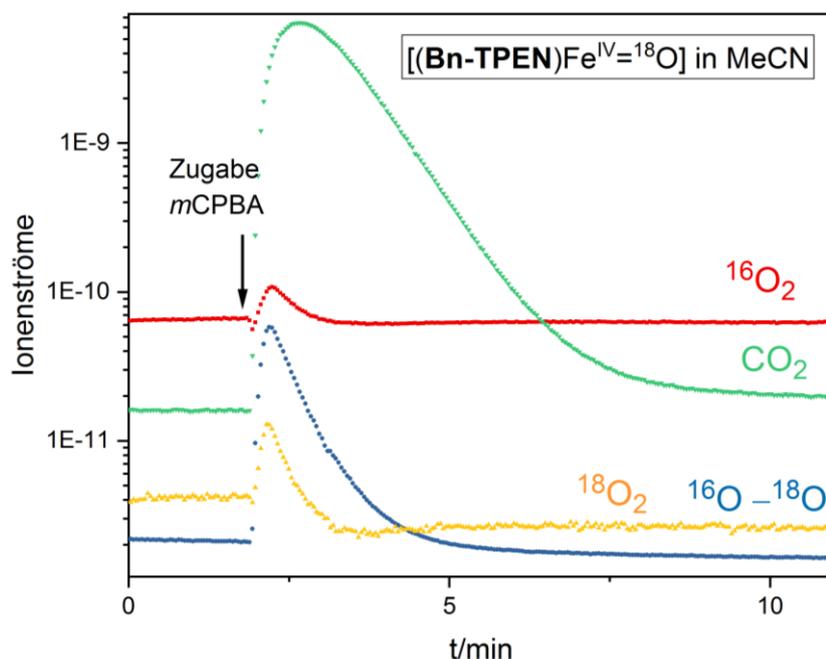


Abb. 5.21: Zeitliche Entwicklung der Ionenströme von $^{32}\text{O}_2$ (rot), $^{34}\text{O}_2$ (blau), $^{36}\text{O}_2$ (gelb) und CO_2 (grün) aus der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{BnTPEN})(\text{MeCN})]^{2+}$ ($c(\text{Fe}) = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) mit PhIO und anschließender Zugabe von $m\text{CPBA}$ (bei $t = 2.2 \text{ min}$, $c(m\text{CPBA}) = 0.09 \text{ M}$); die Isotopenmarkierung erfolgte durch Rühren mit ^{18}O -Wasser (die Daten wurden von *Jana Gülzow* zur Verfügung gestellt).^[151]

5.7 Publikationsliste

Publikationen in Fachzeitschriften:

Full paper: N. Kroll, K. Theilacker, M. Schoknecht, D. Baabe, D. Wiedemann, M. Kaupp, A. Grohmann, G. Hörner

„Controlled ligand distortion and its consequences for structure, symmetry, conformation and spin-state preferences of iron(II) complexes“

Dalton Trans. **2015**, 44, 19232–19247.

Full paper: P. Stock, N. Spintig, J. Scholz, J. D. Epping, C. Oelsner, D. Wiedemann, A. Grohmann, G. Hörner

„Spin-state dynamics of a photochromic iron(II) complex and its immobilization on oxide surfaces via phenol anchors“

J. Coord. Chem. **2015**, 68, 3099–3115.

Communication: P. Stock, T. Pędziński, N. Spintig, A. Grohmann, G. Hörner

„High Intrinsic Barriers against Spin-State Relaxation in Iron(II)-Complex Solutions“

Chem. Eur. J. **2013**, 19, 839–842.

Manuskripte zu Publikationen in Fachzeitschriften:

Communication: N. Kroll, I. Speckmann, M. Schoknecht, J. Gülzow, M. Diekmann, J. Pfrommer, A. Stritt, M. Schlangen-Ahl, A. Grohmann, G. Hörner

„O–O Bond Formation and Liberation of Dioxygen Mediated by N₅-Coordinate Non-Heme Iron(IV) Complexes“

Angew. Chem., voraussichtliche Einreichung im April 2019.

Tagungsbeiträge:

N. Kroll, M. Schoknecht, G. Hörner, A. Grohmann

Poster: „From iron(II) to iron(IV) and back“

Wöhler-Tagung, Berlin, September 2016.

N. Kroll, M. Schoknecht, G. Hörner, A. Grohmann

Poster: „From iron(II) to iron(IV) and back“

European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms, Krakau, Juni 2016.

N. Kroll, M. Schoknecht, A. Grohmann

Poster: „Oxoferryl-getriebene Bildung von Disauerstoff“

Koordinationschemie-Tagung, Kiel, Februar 2016.

N. Spintig, G. P. Britovsek, A. Grohmann

Poster: „Stabilisation of high-valent iron oxo complexes with a pentadentate ligand system“

Wissenschaftsforum, Dresden, September 2015.

N. Spintig, M. Schoknecht, G. Hörner, A. Grohmann

Poster: „Tunable HAT and OAT Reactivity of Oxoiron(IV) Complexes“

AGICHEM Conference, Edinburgh, Juli 2014.

N. Spintig, M. Schoknecht, G. Hörner, A. Grohmann

Vortrag: „Tuning oxoiron(IV) reactivity towards hydrogen-atom abstraction“
International Conference on Hydrogen Atom Transfer, Rom, Juni 2014.

N. Spintig, P. Stock, K. Student, J. P. Boyd, D. Wiedemann, A. Grohmann, G. Hörner

Poster: „From Isolation to Cooperation via Aggregation: Molecular Insights into the Spin Dynamics of Iron(II) Complexes and Materials“
„Tag der Chemie“, Potsdam, Juni 2013.

G. Hörner, I. Trapp, F. Breher, T. Pedzinski, N. Spintig, J. P. Boyd

Poster: „Slow Spin Transitions in Iron(II) Complexes: From Observation to Prediction“
European Young Investigator Conference, Slubice, Juni 2013.

N. Spintig, M. Schoknecht, G. Hörner, A. Grohmann

Poster: „Einfluss der Ligandtopologie auf die Reaktivität von Oxoferrylspezies“
Koordinationschemie-Tagung, Kaiserslautern, März 2014.

G. Hörner, P. Stock, N. Spintig, J. P. Boyd, A. Grohmann

Poster: „Iron(II) complexes showing intrinsically slow opto-magnetic transitions“
Koordinationschemie-Tagung, Kaiserslautern, März 2014.

N. Spintig, M. Schoknecht, G. Hörner, A. Grohmann

Poster: „Variation pentadentater Liganden zur Steuerung der Reaktivität ihrer Oxoferrylspezies“
Berliner Chemie Symposium, Berlin, März 2014.

G. Hörner, P. Stock, N. Spintig, J. P. Boyd, A. Grohmann

Poster: „Iron(II) complexes showing intrinsically slow opto-magnetic transitions“
International Symposium on Photochromism, Berlin, September 2013.