

**Synthese und Charakterisierung koordinierter Aminylradikale:
der Vergleich von Phenoxy- und Anilinoradikalen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Frank Nils Penkert

Bochum, Februar 2000

SCHRIFTENREIHE DES MAX-PLANCK-INSTITUTS FÜR STRAHLENCHEMIE
ISSN 0932-5131

NR.132

**Synthese und Charakterisierung koordinierter Aminylradikale:
der Vergleich von Phenoxy- und Anilinoradikalen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Frank Nils Penkert

Bochum, Februar 2000

leere Seite

Diese Arbeit wurde in der Zeit von März 1997 bis Januar 2000 am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr angefertigt.

Eingereicht am

20.12.1999

Tag der mündlichen Prüfung

01.02.2000

Referent:

Prof. Dr. K. Wieghardt

Korreferent:

Prof. Dr. W. S. Sheldrick

Prüfer:

Prof. Dr. W. Sander

leere Seite

Ich danke allen, die mich durch ihr Interesse und ihre Hilfsbereitschaft unterstützt haben, insbesondere

Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt für die Stellung des Themas und den mir großzügig gewährten Freiraum bei dessen Bearbeitung

Herrn Dr. Eckhard Bill für die vielen Diskussionen über die EPR-Spektroskopie

Herrn Dr. K. Hildenbrand und Herrn H. Niehaus für die Anfertigung der EPR-Spektren

Herrn Dr. Thomas Weyhermüller und Frau Heike Schucht für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen

Herrn Dr. Peter Hildebrandt für die Messungen der Resonanz-Raman-Spektren

Herrn Dr. Nils Metzler-Nolte, Frau Kerstin Sand und Herrn Jörg Bitter für die Messungen der Kernresonanzspektren

Frau Dr. Eva Rentschler, Herrn Tobias Kruse und Herrn Dr. Jochen Müller für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und ihre guten Ratschläge

Herrn Ulrich Schatzschneider, Herrn Claudio Verani und Herrn Dr. Oliver Brosch für ihr meiner Arbeit entgegengebrachtes Interesse

leere Seite

Für Julia

leere Seite

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Stand der Forschung	3
2.1.	Aminylradikale in enzymatischen Reaktionen	3
2.2.	Übersicht über die Phenoxyradikalchemie	5
2.3.	Übersicht über die Chemie der unkoordinierten Aminylradikale	12
	- Oxidationspotential und pK _a -Werte von Anilinoradikalen	15
	- Elektronische Eigenschaften und EPR-Ergebnisse	18
	- Elektronenanregungs- und Resonanz-Raman-Spektroskopie	19
2.4.	Die Oxidation von [CpMn ^I (<i>m</i> -Toluidin)(CO) ₂] - ein koordiniertes Aminyl oder Amid?	22
3.	Ligandensynthese	25
3.1.	Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-nitro-benzylbromid	29
3.2.	Der Ligand H₃L³ : 1,4,7-Tris-(2-amino-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzyl)- 1,4,7-triazacyclononan	31
3.3.	Der Ligand HL¹ : 1-(2-Amino-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzyl)- 4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan	34
3.4.	Der Ligand H₂L² : N,N'-Bis-(2-amino-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzyl)-piperazin	36
4.	Anilidkomplexe und deren Oxidation zu Anilinoradikalkomplexen	
4.1.	Die Komplexe	
	[L ^I Co ^{III} (Bu ₂ acac)](ClO ₄) und [L ^{Id} Co ^{III} (Bu ₂ acac)](ClO ₄)	42
	- Synthese und Kristallstruktur	42
	- Spektroelektrochemie	49
	- EPR-Spektroskopie	52
	- Resonanz-Raman Spektroskopie	55
	- Diskussion	57

4.2.	Die Komplexe $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ und $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$	58
	- Synthese und Kristallstruktur	58
	- Spektroelektrochemie	63
	- Magnetische Eigenschaften und EPR-Spektroskopie	70
	- Diskussion	78
5.	Anilinkomplexe	82
5.1.	Der Komplex $[H_3L^3Ga^{III}F_3]$	82
	- Synthese und Kristallstruktur	82
	- Methanolhexamere	86
5.2.	Der Komplex $[H_3L^3Cu^{II}Cl](ClO_4)$	91
	- Synthese und Kristallstruktur	91
5.3.	Der Komplex $[H_2L^2Cu^{II}](ClO_4)_2$	96
	- Synthese und Kristallstruktur	96
6.	Zusammenfassung	101
7.	Apparativer Teil	107
8.	Präparativer Teil	111
9.	Anhang	131
10.	Literaturverzeichnis	141

Abkürzungen

a_i	Hyperfeintensor bezüglich des lokalen Spins i
Å	Angström = 10^{-10} m
AE	Arbeitselektrode
B	Magnetfeld
br	breit
CT	<i>Charge-transfer</i>
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
D	Nullfeldaufspaltungsparameter
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
E	Energie, Potential
E/D	Rhombizität
EPR	Elektronenspinresonanz
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
g_e	g -Wert des freien Elektrons (=2.0023)
g_{eff}	effektiver g -Wert
g_{iso}	isotroper g -Wert
GC	Glaskohlenstoff
GE	Gegenelektrode
gg.	gegen
h	Plancksche Konstante
Hz	Hertz
I	Kernspinquantenzahl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonante
λ	Wellenlänge
l.s.	<i>low spin</i>
m	Multipllett
m_e	zentrosymmetrisches Multipllett
m_s	magnetische Quantenzahl

min	Minute
m/z	Masse zu Ladung Verhältnis
ν	Frequenz
n.b.	nicht bekannt
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
ppm	Parts per million
RR	Resonanz-Raman
RE	Referenzelektrode
s	Singulett
sb	breites Singulett
S	Spin
S_T	Gesamtspin
SCE	Standard Kalomel Elektrode
sh	Schulter
t	Triplett
T	Temperatur
<i>tert</i>	tertiär
TMS	Tetramethylsilan
UV-Vis	Ultraviolett/Sichtbar
V	Volt
w	EPR-Linienbreite
*	Lösungsmittel- oder Wassersignalen in ^1H -NMR-Spektren

chemische Abkürzungen

HL¹	1-(2-Amino-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-benzyl)-4,7-dimethyl- 1,4,7-triazacyclononan
HL^{1d}	1-(2-Amino-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4,6,1',1'-tetra-deutero-benzyl)- -4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan
H₂L²	N,N'-Bis(2-amino-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-benzyl)-piperazin
H₃L³	1,4,7-Tris(2-amino-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan
H₂²L^{An}	N,N'-Bis-(2-aminobenzyl)-piperazin
H₃³L^{An}	1,4,7-Tris-(2-aminobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan
H₃³L^{OH,But}	1,4,7-Tris(2-hydroxy-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan
H₃³L^{OH,Met}	1,4,7-Tris(2-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan
H₃³L^{OH,p-Met}	1,4,7-Tris(2-hydroxy-3- <i>tert</i> -butyl-5-methoxybenzyl)- 1,4,7-triazacyclononan
H₃³L^{OH,o-Met}	1,4,7-Tris(2-hydroxy-5- <i>tert</i> -butyl-3-methoxybenzyl)- 1,4,7-triazacyclononan
H¹L^{OH,But}	1-(2-Hydroxy-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-benzyl)- -4,7-di-isopropyl-1,4,7-triazacyclononan
H¹L^{OH,p-Met}	1-(2-Hydroxy-3- <i>tert</i> -butyl-5-methoxybenzyl)- -4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan
H₃³L^{OH}	1,4,7-Tris(2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononan
acac	Acetylacetonat (Pentan-2,4-dionat)
BPh ₄	Tetraphenylborat
Bu ₂ acac	Di- <i>tert</i> -butylacetylacetonat (1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1,3-propandionat)
Cp	Cyclopentadienyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
TBAPF ₆	Tetra- <i>n</i> -butylammonium-hexafluorophosphat

1. Einleitung

Für eine wachsende Zahl von Redoxenzymen wurde erkannt, daß in ihren Katalysezyklen Radikale der aromatischen Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan eine wichtige Rolle übernehmen. Zur Aufklärung der Funktionsweise der komplexen enzymatischen Systeme ist daher das Verständnis der Radikalchemie eine Voraussetzung. Der Wechselwirkung zwischen Metallzentren und organischen Radikalen wird in den Enzymen besondere Bedeutung zugeschrieben. Daher ist die Untersuchung von an Übergangsmetallen koordinierten Radikalen von großem Interesse.

Um die Chemie der Tyrosylradikale zu verstehen, wurden in den vergangenen Jahren an Übergangsmetalle koordinierte Phenoxyradikale eingehend untersucht. Als Modellkomplexe für die Reaktionszentren in Enzymen^[1-7] tragen sie wesentlich zum Verständnis biologischer Systeme bei. Das gewonnene Verständnis konnte gewinnbringend zur Synthese neuer Katalysatorsysteme für die Oxidation organischer Substanzen verwendet werden^[8-11].

Auf Tryptophan basierte Radikale sind Stickstoff zentrierte Radikale. Freie Aminylradikale sind seit langem bekannt und ihre Eigenschaften wurden eingehend untersucht^[12,13]. An Übergangsmetalle koordinierte Aminylradikale waren jedoch bisher erst in einem Fall Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. In den achtziger Jahren berichtete D. SELLMANN über den ersten Aminylkomplex, in dem das Aminylradikalfragment durch ein Mangan(I)-Cyclopentadien-Dicarbonyl-Fragment stabilisiert werden sollte^[14,15]. Doch konnte W. KAIM zeigen, daß es sich hierbei keineswegs um einen Mangan(I)-Aminylkomplex handelt, sondern daß ein Mangan(II)-Amidkomplex vorliegt^[16,17]. So steht bis heute die Beschreibung Übergangsmetall koordinierter Aminylradikalkomplexe noch aus.

Die Untersuchung von Übergangsmetall koordinierten Aminylradikalen verspricht in Analogie zur Phenoxyradikalchemie interessante Erkenntnisse über die Funktion und Eigenschaften von Stickstoff zentrierten Radikalen in der Biologie und in der Technik. Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Eigenschaften von

Phenoxyradikalen und den isoelektronischen Anilinoradikalen. Die Kenntnis spektroskopischer und magnetischer Eigenschaften ermöglicht eine Detektion der Aminosäureradikale sowie die Extraktion struktureller Informationen aus den Spektren biologischer Proben. Der Vergleich von elektrochemischen, thermodynamischen und kinetischen Daten führt zu einem besseren Verständnis der chemischen Reaktionen in natürlichen Katalysen. Dieses Verständnis ist die Grundlage für die Synthese neuartiger Katalysesysteme.

Der Einsatz von Übergangsmetall koordinierten Aminylradikalen in der Katalyse ist reizvoll und vielversprechend, da die Wasserstoffabstraktion durch Aminylradikale wesentlich schneller geschieht als durch entsprechende Phenoxyradikale^[18]. Die Wasserstoffabstraktion stellt in vielen katalysierten Reaktionen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und könnte sich durch den Einsatz von Aminylradikalen beschleunigen lassen, was die Effizienz der Katalysatoren erhöhen würde.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese geeigneter Übergangsmetall-Anilidkomplexe und deren elektrochemische Oxidation zu den entsprechenden Anilinoradikalkomplexen. Die Eigenschaften der so hergestellten koordinierten Aminylradikale wurden mittels EPR-Spektroskopie, Resonanz-Raman Spektroskopie und Elektronenanregungsspektroskopie (UV-Vis) untersucht.

2. Stand der Forschung

2.1. Aminylradikale in enzymatischen Reaktionen

Neben dem Tyrosylradikal finden die Radikale des Tryptophan in den letzten Jahren wachsende Beachtung. Sie treten in unterschiedlichen biologischen Prozessen auf, in der Oxidationschemie von Neurotransmittern und Neurotoxinen^[19], als Radikalfänger in oxidativen Prozessen^[20] und in verschiedenen Redoxenzymen^[21].

So wurden Tryptophanradikale oder deren Radikalkationen in den Enzymen Cytochrom C Peroxidase^[20,22-24], DNA-Photolyase^[25-28], Galactose Oxidase^[29] und Ribonukleotid Reduktase^[30-32] nachgewiesen.

Die Radikale wurden durch Vergleich der experimentellen EPR-Daten mit den quantenmechanisch berechneten Werten identifiziert. Anhand der mit ENDOR-Spektroskopie ermittelten Spindichten läßt sich unterscheiden, ob ein neutrales Radikal oder ein Radikalkation vorliegt. Das neutrale Tryptophanradikal besitzt am Stickstoff eine hohe Spindichte und am benachbarten Kohlenstoff C2 eine niedrige. Beim Radikalkation sind die Spindichten genau umgekehrt verteilt^[33-36].

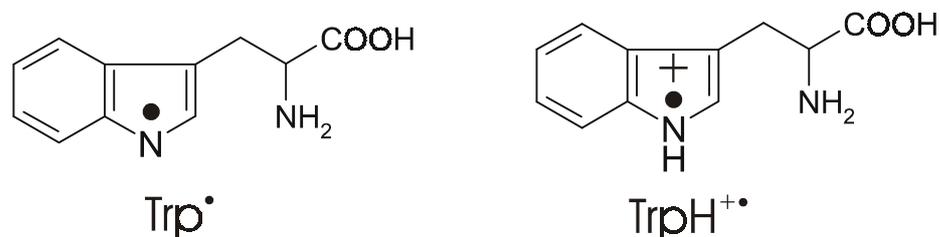


Abb.2.1.1: Das neutrale Tryptophanradikal Trp^\bullet und das Radikalkation $\text{TrpH}^{+\bullet}$

Stabile Radikale des Tryptophans sind im Gegensatz zu den Tyrosylradikalen nicht bekannt. Die Radikale sind - mit Ausnahme des Radikalkations in Cytochrom C Peroxidase - kurzlebig und daher schwer zu beobachten, vielfach werden ihnen Funktionen im Elektronen- und Wasserstofftransfer zugeordnet. So werden Tryptophanreste (Trp48^[31] und Trp111^[32]) in der Untereinheit R2 der *E.coli* Ribonukleotid Reduktase als Elektronenleiter zur Oberfläche des Enzyms diskutiert.

Die Funktion der Tryptophanradikale in den Enzymen Cytochrom C Peroxidase und DNA-Photolyase soll hier kurz vorgestellt werden.

Das Enzym Cytochrom C Peroxidase (CcP) ist ein aus Hefen isoliertes Hämprotein, das die Oxidation von zwei Molekülen Ferrocycytochrom C zu Ferricytochrom C unter Reduzierung von Wasserstoffperoxid zu Wasser katalysiert.

Zu Beginn des Katalysezyklus werden während der Oxidation mit Wasserstoffperoxid zwei Elektronenäquivalente an die Cytochrom C Peroxidase übertragen. Das gebildete stabile Intermediat wird Komponente ES genannt. Ein Elektronenäquivalent wird in einer S=1 Oxyferryl (Fe(IV)) Einheit gespeichert. Das andere Äquivalent wird als ein Tryptophanradikalkation gespeichert^[22]. Die Lage konnte durch Untersuchungen verschiedener Mutationen der Cytochrom C Peroxidase als Tryptophan Trp191 bestimmt werden^[23,24].

Die Hämperoxidasen Horseradish Peroxidase (HRP) und Catalase dagegen speichern zwar das erste Äquivalent ebenfalls in einer Oxyferryl Einheit aber das zweite als Porphyrinradikal^[37].

Der Mechanismus des Katalysezyklus (Abb.2.1.2) konnte schließlich anhand von Elektronentransfermessungen in Ruthenium markierter Cytochrom C Peroxidase bestätigt werden^[38,39].

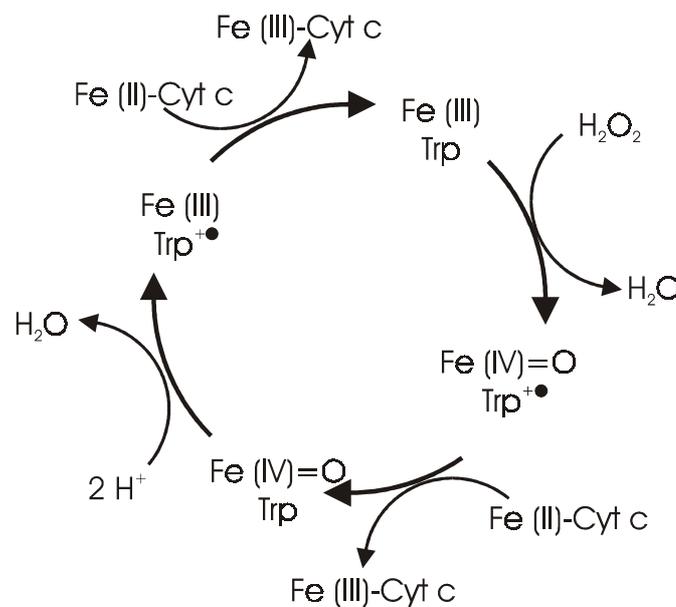


Abb.2.1.2: Katalysezyklus des Enzyms Cytochrom C Peroxidase

Das Enzym DNA-Photolyase repariert Schäden, die durch ultraviolettes Licht im Erbgut der Zelle verursacht werden. Ultraviolettes Licht verursacht DNS-Schäden, indem es die cis,syn-Cyclobutandimerbildung von Pyrimidinbasen initiiert.

Im Katalysezyklus tritt als redoxaktiver Cofaktor das Flavinadeninindinukleotid (FADH) auf^[25]. *In vitro* Experimente zeigen das Auftreten eines Tryptophan (Trp306) Radikals, das sowohl als neutrales Tryptophanradikal^[26] als auch als Radikalkation^[27] beschrieben worden ist. Ob das Tryptophan Trp306, das in der *in vitro* Reduktion der Semichinonform des FAD benötigt wird, auch in der Reparatur der Pyrimidindimere *in vivo* eine wichtige Rolle übernimmt, ist aber zur Zeit noch unklar, da die physiologische Form des FAD in der Photolyase FADH⁻ ist^[27]. Wahrscheinlich entsteht aus dem aktiven FADH⁻ durch eine Ein-Elektronen-Oxidation während der Reparaturreaktion das neutrale FADH-Radikal, das das Tryptophan Trp306 oxidiert und zurück in die aktive Form des FADH⁻ kehrt. Das Tryptophanradikal wird dann von externen Donatoren reduziert^[28].

2.2. Übersicht über die Phenoxyradikalchemie

Phenoxyradikale treten in der Form der Tyrosylradikale in einer Anzahl von Redoxenzymen auf. Hierzu zählt die Sauerstoff entwickelnde Untereinheit des Photosystems II^[40,41], die R2-Untereinheit der Ribonukleotid Reduktase^[42], die Glyoxal Oxidase^[43] und die Galactose Oxidase^[44].

Die Galactose Oxidase ist ein interessantes Beispiel. Die Galactose Oxidase katalysiert die Oxidation von primären Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden. Im aktiven Zentrum des Enzyms befindet sich ein kovalent S-Cys228-modifiziertes Tyrosylradikal, welches an ein Kupfer(II) koordiniert ist. Im Reaktionszentrum sind sowohl das Metallion als auch der Ligand redoxaktiv. Das Enzym katalysiert mit nur einem Metallion Zwei-Elektronen-Oxidationen.

Die Galactose Oxidase liegt während des Katalysezykluses in drei Oxidationsstufen vor^[45]. In ihrer aktiven Form enthält das aktive Zentrum ein Kupfer(II)-Ion und ein Tyrosylradikal. Nach Aufnahme eines Elektrons enthält es ein Kupfer(II)-Ion und ein Tyrosin und in der reduzierten Form ein Kupfer(I)-Ion und ein Tyrosin. Durch

Oxidation mit Luftsauerstoff kehrt das Enzym von der reduzierten Form in die aktive zurück.

Im Katalysezyklus (Abb.2.2.1^[43,46]) wird das Substrat - ein Zucker oder ein Alkohol - nach der Bindung an das Kupfer(II)-Ion durch das Tyrosinat Tyr495 deprotoniert. Als der geschwindigkeitbestimmende Schritt folgt die Wasserstoffabstraktion des α -C-H Wasserstoffs durch das Tyrosylradikal. Dabei bildet sich ein Ketylradikal. Diese Wasserstofftransferreaktion konnte mittels Isotopenmarkierung der α -C-Protonen und durch Variation der Substrate mit β -Haloethanolderivaten bewiesen werden^[47,48]. Nach weiterer Oxidation des Substrates zum Aldehyd unter Reduktion des Kupfer(II) zum Kupfer(I) erfolgt die Reaktion mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und Rückbildung der Kupfer(II)-Tyrosylradikal Spezies.

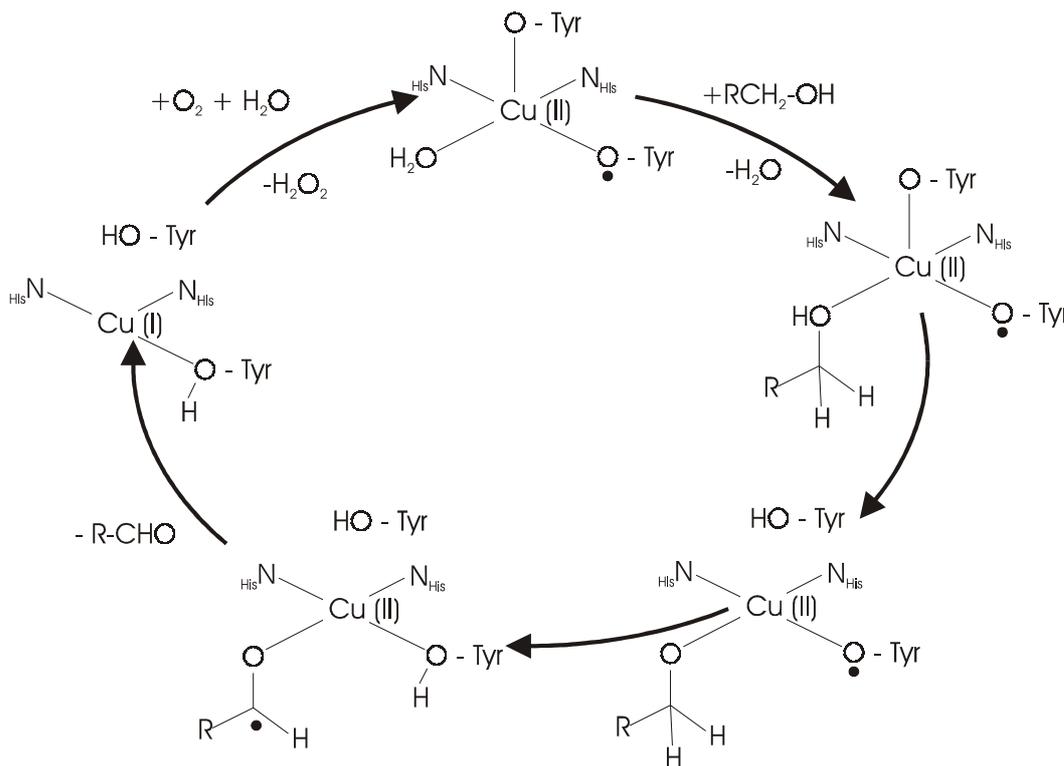


Abb.2.2.1: Vorgeschlagener Mechanismus der Galactose Oxidase^[46]

Um die Chemie der koordinierten Phenoxyradikale zu verstehen, wurden geeignete Komplexe mit koordinierten Phenolaten synthetisiert. Hierbei erwiesen sich Phenolatliganden auf der Basis des Makrozyklus 1,4,7-Triazacyclononan als besonders geeignet. Mehrzählige Liganden sind zur Koordination von

Phenoxyradikalen notwendig, da die Metallbindung von Phenoxyradikalen thermodynamisch ungünstiger ist als die entsprechende Phenolatbindung^[2].

Unter der Voraussetzung, daß die Phenole in den ortho- und para-Positionen mit *tert*-Butyl- oder Methoxygruppen substituiert sind (Abb.2.2.2), lassen sich die Übergangsmetallkomplexe dieser Liganden reversibel zu den entsprechenden koordinierten Phenoxyradikalen oxidieren. Liganden, die nicht oder nur mit Methylgruppen substituiert sind, lassen sich dagegen nur irreversibel oxidieren^[4].

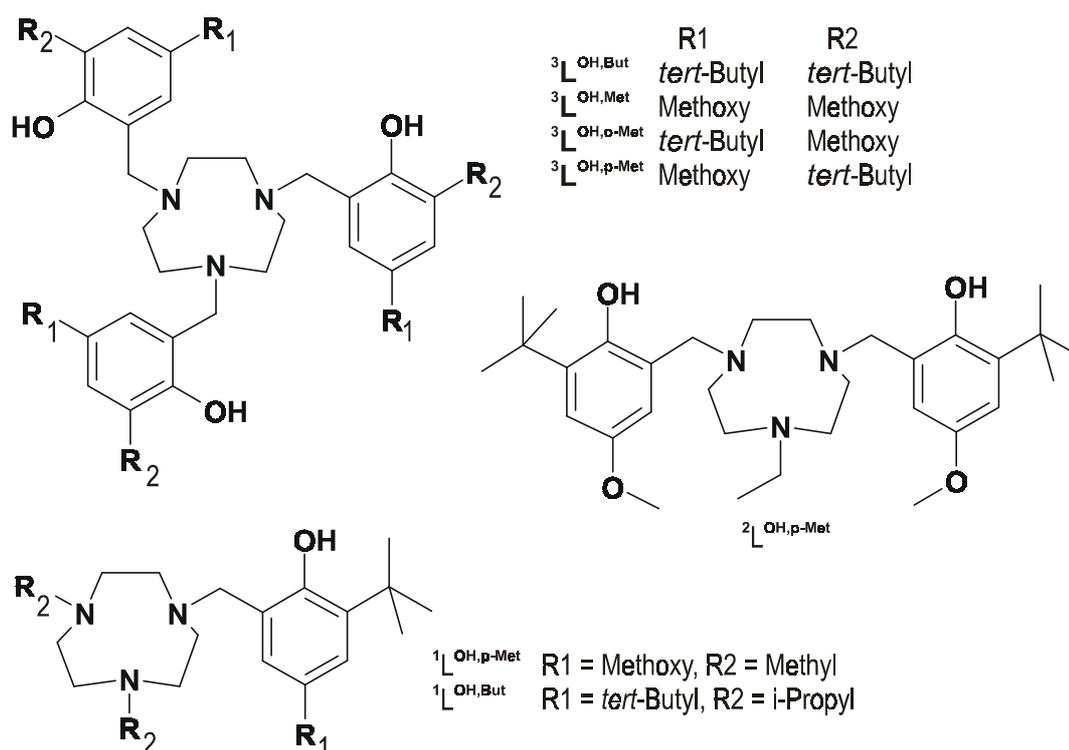


Abb.2.2.2: Auf das 1,4,7-Triazacyclononan basierende Phenolatliganden

Phenoxyradikalkomplexe mit Zink^[2], Gallium^[4], Scandium^[4], Eisen^[4-6], Mangan^[4], Chrom^[1], Kobalt^[7] und Kupfer^[3,49] konnten synthetisiert werden. Dabei zeigte es sich, daß nur koordinierte Phenolate und nicht koordinierte Phenole reversibel oxidiert werden können^[3].

Charakteristisch für Phenoxyradikale ist eine Doppelbandenstruktur bei ca. 400 nm in den Elektronenanregungsspektren. Diese Banden werden dem π - π^* Übergang des Phenoxyradikals zugeordnet. Die Bandenlage ist für unkoordinierte und koordinierte Phenoxyradikale nahezu identisch. Auch verschiedene Metallionen und

verschiedene Substitution am Phenoxyring üben keinen großen Einfluß aus. Begleitet wird die starke Doppelbande von einer schwächeren Absorption im Bereich von 500-800 nm. In Diradikal- und Triradikalkomplexen kann nur eine Verstärkung der Bandenintensitäten beobachtet werden, jedoch keine Verschiebung der Bandenlage. Dies zeigt, daß die π - π^* Übergänge der Phenoxygruppen voneinander unabhängig sind^[50].

In einer Reihe von Eisen(III)komplexen [${}^3\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Fe}^{\text{III}}$], [${}^3\text{L}^{\text{OH,Met}}\text{Fe}^{\text{III}}$], [${}^3\text{L}^{\text{OH,o-Met}}\text{Fe}^{\text{III}}$] und [${}^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Fe}^{\text{III}}$] wurde die Wirkung verschiedener Substitutionsmuster am Phenolatrium auf die Eigenschaften des korrespondierenden Phenoxyradikals untersucht^[51].

Die Redoxpotentiale der verschiedenen Komplexe hängen vom Substitutionsmuster ab, so bilden die Potentiale der Komplexe [${}^3\text{L}^{\text{OH,Met}}\text{Fe}^{\text{III}}$], [${}^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Fe}^{\text{III}}$], [${}^3\text{L}^{\text{OH,o-Met}}\text{Fe}^{\text{III}}$] und [${}^3\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Fe}^{\text{III}}$] eine ansteigende Reihe. Die Substitution mit einer Methoxygruppe erniedrigt das Potential gegenüber einer *tert*-Butylgruppe. Die relative Potentialerniedrigung beträgt bei einer para-Methoxygruppe ca. 200 mV und bei einer ortho-Methoxygruppe ca. 100 mV. Diesen Substitutionseffekt beobachtet man unabhängig vom koordinierten Metall.

Desweiteren wird eine regelmäßige Zunahme des Redoxpotentials von der ersten Oxidation über die zweite hin zur dritten beobachtet. Der regelmäßige Anstieg läßt sich durch ein einfaches elektrostatisches Modell erklären, daß nur die Solvatationsenergien der unterschiedlich geladenen Teilchen berücksichtigt. Aus der Born-Gleichung (Gl.2.2.1) für sphärische Partikel mit dem Radius r in einem Medium mit der effektiven Dielektrizitätskonstanten ϵ_E

$$-\Delta G^0 = E^f F = n^2 e^2 N_L / 8\pi r \epsilon_0 \epsilon_E \quad (\text{Gl.2.2.1})$$

(n ist die elektrische Ladung, F die Faraday Konstante, N_L die Avogadrozahl, E^f das Potential in V) kann die Potentialdifferenz zweier aufeinanderfolgender Oxidationen berechnet werden:

$$\Delta E^f = (2n-1)(e^2 N_L / 8\pi r \epsilon_0 \epsilon_E) F^{-1} \quad (\text{Gl.2.2.2})$$

Die Auftragung von ΔE^f gegen $(2n-1)$ ergibt eine Gerade, deren Steigung für einen gegebenen Ligand vom Substitutionsmuster abhängt und nur unwesentlich für verschiedenen Metallionen variiert^[4]. Das Potential der metallzentrierten Reduktion des Eisen(III)-Ions zum Eisen(II)-Ion dagegen ist unabhängig vom Substitutionsmuster der Liganden.

Die EPR-Spektroskopie der Phenoxyradikalkomplexe wurde untersucht. Dabei zeigten die verschiedenen Radikalkomplexe Spektren, die durch antiferromagnetische Kopplung zu den paramagnetischen Metallzentren erklärt werden konnten. Radikalkomplexe mit diamagnetischen Metallionen zeigen EPR-Spektren, in denen der Spin des ungepaarten Elektrons des Phenoxyradikals ungekoppelt ist. Der beobachtete g -Wert ist unabhängig von den koordinierten Metallionen und dem verwendeten Liganden ($g = 2.004$) und ist somit typisch für ein Phenoxyradikal. In Experimenten mit verschiedenen Zinkkomplexen $[\text{H}_2^3\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Zn}^{\text{II}}]\text{BF}_4$, $[\text{H}_2^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Zn}^{\text{II}}]\text{BF}_4$, $[\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Ph}_2\text{acac})]$ und $[\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Ph}_2\text{acac})]$ (mit $\text{Ph}_2\text{acac} = 1,3$ -Diphenyl-1,3-propandionat) konnte u.a. durch Kopplung zu nur einem benzyliischen Proton gezeigt werden, daß das Phenoxy am Metallion auch nach der Oxidation koordiniert bleibt. Resonanz Raman Messungen bestätigen dieses Ergebnis. In benzylich deuterierten Komplexen ist die Kopplungskonstante erwartungsgemäß um den Faktor 6.5 kleiner.

Die Kopplung zu nur einem benzyliischen Proton erklärt sich dadurch, daß ein starrer Sechsring vorliegt, der vom Zink, dem Phenoxyisauerstoff, dem ipso-Kohlenstoff, dem ortho-Kohlenstoff, dem benzyliischen Kohlenstoff und dem Stickstoff des 1,4,7-Triazacyclononangerüsts gebildet wird (Abb.2.2.3)^[51].

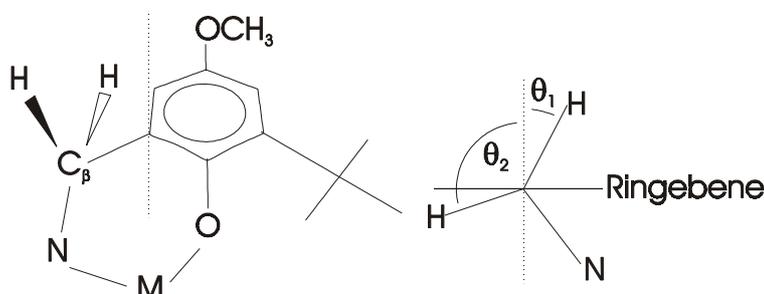


Abb.2.2.3: Schematische Darstellung der Diederwinkel θ in Phenoxyradikalkomplexen; linke Seite: Seitenansicht; rechte Seite: Sicht entlang der $\text{C}_\beta\text{-C}_1$ Bindung

Durch diese starre Anordnung sind die beiden benzyllischen Wasserstoffatome diastereotop und ihre Kopplungskonstanten können in Abhängigkeit von ihrer räumlichen Lage mit Hilfe der McConnell Gleichung bestimmt werden. H. M. McCONNELL^[52] konnte zeigen, daß die Größe der Kopplung von Methylenprotonen in Phenoxyradikalen vom Winkel θ anhängt, den die entsprechende C-H Bindung zu der Ebene des aromatischen Ringes bildet. Die Konstante der Spindichte am C1-Kohlenstoff (φ_{C1}) und ein Meßfrequenz abhängiger Faktor B gehen in die Gleichung ein (Gl.2.2.3).

$$a^{C-H} = \varphi_{C1} B \cos^2\theta \quad (\text{Gl.2.2.3})$$

Aus der McConnell Gleichung ergibt sich, daß das Verhältnis der beiden Kopplungskonstanten gleich dem Verhältnis der Cosinusquadrate der beiden Diederwinkel ist. Beispielsweise läßt sich mit den aus der Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Diederwinkeln das Verhältnis der Kopplung der beiden benzyllischen Protonen im Komplex $[^1L^{OH,p-Met}Zn^{II}(Ph_2acac)]$ zu 1:34 bestimmen^[51]. Nur die größere der beiden benzyllischen Kopplungen ist beobachtbar.

In den Kobaltkomplexen zeigt das EPR-Spektrum neben der einzelnen benzyllischen Kopplung auch eine Kopplung zum Kobalt ($I=5/2$)^[7]. Die Kobaltkopplung bestätigt wiederum, daß das Phenoxyradikal koordiniert ist.

Weiterhin wurde die Winkelabhängigkeit der Kopplungen zwischen dem Metallzentrum und dem Phenoxyradikal im Fall des Kupfer(II)-Ions untersucht. Dabei konnte die Frage nach dem diamagnetischen Grundzustand der Galactose Oxidase beantwortet werden^[49]. Eine quantitative Analyse der relativen Orientierung der magnetischen Orbitale des Kupfer(II)-Ions ($d_{x^2-y^2}$) und des Phenoxyradikals (halbbesetztes π -Orbital) zeigt, daß bei einem Cu(II)-O-C-Winkel $\alpha = 180^\circ$ die beiden Orbitale unabhängig vom Diederwinkel β zwischen der x,y-Ebene des Kupfer(II)-Ions und dem Benzolring des Phenoxyradikals strikt orthogonal (Abb.2.2.4) sind. Nach den Goodenough-Kanamori-Regeln bestimmt eine ferromagnetische Kopplung den Triplett-Grundzustand^[51].

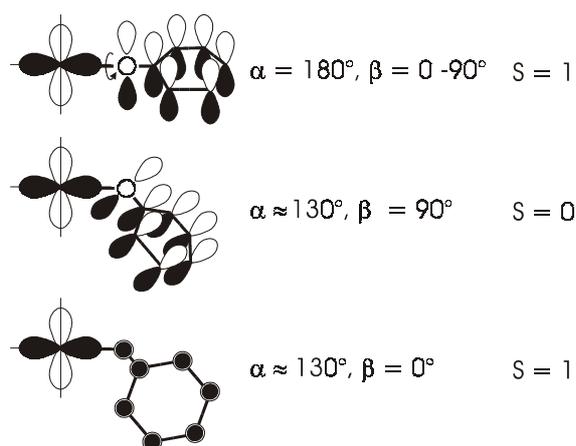


Abb.2.2.4: Relative Orientierung des magnetischen Cu^{II}-Orbitals in der x,y-Ebene zum halbbesetzten π -Orbital des Phenoxyradikals

Ist der Bindungswinkel α im Bereich von 125-135°, so entscheidet die Größe des Winkels β darüber, ob ein Singulett- oder Triplett-Grundzustand ($S = 0$ bzw. $S = 1$) stabiler ist: Ist $\beta = 0$, dann sind die magnetischen Orbitale wieder strikt orthogonal und es resultiert ein ($S = 1$) Grundzustand. Ist β im Bereich von 90°, so kommt es zu einer Überlappung der magnetischen Orbitale. Der diamagnetischer Grundzustand wird begünstigt. In der Galactose Oxidase beträgt $\alpha \approx 129^\circ$ und $\beta \approx 75^\circ$, was demnach einen ($S = 0$) Grundzustand ergibt.

Ein empfindliches Instrumentarium zum Nachweis koordinierter Phenoxyradikale ist die Resonanz Raman Spektroskopie^[6]. Die Spektren werden von zwei starken Banden dominiert. Eine Bande wird der Wilson ν_{8a} Mode zugeordnet, einer Schwingung mit hauptsächlich $C_{ortho}=C_{meta}$ Doppelbindungstreckschwingungsanteil. Die andere Bande wird der Wilson ν_{7a} Mode zugeordnet, eine Schwingung mit starken C-O Streckschwingungscharakter. Die Zuordnung der Banden wurde durch Isotopenmarkierungsexperimenten mit ¹⁸O markierten Eisen(III)-Phenoxykomplexen unterstützt^[5]. Die Wilson ν_{8a} Mode liegt für die koordinierten Phenoxyradikale bei größeren Wellenzahlen als für die unkoordinierten. Charakteristisch für koordinierte Phenoxyradikale ist eine Differenz ($\nu_{8a} - \nu_{7a}$) von 95-115 cm^{-1} , bei unkoordinierten Radikalen liegt sie unter 80 cm^{-1} . Weiterhin unterscheidet sich das Intensitätsverhältnis ($I(\nu_{8a}):I(\nu_{7a})$). Für koordinierte Radikale sind die Intensitäten

nahezu gleich, bei den unkoordinierten dagegen ist die Intensität der ν_{7a} Mode zehnmal größer.

Von dem Phenoxyradikalkomplex $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Cr}^{\text{III}}]\text{ClO}_4$ konnte die Kristallstruktur bestimmt werden^[1]. Sie zeigt, daß ein Phenoxy und zwei Phenolate koordiniert sind. Die Chrom-Phenoxy-Sauerstoffbindung ist mit 1.943 Å länger als die beiden Chrom-Phenolatsauerstoffbindungen (1.920 Å). Desweiteren sind die $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-C}_{\text{meta}}$ und beide C-O Abstände im Phenoxy deutlich kürzer und die $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ortho}}$ und $\text{C}_{\text{meta}}\text{-C}_{\text{para}}$ Abstände verlängert, so daß man von einer chinoiden Struktur sprechen kann, in deren Grenzstruktur der Methoxysauerstoff das Radikal trägt.

2.3. Übersicht über die Chemie der unkoordinierten Aminylradikale

Das erste Aminylradikal wurde 1911 von H. WIELAND nachgewiesen^[53]. Er entdeckte, daß Tetraphenylhydrazin bei 100°C thermisch unter Bildung grüner Diphenylaminylradikale dissoziierte, die auch durch Bestrahlung des Hydrazins mit UV-Licht erhalten werden können^[13].

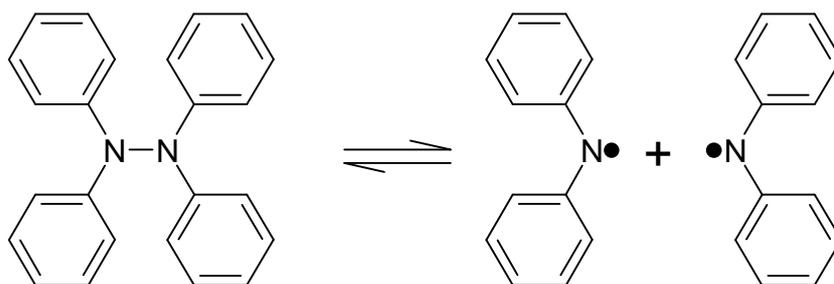


Abb.2.3.1: Tetraphenylhydrazin Diphenylaminyl Gleichgewicht

Die meisten Aminylradikale sind ziemlich kurzlebig und können oft nur bei tiefen Temperaturen EPR-spektroskopisch oder in Pulsradiolyseexperimenten beobachtet werden. Dabei sind aromatische Aminylradikale stabiler als aliphatische und die Radikalkationen stabiler als die neutralen Aminylradikale. Die Lebensdauer der Aminyle und ihrer Kationen wird durch sterische Abschirmung des Aminylstickstoffes erheblich beeinflusst. Typische Beispiele für eine derartige

Stabilisierung sind das neutrale Bis(pentachlorphenyl)aminyl und das Triphenylaminoradikalkation. Das Triphenylaminoradikalkation kann als Hexachloroantimonat nahezu unbegrenzt aufbewahrt werden^[54]. Die Lebensdauer der Aminyle wird auch durch eine mesomere Stabilisierung der Radikale erheblich beeinflusst. Als Beispiel für eine weitgehende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons dient das tiefrote 10-Ethyl-5-phenazinyl^[55].

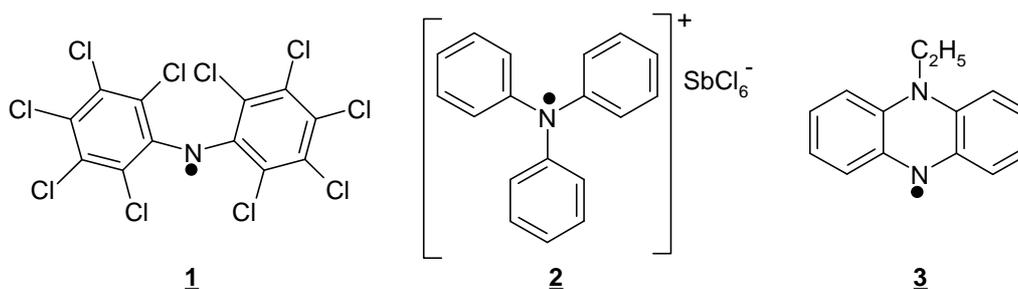


Abb.2.3.2: Bis(pentachlorphenyl)aminyl **1**, Triphenylaminohexachloroantimonat **2**, 10-Ethyl-5-phenazinyl **3**

Die mesomeren Grenzstrukturen des Aminylradikals sind mit denen der Phenoxyradikale identisch. Das Radikal kann durch mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden, in denen das Radikal an den ortho- und para-Kohlenstoffatomen lokalisiert ist. Durch Gruppen mit Sauerstoff- und Stickstoffatomen in diesen Positionen erhält man eine weitere, chinoide Grenzstruktur.

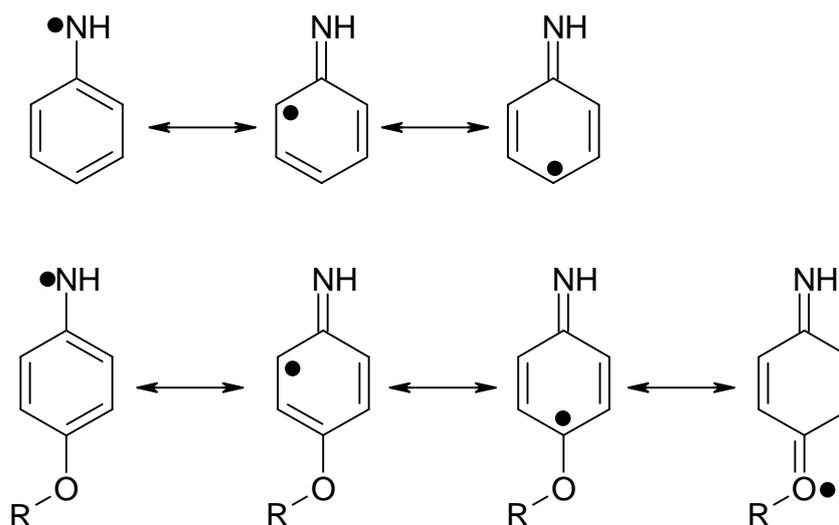


Abb.2.3.3: Mesomere Grenzstrukturen der Aminylradikale

Durch capto-dative Substitution kann die chinoide Struktur so weit stabilisiert werden, daß die Radikale persistent werden^[56]. So ist das Natriumsalz des Semidurochinons und das Wursters Rot, ein Semichinoniminoradikal, als Salze beständig. Das Wursters Rot verdankt seine Beständigkeit der gleichzeitigen Wirkung der elektronenabgebenden $-NH_2$ Gruppe und der elektronenanziehenden $=N^+(CH_3)_2$ Gruppe.

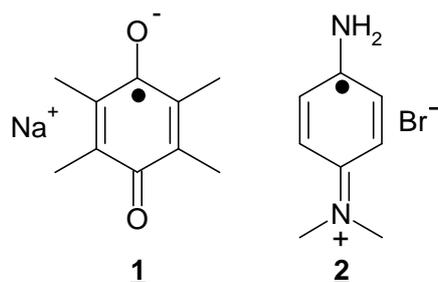


Abb.2.3.4: Natriumsalz des Semidurochinons 1 und Wursters Rot 2

Die wichtigste Reaktion der Aminylradikale ist die Radikal-Radikal-Rekombination, darüber hinaus zeigen aromatische Aminylradikale - im Gegensatz zu den aliphatischen - nur in Elektronen- und Wasserstofftransferreaktionen eine hohe Reaktivität. Auch gegenüber molekularem Sauerstoff besteht nur eine geringe Reaktivität^[12]. Wenn die Rekombination nicht durch sterische Effekte verhindert wird, dimerisieren Aminyle gewöhnlich zu Hydrazinen (N-N-Rekombination). Die Rekombination von Aminylradikalen ist eine diffusionskontrollierte Reaktion^[18,57]. Starke sterische Hinderung führt zu C-N-Kupplungen, wobei die para-Kupplung gegenüber der ortho-Kupplung bevorzugt ist. Radikalkationen rekombinieren dagegen hauptsächlich zu C-N-gekoppelten Produkten und auch C-C-Kupplungen treten auf.

Die N-N-Kupplung der Aminylradikale ist eine reversible Reaktion mit üblicherweise sehr kleiner Gleichgewichtskonstante; die Konzentration an Dimeren ist um ein Vielfaches größer als die der Radikalmonomere^[58]. Dieses Gleichgewicht erlaubt es, die Radikale zu untersuchen. Nicht alle Substituenten, die die Delokalisierung des Radikals bewirken, fördern die thermische Dissoziation der arylsubstituierten Hydrazine. Die Dissoziation wird überwiegend durch den Hydrazingrundzustand bestimmt, nämlich durch die Wechselwirkung der freien

Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit para-Substituenten und weitaus weniger durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Aminyl^[13].

Die Untersuchung der Rekombinationskinetiken von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzyl-, -anilino und -phenoxy ergab, daß die unterschiedlichen kinetischen Stabilitäten ($\text{ArCH}_2 < \text{ArNH} < \text{ArO}$) mit den unterschiedlichen Bildungsenthalpiendifferenzen $\Delta\Delta H_f^0$ (Gl.2.3.1) der unsubstituierten Dimere korrespondieren.

$$\Delta\Delta H_f^0 = 2 \Delta H_f^0 [\text{C}_6\text{H}_5\text{X}] - \Delta H_f^0 [(\text{C}_6\text{H}_5\text{X})_2] \quad (\text{Gl.2.3.1})$$

Die Bildungsenthalpiendifferenzen für die Bildung der C-C Bindung aus zwei Benzylradikalen beträgt 57.6 kcal/mol, die für das Diphenylhydrazin 32.1 kcal/mol und die für das Diphenylperoxid wurde zu 0 kcal/mol abgeschätzt^[58].

Die Wasserstoffabstraktion ist eine weitere typische Reaktion der Aminylradikale. Diese Reaktionen verlaufen bei den aromatischen Aminylradikalen signifikant schneller als bei den korrespondierenden Phenoxylen^[18]. So wurde beobachtet, daß Aminyle leicht Wasserstoff von Lösungsmitteln abstrahieren, wenn ihre Selbstreaktion durch geeignete Substitution erschwert werden^[13]. So unterscheiden sich die Halbwertszeiten des 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilinoradikals in entgasten Benzol und n-Pentan erheblich, weil das Radikal Wasserstoff vom n-Pentan abstrahieren kann^[58].

Oxidationspotential und pK_a -Werte von Anilinoradikalen

Die Elektrochemie der Anilinoradikale wurde eingehend in den Arbeitsgruppen von G. MERÉNYI und M. JONSSON^[59-63] sowie im Arbeitskreis von F. G. BORDWELL^[64,65] untersucht. Während erstere pulsradiolytische Untersuchungen, begleitet von einer elektrochemischen Untersuchung in Acetonitril und Wasser, durchführten, untersuchten letztere die Elektrochemie in Dimethylsulfoxid (DMSO). Beide Arbeitsgruppen untersuchten auch die Elektrochemie der Phenoxyradikale und verglichen die Potentiale der beiden Radikalklassen.

Um die elektrochemischen Potentiale der beiden Arbeitskreise miteinander zu vergleichen, wurden sie in Potentiale gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium

umgerechnet. Die berichteten elektrochemischen Potentiale unterschieden sich für die Aminyle nur um 20-30 mV. Für die Phenoxyle liegen die Differenzen die Bereichen von 60-100 mV.

Beide Gruppen berichten, daß eine lineare Abhängigkeit von der Summe der Hammond- bzw. Brown-Substituentenkoeffizienten σ^+ bzw. σ^- für das elektrochemische Potential, die pK_a -Werte und die Dissoziationsenergien der X-H Bindungen besteht.

Die Redoxpotentiale der Anilide korrelieren linear mit den pK_a -Werten der korrespondierenden Aniline und sind daher hauptsächlich durch ihre Basizität und weniger durch Radikal stabilisierende oder destabilisierende Effekte der Substituenten geprägt. Stark stabilisierende Donoren, wie z.B. para-Hydroxy- oder para-Aminogruppen haben jedoch Einfluß auf die Redoxpotentiale. Die Stabilisierungseffekte der Donoren sind für Phenoxyle größer als für Aminyle. Elektronenziehende oder metaständige Substituenten destabilisieren die Radikale.

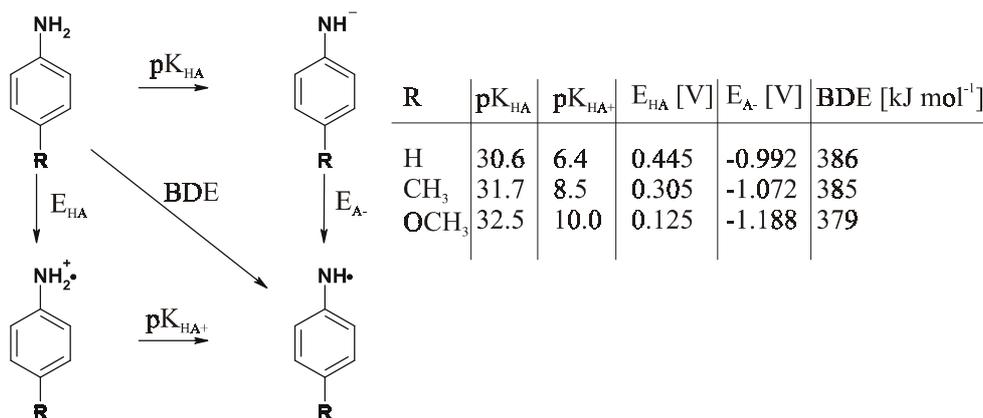


Abb.2.3.5: Elektrochemische Potentiale und pK_a -Werte von para-substituierten Anilinen in DMSO nach^[64]; Potentiale sind gegen Fc/Fc^+ angegeben

In Abbildung Abb.2.3.5 sind für Anilin, p-Toluidin und p-Anisidin die Redoxpotentiale und die pK_a -Werte in DMSO aufgeführt. Die pK_a -Werte in DMSO weichen von denen in Wasser um 0.5-1.5 Einheiten ab^[66]. So besitzt beispielsweise das Anilinradikalkation in DMSO einen pK_a -Wert von 6.4, in Wasser einen pK_a -Wert von 7.05. In Abbildung Abb.2.3.6 sind die entsprechenden Werte für Phenol, p-Kresol und p-Methoxyphenol angegeben. Die pK_a -Werte wurden in Wasser gemessen. Die Redoxpotentiale wurde in DMSO bestimmt und sind wiederum gegen das Potential von Ferrocen/Ferrocenium angegeben.

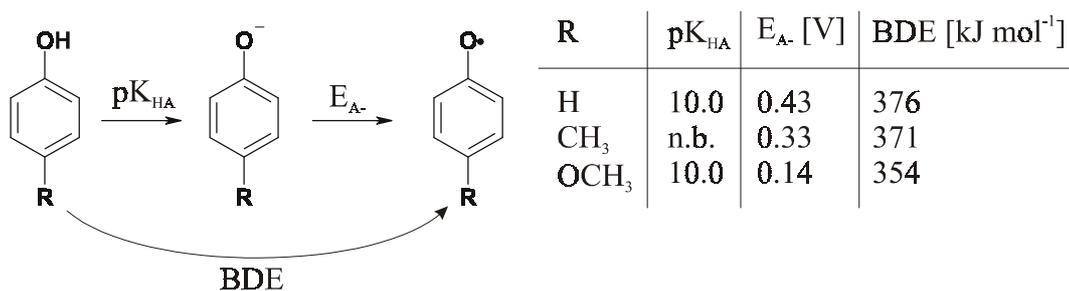


Abb.2.3.6: Elektrochemische Potentiale und pK_a-Werte von para-substituierten Phenolen in DMSO nach^[65]; Potentiale sind gegen Fc/Fc⁺ angegeben

Beim Vergleich der Daten fällt auf, daß die Bindungsdissoziationsenergien der Phenole und der Aniline in ähnlichen Größenordnungen liegen und die X-H Bindungsstärken der Phenole stärker von den Substituenten beeinflusst werden als die der Aniline.

In den pK_a-Werten unterscheiden sich Phenole und Aniline erheblich. So sind die pK_a-Werte der Phenole nicht sonderlich empfindlich gegenüber ihren Substituenten und liegen um den Wert 10. Phenolradikalkationen sind nicht beobachtbar. Die Oxidation von Phenolen ist irreversibel, da die Phenolradikalkationen augenblicklich zu den Phenoxyradikalen deprotonieren. Die Oxidation von Phenolaten dagegen kann je nach Substituenten auch reversibel sein.

Dagegen besitzen Aniline sehr hohe pK_a-Werte von über 30. So besitzt zum Vergleich das NH²⁻ Ion einen pK_a-Wert von 23, der in der Größenordnung des O²⁻ Ions (pK_a = 24) liegt, das CH₃⁻ Ion (pK_a ≈ 48) dagegen ist basischer. Die Oxidationen zu den Aminylradikalen ist irreversibel, ihre reduzierte Form sind die Anilide, die sofort protoniert werden. Die Oxidation der Aniline zu den Anilinradikalkationen kann je nach Substituenten und Lösungsmittel reversibel sein. Die Anilinradikalkationen sind schwach basisch, so daß sie im Gegensatz zu den Phenoxyradikalen erst im basischen Milieu zu den Aminylradikalen deprotonieren. Der Einfluß der Substituenten auf die pK_a-Werte der Aniline ist größer als bei den Phenolen.

Beim Vergleich der Redoxpotentiale fällt auf, daß die Oxidation der Phenolate zu den Phenoxyradikalen in der gleichen Größenordnung liegt wie die Oxidation der entsprechenden Aniline zu den Anilinradikalkationen.

Die deprotonierten Aniline sind starke Reduktionsmittel, das Potential für das Redoxpaar Anilid/Anilinoradikal liegt für die verschiedenen Aniline bei ca. -1 V (gegen Fc/Fc⁺). So zeichnen sich die Anilide als sehr reaktive Substanzen aus, die entweder schnell ein H⁺-Ion aufnehmen oder ein Elektron abgeben.

Elektronische Eigenschaften und EPR-Ergebnisse

Anilinoradikale und Phenoxyradikale sind π -Radikale, ihr ungepaartes Elektron befindet sich in einem 2p-Orbital^[13]. Die EPR-Spektren der 2,4,6-Tri-*tert*-butyl substituierten Anilino- und Phenolxyradikale sind aufgrund ihrer relativ hohen Persistenz schon seit langen bekannt^[67-69]. So ist das 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxyradikal in entgastem Benzol sogar in einer einmolaren Konzentration nahezu unbegrenzt haltbar, das 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-anilinoradikal ist in entgastem Benzol in kleineren Konzentrationen ($< 10^{-4}$ M) für zwei Tage lagerfähig^[58].

Die Kopplungskonstanten des Anilinoradikals zum Stickstoff (0.67 mT), zum stickstoffgebundenen Proton (1.19 mT), zu den meta-ständigen aromatischen Protonen (0.18 mT) und zu den Protonen der para-ständigen *tert*-Butylgruppe (0.03 mT) konnten bestimmt werden. Die Kopplungskonstanten im Anilinradikalkation konnten ebenfalls für den Stickstoff (0.64 mT), das stickstoffgebundene Proton (0.78 mT), die meta-ständigen Protonen (0.09 mT) und die Protonen der para-ständigen *tert*-Butylgruppe (0.05 mT) bestimmt werden. Für das Phenoxyradikal wurden die Kopplungen zu den meta-ständigen Protonen (0.177 mT), den Protonen der para-ständigen *tert*-Butylgruppe (0.034 mT) und denen der ortho-ständigen *tert*-Butylgruppe (0.007 mT) bestimmt. Untersuchungen ergaben, daß die Substitution des aromatischen Rings mit *tert*-Butylgruppen keinen ausgeprägten Effekt auf die Spindichtevertellung besitzt^[69].

Das unsubstituierte Phenoxyradikal wurde weit besser untersucht als das unsubstituierte Anilinoradikal, dessen experimentelles EPR-Spektrum bisher erst in einer Veröffentlichung^[70] gezeigt wurde^[71]. Die Kopplungskonstanten konnten für den Stickstoff (0.8 mT), das stickstoffgebundene Proton (1.29 mT), die

ortho-ständigen (0.62 mT), die meta-ständigen (0.20 mT) und die para-ständigen (0.82 mT) Protonen bestimmt werden

Die isoelektronische Reihe, Benzyl-, Anilino-, Phenoxyradikal, wurde auch mit theoretischen Methoden untersucht^[71]. In der Reihe vom Phenoxy- zum Anilino- weiter zum Benzylradikal kann man eine fortschreitende Erniedrigung der Spindichte an den ortho- und para-ständigen Protonen beobachten, dagegen bleibt die Spindichte am meta-ständigen Proton in der Serie annähernd konstant. Dies spiegelt die abnehmende Delokalisierung des Radikals in den aromatischen Ring wider.

Elektronenanregungs- und Resonanz-Ramanspektroskopie

Die Resonanz-Raman Spektroskopie der Anilinoradikale und der Anilinradikalkationen wurde von G. N. R. TRIPATHI und Mitarbeitern untersucht, dabei wurden auch die Elektronenanregungsspektren der Radikale gemessen^[57,72,73]. In derselben Arbeitsgruppe wurden zuvor Resonanz Raman Messungen an den Phenoxyradikalen durchgeführt^[57,74].

Das Anilinradikalkation zeigt in den Elektronenanregungsspektren eine Absorption im Bereich von 390-430 nm. Die zu beobachtende Bandenstruktur ist dabei der der Phenoxyradikale sehr ähnlich. Das Anilinoradikal dagegen besitzt eine schwächere, unstrukturierte Absorptionsbande in der Region von 400 nm. Die Bandenlagen und ihre molaren Extinktionkoeffizienten betragen für das Anilinradikalkation 406 nm ($3310 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 423 nm ($4110 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie für das Anilinoradikal 401 nm ($1250 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Deuterierung der Ringprotonen und/oder der stickstoffgebundenen Protonen übt nahezu keinen Einfluß auf die Absorptionsspektren aus.

Auch die Resonanz Raman Spektren der Phenoxy- und der Anilinradikalkationen besitzen große Ähnlichkeit. Der Vergleich mit den Anilinradikalkation-Spektren der Zwei-Photonen Photoelektronenspektroskopie (PES) zeigt, daß die Frequenzen der Schwingungen mit denen der Resonanz-Raman Spektroskopie übereinstimmen. Die

Intensitäten unterscheiden sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten in den beiden Spektroskopieformen. Aus den gemeinsamen Daten läßt sich die Struktur des Radikalkations im elektronischen Grundzustand als planaren Ring beschreiben. Wobei der Ring gegenüber dem Anilin nur wenig verzerrt ist, die C-N Bindung aber einen höheren Doppelbindungscharakter besitzt.

Das Resonanz-Raman Spektrum des Anilinoradikals ist deutlich schwächer als das des Radikalkations. Die Schwingungen in den beiden Radikalen liegen bei ähnlichen Frequenzen (Tab.2.3.1), was auf eine ähnliche Struktur im elektronischen Grundzustand hinweist.

Tab.2.3.1: Resonanz-Raman Frequenzen der Anilinoradikale und der Radikalkationen

Wilson	8a	7a	19a	14	9a	18a	unb.
Mode	CC-Str	CN-Str	CC-Str	CC-Str	CH-Be	CH-Be	
$C_6H_5NH_2^{+\bullet}$	1574w	1494s	1458w	1338w	1175w	1001m	1380m
$C_6H_5ND_2^{+\bullet}$	1571w	1506s	1405w	1313w	1163w	1003m	1214w
$C_6D_5NH_2^{+\bullet}$	1534w	1455s	1424w	1306w	857w	857w	n.b.
$C_6D_5ND_2^{+\bullet}$	1535w	1476s	1651w	1280w	829w	850w	n.b.
$C_6H_5NH^\bullet$	1560s		1505m	1324m	1167w	1003m	
$C_6H_5ND^\bullet$	1560m	1517m	1447w	1324m	1163w	1004w	
$C_6D_5ND^\bullet$	1542m	1490m	1365w	n.b.	821w	860w	

Str = Streckschwingung, Be = Beugeschwingung, n.b. = nicht beobachtbar

Die beobachteten Schwingungen - außer der Wilson ν_{14} - sind total symmetrische a_1 Moden. In den Spektren des Radikalkations und seinem N-deuterierten Derivat treten Banden bei 1380 cm^{-1} , bzw. 1214 cm^{-1} auf, die keiner Schwingungsmode zugeordnet werden konnten. Diese Banden treten bei den ringdeuterierten Derivaten nicht auf.

Die um 11 cm^{-1} größere CN-Streckschwingung (ν_{7a}) der Anilinoradikale erklärt sich aufgrund der verringerten Kopplung zwischen der CN-Streckschwingung und der NH-Beugeschwingung.

Während in den Spektren der Anilinradikalkationen die Wilson ν_{7a} Mode die intensivste Bande ist, ist es in den Spektren der Anilinoradikale die Wilson ν_{8a} Mode (Abb.2.3.7).

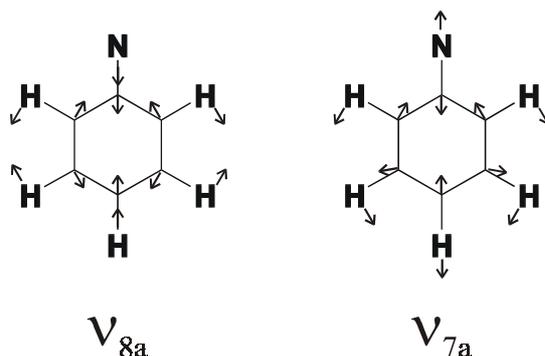


Abb.2.3.7: Wilson ν_{8a} und ν_{7a} Mode

Auch die anderen relativen Bandenintensitäten des Anilinoradikals unterscheiden sich erheblich von denen des Radikalkations, so daß ihre Schwingungsübergänge verschiedenen Charakter haben müssen. Obwohl das Anilinoradikal eine niedrigere Symmetrie (C_s) als das Anilinradikalkation (und das Phenoxyradikal) (C_{2v}) besitzt, können die spektralen Unterschiede nicht allein auf diese Tatsache zurückgeführt werden. Die elektronischen Zustände, die an den Übergängen in der Resonanz beteiligt sind, besitzen großteils $\pi\text{-}\pi^*$ Natur und diese zeigen nur geringe Abweichung von der C_{2v} Symmetrie.

Die unterschiedliche Intensitätsverteilung läßt sich durch die relative Gewichtung der Franck-Condon und nicht-Condon Anteile in den beiden Spektren erklären. Das Anilinoradikal zeigt einen starken elektronischen Übergang in der Region von 300 nm (${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_1$; Oszillatorstärke $f \approx 0.1$) und eine schwächere Absorption bei 400 nm (${}^2A_2 \leftarrow {}^2B_1$; Oszillatorstärke $f \approx 0.007$). Eine Schwingung von b_2 Symmetrie kann diese Übergänge koppeln und in den Resonanz-Raman Spektrum neben den a_1 Moden mit erhöhter Intensität auftreten. Im Anilinradikalkation ist die ${}^2A_2 \leftarrow {}^2B_1$ Absorption dreimal stärker und die b_2 Schwingungen treten mit bedeutend kleinerer Intensität als die a_1 Moden auf.

2.4. Die Oxidation von $[\text{CpMn}^{\text{I}}(\text{m-Toluidin})(\text{CO})_2]$ - ein koordiniertes Aminyl oder Amid?

In den achziger Jahren berichteten D. SELLMANN und J. MÜLLER einen isolierbaren Mangan(I)-Aminylkomplex^[14,15]. W. KAIM und R. GROSS zeigten, daß der Komplex der vorgestellten Arbeit jedoch als Mangan(II)-Amidkomplex beschrieben werden muß^[16,17].

1982 berichteten D. SELLMANN und J. MÜLLER den Cyclopentadienyl-Mangan(I)-Dicarbonyl-m-Toluidin-Komplex $[\text{Cp Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{m-Tol})]$, der mit Luft oder Wasserstoffperoxid oxidiert einen Farbumschlag von rotbraun zu tiefblau zeigt (Abb.2.4.1)^[14].

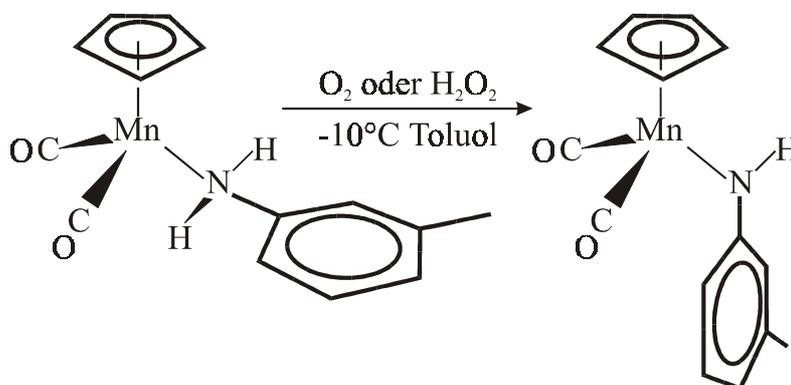


Abb.2.4.1: Oxidation von $[\text{Cp Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{m-Tol})]$ zu $[\text{Cp Mn}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{m-Tol}(-\text{H}))]$

Aus der Lösung konnte der oxidierte Komplex gewonnen werden. Er zeigt im IR-Spektrum zwei neue Carbonylbanden. Weiterhin zeigt er ein magnetisches Moment von $2.2 \mu_{\text{B}}$ und ein EPR-Spektrum mit einem g-Wert von $g = 2.0114$ und einer Kopplung zum Mangan von $a(^{55}\text{Mn}) = 5.0 \text{ mT}$ aber ohne weitere Kopplungen zu N- oder H-Kernen. Die Autoren schloßen daraus, "daß sich das ungepaarte Elektron in einem Molekülorbital mit überwiegend Metallcharakter aufhält"^[14]. Weiterhin ergab eine theoretische Analyse "nach den Regeln der Störungsrechnung die Lokalisierung zweier Elektronen als einsames Paar an N [...] und des ungepaarten Elektrons in der d-Schale des Metalls"^[14]. Die Beschreibung, daß das ungepaarte Elektron in der d-Schale des Metalls lokalisiert ist, entspricht einer Oxidation des Mangan(I) zum Mangan(II).

1985 veröffentlichten die Autoren eine umfassendere Arbeit mit verschiedenen koordinierten Anilinen^[15]. Untersuchungen mit den drei Toluidinisomeren, vier Xylidinisomeren (2,4-, 2,6-, 3,4- und 3,5-) und 2,4,6-Trimethylanilin deuteten darauf hin, "daß meta-Substituenten die Oxidation erleichtern und die Produkte stabilisieren"^[15]. Dies steht im direkten Gegensatz zu den Radikal stabilisierenden Effekten; meta-Substituenten destabilisieren Anilinoradikale.

Die tiefblaue Farbe der Oxidationsprodukte rührt von einer intensiven Absorptionsbande im sichtbaren Bereich her. Der oxidierte Komplex $[\text{Cp Mn}(\text{CO})_2(\text{m-Tol}(-\text{H}))]$ besitzt eine Absorption mit $\lambda_{\text{max}} = 670 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 4060 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Es kann jedoch keine für Anilinoradikale typische Absorption in der Region von 400 nm beobachtet werden.

Da die EPR-Spektren und die durchgeführten Berechnungen die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Metallzentrum nahe legen und so der Stickstoff ein freies Elektronenpaar aufweisen sollte, wurde überprüft, ob dieses freie Elektronenpaar zur Koordination an Lewis-Säuren befähigt ist. Hinweise auf solche Koordinationsmöglichkeiten wurde aus den Massenspektren des oxidierten Toluidinkomplexes und aus Umsetzungen mit Lewissäuren wie BF_3 oder BH_3 erhalten.

Die Autoren räumen ein, daß der Komplex $[\text{Cp Mn}(\text{CO})_2(\text{m-Tol}(-\text{H}))]$ auch als Amidkomplex bezeichnet werden könnte. Gegen eine solche Bezeichnung führen sie jedoch drei Argumente an: "(i) Die Aminyl-Komplexe werden oxidativ aus den Anilin-Komplexen erhalten; (ii) Wenn der NHR-Ligand formal einfach negativ geladen ist, muss der $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Rest die entgegengesetzte Ladung tragen. $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$ -Verbindungen sind jedoch nicht - nicht einmal als $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{Cl}$ oder ähnliche Verbindungen bekannt. (iii) Gegen eine Betrachtung als Mn^{II} -Komplex mit negativ geladenen C_5H_5^- und NHR-Liganden spricht die Kopplungskonstante $a(^{55}\text{Mn})$ 5.0 mT, die nur halb so groß ist, wie sie üblicherweise in Mn^{II} -Komplexen, z.B. $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$, beobachtet wird"^[15].

Ebenfalls 1985 zeigten W. KAIM und R. GROSS, daß es sich um einen *low-spin*-Mangan(II) Amidkomplex handelt. Sie synthetisierten an dasselbe Mangan(I)-Cyclopentadienfragment koordinierte (substituierte) Pyridinradikalanionen, die im Gegensatz zu den koordinierten Aniliden in den EPR-Spektren neben den Kopplungen zum Mangan auch Kopplungen zu N- und H-Kernen zeigen.

Weiterhin zeigen die Anilide weitaus größere ^{55}Mn -Kopplungs- konstanten und isotrope g -Werte, die deutlich größer sind als g_e , während die der Pyridinradikalanionen nur geringfügig kleiner sind. Weitere Argumente für eine Interpretation als *low-spin*-Mangan(II) liefert der Vergleich mit anderen Cyclopentadienylmangan(II)-Komplexen: $[\text{Cp Mn}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{D})_2]$ (D = Amin oder Phosphan) sind *high-spin*-Komplexe^[75,76], in den Manganocenen Cp_2Mn wird ein *high-spin* / *low-spin* Gleichgewicht beobachtet^[77-78], und für $[\text{Cp Mn}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{L})]$ mit starken Liganden CO und L sind *low-spin*-Komplexe zu erwarten.

Elektrochemische Untersuchungen zeigen^[79-80], daß die Einelektronenoxidation von $[\text{Cp Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{L})]$ durch nukleophile Liganden außerordentlich erleichtert wird. Bereits der Unterschied zwischen $E_{\text{ox}} = +1.24$ V für L = CO und $E_{\text{ox}} = +0.09$ V für L = Piperidin^[76] läßt erkennen, daß mit den extrem starken Nukleophilen R_2N^- die oxidierte Stufe, also Mangan(II), stabilisiert werden sollte. So wurde für $[\text{CpMn}^{\text{II}}(\text{CO})_2(\text{p-Tol})]$ ein Potential von $E = -0.87$ V (gegen SCE) gefunden^[16].

Die relativ starken Absorptionen im Sichtbaren sind als LMCT-Übergänge (Ligand-to-Metal-Charge-Transfer) aufzufassen. Erst im Charge-Transfer-angeregten Zustand ($d^6/5\pi \leftarrow d^5/6\pi$) ist das ungepaarte Elektron am Liganden lokalisiert^[16].

Aus diesen Daten sowie den Ergebnissen der EPR- und UV-Vis Spektroskopie schloß W. KAIM, daß es sich bei dem Oxidationsprodukt von $[\text{CpMn}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{m-Tol})]$ um einen Mangan(II)-Komplex mit koordinierten Amid handelt.

3. Ligandensynthese

Motiviert durch die erfolgreichen Arbeiten an Phenoxyradikalen durch B. ADAMS^[81], A. SOKOLOWSKI^[50], J. MÜLLER^[51] und U. WALLMANN^[82] stellt sich die Frage nach dem physikalischen Verhalten der isoelektronischen koordinierten Anilinoradikalen.

Erste Komplexe mit makrozyklischen Anilidliganden synthetisierte O. SCHLAGER^[83]. Mit den Liganden 1,4,7-Tris-(2-aminobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan $\text{H}_3^3\text{L}^{\text{An}}$ und N,N'-Bis-(2-aminobenzyl)-piperazin $\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}$ (Abb.3.0.1) konnten eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen mit koordinierten Anilinen erhalten werden^[84,85].

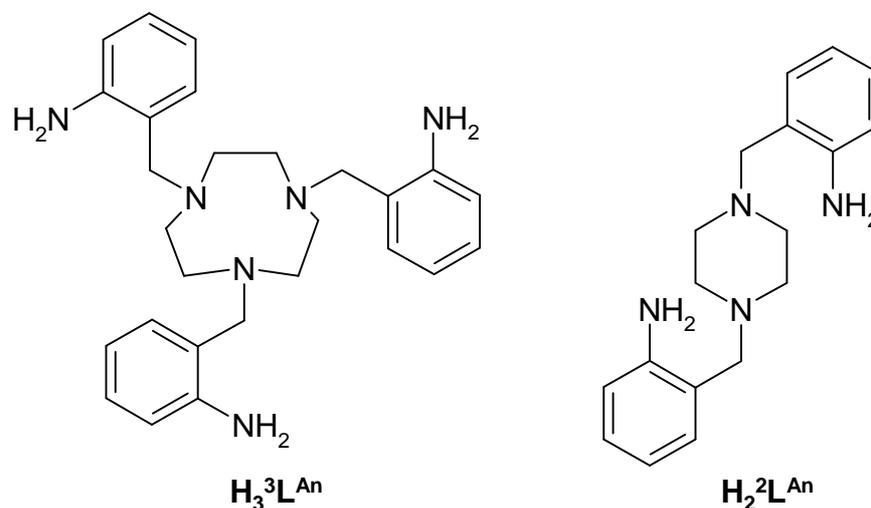


Abb.3.0.1: Die Liganden $\text{H}_3^3\text{L}^{\text{An}}$ und $\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}$

Aber nur mit dem Ligand $^3\text{L}^{\text{An}}$ konnten Anilidkomplexe erhalten werden; ein Eisen(III)-, Kobalt(III)-, Chrom(III)- und Mangan(IV)-Anilidkomplex konnte synthetisiert werden^[86].

Der Chromkomplex konnte aufgrund seiner Schwerlöslichkeit nur IR-spektroskopisch untersucht werden. Bei den anderen drei Komplexen liegen die IR-, UV-Vis- und Massenspektren sowie die Elementaranalysen und magnetische Suszeptibilitätsmessungen vor. Die Struktur des Mangan(IV)-Komplex $[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}]\text{BPh}_4$ ($\text{BPh}_4 = \text{Tetraphenylborat}$) konnte röntgenographisch bestimmt werden. Weiterhin zeigt der Mangankomplex eine interessante Elektrochemie. Es werden zwei reversible Reduktionen bei -1.415 V und -1.038 V (gegen Fc/Fc^+) beobachtet, die den Reduktionen Mangan(III)/Mangan(II) und

Mangan(IV)/Mangan(III) zugeordnet wurden. Insgesamt werden vier Oxidationen beobachtet, von denen die erste bei 0.213 V (gegen Fc/Fc⁺) liegt, reversibel ist und der Oxidation Mangan(IV)/Mangan(V) zugeordnet wurde. Die verbleibenden drei Oxidationen bei 0.380 V, 0.585 V und 1.050 V sind irreversibel und konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. So wurde vermutet, daß es sich um die Oxidation des Tetraphenylboratanions und die Oxidations des aromatischen Ligandensystems handeln würde.

Im Vergleich zur Phenoxyradikalchemie, in der die unsubstituierten Phenoxylliganden nur irreversible ligandenzentrierte Oxidationen zeigen, stellt sich die Frage, ob diese Oxidationen auch ligandenzentriert sind und analog zu den Phenoxylen Anilinoradikale entstehen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun durch geeignet substituierte Anilidliganden die Anilinoradikale zu stabilisieren und ihre Eigenschaften mit denen der Phenoxyradikale zu vergleichen.

In der Phenoxyradikalchemie wurde die Radikalform durch Substitution des phenolischen Rings mit *tert*-Butyl- und Methoxygruppen stabilisiert und so weiteren Untersuchungen zugänglich gemacht.

Die Substitution mit Methoxygruppen mesomeriestabilisiert das Radikal und erhöht somit seine Stabilität. Das Radikal zeigt Phenoxyradikal- sowie Semichinonradikalcharakter. Die Substitution mit *tert*-Butylgruppen dagegen erhöht die Persistenz des Radikals durch sterische Abschirmung. Dies ist weitgehend ein kinetischer Effekt und die radikalstabilisierende Wirkung der *tert*-Butylgruppe als solche ist klein (siehe Kap.2.3).

Da die unkoordinierten Anilinoradikale deutlich kurzlebiger als die entsprechenden unkoordinierten Phenoxyradikale sind, erscheint eine geeignete Substitution des anilidischen Rings für die Untersuchung koordinierter Anilinoradikale um so wichtiger. Da koordinierte Anilinoradikale noch vollständig unbekannt sind, liegt das Interesse in der Synthese von Liganden, die die Persistenz der Anilinoradikale erhöhen und nicht durch Mesomeriestabilisation den Anilinoradikalcharakter zu Gunsten anderer radikalischer Grenzstrukturen erniedrigen (siehe auch Abb.2.3.3).

Untersuchungen an unkoordinierten Anilinoradikalen zeigten, daß *tert*-Butylgruppen das Radikal gegenüber dem unsubstituierten Anilinoradikal nur wenig delokalisieren, sondern wie im Fall Phenoxyradikals durch sterische Abschirmung die Persistenz erhöhen. Daher sollen in dieser Arbeit *tert*-Butyl-substituierte Anilidliganden synthetisiert und mit den biologisch relevanten Metallen der ersten Übergangsmetallreihe umgesetzt werden.

In der Literatur wurden nur wenige Beispiele für (nicht überbrückende) koordinierte Anilide der ersten Übergangsmetallreihe gefunden, in denen das Anilid nicht orthoständige N-, O-, S- oder P-Atome oder konjugierte Doppelbindungen enthält, die weitere mesomere Grenzstrukturen für das Radikal erlauben.

So wurde die Struktur eines N-koordinierten Sulfanilsäure-Nickel(II)-Komplexes veröffentlicht^[87]. Desweiteren wurden die Strukturen von vier Titan(IV)-^[88-91], zwei Nickel(II)-^[92,93], einem Chrom(VI)-^[94] und einem Kobalt(III)-Anilidkomplex^[95] sowie den erwähnten Mangan(IV)-Komplex von O. SCHLAGER^[86] veröffentlicht. In allen genannten Komplexen mit der Ausnahme des makrozyklischen Mangan(IV)-Komplex ist das Anilid jeweils nur monodentat koordiniert und würde bei einer Oxidation dissoziieren.

Die erweiterte Suche nach koordinierten Aniliden, die auch sekundäre N-Alkyl-Anilide berücksichtigt, findet weitere Strukturen. Es dominieren die Arbeiten von C. C. CUMMINS, in denen Ti(III), Ti(IV), Ti(V) Komplexe des N-*tert*-Butyl-3,5-dimethylanilid^[96-99] und Fe(I), Fe(II), Fe(III), Ti(III), Cr(VI) Komplexe des N-*tert*-Butyl-2-fluor-5-methylanilid^[100-102] vorgestellt werden. K. B. P. RUPPA synthetisierte Cr(III), Cr(IV), Cr(V), Cr(VI), V(III) Komplexe des N-Adamantyl-3,5-dimethylanilid^[103-105]. Weiterhin wurden die Strukturen von zwei N-Methylanilidkomplexen mit Ti(III)^[106] und V(V)^[107] veröffentlicht. In allen diesen Strukturen ist das Anilid jeweils nur monodentat koordiniert. Vier mehrzählige Anilidliganden wurden gefunden; von den ersten drei wurden jeweils eine Struktur eines Titankomplexes^[108-110] und vom letzten vier Strukturen von Vanadium(III) Komplexen^[111,112] veröffentlicht. Die Anilidgruppen sind N-gebunden an das Gerüst der mehrzähligen Liganden (Abb.3.0.2).

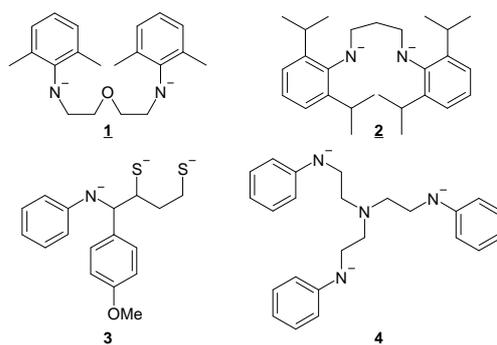


Abb.3.0.2: Mehrzählige Anilidliganden: **1**^[108], **2**^[109], **3**^[110], **4**^[111,112]

Das Ligandensystem von O. SCHLAGER wurde als Ausgangspunkt zur Synthese neuer *tert*-Butyl substituierter Liganden gewählt, um die Eigenschaften des neuen Liganden sowohl mit denen der unsubstituierten Anilidliganden ${}^2\mathbf{L}^{\text{An}}$ und ${}^3\mathbf{L}^{\text{An}}$ als auch mit den Eigenschaften der analogen - auf 1,4,7-Triazacyclononan basierenden - Phenolatliganden ${}^1\mathbf{L}^{\text{OH,But}}$ und ${}^3\mathbf{L}^{\text{OH,But}}$ zu vergleichen. Da die ortho- und para-Positionen des aromatischen Rings in den radikalischen Grenzstrukturen Radikalanteile besitzen, müssen diese Positionen mit *tert*-Butylgruppen substituiert werden. Als Zielliganden ergeben sich so die Liganden 1,4,7-Tris-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3$, N,N'-Bis-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-piperazin $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ und 1-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan \mathbf{HL}^1 (Abb.3.0.3).

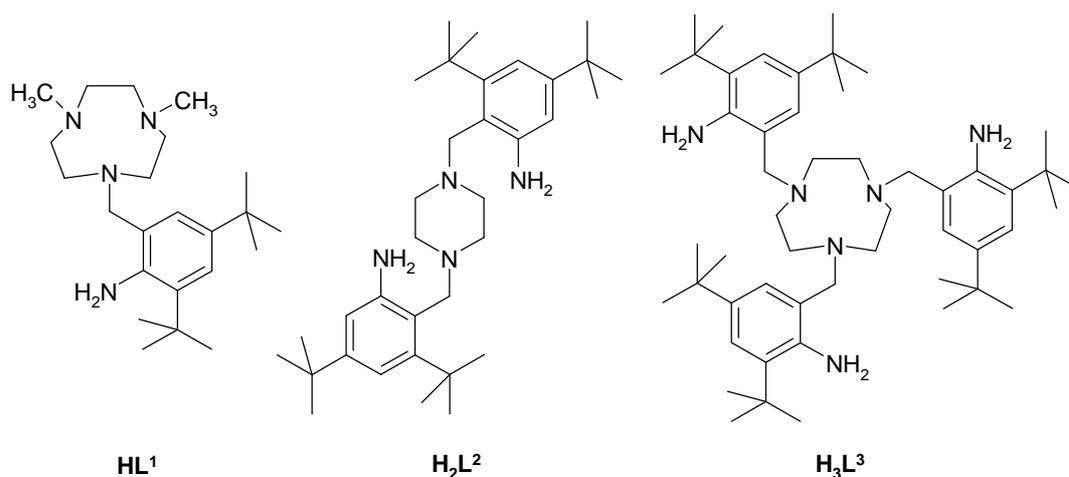


Abb.3.0.3: Liganden \mathbf{HL}^1 , $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$, $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3$

3.1. Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid

Die Synthese der Anilinliganden HL^1 , H_2L^2 und H_3L^3 erfolgt, indem in einer Substitutionsreaktion ein Nitrobenzylbromid mit dem entsprechenden zyklischen Amin reagiert. Anschließend wird die Nitrogruppe zur Anilingruppe reduziert.

Die Synthese des 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromids beginnt mit der Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-toluol aus Toluol. Diese Reaktion ist vielfach in der Literatur beschrieben und gehört zur Gruppe der Friedel-Crafts-Alkylierungen. In dieser Arbeit wurde die optimierte Vorschrift von N. RISCH *et. al.* verwendet^[113]. Toluol wurde mit einem Überschuß an *tert*-Butylchlorid und dem Katalysator Aluminiumtrichlorid bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Nach Hydrolyse des Reaktionsgemischs mit Eiswasser konnte das Produkt aus der organischen Phase gewonnen werden. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung im Vakuum destilliert und wurde in guten Ausbeuten erhalten.

Die Nitrierung von 3,5-Di-*tert*-butyl-toluol zu 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-toluol wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben^[114-116]. In dieser Arbeit wird eine neue Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-toluol durch die Anwendung der Arbeitsvorschrift von J. V. CRIVELLO^[117] beschrieben. 3,5-Di-*tert*-butyl-toluol wurde in Trifluoressigsäureanhydrid und Chloroform mit Ammoniumnitrat umgesetzt. Nach vollständigem Auflösen des Salzes wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und das Produkt mit Chloroform extrahiert. Nach Umkristallisation aus Methanol wurde das Produkt in guten Ausbeuten erhalten.

Durch Bromieren der Methylgruppe des Toluols konnte die bisher nicht veröffentlichte Verbindung 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid erhalten werden. Dafür wurde 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrotoluol in Tetrachlorkohlenstoff mit N-Bromsuccinimid unter Bestrahlung mit Weißlicht bromiert. Nach Abfiltrieren des Succinimids und aufeinander folgenden Umkristallisationen aus Methanol und n-Pentan wurde das Benzylbromid erhalten. Durch die zweifache Umkristallisation konnte sowohl das nicht bromierte als auch das doppeltbromierte Nebenprodukt abgetrennt werden.

Das teildeutერიerte 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-1',1',4,6-tetra-deutero-benzylbromid konnte analog beginnend mit Toluol- d_8 synthetisiert werden. Die Reinheit und die

Struktur der synthetisierten deuterierten und nicht-deuterierten Substanzen wurden mit den üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden überprüft.

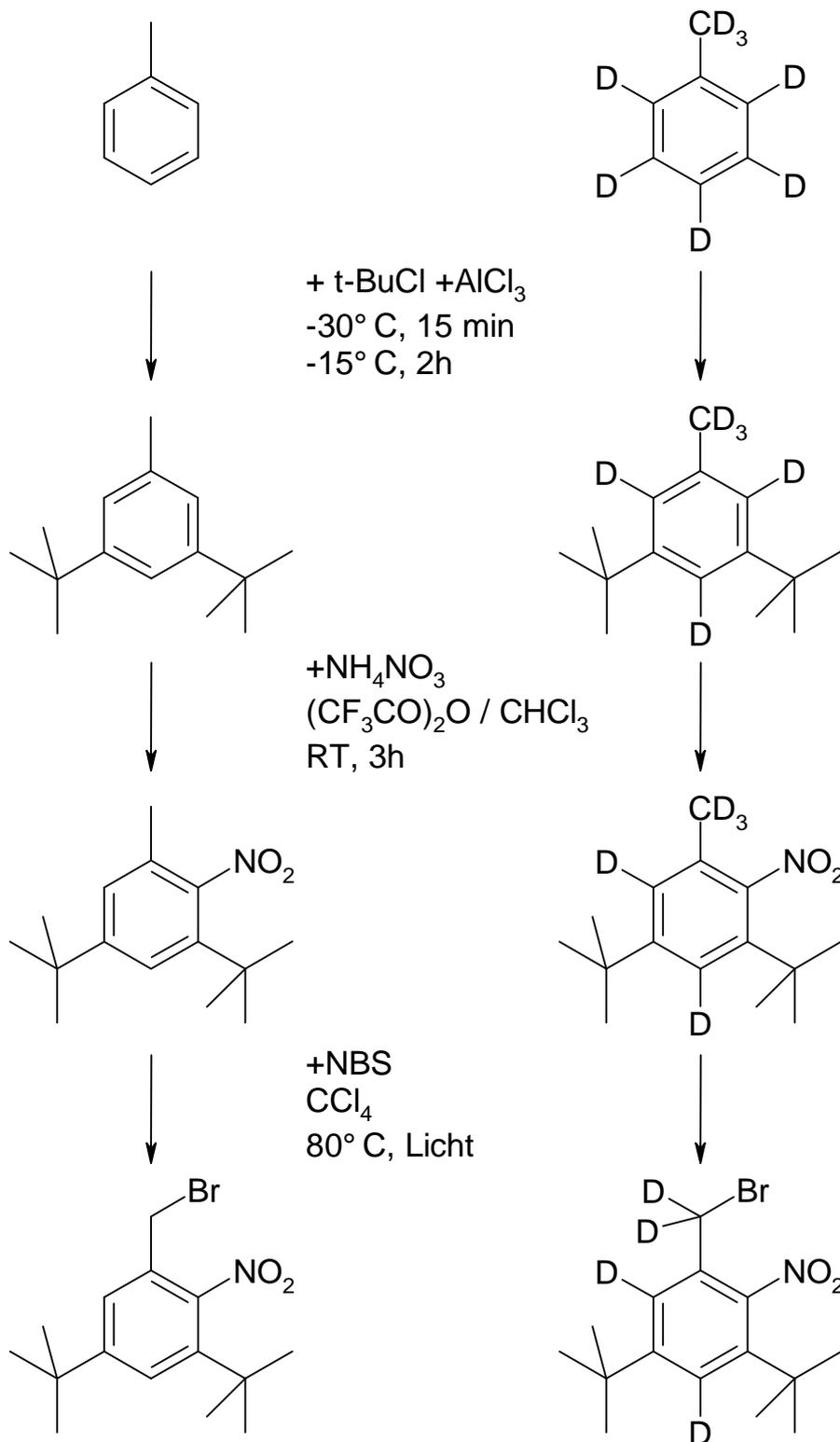


Abb.3.1.1: Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid und dem teildeuterierten Derivat

3.2. Der Ligand $\mathbf{H_3L^3}$:

1,4,7-Tris-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan

Der Ligand 1,4,7-Tris-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan $\mathbf{H_3L^3}$ wurde nach der Kondensation von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid mit 1,4,7-Triazacyclononan unter Abspaltung von Bromwasserstoff und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten.

Der Nitroligand 1,4,7-Tris-(3,5-di-*tert*-butyl-2-nitro-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan wurde nach der Reaktion des Makrozyklus 1,4,7-Triazacyclononan mit 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid und Kaliumhydroxid in Toluol (16 Stunden bei 80°C) und anschließender Umkristallisation aus Methanol erhalten. Das Produkt wurde mittels der Elementaranalyse, dem Schmelzpunkt, der Massenspektroskopie, der IR-, der $^1\text{H-NMR}$ - und der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

Die Reaktion kann nicht durch höhere Reaktionstemperaturen beschleunigt werden, da dann zu merklichem Teil 3,5-Di-*tert*-butyl-anthranilsäure als Nebenprodukt auftritt. Die Reaktion von 2-Nitrobenzol mit Hydroxiden zur Anthranilsäure ist bekannt^[118].

Die Reduktion des Nitroliganden erfolgte mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran bei 80°C. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden, bei kürzeren Reaktionszeiten konnte die nicht reduzierte Ausgangsverbindung in erheblichen Teilen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Ligand 1,4,7-Tris-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan $\mathbf{H_3L^3}$ wurde in guten Ausbeuten erhalten.

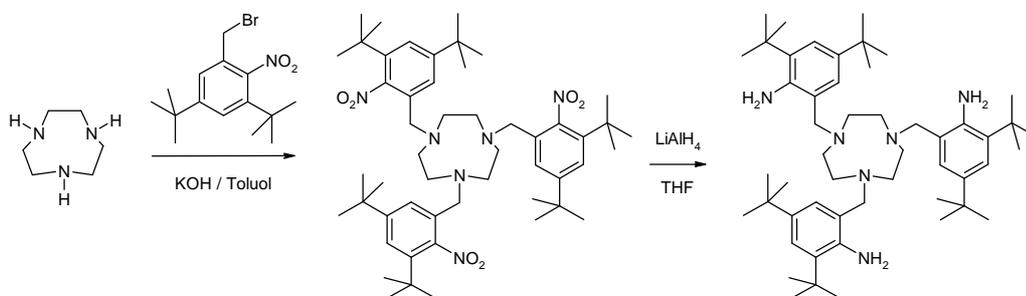


Abb.3.2.1: Synthese von 1,4,7-Tris-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan $\mathbf{H_3L^3}$

Das Infrarotspektrum zeigt oberhalb von 3200 cm^{-1} die beiden typischen Absorptionen der NH-Valenzschwingungen primärer Amine ($\nu_{\text{NH,as}} 3490\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NH,s}} 3377\text{ cm}^{-1}$), bei 2960 und 2871 cm^{-1} die CH_3 -Valenzschwingungen sowie bei 2906 und 2813 cm^{-1} die CH_2 -Valenzschwingungen. Bei 1624 cm^{-1} ist die aromatische C=C-Valenz- und als Schulter die NH-Deformationsschwingung zu erkennen, bei 1481 und 1460 cm^{-1} liegen die aromatischen Ringschwingungen. Die symmetrischen Deformationsschwingungen der *tert*-Butylgruppe liegen bei 1394 und 1362 cm^{-1} . Die CH_2 -Deformationsschwingungen liegt bei 1446 und 1419 cm^{-1} . Weiterhin zeigt das Spektrum im für die NO_2 -Valenzschwingung charakteristischen Bereich von 1560 - 1515 cm^{-1} keine Banden.

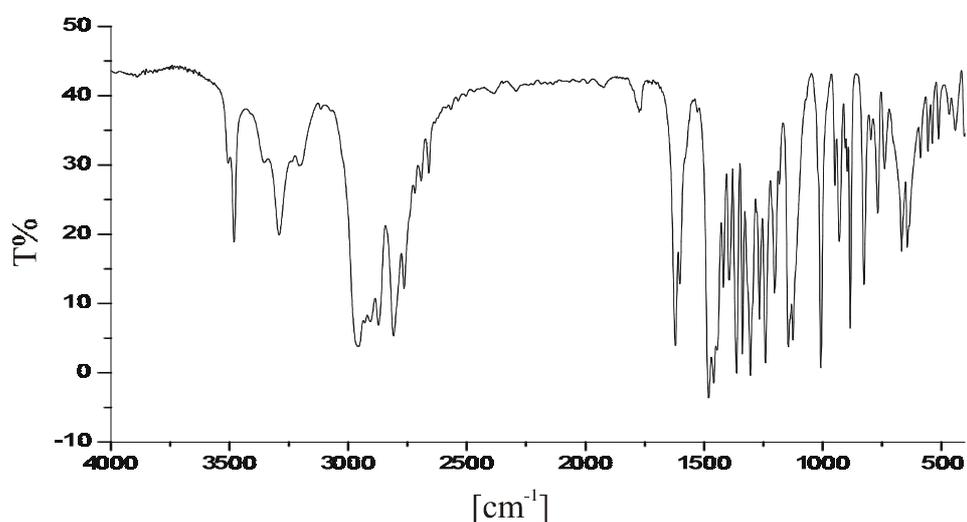


Abb.3.2.2: IR-Spektrum von H_3L^3

Das Massenspektrum des Liganden zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 781$. Das errechnete Molekulargewicht liegt bei 781.27 g mol^{-1} . Das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden wurde in CDCl_3 gemessen; das ^1H -NMR-Spektrum ist abgebildet (Abb.3.2.3) und die Zuordnung der Signale in den Tabellen (Tab.3.2.1 und 3.2.2) zusammengefasst.

Tab.3.2.1: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von H_3L^3

Signal δ [ppm]	30.0	31.7	34.0	34.4	56.3	64.1
Zuordnung	$\text{CH}_3, \text{t-Bu}$	$\text{CH}_3, \text{t-Bu}$	$\text{C}^4, \text{t-Bu}$	$\text{C}^4, \text{t-Bu}$	cy- CH_2	Bz- CH_2
Signal δ [ppm]	122.6	123.7	125.8	132.7	139.2	142.6
Zuordnung	arom. CH	arom. CH	arom. C	arom. C	arom. C	arom. C

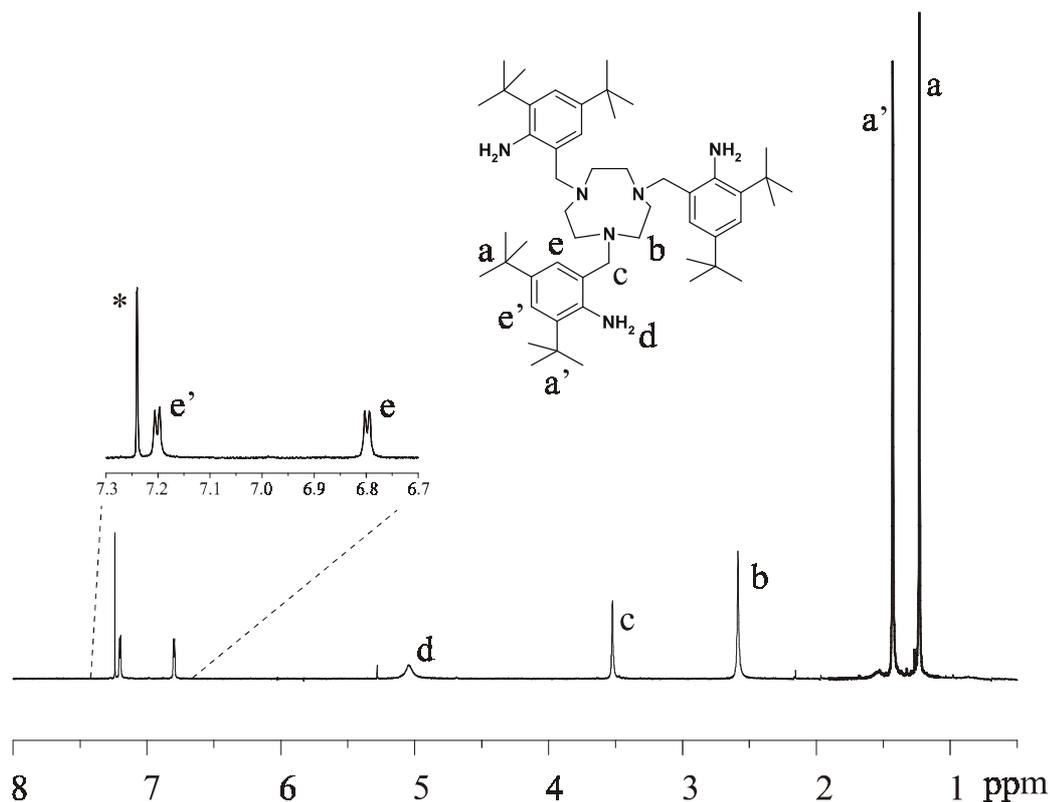


Abb.3.2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von H_3L^3 in CDCl_3

Tab.3.2.2: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von H_3L^3

Signal δ [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
1.23	Singulett	27 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
1.43	Singulett	27 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
2.58	Singulett	12 H	Ring- CH_2
3.52	Singulett	6 H	Benzyl- CH_2
5.04	Singulett (breit)	6 H	Aminogruppe
6.79	Dublett ($J = 2.1$ Hz)	3 H	aromatisches H
7.20	Dublett ($J = 2.1$ Hz)	3 H	aromatisches H

3.3. Der Ligand **HL**¹

1-(2-Amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan

Der Ligand 1-(2-Amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan **HL**¹ wurde analog zu der Synthese von Ligand **H₃L³** hergestellt. Umsetzung von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid mit 1,4-Dimethyl-1,4,7-triazacyclononan und Kaliumhydroxid in Toluol bei 80°C für 16 Stunden ergab den Nitroliganden 1-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan in guten Ausbeuten. Das Produkt ist ein hochviskoses Öl, dessen Reinheit mittels der Elementaranalyse, der Massenspektroskopie sowie der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie überprüft wurde.

Der Nitroligand wurde mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zum Produkt reduziert. Auch der Ligand 1-(2-Amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan **HL**¹ ist ein hochviskoses Öl.

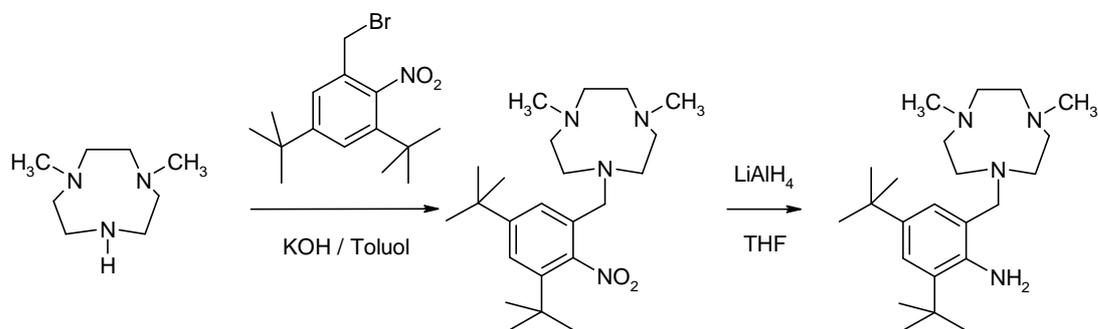
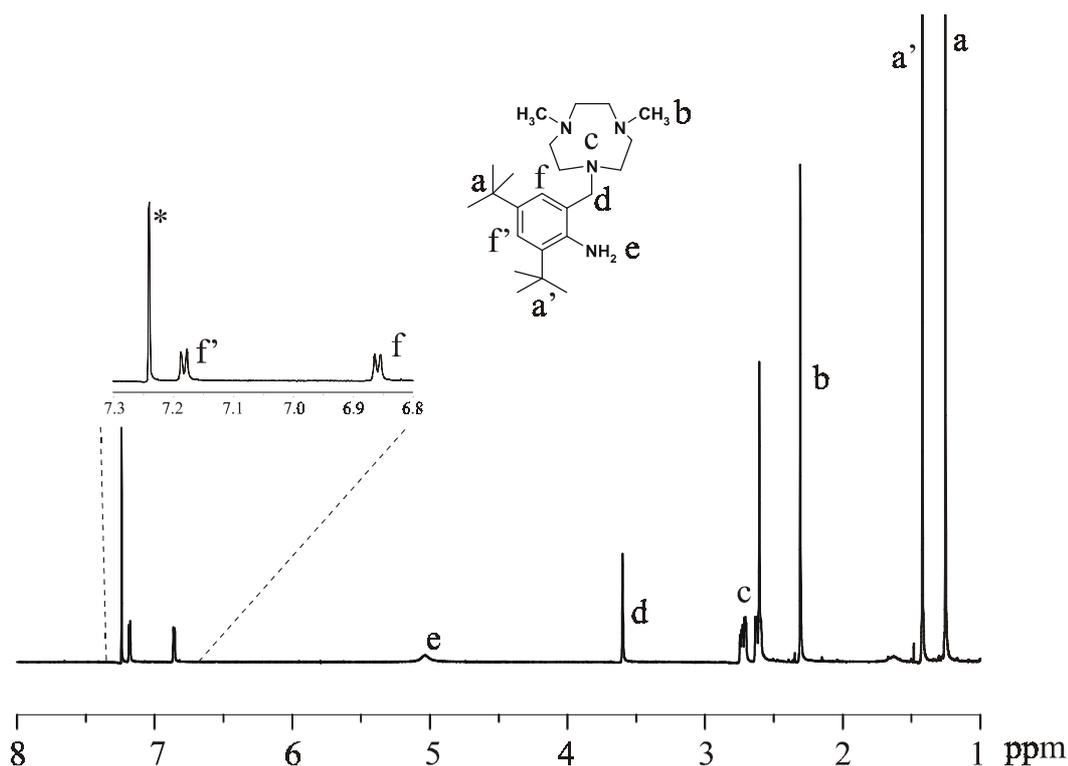


Abb.3.3.1: Synthese von
1-(2-Amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan

Das Massenspektrum des Liganden zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 374$. Das errechnete Molekulargewicht liegt bei $374.61 \text{ g mol}^{-1}$. Das ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden wurde in CDCl_3 gemessen; das ¹H-NMR-Spektrum ist abgebildet (Abb.3.3.2) und die Zuordnung der Signale in den Tabellen (Tab.3.3.1 und 3.3.2) zusammengefaßt.

Tab.3.3.1: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von **HL**¹

Signal δ [ppm]	30.0	31.7	34.0	34.4	46.6
Zuordnung	$\text{CH}_3, \text{t-Bu}$	$\text{CH}_3, \text{t-Bu}$	$\text{C}^4, \text{t-Bu}$	$\text{C}^4, \text{t-Bu}$	Methyl
Signal δ [ppm]	55.1	57.7	57.8	63.5	122.4
Zuordnung	Ring- CH_2	Ring- CH_2	Ring- CH_2	Benzyl- CH_2	arom. CH
Signal δ [ppm]	124.1	125.7	130.0	132.6	139.0
Zuordnung	arom. C	arom. CH	arom. C	arom. C	arom. C

**Abb.3.3.2:** ^1H -NMR-Spektrum von **HL**¹ in CDCl_3 **Tab.3.3.2:** Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von **HL**¹

Signal δ [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
1.25	Singulett	9 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
1.42	Singulett	9 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
2.31	Singulett	6 H	Methylgruppen
2.60-2.75	Multipllett	12 H	Ring- CH_2
3.60	Singulett	2 H	Benzyl- CH_2
5.04	Singulett (breit)	2 H	Aminogruppe
6.86	Dublett ($J = 2.3$ Hz)	1 H	aromatisches H
7.18	Dublett ($J = 2.3$ Hz)	1 H	aromatisches H

Vom Ligand **HL**¹ wurde auch das teildeuterte Derivat 1-(2-Amino-3,5-*di-tert*-butyl-1',1',4,6-tetra-deutero-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan **HL**^{1d} synthetisiert. Die Synthese verlief analog zur Synthese von **HL**¹; 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-1',1',4,6-tetra-deutero-benzylbromid wurde mit 1,4-Dimethyl-1,4,7-triazacyclononan umgesetzt und anschließend reduziert. Die Produkte wurde ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

3.4. Der Ligand **H₂L**²

N,N'-Bis-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-piperazin **H₂L²**

Der Ligand N,N'-Bis-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-piperazin **H₂L**² basiert nicht wie die vorherigen beiden Liganden und die in unserem Arbeitskreis untersuchten Phenolatliganden auf den Makrozyklus 1,4,7-Triazacyclononan sondern auf dem kommerziell erhältlichen Piperazin. Die Synthese verläuft jedoch analog.

Die entsprechende Nitroverbindung konnte durch Umsetzung von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid mit Piperazin und Kaliumhydroxid in Toluol bei 80°C (18 Stunden) synthetisiert werden. Nach Umkristallisation aus Methanol wurde das Produkt N,N'-Bis-(di-3,5-*tert*-butyl-2-nitro-benzyl)-piperazin in guten Ausbeuten erhalten. Die Nitroverbindung wurde mittels Massenspektroskopie, Elementaranalyse, Infrarot-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Reduktion der Nitroverbindung zum Liganden N,N'-Bis-(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-piperazin **H₂L**² wurde wiederum in Tetrahydrofuran mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt. Der Ligand wurde nach Umkristallisation aus einer Methanol-Dichlormethan Mischung in guten Ausbeuten erhalten.

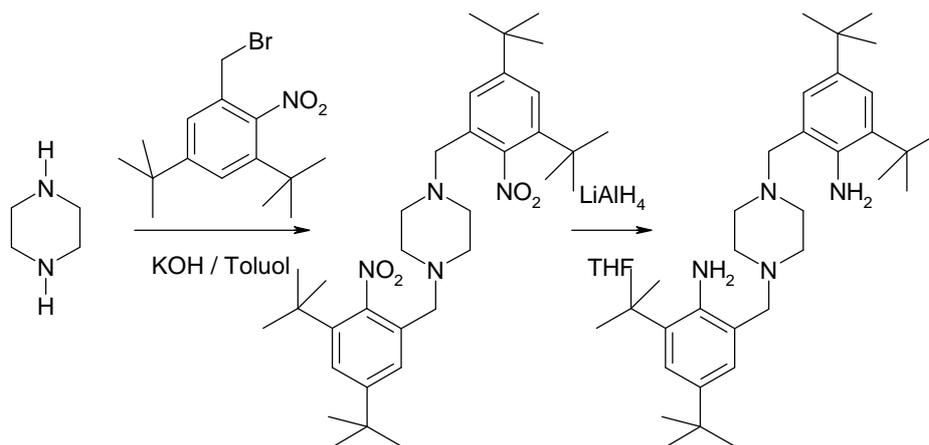


Abb.3.4.1: Synthese von N,N'-Bis-(2-amino-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-piperazin $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$

Die aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle eigneten sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse (Abb.3.4.2). Der Ligand $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P_21/c .

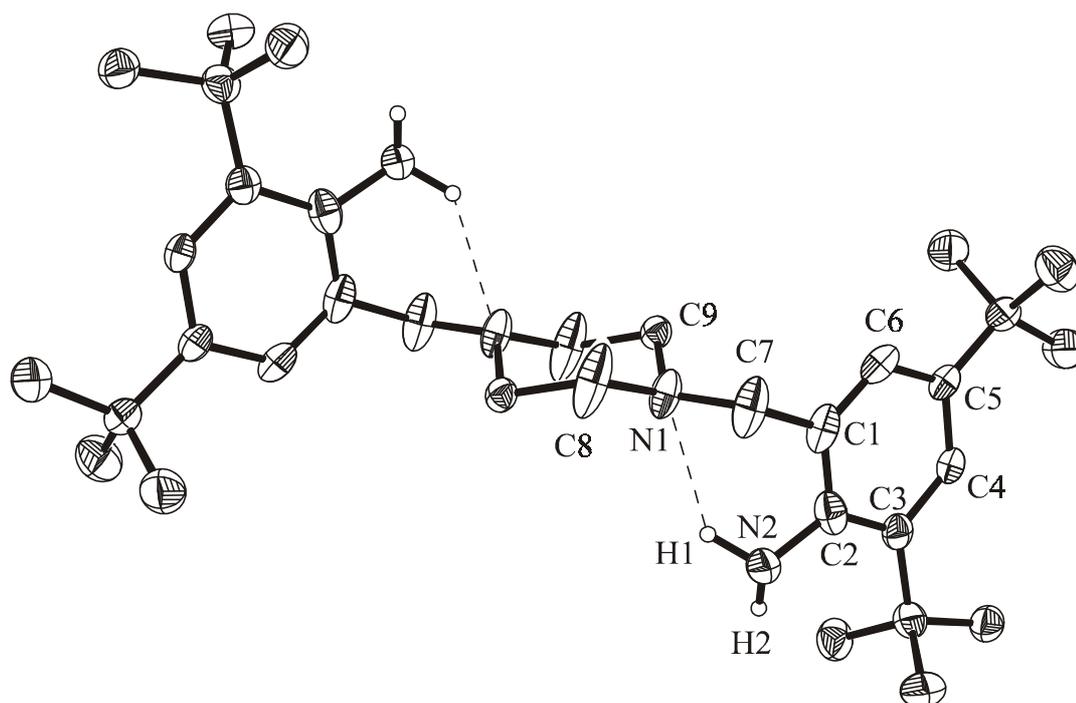


Abb.3.4.2: Kristallstruktur von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$

Der Piperazinring liegt in der stabileren Sesselform vor. Jeweils ein Anilinstickstoff bildet mit einem seiner Wasserstoffatome eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem näherliegenden Stickstoff des Piperazins. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung beträgt 2.270 \AA , der überbrückende Wasserstoff hat eine leicht verlängerte Bindung (0.970 \AA) zum Anilinstickstoff gegenüber dem

ungebundenen (0.839 Å). Die Bindungslängen und -winkel am Anilinstickstoff spiegeln seinen sp^3 -hybridisierten Zustand wider. Im aromatischen Ring sind die C-C Bindungen zum stickstoffgebundenen Kohlenstoff (C5) leicht verlängert und die Innenwinkel an den *tert*-Butylgruppen tragenden Stickstoff ein wenig gestaucht.

Tab.3.4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in H_2L^2

Bindung	Bindungslänge [Å]	Winkel	Bindungswinkel [°]
C1 - C2	1.405 (4)	C6-C1-C2	119.8 (2)
C2 - C3	1.406 (3)	C1-C2-C3	120.6 (2)
C3 - C4	1.392 (3)	C2-C3-C4	116.9 (2)
C4 - C5	1.395 (3)	C3-C4-C5	124.3 (2)
C5 - C6	1.397 (3)	C4-C5-C6	116.7 (2)
C6 - C1	1.386 (4)	C5-C6-C1	121.6 (2)
N2 - C2	1.389 (4)	C2-N2-H1	111.8
N2 - H1	0.970	C2-N2-H2	109.8
N2 - H2	0.839	H1-N2-H2	111.3

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken spiegelt sich im hohen Schmelzpunkt bei 238°C und im Infrarotspektrum des Liganden wider. So sind die Absorptionen der NH-Valenzschwingungen in zwei bzw. drei scharfe Linien aufgespalten ($\nu_{NH,as}$ 3506 und 3481 cm^{-1} , $\nu_{NH,s}$ 3355, 3291 und 3207 cm^{-1}). Auch die C-H Valenzschwingungen besitzen eine feinere Struktur. Die CH_3 - und CH_2 -Valenzschwingungen liegen ähnlich wie beim Liganden H_3L^3 (ν_{CH_3} 2958 und 2872 cm^{-1} , ν_{CH_2} 2907 und 2808 cm^{-1}), zusätzlich werden noch weitere C-H Valenzschwingungen beobachtet (2764, 2718, 2692 und 2660 cm^{-1}).

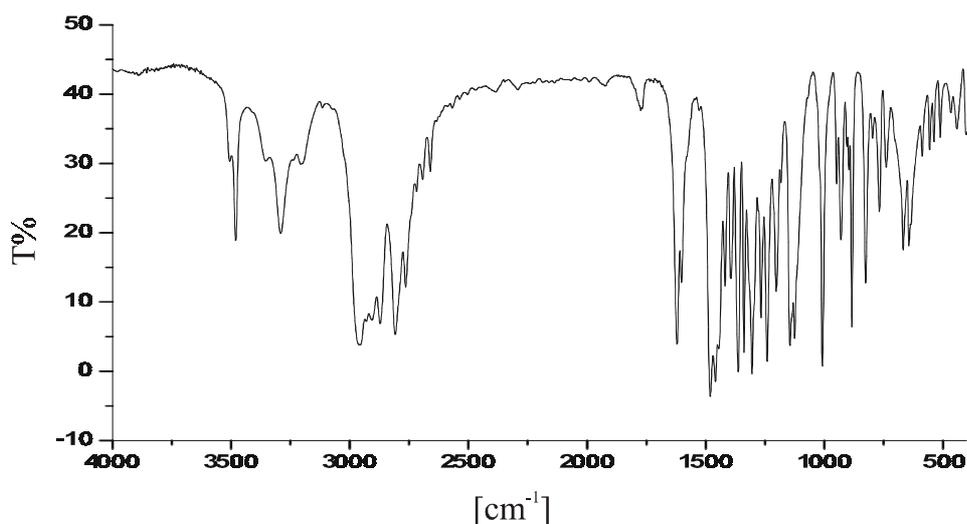


Abb.3.4.3: IR-Spektrum von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$

Die NH Deformationsschwingung (1602 cm^{-1}) ist neben der aromatischen C=C Valenzschwingung (1620 cm^{-1}) deutlich zu erkennen. Die aromatischen Ringschwingungen liegen bei 1481 und 1459 cm^{-1} und die symmetrischen Deformationsschwingungen der *tert*-Butylgruppe liegen bei 1394 und 1362 cm^{-1} . Die CH_2 -Deformationsschwingung liegt bei 1445 und 1418 cm^{-1} . Im *fingerprint* Bereich des Spektrums zeigen sich bei 1144 , 1125 und 1008 cm^{-1} drei neue prominente Banden, die im Spektrum von $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3$ nicht auftreten.

Tab.3.4.2: Vergleich der IR-Banden von $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ und $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3$

Schwingung	in $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^2$ [cm^{-1}]	in $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3$ [cm^{-1}]
asymmetrische NH-Valenz	3506, 3481	3490
symmetrische NH-Valenz	3355, 3291, 3207	3377
NH-Deformation	1602	Schulter bei ca. 1620
CH_3 -Valenz	2958, 2872	2960, 2871
CH_2 -Valenz	2907, 2808	2906, 2813
<i>tert</i> -Butyl Deformation	1394, 1362	1394, 1362
aromatische C=C Valenz	1620	1624
CH_2 -Deformation	1445, 1418	1446, 1419
aromatische Ringschwingung	1481, 1459	1481, 1460

Im $^1\text{H-NMR}$ ist das Signal für die Methylenwasserstoffe des Piperazinrings merklich verbreitert. Die verschiedenen Methylengruppen sind aufgrund der Sesselkonformation des Ringes nicht chemisch äquivalent, das Umklappen des Ringes erfolgt jedoch zu schnell, um die unterschiedlichen Signale zu beobachten, und zu langsam, damit nur ein scharfes gemitteltes Signal zu beobachten ist. Die Erniedrigung der Umklappfrequenz wie auch das breite Signal der NH_2 -Protonen sind sicherlich auf die Ausbildung der Wasserstoffbrücken zurückzuführen (Abb.3.4.4). Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale ist in den untenstehenden Tabellen (Tab. 3.4.3 und 3.4.4) zugefaßt.

Das Massenspektrum des Liganden zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 520$. Das errechnete Molekulargewicht liegt bei $520.84 \text{ g mol}^{-1}$.

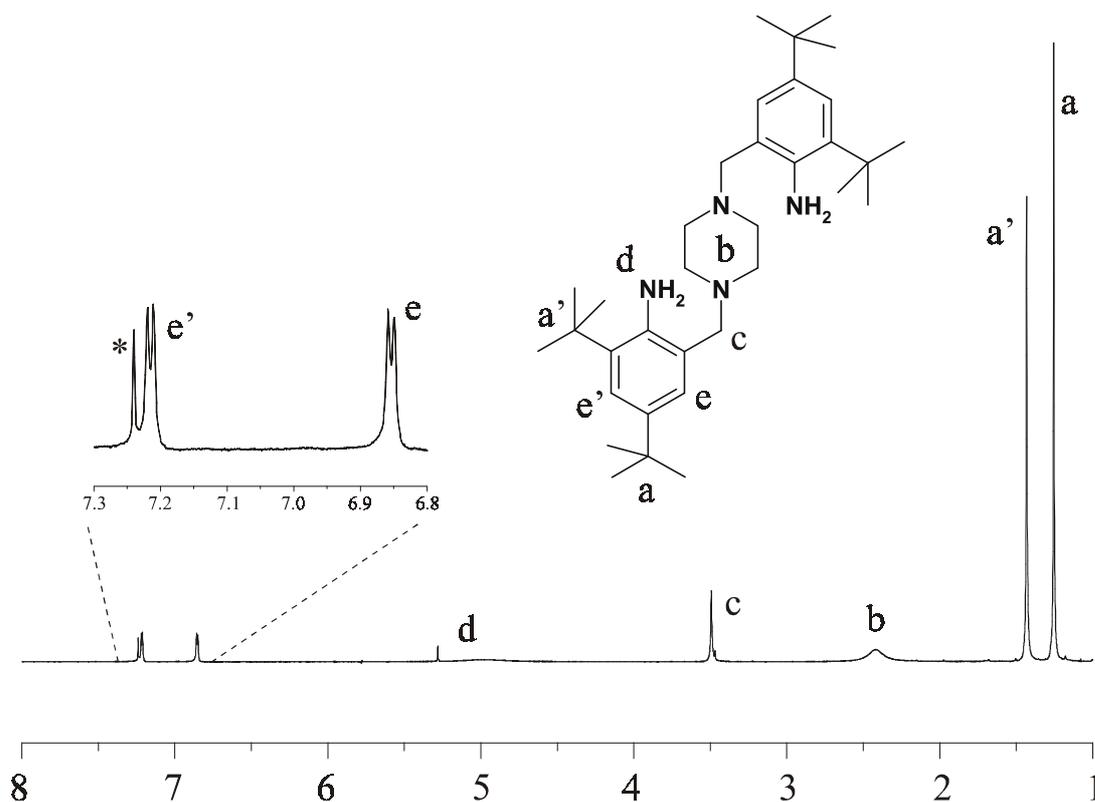


Abb.3.4.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von H_2L^2

Tab.3.4.3: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von H_2L^2

Signal δ [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
1.25	Singulett	18 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
1.43	Singulett	18 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
2.42	Singulett, breit	8 H	Ring- CH_2
3.49	Singulett	4 H	Benzyl- CH_2
4.7-5.2	Singulett, breit	4 H	Aminogruppe
6.85	Dublett (J = 2.2 Hz)	2 H	aromatisches H
7.21	Dublett (J = 2.2 Hz)	2 H	aromatisches H

Tab.3.4.4: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von H_2L^2

Signal δ [ppm]	30.0	31.7	34.0	34.4	52.8	63.0
Zuordnung	CH_3 , t-Bu	CH_3 , t-Bu	C^4 , t-Bu	C^4 , t-Bu	cy- CH_2	Bz- CH_2
Signal δ [ppm]	122.6	122.7	125.6	132.7	139.1	142.9
Zuordnung	arom.CH	arom. C	arom. CH	arom. C	arom. C	arom. C

4. Anilidkomplexe und deren Oxidation zu Anilinoradikalkomplexen

4.1 Die Komplexe $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ und $[L^{1d}Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$

Synthese und Kristallstruktur

Der Ligand **HL¹** ist ein tetradentater Ligand; die drei Stickstoffatome des Makrozyklus und der Stickstoff des Anilins bilden eine N₄-Koordinationsumgebung. Zur Absättigung der Koordinationssphäre der Metalle wurde neben dem Liganden **HL¹** bzw. seinem teildeutierten Derivat **HL^{1d}** der zweizählige Ligand Di-*tert*-butylacetylacetonat **Bu₂acac** (1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-propandionat) eingesetzt.

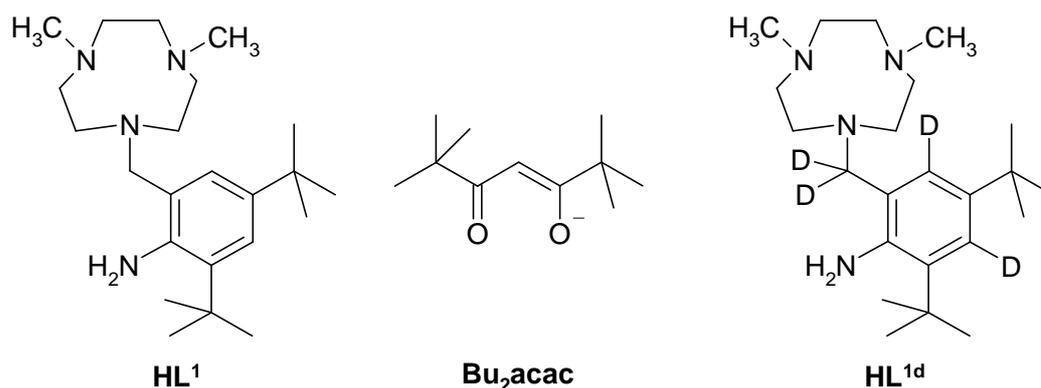


Abb.4.1.1: Liganden **HL¹**, **HL^{1d}**, **Bu₂acac**

Di-*tert*-butylacetylacetonat eignet sich besonders gut als zusätzlicher Ligand, da er in einem großen Potentialbereich redoxinert ist und so die elektrochemische Generierung des koordinierten Anilinoradikals zulässt. Das Elektronenanregungsspektrum von **Bu₂acac** zeigt Absorptionen nur unterhalb von 300 nm, so daß keine Überlagerungen der Absorptionen von **Bu₂acac** und dem koordinierten Anilid bzw. Anilinoradikal zu erwarten sind. Weiterhin liegen die zu vergleichenden Komplexe mit einem koordinierten Phenoxyl ebenfalls als Di-*tert*-butylacetylacetonat-Komplexe vor^[7].

Der Ligand **HL**¹ wurde mit Salzen der Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer umgesetzt. Jedoch konnte nur mit Kobalt(II)perchlorat ein Komplex kristallin erhalten werden. In allen anderen Fällen entstanden nur Produktgemische, die neben den erwarteten Metallkomplexen auch unkoordinierten Ligand und Tris-(di-*tert*-butylacetylacetonat)-komplexe enthielten. In einigen Fällen wurden die Tris-(di-*tert*-butylacetylacetonat)-komplexe auch als Hauptprodukt erhalten. Auch die Verwendung von Diphenylacetylacetonat (1,3-Di-phenyl-1,3-propandionat) anstelle von Di-*tert*-butylacetylacetonat führte zu keinen weiteren kristallinen Komplexen.

Die Synthese des Komplexes $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ erfolgte durch Umsetzung des Liganden **HL**¹ mit Kobalt(II)perchlorat in Methanol in einer Argonatmosphäre. Nach Zugabe von Kalium-di-*tert*-butylacetylacetonat und anschließender Luftoxidation konnte der Kobalt(III)-Komplex in kleiner Ausbeute kristallin erhalten werden. Der Ligand liegt im Komplex in der deprotonierten, anilidischen Form **L**¹ vor.

Der teildeuterte Komplex $[L^{1d}Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ wurde in analoger Weise erhalten.

Die direkt aus der Reaktionslösung erhaltenen Kristalle von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ eigneten sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. Der Komplex kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R-3. Die Struktur des Komplexkations ist abgebildet.

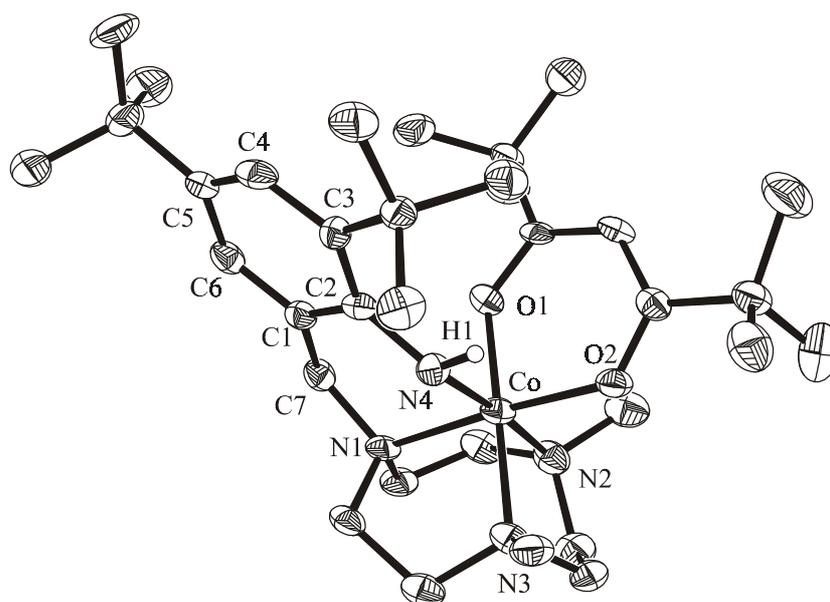


Abb.4.1.2: Kristallstruktur von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)]^+$

Das Kobalt(III)ion ist oktaedrisch von den vier Stickstoffatomen des Liganden und den beiden Sauerstoffatomen des *tert*-Butylacetylacetonats koordiniert. Die Bindungslängen und -winkel des Anilidrings im Komplex $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ (Tab.4.1.1 und 4.1.2) lassen sich mit denen des unkoordinierten Anilins im Liganden H_2L^2 (Tab.3.4.1) vergleichen. In beiden Fällen sind im aromatischen Ring die Innenwinkel an den *tert*-Butylgruppen tragenden Kohlenstoffatomen ein wenig gestaucht und die C-C Bindungen zum stickstoffgebundenen Kohlenstoffatom (C5) leicht verlängert. Die Bindungsverlängerung am Kohlenstoffatom C5 ist im Kobaltkomplex ein wenig ausgeprägter und die C-N Bindung kürzer als im unkoordinierten Anilin. Die Geometrie zeigt, daß der Stickstoff nun sp^2 -hybridisiert ist.

Die Struktur des analogen Phenolatkomplexes $[L^{OH,But}Co^{III}(acac)](ClO_4)$ ($acac = 1,3$ -Propandionat)^[7] ist mit der von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ weitgehend identisch (Tab.4.1.1 und 4.1.2). Neben den Bindungslängen und -winkeln im aromatischen Ring und im Koordinationsoktaeders des Metalls, liegen sind auch die Diederwinkel in der gleichen Größenordnung ($\omega(N1-Co-N4-C2) = 55.7^\circ$, $\omega(N1-Co-O3-C2) = 52.8^\circ$, $\omega(N4-Co-N1-C7) = 57.5^\circ$, $\omega(O3-Co-N1-C7) = 59.1^\circ$).

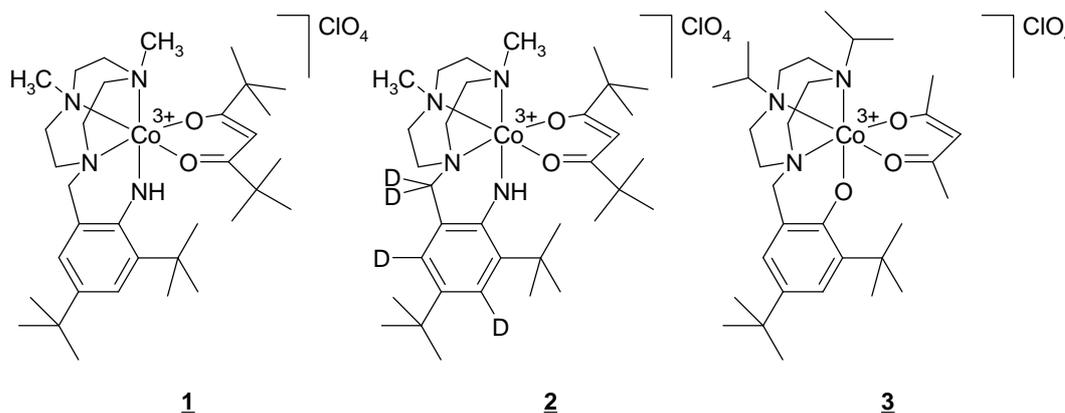


Abb.4.1.3: Schematische Darstellung der Komplexe $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ **1**, $[L^{1d}Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ **2** und $[L^{OH,But}Co^{III}(acac)](ClO_4)$ **3**

Die verschiedenen Acetylacetonate und die Substitution mit Isopropyl- anstelle von Methylgruppen an zwei Stickstoffatomen des Makrozyklus besitzen erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Struktur. Die Ähnlichkeit der Komplexe zeigt, daß die Struktur durch das Kobalt(III)-Ion und nicht durch den Liganden

bestimmt wird. Die Strukturgleichheit der Komplexe ermöglicht den direkten Vergleich der Radikalchemie von Phenoxyl- und Anilinoradikalen, ohne daß man strukturelle Einflüsse berücksichtigen muß.

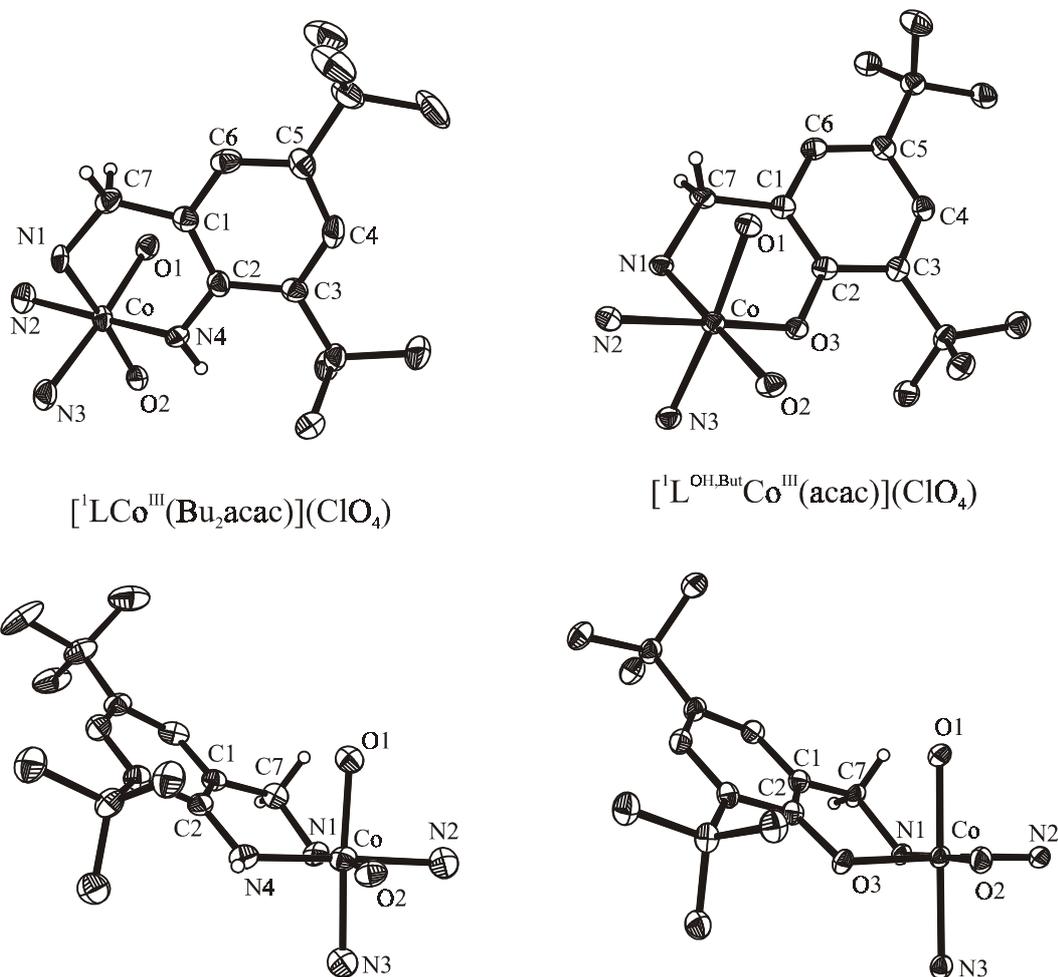


Abb.4.1.4: Koordinationsoktaeder in den Komplexen $[{}^1\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ und $[{}^1\text{LCo}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$

Tab.4.1.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in den Komplexen $[{}^1\text{LCo}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ **K1** und $[{}^1\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ **K2**

Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]	Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]
Co - N1	1.989 (6)	1.948 (2)	C1 - C2	1.415 (9)	1.406 (4)
Co - N2	2.044 (6)	2.040 (3)	C2 - C3	1.430 (9)	1.432 (4)
Co - N3	1.962 (5)	2.040 (2)	C3 - C4	1.386 (9)	1.399 (4)
Co - O1	1.893 (4)	1.887 (2)	C4 - C5	1.407 (9)	1.403 (4)
Co - O2	1.895 (4)	1.889 (2)	C5 - C6	1.379 (9)	1.382 (4)
Co - N4 / O3	1.912 (6)	1.880 (2)	C6 - C1	1.384 (9)	1.396 (4)
C2 - N4 / O3	1.376 (8)	1.345 (3)	C1 - C7	1.519 (9)	1.505 (4)
			C7 - N1	1.483 (8)	1.497 (4)

Tab.4.1.2: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel in den Komplexen
 $[L^I Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ **K1** und $[^1L^{OH,But} Co^{III}(acac)](ClO_4)$ **K2**

Winkel	K1 [°]	K2 [°]	Winkel	K1 [°]	K2 [°]
N1-Co-N4/O3	88.0 (2)	88.96 (9)	Co-N4/O3-C2	122.4 (4)	121.6 (2)
N2-Co-N4/O3	175.1 (2)	176.40 (9)	C1-C2-N4/O3	119.1 (6)	122.1 (3)
N3-Co-N4/O3	92.0 (2)	89.59 (9)	Co-N1-C7	112.3 (4)	112.1 (2)
O1-Co-N4/O3	91.8 (2)	92.83 (9)	N1-C7-C1	118.0 (5)	116.0 (2)
O2-Co-N4/O3	90.7 (2)	89.93 (8)	C7-C1-C2	124.7 (6)	125.0 (3)

In den genannten Komplexen liegt das Kobalt(III) in der *low spin* Konfiguration vor. Die t_{2g} -Unterschale ist vollbesetzt und die Komplexe enthalten keine ungepaarten Elektronen. Dies ermöglicht es die Komplexe NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die 1H -NMR Signale des Komplexes $[L^I Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ sind im Vergleich zu denen des unkoordinierten Liganden **HL**¹ leicht tieffeldverschoben. Augenfälligster Unterschied ist das Aufspalten der zyklischen Methylen-, der Benzyl- und der Methylsignale. Durch die Koordination sind die sechs Methylengruppen des Rings und die beiden Methylgruppen nicht mehr chemisch und magnetisch äquivalent. Bemerkenswert ist, daß die beiden nun diastereotopen Protonen der Benzylgruppe eine Differenz in der chemischen Verschiebung von 1.38 ppm aufweisen. Die Kopplungskonstante von $J = 15.1$ Hz ist typisch für eine geminale Kopplung. Die Phenolatkomplexe mit diamagnetischen Metallzentren zeigen in den 1H -NMR-Spektren analoge Signale für die Benzylprotonen^[2,7].

Das 1H -NMR-Spektrum des teildeutierten Komplex $[L^{1d} Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ ist mit dem des nicht deutierten identisch mit der Ausnahme, daß die Signale der gegen Deuteronen getauschten Protonen nicht zu beobachten sind. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind ebenfalls identisch. Die Zuordnung der 1H -NMR Signale erfolgte mit Hilfe $^1H/^{13}C$ korrelierter NMR-Spektroskopie.

Das Massenspektrum des teildeutierten Liganden zeigt den M^+ -Peak bei einem um vier Einheiten größeren m/z Verhältnis (718 gegenüber 714). Dies entspricht der theoretischen Differenz der errechneten Molekulargewichte (718.50 gegenüber 714.26 $g\ mol^{-1}$).

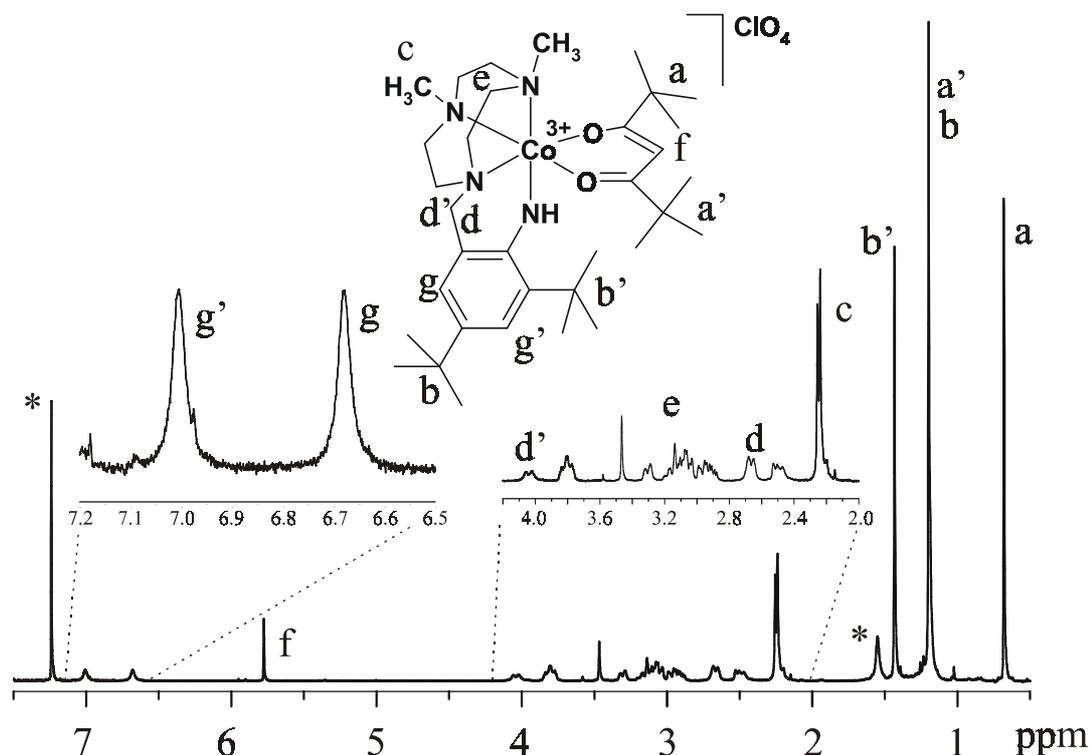


Abb.4.1.5: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ in CDCl_3

Tab.4.1.3: Zuordnung der ^1H -NMR Signale von $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$

Signal δ [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
0.68	Singulett	9 H	t-Butyl, Bu_2acac
1.20	Singulett	18 H	t-Butyl, Bu_2acac + arom.
1.43	Singulett	9 H	t-Butyl, arom.
2.24	Singulett	3 H	Methyl
2.25	Singulett	3 H	Methyl
2.45 - 3.80	Multipllett	12 H	Ring- CH_2
2.67	Dublett ($J = 15.1$ Hz)	1 H	Benzyl
4.05	Dublett ($J = 15.1$ Hz)	1 H	Benzyl
5.78	Singulett	1 H	Methin
6.68	Singulett	1 H	arom. CH
7.00	Singulett	1 H	arom. CH

Tab.4.1.4: Zuordnung der ^{13}C -NMR Signale von $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$

Signal δ [ppm]	27.7	28.6	31.1	31.5	33.9
Zuordnung	CH_3 , acac	CH_3 , acac	CH_3 , arom	CH_3 , arom	C^4 , arom
Signal δ [ppm]	35.4	40.7	41.0	47.0	47.6
Zuordnung	C^4 , arom	C^4 , acac	C^4 , acac	Methyl	Methyl
Signal δ [ppm]	55.8	56.8	57.5	58.9, 59.0	60.8
Zuordnung	Ring- CH_2	Ring- CH_2	Ring- CH_2	Ring- CH_2	Ring- CH_2
Signal δ [ppm]	63.4	91.9	117.1	123.0	123.5
Zuordnung	Benzyl	Methin-C	arom. C	arom. CH	arom. CH
Signal δ [ppm]	135.8	137.7	148.3	198.5	200.2
Zuordnung	arom. C	arom. C	arom. C	Carbonyl	Carbonyl

Im IR-Spektrum von $[\text{L}^{1\text{d}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ verschiebt sich die benzyliche CH_2 -Deformationsschwingung im Vergleich zum Spektrum von $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ aufgrund der Deuterierung von 1443 cm^{-1} auf 1398 cm^{-1} . Das Spektrum der beiden Komplexe unterscheidet sich sonst nicht wesentlich.

Es wird keine NH-Deformationsschwingung und bei 3405 cm^{-1} nur noch eine NH-Valenzschwingung beobachtet. Die CH_2 -Deformationsschwingung bei 1414 cm^{-1} zeigt eine sehr schwache Absorption, die bei 1443 cm^{-1} dagegen verändert ihre Intensität gegenüber den nicht koordinierten Liganden nicht. Bei 2963 und 2868 cm^{-1} treten die CH_3 -Valenz- und bei 2906 cm^{-1} die CH_2 -Valenzschwingungen auf. Die aromatische $\text{C}=\text{C}$ Valenzschwingung (1604 cm^{-1}) ist sehr schwach. Die Ringschwingungen (1480 und 1464 cm^{-1}) werden genauso wie die Deformationsschwingung der *tert*-Butylgruppe (1393 und 1361 cm^{-1}) beobachtet. Die starke Absorption bei 1091 cm^{-1} wird durch das Perchloratanion verursacht. Die neuen Banden bei 1561 , 1548 , 1530 , 1496 , 1381 cm^{-1} gehören zu den Schwingungen des Di-*tert*-butylacetylacetonat.

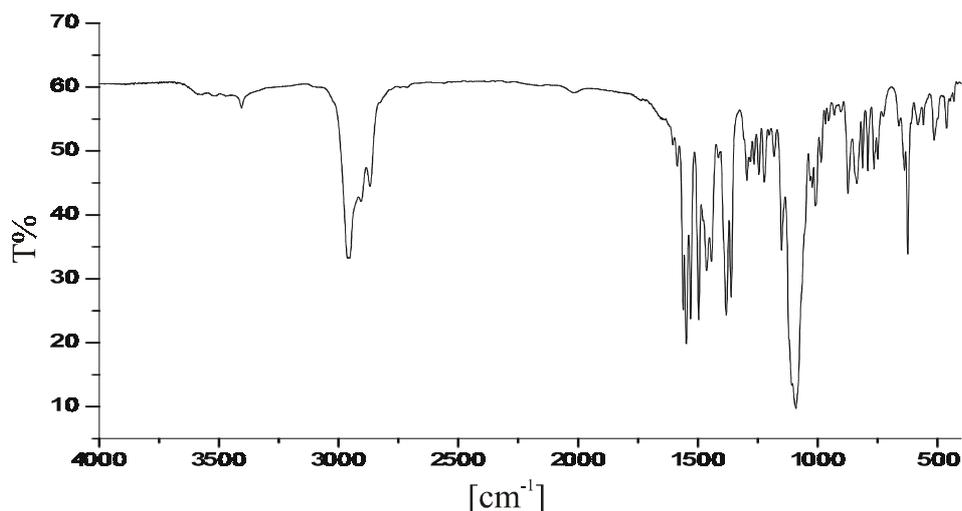


Abb.4.1.6: IR-Spektrum von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$

Spektroelektrochemie

Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften zeigt, daß sich die Komplexe $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ und $[L^{1d}Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ reversibel zu den Anilinoradikalen oxidieren lassen. Das Cyclovoltammogramm der Kobaltkomplexe zeigt eine reversible Oxidation bei -70 mV (gegen Fc/Fc^+) sowie eine irreversible Reduktion bei ca. -1.5 V und eine irreversible Oxidation bei ca. 1.1 V. Das Cyclovoltammogramm wurde in Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumhexafluoroborat ($TBAPF_6$) bei verschiedenen Meßgeschwindigkeiten aufgenommen (Abb.4.1.7).

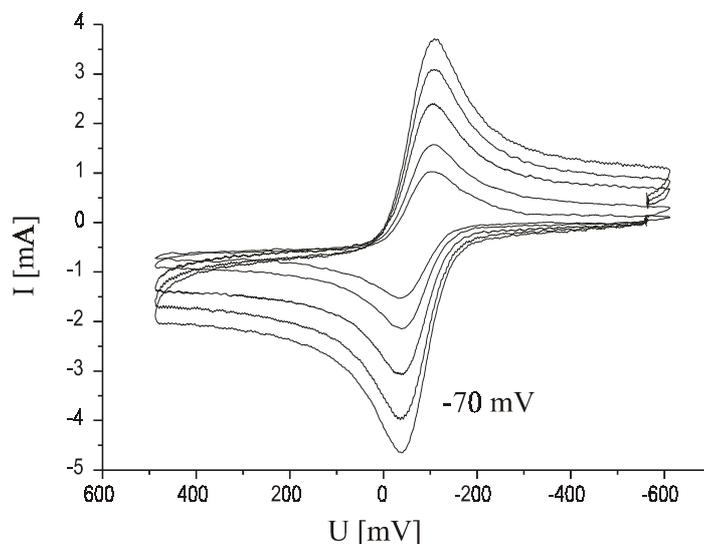


Abb.4.1.7: Cyclovoltammogramm von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ bei Meßgeschwindigkeiten von 50, 100, 200, 300, 400 mV/s; in CH_2Cl_2 (0.1 M $TBAPF_6$); $T = 298K$

Das Oxidationspotential des korrespondierenden Phenolatkomplexes $[^1L^{OH,But}Co^{III}(acac)](ClO_4)$ liegt bei +460 mV (gegen Fc/Fc⁺). Die Potentialdifferenz der Oxidationen beträgt somit 530 mV. Die Potentialdifferenz von unkoordinierten Phenolaten und Aniliden liegt zwischen 1.3 und 1.4 V. Sie wird mit der deutlich stärkeren Basizität der Anilide gegenüber den Phenolen erklärt^[59-65]. Die Bindungsdissoziationsenergien der X-H Bindung liegen für Phenole und Aniline in der gleichen Größenordnung. Die Dissoziation läßt sich in die Prozesse der Deprotonierung und der anschließenden Oxidation aufteilen. In diesen Born-Prozeß muß die Energiesumme konstant bleiben. Die hohe Basizität des Anilids spiegelt die hohe Energieaufwendung für die Deprotonierung des Anilins wider und die Oxidation benötigt entsprechend weniger Energie.

Die Koordination des Anilids erniedrigt nun die Basizität des Stickstoffs durch die positive Ladung des Metallions; dies spiegelt sich in der kleineren Potentialdifferenz wider.

Um die Anilinoradikale zu untersuchen, wurden die Kobaltkomplexe elektrochemisch oxidiert. Die Coulometrie wurde in entgastem Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Komplex wurde in Konzentrationen von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ eingesetzt, die Konzentration an Leitsalz TBAPF₆ betrug 0.10 mol l^{-1} . Während der Coulometrie wurden UV-Vis Spektren aufgenommen.

Das UV-Vis Spektrum des Ausgangskomplex zeigt die Absorptionen der $\pi-\pi^*$ Übergänge des Aromaten bei 256 nm ($\epsilon = 2.3 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und der N \rightarrow Co *Charge Transfer* Übergänge als Schulter bei ca. 330 nm ($\epsilon = 4.3 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Weiterhin zeigt er zwei schwächere Absorptionsbanden bei 672 nm ($\epsilon = 1.5 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und bei 466 nm ($\epsilon = 2.2 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Im Kobalt(III)-Anilidkomplex $[^3L^{An}Co^{III}]$ liegen die entsprechenden Banden bei 282 , 350, 440 und 600 nm. Die beiden letzten Banden wurden d-d Übergängen zugeordnet, wobei die Bande bei 440 nm einem $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ und die bei 600 nm einem $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ Übergang zu geordnet wurde^[83]. In analoger Weise können die Absorptionen bei 466 und 672 nm solchen Übergängen zugewiesen werden.

Der oxidierte Komplex zeigt ein anderes UV-Vis Spektrum; die Absorptionsbanden liegen bei 296 nm ($\epsilon = 2.0 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 494 nm ($\epsilon = 3.0 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und

592 nm ($\epsilon = 1.8 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die neuen Banden bei 494 und 592 nm werden $\pi\text{-}\pi^*$ Übergängen des Anilinoradikals zugeordnet. Die unkoordinierten Anilinoradikale zeigen Absorptionen im Bereich von 400 nm, so absorbiert das unsubstituierte Anilinoradikal bei 401 nm ($1250 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[57,72,73]. Die unkoordinierten Phenoxyradikale absorbieren ebenfalls in diesem Bereich und die Absorptionsbanden des koordinierten Phenoxyradikal im Komplex $[\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ liegen bei 405 und 545 nm.

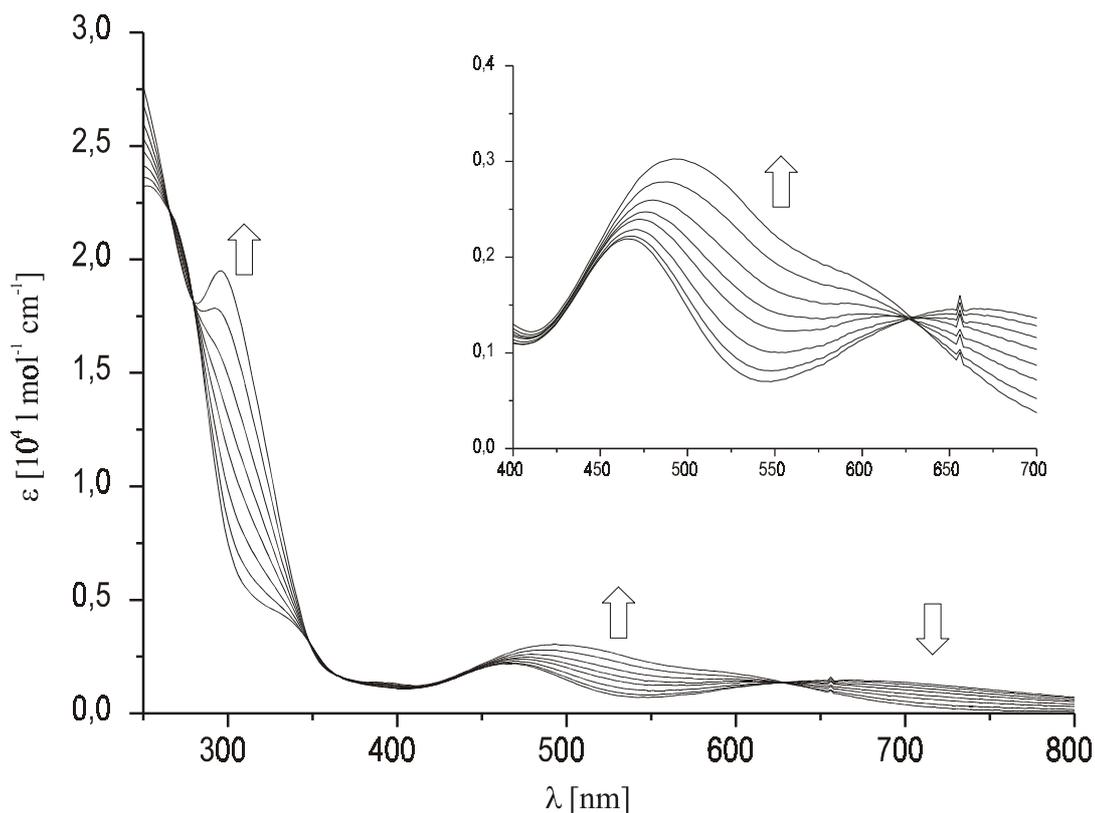


Abb.4.1.8: UV-Vis Spektren während der Coulometrie von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 298K; c = $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

Tab.4.1.5: Vergleich der UV-Vis Absorptionsbanden von $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ und $[\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ sowie den oxidierten Komplexen

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])
$[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^+$	256 ($2.3 \cdot 10^4$), 330s ($4.2 \cdot 10^3$), 466 ($2.2 \cdot 10^3$), 672 ($1.5 \cdot 10^3$)
$[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^{2+\bullet}$	296 ($2.0 \cdot 10^4$), 494 ($3.0 \cdot 10^3$), 592sb ($1.8 \cdot 10^3$)
$[\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})]^+$	241 ($1.9 \cdot 10^4$), 289 ($1.9 \cdot 10^4$), 490 ($1.1 \cdot 10^3$), 699 (220)
$[\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})]^{2+\bullet}$	240 ($2.0 \cdot 10^4$), 270 ($2.1 \cdot 10^4$), 304 ($2.5 \cdot 10^4$), 405 ($4.7 \cdot 10^3$), 545 ($1.5 \cdot 10^3$)

EPR-Spektroskopie

Die in der Coulometrie erzeugten Anilinoradikalkomplexe wurden EPR-spektroskopisch untersucht. Das EPR-Spektrum bei tiefen Temperaturen (30.0 K) zeigt ein breites, unaufgelöstes $S = 1/2$ Signal um $g = 2$. Es zeigt, daß der oxidierte Komplex ein ungepaartes Elektron erhält, weitere Erkenntnisse lassen sich jedoch aus diesem Spektrum nicht gewinnen.

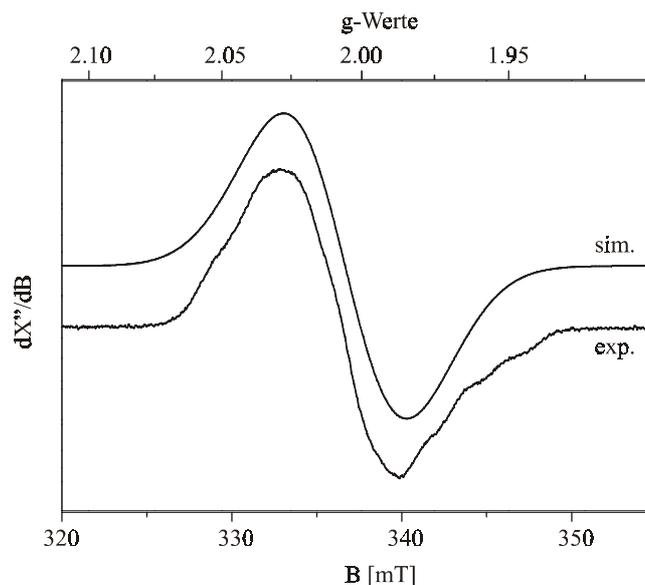


Abb.4.1.9: EPR-Spektrum von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)]^{2+\bullet}$; in CH_2Cl_2 (0.1 M $TBAPF_6$); $T = 30$ K; Leistung: 2.0 mW; Frequenz: 9.4520 GHz; Modulation: 0.01 mT

Die EPR-Spektren bei Raumtemperatur zeigen eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur. Die Größe und Art der Hyperfeinkopplungen ließen sich durch den Vergleich der EPR-Spektren des nicht deuterierten mit dem teildeuterierten Radikalkomplex bestimmen. Es zeigte sich, daß die Spektren mit einer Kopplung zum ^{59}Co ($I = 7/2$), einer zum ^{14}N ($I = 1$), einer zum stickstoffgebundenen 1H ($I = 1/2$) und einer zu einem benzyllischen 1H ($I = 1/2$) beschrieben werden müssen.

In den EPR-Spektren des teildeuterierten und nicht deuterierten Radikalkomplex sind die Größen aller Kopplungen bis auf die Kopplung zu dem benzyllischen H-Kern gleich. Im teildeuterierten Komplex beträgt die Kopplung zum 2H ($I = 1$) 0.141 mT. Im nicht deuterierten beträgt die Kopplung zum 1H 0.920 mT. Der Unterschied entspricht dem theoretischen Faktor von 6.5 für den Isotopeneffekt. Der g-Wert entspricht mit $g = 2.0023$ dem g-Wert für das freie Elektron g_e .

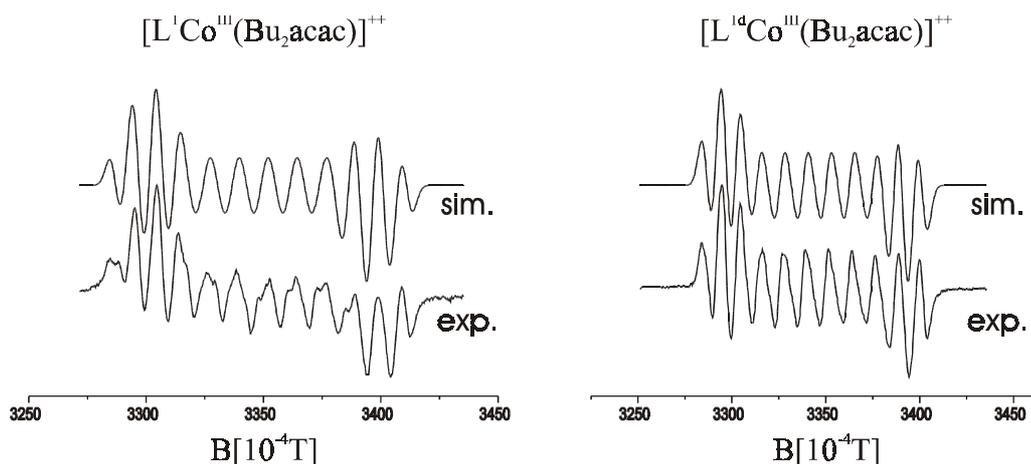


Abb.4.1.10: EPR-Spektren von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)]^{2+}$ und $[L^{14}Co^{III}(Bu_2acac)]^{2+}$ und deren Simulation; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 298K; Leistung: 1.0 mW (L^1), 10 mW (L^{14}); Frequenz: 9.4420 GHz (L^1), 9.4597 GHz (L^{14}); Modulation: 0.02 mT

Tab.4.1.6: Hyperfeinkopplungskonstanten von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)]^{2+}$ und $[L^{14}Co^{III}(Bu_2acac)]^{2+}$

Kern	Kernspin	a ($[L^1Co^{III}(Bu_2acac)]^{2+}$) [mT]	a ($[L^{14}Co^{III}(Bu_2acac)]^{2+}$) [mT]
^{59}Co	7/2	1.215	1.215
^{14}N	1	0.856	0.856
1H (NH)	1/2	1.017	1.017
$^2H/^1H$ (BzH)	1 bzw. 1/2	0.920	0.141

Das $S=1/2$ EPR-Spektrum mit einem $g = 2.0023$ steht in Übereinstimmung mit der Formulierung eines organischen Radikals und zeigt das gemeinsame Auftreten einer Stickstoff- und Kobaltkopplung, wie es für koordinierte Anilinoradikale erwartet wird.

Der Vergleich mit den Kopplungskonstanten unkoordinierter Anilinoradikale zeigt, daß die Kopplungen zum Stickstoff und dem gebundenen Proton in derselben Größenordnung liegen. Die Kopplungskonstanten betragen beim 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilinoradikal^[67] für den Stickstoff $a_N = 0.67$ mT und das Proton $a_{NH} = 1.19$ mT, beim unsubstituierten Anilinoradikal^[70] $a_N = 0.80$ mT und $a_{NH} = 1.29$ mT. Die unkoordinierten Anilinoradikale zeigen Kopplungen zu aromatisch gebundene Protonen. Diese Kopplungen werden bei den koordinierten Radikalen nicht aufgelöst.

Die Anilinoradikale sind über das aromatische π -Elektronensystem delokalisiert. Die kleinere Spindichte am Stickstoffatom des 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilinoradikals gegenüber dem Anilinoradikal zeigt sich in einer kleineren Kopplungskonstante a_N . Die Spindichte im aromatischen Ring wird durch den +I-Effekt der *tert*-Butylgruppen erhöht.

Die größere Stickstoffkopplung des koordinierten Radikals zeigt analog eine größere Spindichte am Stickstoff gegenüber den nicht koordinierten Radikalen an. Durch die Koordination an das Kobaltion ergibt sich eine weitere Möglichkeit, das ungepaarte Elektron zu delokalisieren. Die Spindichte im aromatischen Ring und am stickstoffgebundenen Proton wird erniedrigt und die am Stickstoff und Kobalt erhöht.

Die Kopplung zu nur einem benzylicischen Proton unterstützt die Formulierung eines koordinierten Anilinoradikals. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen, daß im unkoordinierten Liganden **HL**¹ die benzylicischen Protonen identisch und im Komplex $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ diastereotop sind. Für den Verlust der chemischen und magnetischen Äquivalenz ist die Ausbildung des starren Sechsrings zwischen Co-N-C-C-C-N verantwortlich.

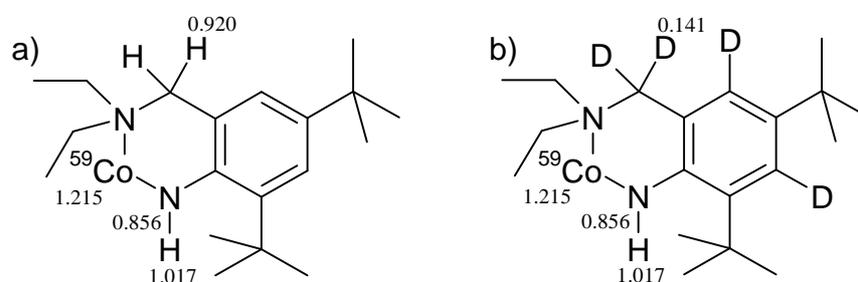


Abb.4.1.11: Kopplungsschema in a) $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^{2+\bullet}$ und b) $[\text{L}^{1\text{d}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^{2+\bullet}$; in [mT]

Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich nach der McConnell Gleichung (Gl.2.2.3) in demselben Verhältnis wie die Cosinusquadrate der Winkel, die die entsprechende C-H Bindung zu der Ebene des aromatischen Ringes bildet. Unter der Annahme, daß die Geometrie im radikalischen Komplex mit der des nicht oxidierten übereinstimmt, beträgt dieses Verhältnis 1 : 2.42 und die kleinere, benzylicische Kopplungskonstante berechnet sich zu 0.38 mT. Diese Kopplung ist im Spektrum in Form unregelmäßiger Schultern zu erkennen, ließ sich jedoch mit Hilfe der

Simulation nicht bestimmen. Für das Spektrum des deuterierten Radikals berechnet sich die kleinere Kopplung zu 0.06 mT, und es sind keine Schultern zu erkennen.

Im analogen Phenoxyradikalkomplex $[{}^1\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})]^{2+\bullet}$ beträgt die Kopplung zum Kobaltion $a_{\text{Co}} = 0.6$ mT. Es wurde ebenfalls nur eine benzyliche Kopplung (0.655 mT) beobachtet und die kleinere kann nicht bestimmt werden.

Resonanz-Raman Spektroskopie

Die Resonanz-Raman Spektren der oxidierten Komplexe von $[{}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^{2+\bullet}$ und $[{}^{1\text{d}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^{2+\bullet}$ wurden gemessen. Die Komplexe wurden in der potentialkontrollierten Coulometrie erzeugt und die Spektren bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm gemessen. Die Anregungswellenlänge ist in Resonanz mit dem elektronischen Übergang des Anilinoradikals ($\lambda_{\text{max}} = 494$ nm). Die Spektren des nicht deuterierten und teildeuterierten Komplexes unterscheiden sich erheblich (Abb.4.1.12). Aufgrund fehlender Resonanzverstärkung konnten unter diesen Bedingungen für die nicht oxidierten Ausgangsverbindungen kein Raman-Spektrum gemessen werden. Damit können die Banden in den gezeigten Spektren (Abb.4.1.12) ausschließlich auf Schwingungsmoden des Anilinoradikals zurückgeführt werden.

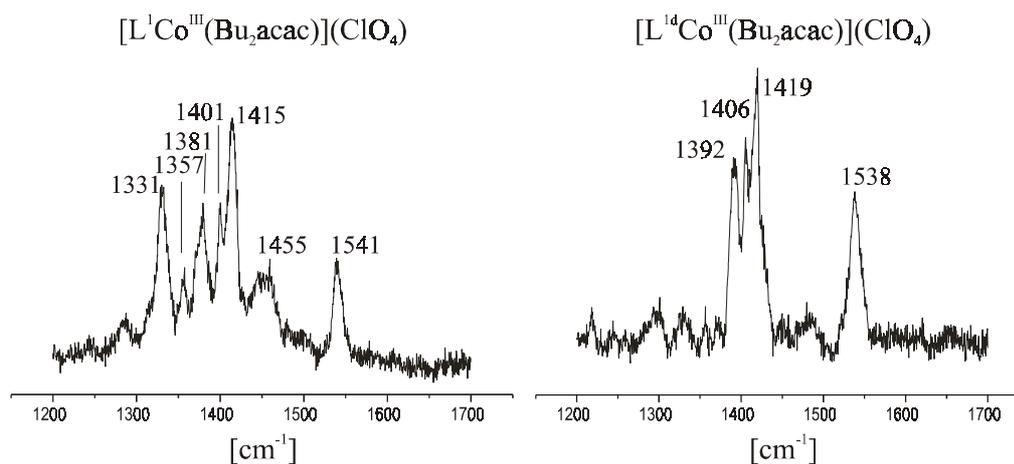


Abb.4.1.12: Resonanz-Raman Spektren von $[{}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^{2+\bullet}$ und $[{}^{1\text{d}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})]^{2+\bullet}$; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 298K; $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm; c = $1 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹

In der Literatur sind bislang lediglich die RR-Spektren der freien, unsubstituierten Anilinoradikale berichtet worden. Die dort getroffenen Zuordnungen, die sich auf die Wilson'sche Notation für Normalmoden substituierter Benzole beziehen, können nur mit Vorbehalt auf das RR-Spektrum der hier untersuchten Radikale übertragen werden, da die asymmetrische Anordnung der *tert*-Butyl Substituenten Modenzusammensetzung und Auswahlregeln stark beeinflusst. Dennoch erscheint es gerechtfertigt in der Analogie zu den Schwingungsanalysen substituierter Phenoxyradikale, die charakteristische Bande bei 1541 cm^{-1} der Mode ν_{8a} zuzuordnen, die im wesentlichen C=C Streckschwingungscharakter besitzt. Die Erniedrigung der Frequenz um 18 cm^{-1} gegenüber dem unsubstituierten Anilinoradikal resultiert vermutlich aus der Beimischung von Substituentenschwingungen. Im nicht substituierten Anilinoradikal hingegen enthält diese Mode offensichtlich auch C-H *in-plane* Biegekoordinaten, da ihre Frequenz im deuterierten Isotopomer um immerhin 19 cm^{-1} erniedrigt wird, während die entsprechende Verschiebung beim hier untersuchten deuterierten Radikal lediglich 3 cm^{-1} beträgt.

Die in unsubstituierten Anilinoradikalen bereits recht schwache Mode ν_{7a} kann in den Spektren der koordinierten Radikale nicht beobachtet werden. In Analogie zum unsubstituierten Anilinoradikal wird die Bande bei 1455 cm^{-1} der Mode ν_{19a} zugeordnet. Bei Ringdeuterierung weist sie mit 36 cm^{-1} eine vergleichbare Verschiebung wie im nicht substituierten Anilinoradikal auf, in dem die Mode von 1452 auf 1424 cm^{-1} verschoben wird.

Die Zuordnung der übrigen Banden ist ohne eine Normalkoordinatenanalyse nicht möglich.

Diskussion

Die Kristallstrukturen des Kobalt(III)-Anilid-Komplexes $[\text{L}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ und des Kobalt(III)-Phenolat-Komplexes $[\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ sind weitgehend identisch, so daß der direkte Vergleich von Anilino- und Phenoxyradikalen möglich ist, ohne daß strukturelle Einflüsse berücksichtigt werden müssen.

Das EPR-Spektrum des oxidierten Kobalt(III)-Anilid-Komplex zeigt ein $S = 1/2$ Spektrum mit einem für organische Radikale typischen g -Wert von 2.0023. Die beobachteten Hyperfeinkopplungen zum Stickstoff, und dem stickstoffgebundenen Proton besitzen die gleiche Größenordnung wie die Hyperfeinkopplungen in den unkoordinierten Radikalen. Die Formulierung als Anilinoradikal ist gerechtfertigt.

Das zusätzliche Auftreten einer Kobalt-Hyperfeinkopplung zeigt, daß das Anilinoradikal an das Kobaltzentralatom koordiniert ist. Ein weiteres Zeichen für die Koordination des Anilinoradikals ist das Auftreten nur einer benzyllischen Hyperfeinkopplung. Dies zeigt, daß die benzyllischen Protonen diastereotop sind. Diese Diastereotopie wird auf die Ausbildung eines starren Sechsrings durch die Koordination des Anilinoradikals an das Kobaltzentrum zurückgeführt. Im unoxidierten Komplex zeigt sich diese Diastereotopie in den unterschiedlichen Signalen der benzyllischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum.

Im Kobalt(III)-Phenoxy-Komplex wird die Hyperfeinkopplung ebenfalls nur zu einem benzyllischen Proton beobachtet.

Der Vergleich der Oxidationspotentiale zeigt, daß die Oxidation zum Anilinoradikal bei einem um 530 mV negativeren Potential erfolgt. Die Potentialdifferenz wird in Analogie zu den unkoordinierten Phenoxy- und Anilinoradikalen mit der stärkeren Basizität der Anilide erklärt.

Das UV-Vis Spektrum des Phenoxyradikals zeigt bei 405 nm die typische Absorption des $\pi\text{-}\pi^*$ Übergangs der Phenoxyradikale. Der $\pi\text{-}\pi^*$ Übergang des Anilinoradikals liegt im Kobaltkomplex bei 494 nm. Der Energieabstand zwischen dem bindenden und dem anti-bindenden π -Orbital ist im Anilinoradikal um ca. 4400 cm^{-1} kleiner als im Phenoxyradikal.

4.2. Die Komplexe $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ und $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$

Synthese und Kristallstruktur

Der Ligand H_3L^3 ist ein sechszähliger Ligand mit einer N_6 -Koordinationsumgebung. H_3L^3 ist das Tris-(3,5-di-*tert*-butyl)-Derivat des Liganden $H_3^3L^{An}$, der von O. SCHLAGER in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert wurde. Die zusätzlichen sechs *tert*-Butylgruppen erhöhen sehr stark die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und erschweren die Reinigung der Komplexe durch eine stark herabgesetzte Kristallisationsbereitschaft.

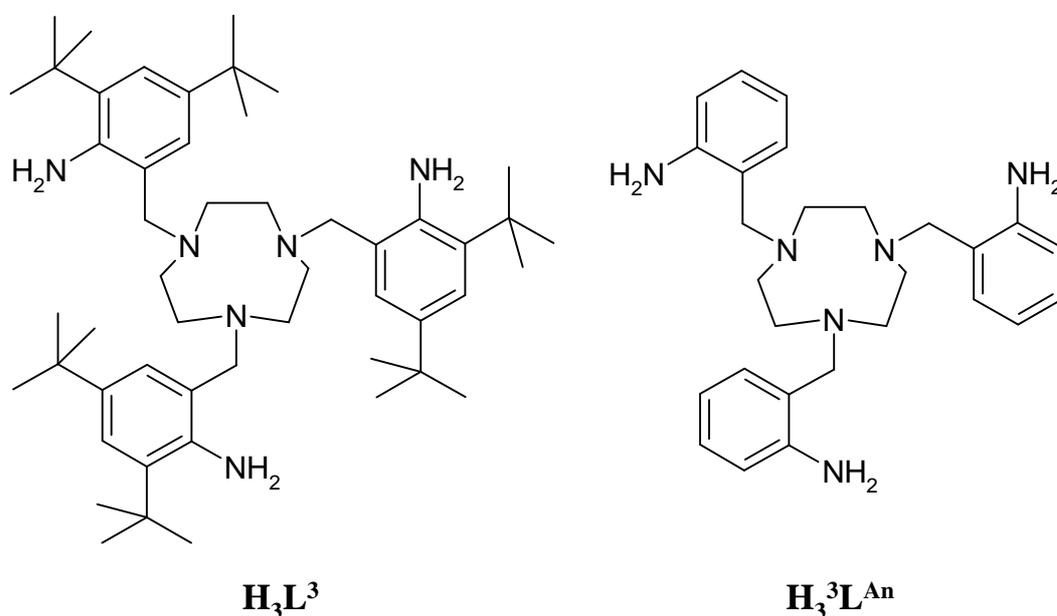


Abb.4.2.1: Die Liganden H_3L^3 und $H_3^3L^{An}$

Der Ligand H_3L^3 wurde mit Salzen der Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Gallium und Kupfer umgesetzt. Jedoch konnte auch mit dem sechszähligen Liganden wie mit dem Liganden HL^1 nur wenige Metallkomplexe analysenrein erhalten werden. So wurden Kristallstrukturen der Anilinkomplexe $[H_3L^3Cu^{II}Cl](ClO_4)$ und $[H_3L^3Ga^{III}F_3]$ erhalten. Mit Mangansalzen wurde die Anilidkomplexe $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ und $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ hergestellt. Die Kristallstruktur von $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ konnte bestimmt werden. Die Kristallstruktur von $[L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$ ist bekannt^[83], sie ist die einzige Anilidstruktur mit dem Liganden $H_3^3L^{An}$. Die Mangan(IV)-Anilid-Komplexe sind Monokationen und zeigen daher

bessere Kristallisationseigenschaften als die neutralen Anilid-Komplexe der dreiwertigen Metallionen. Weiterhin erschwert die hohe Basizität der Anilidgruppe die Synthese beständiger Anilidkomplexe.

Die Mangan(IV)komplexe konnten durch Umsetzung von H_3L^3 und Mangan(II)acetat-Tetrahydrat in Ethanol synthetisiert werden. Die dunkelviolett, kristallinen Produkte wurden nach Umkristallisation mit Natriumtetraphenylborat bzw. Natriumperchlorat erhalten. Das Mangan(II)ion wurde während der Synthese durch Zufuhr von Luftsauerstoff zum Mangan(IV)ion oxidiert. Mit anderen Mangansalzen schlug diese Reaktion fehl. Die Massenspektren der beiden Komplexe zeigen ein Signal bei $m/z = 832$, dies entspricht dem Komplexkation, das eine berechnete Molmasse von $833.18 \text{ g mol}^{-1}$ besitzt.

Die Kristalle von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ eigneten sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Struktur des Komplexkations ist abgebildet (Abb.4.2.2). Es besitzt eine C_3 -Symmetrie. Das Mangan(IV)ion ist oktaedrisch von den sechs Stickstoffatomen des Liganden koordiniert. Alle drei Anilinstickstoffe sind in ihrer anilidischen Form koordiniert.

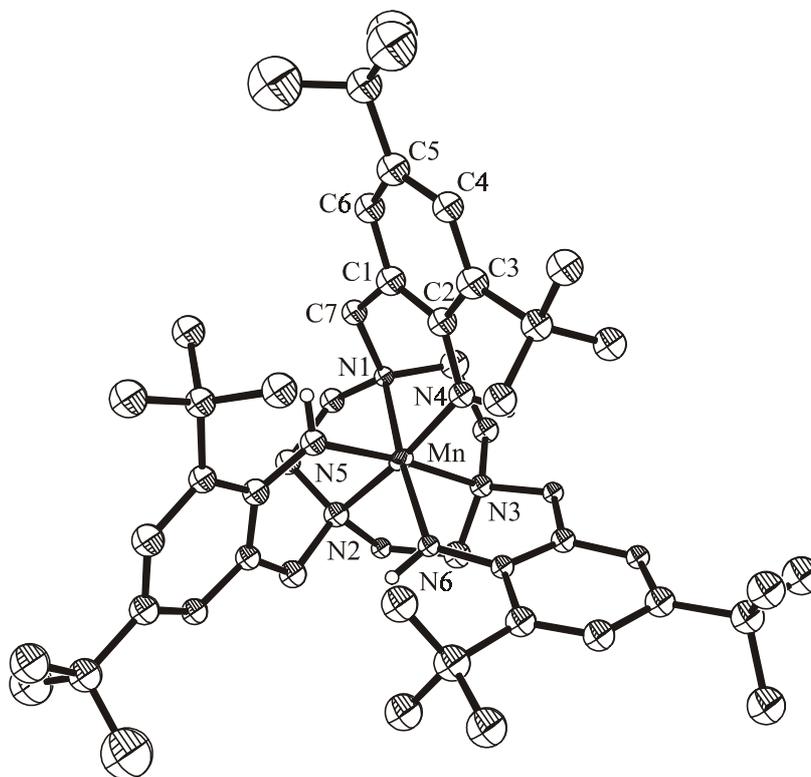


Abb.4.2.2: Kristallstruktur von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^+$

Tab.4.2.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in den Komplexen $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ **K1** und $[^3L^{An} Mn^{IV}](BPh_4)$ **K2**

Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]	Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]
Mn - N1	2.090 (7)	2.099 (4)	C1 - C2	1.440 (14)	1.410 (4)
Mn - N2	2.058 (8)	2.097 (4)	C2 - C3	1.429 (13)	1.408 (4)
Mn - N3	2.065 (8)	2.099 (4)	C3 - C4	1.383 (14)	1.372 (4)
Mn - N4	1.869 (8)	1.869 (4)	C4 - C5	1.419 (14)	1.382 (4)
Mn - N5	1.878 (8)	1.888 (4)	C5 - C6	1.360 (13)	1.386 (4)
Mn - N6	1.875 (8)	1.873 (4)	C6 - C1	1.385 (14)	1.387 (4)
C2 - N4	1.395 (12)	1.382 (7)	C1 - C7	1.515 (13)	1.498 (4)
			C7 - N1	1.470 (11)	1.502 (4)

Tab.4.2.2: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel in den Komplexen $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ **K1** und $[^3L^{An} Mn^{IV}](BPh_4)$ **K2**

Winkel	K1 [°]	K2 [°]	Winkel	K1 [°]	K2 [°]
N1-Mn-N4	87.7 (3)	90.7 (2)	Mn-N4-C2	126.5 (7)	133.4 (3)
N2-Mn-N4	170.7 (3)	173.0 (2)	C1-C2-N4	118.8 (9)	121.8 (3)
N3-Mn-N4	94.3 (3)	92.8 (2)	Mn-N1-C7	110.0 (5)	111.5 (3)
N5-Mn-N4	94.7 (3)	93.2 (2)	N1-C7-C1	119.9 (9)	115.9 (3)
N6-Mn-N4	94.7 (3)	92.2 (2)	C7-C1-C2	124.5 (10)	120.9 (3)

Die Bindungslängen und -winkel der Anilidringe sind erwartungsgemäß mit denen im Komplex $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ identisch. Auch die Unterschiede in den Bindungslängen vom jeweiligen Metallion zu den Stickstoffen liegt im Rahmen der Standardabweichung, genauso wie die Diederwinkel, die die Geometrie zwischen dem Koordinationsoktaeder und dem aromatischen Ring beschreiben ($\omega(N1-Mn-N4-C2) = 51.8^\circ$, $\omega(N4-Mn-N1-C7) = 55.7^\circ$, $\omega(N1-Co-N4-C2) = 55.7^\circ$, $\omega(N4-Co-N1-C7) = 57.5^\circ$). Der Koordinationsoktaeder im Mangankomplex ist dagegen verzerrter als im Kobaltkomplex.

Der Vergleich zwischen den Strukturen von $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ und $[^3L^{An} Mn^{IV}](BPh_4)$ zeigt, daß die Substitution des Anilidrings mit *tert*-Butylgruppen keinen großen strukturellen Einfluß ausübt. So sind die Bindungslängen und -winkel im Koordinationsoktaeder und dem anilidischen Ring im Rahmen der Standardabweichungen identisch. Die Anilidstickstoffe in beiden Komplexen liegen

sp^2 -hybridisiert vor. Die Mangan(IV)-Anilidstickstoffbindungen sind in beiden Komplexen mit ca. 1.88 Å sehr kurz. Dies ist auf einen vorhandenen Doppelbindungscharakter der Mangan(IV)-Anilidbindung zurückzuführen^[86] (Abb.4.2.3). Die Anilide sind π -Donoren während die Aminstickstoffe des Makrozyklus σ -Donoren sind.

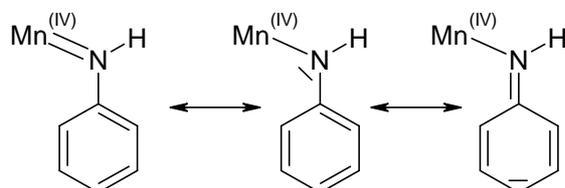


Abb.4.2.3: Resonanzstrukturen der Mn-N Bindung in den Komplexen $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ und $[^3L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$

Der Doppelbindungscharakter der Mangan-Anilid Bindung zeigt sich auch im Vergleich mit anderen Mangan-Stickstoff Bindungen. Die in den Komplexen $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ und $[^3L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$ vorliegenden, kurzen Bindungslängen (1.869 Å) sind die kürzesten, nicht überbrückende Mangan-Stickstoff Einfachbindungen (Mn-N-C Bindung). Vergleichbare Bindungslängen besitzen drei Mangankomplexe, deren Liganden zu der Gruppe der Carbonsäureamide des Phenylendiamins gehören. Die Mangan-Stickstoff Bindungslängen in diesen Komplexen liegen zwischen 1.870 Å und 1.875 Å^[119-121]. Im abgebildeten Histogramm (Abb. 4.2.4) sind 3569 Bindungslängen eingetragen. Die Bindungslängen des Komplexes $[^3L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$ sind im ersten Balken des Histogramms eingetragen.

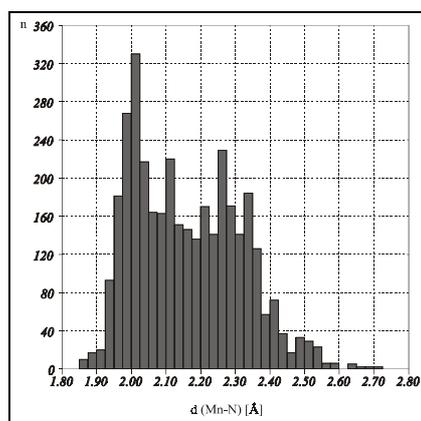


Abb.4.2.4: Histogramm mit 3569 Mangan-Stickstoff Einfachbindungen: die Bindungslängen in den Komplexen $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ und $[^3L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$ betragen 1.869 Å

Im IR-Spektrum von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ dominieren die starken Banden des Tetraphenylboratanions, die die Schwingungen des Komplexkations überlagern. Das IR-Spektrum des Perchloratsalzes $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$ dagegen zeigt wie das Spektrum von $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ die Bandenstruktur des Kations.

Die Banden der NH-Valenzschwingungen liegen bei 3441 und 3405 cm^{-1} . Ebenso zeigt die CH_2 -Deformationsschwingung bei 1414 cm^{-1} eine sehr schwache Absorption. Die bei 1442 cm^{-1} dagegen verändert ihre Intensität gegenüber den nicht koordinierten Liganden nicht. Bei 2960 und 2870 cm^{-1} treten die CH_3 -Valenz- und bei 2906 cm^{-1} die CH_2 -Valenzschwingungen auf. Die aromatische C=C Valenz- (1624 cm^{-1}) und die Ringschwingungen (1480 und 1460 cm^{-1}) werden genauso wie die Deformationsschwingung der *tert*-Butylgruppe (1394 und 1363 cm^{-1}) beobachtet. Die starke Absorption bei 1107 cm^{-1} wird wiederum durch das Perchloratanion verursacht.

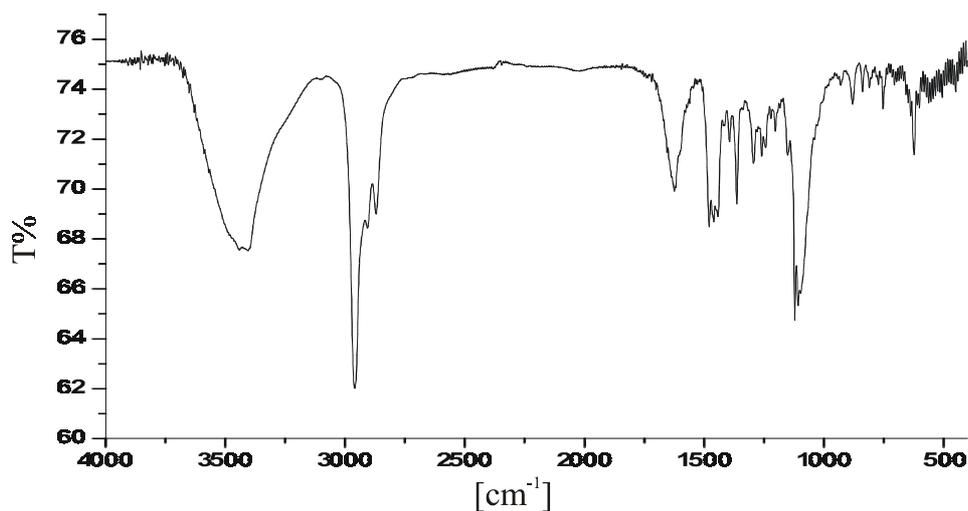


Abb.4.2.5: IR-Spektrum von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$

Spektroelektrochemie

Die Elektrochemie der Komplexe $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$ und $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ unterscheidet sich, da das Tetraphenylboratanion elektrochemisch leicht oxidiert werden kann. Die Cyclovoltammogramme zeigen jeweils eine metallzentrierte Reduktion und drei ligandzentrierte Oxidationen. Die Reduktion und die ersten beiden Oxidationen sind bei Raumtemperatur auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie reversibel, die dritte Oxidation dagegen nicht. Das Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ zeigt darüber hinaus eine weitere irreversible Oxidation, die dem Tetraphenylboratanion zugeordnet werden kann.

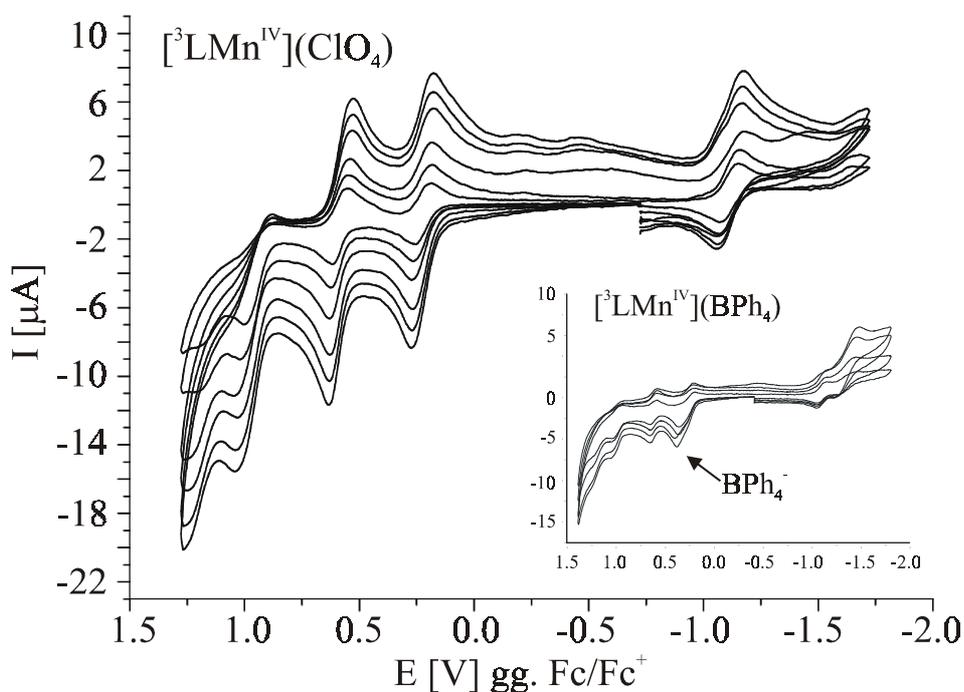


Abb.4.2.6: Cyclovoltammogramme von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$ und $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ bei 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s ; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF_6); $T = 298\text{K}$

Tab.4.2.3: Elektrochemische Potentiale der Mangan(IV)komplexe; gemessen gegen Fc/Fc^+

	$[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$	$[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$
E ($\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$)	-1.118 V	-1.110 V
E (1. Ox)	0.230 V	0.232 V
E (2. Ox)	0.594 V	0.602 V
E (3. Ox)	0.958 V	0.994 V
E (BPh_4^-)		0.388 V

Die Potentialdifferenzen der Oxidationen der Anilide sind konstant, sie beträgt ca. 370 mV. Die Potentialdifferenzen können - analog der Potentialdifferenzen der Oxidationen der Phenolate - durch ein einfaches elektrostatisches Modell für eine homogen geladene Kugel in einem Dielektrikum erklärt werden. Durch Umformung der Born-Gleichung (Gl.2.2.1) wird eine Gleichung für die Potentialdifferenz (Gl.2.2.2) erhalten. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Oxidationsstufen ist proportional zu der Ladung n . Die Potentialdifferenzen der Phenoxyle betragen in ortho-*tert*-Butyl substituierten Phenolaten etwa 300 mV und in ortho-Methoxy substituierten etwa 200 mV^[82]. Die Differenzen sind somit kleiner als bei den Anilinoradikalen.

Ein Vergleich der Potentiale der hier beschriebenen Mangan(IV)komplexe mit dem analogen Phenolatkomplex $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{PF}_6)$ ist nicht möglich, da im Phenolatkomplex keine ligandenzentrierten Oxidationen beobachtet wurden^[81]. Der para-Methoxy substituierte Phenolatkomplex $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{PF}_6)$ dagegen zeigt drei ligandenzentrierte Oxidationen. Die erste liegt bei einem Potential von 0.56 V (gg. Fc/Fc⁺) und ist reversibel. Die anderen beiden (0.74 V und 0.89 V) sind irreversibel.

Der Vergleich der Potentiale ergibt, daß Oxidationen, die unterhalb von 0.6 V liegen, auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie reversibel sind, während die oberhalb von 0.7 V irreversibel sind. Das hypothetische Oxidationspotential der ersten Oxidation im Komplex $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{PF}_6)$ kann abgeschätzt werden, indem die kathodische Verschiebung der Potentiale von ca. 200 mV aufgrund der para-Substitution mit einer Methoxy- anstatt einer *tert*-Butylgruppe berücksichtigt wird^[50,82]. Das Potential kann zu ca. 0.75 V (gg. Fc/Fc⁺) abgeschätzt werden, dies liegt im Bereich der irreversiblen Oxidationen. Die Potentialdifferenz der ersten ligandzentrierten Oxidation zwischen dem Phenolat- und dem Anilinokomplex kann damit auf ca. 520 mV abgeschätzt werden. Dies entspricht ungefähr der Potentialdifferenz von 530 mV, die für die vierzähligen Liganden $[\text{}^1\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})](\text{ClO}_4)$ und $[\text{}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ gefunden wurde.

Das Oxidationspotential des Kobaltkomplex $[\text{}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ für die erste ligandzentrierte Oxidation liegt im Vergleich zu dem des Mangankomplex $[\text{}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$ bei weit negativerem Potential. Die Potentialdifferenz beträgt 300 mV.

Kobalt(III) ist ein d_6 *low-spin* System. Die $3d-t_{2g}$ -Orbitale sind vollständig besetzt; daher kann keine π -Rückbindung vom Stickstoff des Anilids zum Metallzentrum erfolgen. Mangan(IV) ist dagegen ein d_3 System. Die $3d-t_{2g}$ -Orbitale sind halb besetzt. Eine π -Rückbindung vom Anilid zum Metallzentrum kann erfolgen. Die Elektronendichte am Stickstoff wird so gegenüber dem Kobalt(III)komplex erniedrigt und eine Oxidation zum Radikal erfolgt schwieriger, d.h. bei höherem Potential.

Die Potentialdifferenz ist somit auf einen Doppelbindungscharakter der Mangan-Stickstoff Bindung zurückzuführen. Der kurze Bindungsabstand, der in der Kristallstruktur bestimmt werden konnte, bestätigt die Formulierung eines Doppelbindungsanteil an der Mangan-Stickstoff Bindung.

Die Komplexe $[^3L^{OH,p-Met}Mn^{IV}](PF_6)$ und $[^3L^{OH,p-Met}Co^{III}]$ besitzen Potentiale für die erste ligandenzentrierte Oxidation von 0.56 V, bzw. -0.10 V (gg. Fc/Fc^+)^[50]. Da die beiden Komplexe unterschiedliche Ladungen tragen, muß das Potential des neutralen Kobaltkomplexes um 240 mV erhöht werden, um mit dem des einfach positiven Mangankomplex verglichen werden zu können^[50]. Die Potentialdifferenz, die durch die π -Rückbindung zum Mangan verursacht wird, berechnet sich somit zu 330 mV. Die Potentialerhöhung durch π -Rückbindung liegt für den Mangan-Phenolat- und den Mangan-Anilid-Komplex in vergleichbarer Größenordnung.

Bei Raumtemperatur waren die elektrochemischen Oxidationen der beiden Mangan(IV)komplexe auf der Zeitskala der potentialkontrollierten Coulometrie irreversibel. Bei einer Temperatur von $T = -20^\circ C$ waren die erste und zweite Oxidation des Komplexes $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ reversibel. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur ($T = -40^\circ C$) verlief auch die dritte Oxidation auf der Zeitskala der Coulometrie reversibel. Als problematisch bei den Coulometrien erweist sich, daß bei tieferen Temperaturen die Coulometrie sehr langsam verläuft. Die Coulometrie zur einfach oxidierten Spezies benötigt bei $-20^\circ C$ und einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ 15 min, dieselbe Zeit benötigte bei $-40^\circ C$ die Coulometrie einer $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Die Oxidationen im Komplex $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ verliefen irreversibel. Auf der Zeitskala der Coulometrie schließt sich der ligandenzentrierten Oxidation eine Folgereaktion an, in der das Tetraphenylboratanion oxidiert wird. Dies belegen die

Square-wave Messungen vor und nach der Coulometrie bei einem Potential von 350 mV (Abb.4.2.7).

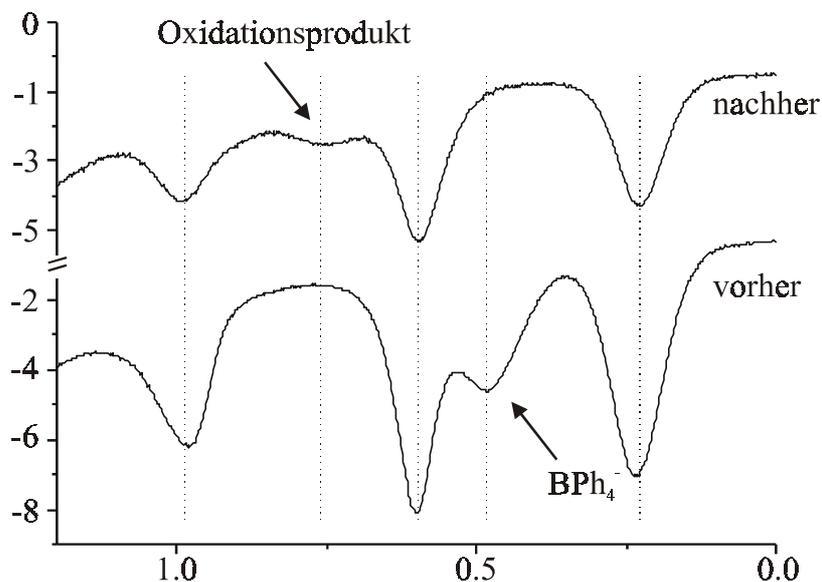


Abb.4.2.7: Square-wave Messungen vor und nach der Coulometrie von $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ bei einem Potential von 350 mV; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 298K; (angegeben in V gg. Fc/Fc⁺)

Die Coulometrie des Komplexes $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ erfolgte in entgastem Dichlormethan bei $-20^\circ C$ sowie bei $-40^\circ C$. Als Leitsalz wurde jeweils Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) mit einer Konzentration von 0.1 mol l^{-1} verwendet. Der Komplex wurde in einer Konzentration von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (T = $-20^\circ C$), bzw. von $1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (T = $-40^\circ C$) eingesetzt.

Der Verlauf der potentialkontrollierten Coulometrien wurde mit Hilfe der Elektronenanregungsspektroskopie verfolgt. Die UV-Vis Spektren der nicht oxidierten Komplexe $[L^3Mn^{IV}]^+$ zeigen Absorptionen bei 260 ($2.9 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 296 ($1.8 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 347 ($5.7 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 502 ($2.8 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 721 ($1.2 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nm. Der vergleichbare Komplex $[^3L^{\text{An}}Mn^{IV}](BPh_4)$ besitzt im UV-Vis Spektrum Absorptionen bei 240 (sh), 293 ($8.0 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 350 (sh) und 677 nm ($4.0 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Zuordnung der Banden in den drei Mangan(IV)komplexen erfolgt analog. Die Banden unterhalb von 300 nm werden $\pi-\pi^*$ Übergängen des aromatischen Systems zugeordnet. Die Absorption bei 350 nm und ca. 700 nm sind Anilid-Mangan(IV)-charge transfer Banden.

Während der Coulometrie von $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ verändert sich das UV-Vis Spektrum (Abb.4.2.8).

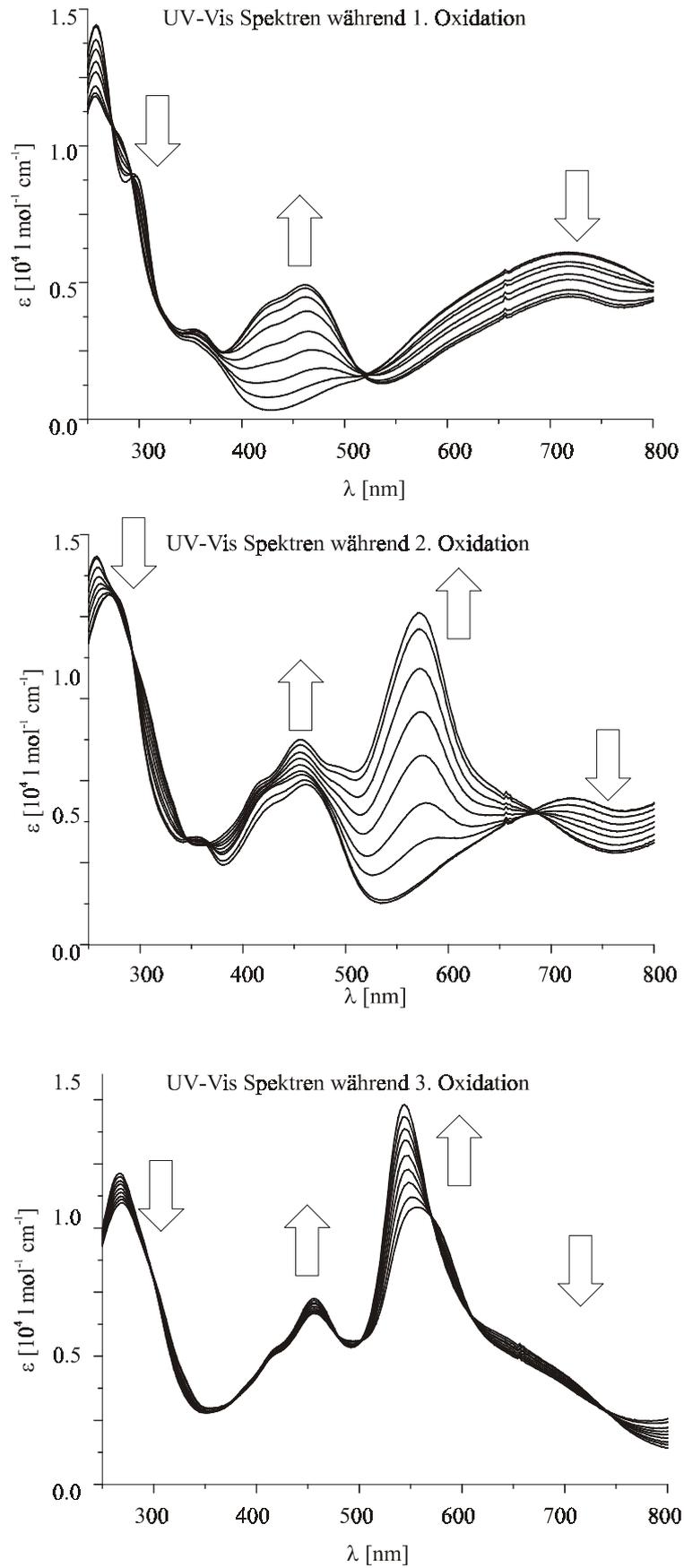


Abb.4.2.8: UV-Vis Spektren während der Coulometrie von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 233K; c = $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

Tab.4.2.4: UV-Vis Absorptionsbanden von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$ und den oxidierten Komplexen

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])
$[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^+$	260 ($2.9 \cdot 10^4$), 296 ($1.8 \cdot 10^4$), 347s ($5.7 \cdot 10^3$), 502 ($2.8 \cdot 10^3$), 721 ($1.2 \cdot 10^4$)
$[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^{2+\bullet}$	260 ($2.4 \cdot 10^4$), 280s ($2.1 \cdot 10^4$), 355 ($6.5 \cdot 10^3$), 427s ($8.5 \cdot 10^3$), 461 ($9.7 \cdot 10^3$), 718 ($8.9 \cdot 10^3$)
$[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^{3+\bullet\bullet}$	270 ($2.1 \cdot 10^4$), 420s ($1.0 \cdot 10^4$), 458 ($1.2 \cdot 10^4$), 572 ($2.0 \cdot 10^4$)
$[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^{4+\bullet\bullet\bullet}$	270 ($2.4 \cdot 10^4$), 420s ($1.1 \cdot 10^4$), 456 ($1.46 \cdot 10^4$), 543 ($3.0 \cdot 10^4$)

Im UV-Vis Spektrum der einfach oxidierten Spezies hat die Intensität der $\text{N} \rightarrow \text{Mn}$ CT-Bande bei 718 nm ($8.9 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) abgenommen, während bei 461 nm ($9.7 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) eine neue Absorptionbande entstanden ist. Diese neue Absorption wird dem $\pi\text{-}\pi^*$ Übergang des koordinierten Anilinoradikals zugeordnet. Der entsprechende $\pi\text{-}\pi^*$ Übergang des koordinierten Anilinoradikal im Komplex $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ ist bei 494 nm ($3.0 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu beobachten. Die Absorptionsbande der unkoordinierten Anilinoradikale liegt bei ca. 400 nm ($1.3 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[57], so ist bei der Koordination des Anilinoradikals eine bathochrome Verschiebung und eine Intensitätszunahme der $\pi\text{-}\pi^*$ Übergänge zu beobachten.

Die Absorption bei 461 nm zeigt eine Schulter bei 427 nm. Eine ähnliche Doppelbandenstruktur konnte auch bei den Phenoxyradikalen beobachtet werden. Die Aufspaltung wird auf die Anregung in verschiedene Schwingungsniveaus zurückgeführt^[122]. Diese Annahme wird auch bei den Anilinoradikalen gemacht. Während die unkoordinierten Anilinoradikale nur eine unstrukturierte, schwache Absorption zeigen, besitzt die Absorption der Anilinradikalkationen eine solche Doppelbandenstruktur^[72]. Die langwellige Absorption bei 462 nm entspricht so einem (0,0)-Übergang vom elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand. Die kurzwellige Absorption bei 427 nm resultiert dagegen aus einem (0,1)-Schwingungsübergang vom elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand.

Das UV-Vis Spektrum ändert sich bei der weiteren Oxidation der Anilinoradikale nochmals dramatisch. Während die Intensität der Absorption bei 461 nm nur unwesentlich zunimmt, entsteht eine neue, starke Absorption bei 572 nm ($2.0 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Bei der dritten Oxidation nimmt diese neue Bande in der Intensität weiter zu und verschiebt sich hypsochrom ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$, $\epsilon = 3.0 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Während bei den Phenoxyradikalen typischerweise beim Übergang von der einfach oxidierten zur zwei- und dreifach oxidierten Spezies im UV-Vis Spektrum nur das weitere Anwachsen der Phenoxyradikalabsorption bei ca. 400 nm zu beobachten ist, zeigen die Chrom(III)-Trisphenolatkomplexe jedoch ähnliche UV-Vis Spektren, wie sie bei der Oxidation der Anilinkomplexe beobachtet werden^[50,82]. Interessanterweise besitzen Chrom(III) und Mangan(IV) dieselbe Elektronenkonfiguration (d^3). Die UV-Vis Spektren des Monophenoxyradikals zeigen die typische Bande bei ca. 400 nm. Diese Bande nimmt aber bei den weiteren Oxidationsschritten nicht wesentlich in der Intensität zu, stattdessen ist eine neue, starke Absorption zwischen 500 und 600 nm zu beobachten. Die Banden der zweifach und der dreifach oxidierten Spezies liegen hypsochrom verschoben und die Intensität nimmt zu. Die Banden liegen für das Komplexkation $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{2+\bullet\bullet}$ bei 577 nm ($4.3 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), für $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,But}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+\bullet\bullet\bullet}$ bei 530 nm ($1.1 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), für $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{2+\bullet\bullet}$ bei 567 nm ($1.1 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und für $[\text{}^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Cr}^{\text{III}}]^{3+\bullet\bullet\bullet}$ bei 524 nm ($2.5 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Diese Spektren besitzen große Ähnlichkeit mit den Spektren von Chrom(III)-Semichinon-Komplexen^[123-128]. A. DEI ordnete die Bande bei 498 nm eines Tris-semichinon-Chrom(III)-Komplexes^[128] einem *Charge-transfer* Übergang mit Metall-zu-Ligand Charakter zu.

In den Triphenolatkomplexen weisen die Absorptionen der Di- und Triradikale eine für die Phenoxyradikale typische Doppelbandenstruktur auf. Die Beteiligung des Phenoxyradikals an diesen Absorptionsbanden konnte von Resonanz-Raman Messungen abgeleitet werden, da bei einer Anregungswellenlänge von 570 nm die typischen Schwingungsbanden des koordinierten Phenoxyradikals verstärkt wurden. Die Zuordnung der ungewöhnlichen Bande in den Chrom(III)-Trisphenolat-Komplexen erfolgte als Chrom-zu-Phenoxy *Charge-transfer* Absorptionsbande^[82].

Magnetische Eigenschaften und EPR-Spektroskopie

Die unoxidierten Komplexe $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ und $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$

Ein Mangan(IV)-Metallzentrum besitzt drei ungepaarte Elektronen (d^3) und somit einen $S = 3/2$ Grundzustand. Der 4F -Grundterm des Mangan(IV)-Ions spaltet im oktaedrischen Ligandenfeld in die Terme 4A_2 , 4T_2 und 4T_1 auf. Durch axiale Verzerrung spaltet der energetisch niedrige 4A_2 -Zustand in den 4B_1 -Zustand auf, dessen Entartung durch Spin-Bahn-Kopplungen in zwei sogenannte Kramer-Dubletts mit $M_S = \pm 3/2$ und $M_S = \pm 1/2$ zerfällt. Die Kramer-Dubletts spalten nun beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes auf, so daß sich vier energetisch unterschiedliche Zustände ergeben: $M_S = -1/2$, $M_S = +1/2$, $M_S = -3/2$ und $M_S = +3/2$. Die Energiedifferenz $2D$ zwischen den Kramer-Dubletts ohne externes Magnetfeld bezeichnet man als Nullfeldaufspaltung.

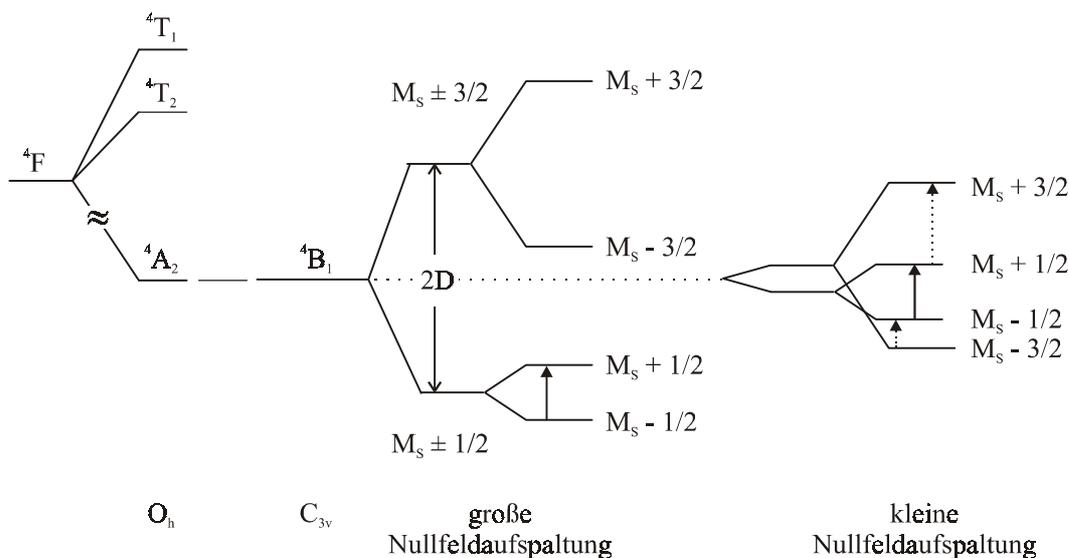


Abb.4.2.9: Term aufspaltung eines d^3 -Systems im oktaedrischen Ligandenfeld mit großer und kleiner Nullfeldaufspaltung

Es wurden die Magnetisierungen des Komplexes $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ bei verschiedenen Magnetfeldern ($B = 1\text{ T}, 4\text{ T}, 7\text{ T}$) gemessen. Die Messungen bestätigen, daß das Mangan im Komplex in seiner vierwertigen Form vorliegt und es sich somit um ein $S = 3/2$ System handelt. Die Anpassung der Magnetisierungskurven ergab einen g -Wert von $g = 2.027$ und die Nullfeldparameter $D = 1.262\text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.06$.

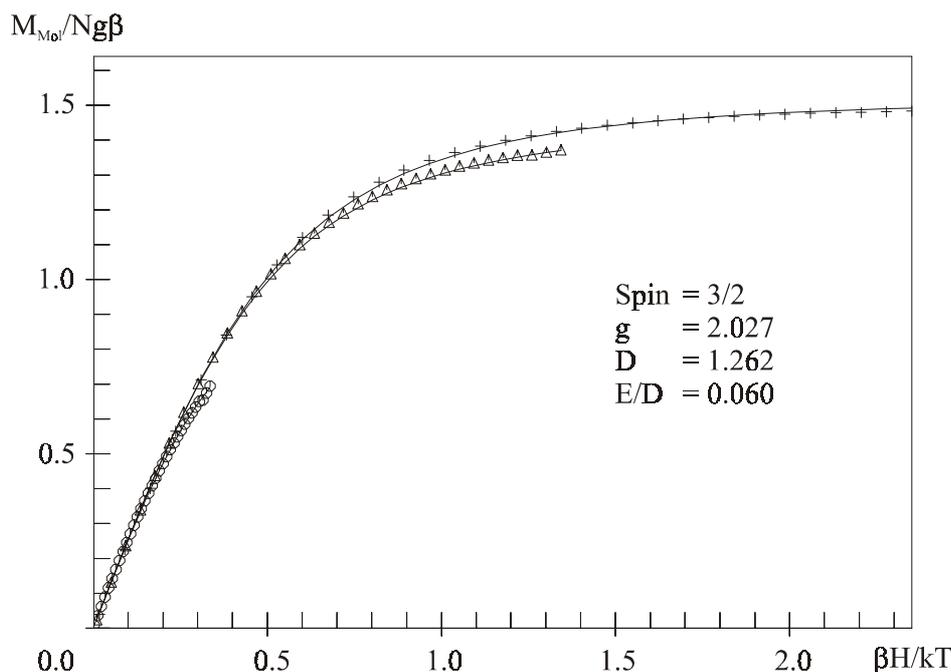


Abb.4.2.10: Magnetisierungsmessung von $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ bei $B = 1\text{ T}, 4\text{ T}$ und 7 T

Die EPR-Spektren der Mangan(IV)komplexe $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ und $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ zeigen jeweils ein axiales Signal mit den effektiven g -Werten $g_{\perp} = 3.85$ und $g_{\parallel} = 1.98$.

Im Grenzfall starker Nullfeldaufspaltung und axialer Symmetrie ($2D \gg h\nu \approx 0.3\text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0$) ist im gesamten Feldbereich die Zeemann-Aufspaltung kleiner als die Nullfeldaufspaltung und im EPR-Spektrum werden nur die Übergänge im $m_s = \pm 1/2$ Dublett beobachtet. Die effektiven g -Werte werden bei $g_{\perp} = 2S + 1 = 4$ und $g_{\parallel} = 2$ erwartet. Die gefundenen g -Werte liegen vergleichbar zu den theoretischen.

Das EPR-Spektrum des unsubstituierten Mangan(IV)-Anilidkomplexes $[^3L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$ zeigt ein axiales Signal mit vergleichbaren effektiven g -Werten $g_{\perp} = 3.55$ und $g_{\parallel} = 1.95$.

Das EPR-Spektrum von $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ wurde mit dem Programmpaket ESIM/S32 (siehe Apparativen Teil) simuliert, das Spin-Hamilton-Operator-Routinen für das $S = 3/2$ Spinsystem verwendet. Es erlaubt die Bestimmung der elektronischen

g-Werte, Hyperfeinkopplungskonstanten in 1. Ordnung Störungsrechnung und Linienbreiten sowie der Nullfeldparameter D und E/D.

Zur Simulation des EPR-Spektrums wurden die Nullfeldparameter D und E der Magnetisierungsmessung verwendet. Die Simulation ergab einen isotropen g-Wert von 2.000 und eine isotrope Hyperfeinkopplung zum Mangankern ($I = 5/2$) von $70 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ($a_{\text{Mn}} = 7.5 \text{ mT}$). Der isotrope g-Wert von 2.000 ist physikalisch sinnvoll, da für ein d^3 -System wegen der weniger als halbbesetzten d-Schale ein g-Wert erwartet wird, der kleiner als der des freien Elektrons $g_e = 2.0023$ ist. Der in der Magnetisierungsmessung gefundene g-Wert steht im Rahmen der Fehlerabweichung im Einklang mit diesem Ergebnis.

Das EPR-Spektrum von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ ist abgesehen von einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis identisch mit dem von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$ läßt sich mit demselbem Parametersatz anpassen.

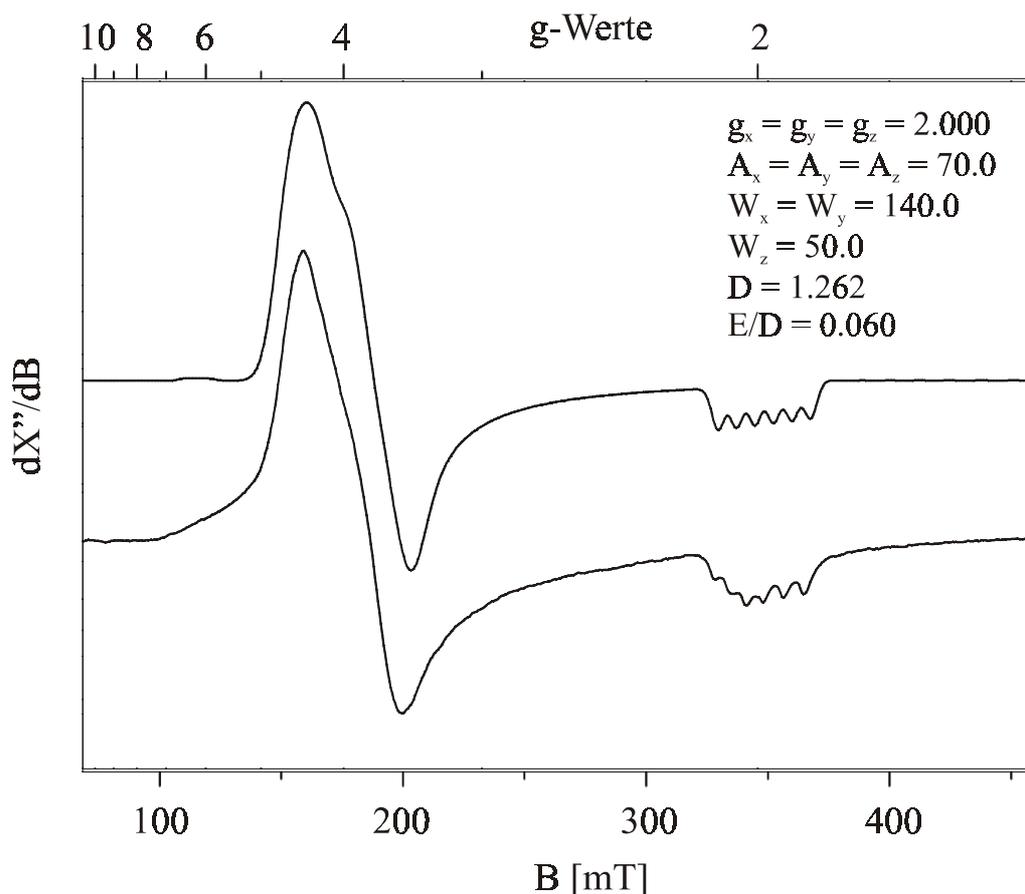


Abb.4.2.11: EPR-Spektrum von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$: Experiment (unten) und Simulation (oben) in CH_2Cl_2 ; $T = 5.0\text{K}$; Leistung: 1.6 mW; Frequenz: 9.6446 GHz; Modulation: 1.28 mT

Der Monoradikalkomplex $[L^3Mn^{IV}]^{2+\bullet}$

In der potentialkontrollierten Coulometrie wurde der Komplex $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ zum Monoradikalkomplex $[L^3Mn^{IV}]^{2+\bullet}$ oxidiert. Das UV-Vis Spektrum zeigt eine Absorptionsbande bei 461 nm, die dem Anilinoradikal zugeordnet wird. Das EPR-Spektrum der monoradikalischen Spezies besitzt eine Intensität, die weniger als 4% der Intensität des nicht oxidierten Komplex ist. Das im EPR-Spektrum beobachtete $S = 1/2$ Signal wird von einer Verunreinigung ($< 4\%$) verursacht, die wahrscheinlich das Produkt des Radikalkomplexzerfalls ist. Das Signal zeigt einen g-Wert von 2.000. Der Gesamtspin des Monoradikalkomplexes dagegen ist ganzzahlig. Dies steht im Einklang mit der Formulierung als koordiniertes Anilinoradikal. Der $S_{Rad} = 1/2$ Spin des koordinierten Radikals koppelt stark mit dem $S_{Mn} = 3/2$ Spin des Mangan(IV)-Ions. Erfolgt die Kopplung ferromagnetisch, so ist der resultierende Gesamtspin $S_T = 2$. Erfolgt die Kopplung dagegen antiferromagnetisch, beträgt der resultierende Gesamtspin $S_T = 1$.

In Spektren, die mit höheren Leistungen aufgenommen wurden, beobachtet man neben dem beschriebenen Signal ein weiteres - viel schwächeres - Signal bei effektiven g-Werten von 4 bis 8. Das schwächere Signal bei niedrigen Feld zeigt in den leistungsabhängigen Spektren ein anderes Sättigungsverhalten als das starke Signal bei $g = 2$. Man erkennt daran, daß die beiden Signale zu unterschiedlichen Systemen gehören.

Das Signal bei hohen g-Werten gehört zu einem ganzzahligen Spinsystem, das dem Radikalkomplex zugeordnet wird. Nach den Methoden der Spinprojektion (Wignert-Eckert-Theorem)^[129] berechnet sich die Nullfeldaufspaltung D und der Rombizitätsfaktor E für ein $S = 1$ Spinsystem aus der Parametern der koppelnden Spinsysteme nach (Gl.4.2.1) zu $D_{S=1} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{S=1} = 0.11 \text{ cm}^{-1}$. Die Nullfeldparameter berechnen sich für das $S = 2$ Spinsystem nach (Gl.4.2.2) zu $D_{S=2} = 0.63 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{S=2} = 0.038 \text{ cm}^{-1}$.

$$D_{S=1} = 3/2 D_{Mn} + 0 D_{rad} \quad (\text{Gl.4.2.1})$$

$$D_{S=2} = 1/2 D_{Mn} + 0 D_{rad} \quad (\text{Gl.4.2.2})$$

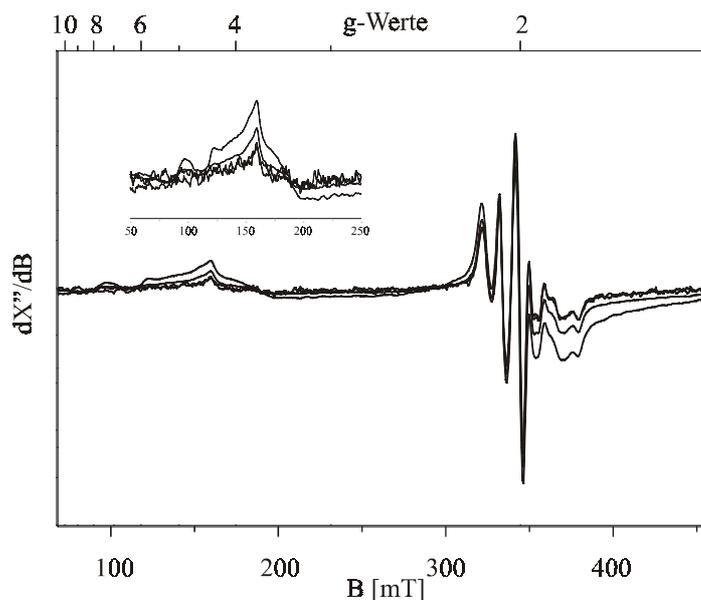


Abb.4.2.12: Überlagerung der EPR-Spektren bei den Leistungen 100.6 μW , 504.1 μW , 5.0 mW, 50.4 mW; die Spektren wurden auf ihr größtes Signal genormt; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 10.0K; Frequenz: 9.4630 GHz; Modulation: 1.28 mT

Die Anpassung des Signals ergibt für die Simulation mit einem Gesamtspin von $S = 2$ Werte für die Parameter D und E ($D = 0.65 \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.04 \text{ cm}^{-1}$), die sehr gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Die Simulation bildet sehr gut die Signalspitzen bei $g \approx 4.4$ und $g \approx 5.5$ ab, jedoch wird die Spitze bei $g \approx 6.5$ nicht erklärt.

Die Simulation mit einem Gesamtspin von $S = 1$ kann nur das Signal bei $g \approx 6.5$ wiedergeben. Das Signal bei $g \approx 4.4$ muß hierbei durch eine geringe Verunreinigung ($\ll 1\%$) mit dem nicht oxidierten Komplex angepaßt werden. Eine solche Verunreinigung ist nicht ungewöhnlich und rührt von einer unvollständigen Oxidation während der Coulometrie her. Die Signalschulter bei $g \approx 5.5$ wird dabei nicht wiedergegeben. Die Simulationsparameter für D und E ($D = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.137 \text{ cm}^{-1}$) weichen zwar stärker ab als bei dem $S = 2$ System, bewegen sich aber in der Fehlertoleranz. Der g-Wert wurde in beiden Simulationen als isotrop mit dem Wert $g = 2.000$ angenommen.

Überlappen die magnetischen Orbitale, d.h. das Überlappungsintegral ist ungleich Null, so wird eine antiferromagnetische Kopplung beobachtet. Für eine

ferromagnetische Kopplung müssen entweder die magnetischen Orbitale orthogonal sein oder die Überlappung muß zwischen dem p_z -Orbital des Radikals und einem leeren magnetischen Orbital des Mangans (d_{z^2} - oder $d_{x^2-y^2}$ -Orbital) erfolgen. Sind beide Kopplungswege möglich, so ist üblicherweise die antiferromagnetische Kopplung die stärkere von beiden.

Da der Radikalkomplex nur in Lösung erhalten werden konnte, konnte keine Magnetisierungsmessung durchgeführt werden, um eindeutig zwischen den verschiedenen ganzzahligen Spinsystemen zu unterscheiden.

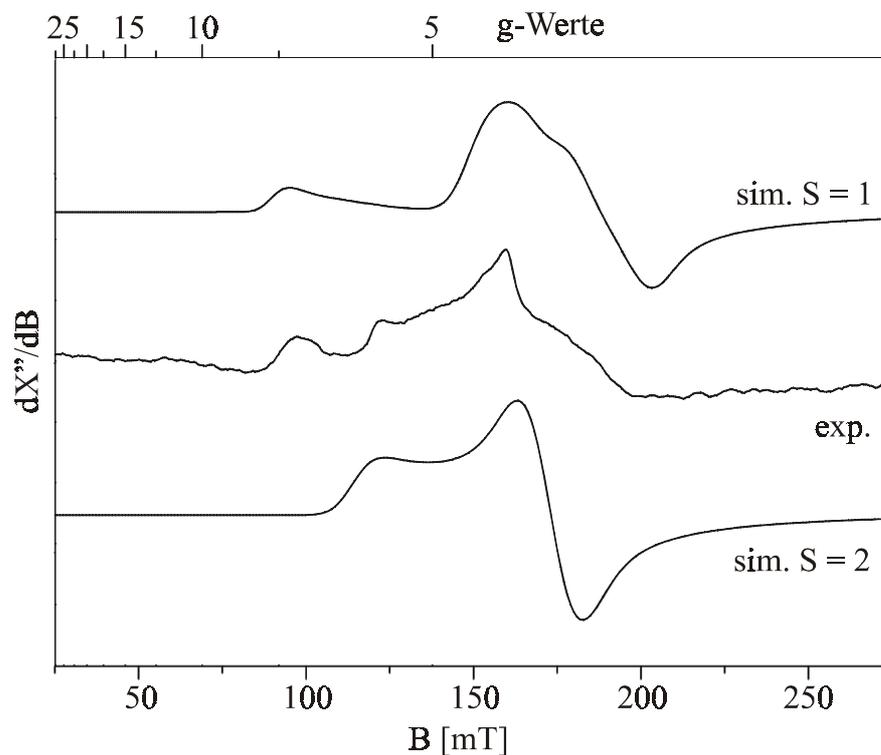


Abb.4.2.13: Vergleich der Anpassungen als $S = 1$ und $S = 2$ Spinsystem des ganzzahligen Spinsignals im EPR-Spektrum von $[L^3Mn^{IV}]^{2+}$; in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); $T = 10.0K$; Leistung: 50.4 mW; Frequenz: 9.4630 GHz; Modulation: 1.28 mT

Die Chrom(III)-Phenoxykomplexe $[^3L^{OH,But}Cr^{III}]^{+}$ und $[^3L^{OH,p-Met}Cr^{III}]^{+}$ konnten als Feststoffe isoliert werden. Ihre Magnetisierungsmessungen zeigen, daß die Kopplung zwischen dem Phenoxyradikal und dem Chrom(III) stark antiferromagnetisch ist.

Der Diradikalkomplex $[L^3Mn^{IV}]^{3+\bullet\bullet}$

Das EPR-Spektrum der Diradikalspezies $[L^3Mn^{IV}]^{3+\bullet\bullet}$ zeigt ein $S = 1/2$ Spektrum. Die Linienbreite des Signals vergrößert sich vom Zentrum aus nach außen hin. Dies erfordert die Verwendung von einer Kopplungskonstantenverteilung, die als Störung erster Ordnung in der Simulation berücksichtigt wurde. Die Verteilungsparameter für die Kopplungskonstante c_{1x} , c_{1y} , c_{1z} und c_{2x} , c_{2y} , c_{2z} werden nach (Gl.4.2.3) in der feldabhängigen Linienbreite σ berücksichtigt. Die in die Formel eingehenden Größen sind die auf der Frequenzachse konstante Linienbreite W_f , der effektive g-Wert g_{eff} , die Frequenz ν , der Kernspin m_I , die auf der Feldachse konstanten Linienbreiten W_i und der Richtungscosinus l_i (mit $i = x, y, z$).

$$\sigma = \sqrt{\left(\left(\frac{W_f}{g_{\text{eff}}} \right)^2 + W_i^2 + (c_{1i} * \nu + c_{2i} * m_I)^2 \right) * l_i^2} \quad (\text{Gl.4.2.3})$$

Eine Verteilung von Kopplungskonstanten wird durch Mikroinhomogenitäten in der Probe verursacht. Leicht unterschiedliche Koordinationsumgebungen, die durch Schwingungen oder Lösungsmittelleffekte hervorgerufen werden, aber auch die Kopplung zu zwei (oder mehreren) leicht unterschiedlichen Kopplungspartnern, können die Ursache solcher Mikroinhomogenitäten sein.

Das experimentelle EPR-Spektrum konnte mit einem isotropen g-Wert von $g = 1.965$ und einer isotropen Hyperfeinkopplung zum Mangankern ($I = 5/2$) von $70 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ($a_{Mn} = 7.5 \text{ mT}$) simuliert werden. Die Verteilungsparameter waren dabei genauso wie die Linienbreiten anisotrop. Das Signal konnte nicht unter der Verwendung von anisotropen g-Werten und Hyperfeinkopplungen angepaßt werden.

Der Gesamtspin von $S = 1/2$ resultiert aus einer stark antiferromagnetischen Kopplung der beiden $S = 1/2$ Spins der Radikale zum $S = 3/2$ Spin des Mangan(IV)-Ions. Auch im Fall des isoelektronischen Chrom(III)-Phenoxy-Komplexes $[^3L^{\text{OH,p-Met}}Cr^{\text{III}}]^{2+\bullet\bullet}$ wird ein $S = 1/2$ EPR-Spektrum beobachtet. Der isotrope g-Wert beträgt $g = 1.97$.

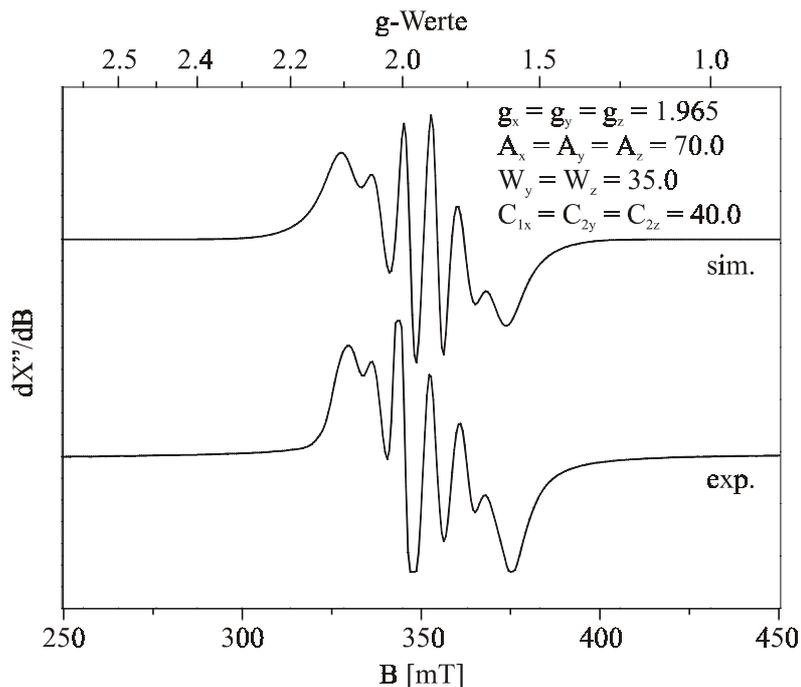


Abb.4.2.14: EPR-Spektrum von $[L^3Mn^{IV}]^{3+\bullet\bullet}$: Experiment (unten) und Simulation (oben); in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 10.0K; Leistung: 1.6 mW; Frequenz: 9.6447 GHz; Modulation: 1.28 mT

Aus der Tatsache, daß im Diradikalkomplex die Kopplung der Radikale mit dem Manganzentrum antiferromagnetisch erfolgt, kann in Analogie zu den Phenoxykomplexen auch die Kopplung im Monoradikalkomplex als antiferromagnetisch angenommen werden.

Der g-Wert ist erwartungsgemäß kleiner als der des freien Elektrons, da die d-Schale des Mangan(IV) mit drei Elektronen weniger als halbgefüllt ist. Die Hyperfeinkopplung dagegen ist kleiner als erwartet. Nach den Methoden der Spinprojektion berechnet sich die Hyperfeinkopplung analog zum g-Wert aus den Werten der einzelnen Zentren nach (Gl. 4.2.4) zu $a_T \approx 115 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (12.5 mT), wobei a_{Rad} näherungsweise Null gesetzt werden kann.

$$a_T = 5/3 a_{\text{Mn}} - 2/3 a_{\text{Rad}} \quad (\text{Gl.4.2.4})$$

Die Abweichung zwischen der beobachteten und der berechneten Hyperfeinkopplungskonstante wird durch eine elektronische Änderung des Manganions während der zweiten Oxidation erklärt, was im Einklang mit dem Auftreten einer neuen intensiven Bande bei 570 nm in den UV-Vis Spektren steht.

Beim Triradikalkomplex wird ein $S = 0$ Spinsystem, das aus der antiferromagnetischen Kopplung der drei Radikale mit dem Mangan(IV)-Zentrum resultiert, erwartet. Tatsächlich findet man im EPR-Spektrum kein neues Signal, sondern das $S = 1/2$ Signal des Diradikalkomplexes. Die Intensität des Signals ist im Vergleich zum EPR-Spektrum des Diradikals nur halb so groß. Der Verlust an Intensität des Signals wird durch das Entstehen der EPR-inaktiven $S = 0$ Spezies erklärt. Das $S = 1/2$ Restsignal kann durch eine unvollständige Oxidation des Diradikals oder durch das Entstehen des Diradikals als Zerfallsprodukt des Triradikals (Disproportionierung des Triradikals zum Diradikal und einem Iminochinon) erklärt werden.

Diskussion

Die Komplexe $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ und $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ zeigen das gleiche EPR-Signal und gleiche UV-Vis Spektren. Ihre Elektrochemie unterscheidet sich nur durch das irreversible Signal des Tetraphenylboratanions. Das zeigt, daß die Komplexkationen beider Komplexe identisch sind und die Strukturdaten des Tetraphenylboratkomplexes auf den Perchloratkomplex, an dem die weiteren elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt wurden, übertragen werden können.

In den Komplexkationen $[L^3Mn^{IV}]^+$ und $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)]^+$ ist die Geometrie zwischen dem koordinierten Anilid und dem zentralen Metallion nahezu identisch. Die Eigenschaften der beiden Komplexe und ihrer Radikale können somit verglichen werden, ohne daß strukturelle Einflüsse diskutiert werden müßten.

In den UV-Vis Spektren der einfach oxidierten Spezies zeigt sich eine neue Absorptionsbande, die den Anilinoradikalen zugeordnet wird. Diese Absorptionsbande liegt leicht bathochrom verschoben gegenüber der Phenoxyradikalbande. Die Absorption des Mangan(IV)-Anilinoradikalkomplexes zeigt eine Schwingungsstruktur, wie sie auch bei den koordinierten Phenoxyradikalen beobachtet wird. Die Kobalt(III)komplexe sowohl des

Anilinoradikals als auch des Phenoxyradikals zeigen diese Doppelbandenstruktur nicht.

Die Oxidation zum Anilinoradikal erfolgt in beiden Anilidkomplexen im Vergleich zur korrespondierenden Oxidation der Phenolatkomplexe bei einem um ca. 530 mV negativeren Potential. Die Potentialdifferenz zwischen dem Mangan- und dem Kobaltkomplex ist mit der der Phenoxyradikale vergleichbar und beträgt ca. 300 mV. Sie kann durch eine Erniedrigung der Elektronendichte am Stickstoff durch den erhöhten Doppelbindungscharakter der Mangan-Stickstoff-Bindung erklärt werden. Der Doppelbindungscharakter zeigt sich auch in dem sehr kurzen Mangan-Stickstoff-Abstand, der in der Kristallstruktur bestimmt werden konnte.

Das EPR-Spektrum des unoxidierten Mangankomplexes wird durch ein $S = 3/2$ System mit großer Nullfeldaufspaltung beschrieben. Nach der ersten Oxidation wird ein System mit ganzzahligem Spin erhalten. Der ganzzahlige Spin resultiert aus einer starken Kopplung zwischen dem Radikal und dem Mangan(IV)-Ion. Ob es sich dabei um eine ferromagnetische ($S = 2$) oder eine antiferromagnetische ($S = 1$) Kopplung handelt, konnte aufgrund der EPR-Daten nicht entschieden werden. Das EPR-Spektrum des Diradikals zeigt ein $S = 1/2$ Signal, das eine antiferromagnetische Kopplung der beiden Radikale zum Manganzentrum beschreibt. Eine Abweichung der beobachteten Hyperfeinkopplung zum Mangankern ($I = 5/2$) von der nach den Methoden der Spinprojektion berechneten zeigt eine elektronische Änderung im Komplexkation. Dies steht im Einklang mit dem Auftreten einer zusätzlichen, intensiven Absorptionsbande bei 572 nm im UV-Vis Spektrum der Diradikalspezies. Interessanterweise zeigen die isoelektronischen Chrom(III)-Phenolat-Komplexe eine ähnliche UV-Vis Spektroskopie. Während das UV-Vis Spektrum des Monoradikal-komplexes die typische Phenoxyradikalbande zeigt, ist im Spektrum des Diradikals eine neue intensive Absorptionsbande bei 500-600 nm zu beobachten. Die Resonanz-Raman Messungen in Resonanz mit dieser Absorption zeigen die typischen Radikalschwingungen, die die Beteiligung des Phenoxyradikals an diesen elektronischen Übergang bestätigen.

Die Formulierung von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^{2+}$, $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^{3+}$ und $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}]^{4+}$ als Mangan(IV)-Komplexe mit Liganden, die ein, zwei bzw. drei koordinierte Anilinoradikale enthalten, ist durch die EPR- und UV-Vis Spektroskopie

gerechtfertigt. Die Kopplung kann - in Analogie zu den Phenoxyradikalen - durchweg als antiferromagnetisch angenommen werden.

Nun kann auch die anfangs gestellte Frage nach der Zuordnung der Oxidationen des Mangan(IV)-Komplexes $[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$, dessen Ligand die unsubstituierten Anilide besitzt, beantwortet werden. Die Komplexe $[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ und $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ besitzen - abgesehen von den *tert*-Butylgruppen - dieselbe Struktur. In den Kristallstrukturen erkennt man, daß die Substitution der Anilide keinen Einfluß auf die Geometrie der aromatischen Ringe und des Koordinationsoktaeder ausübt. Auch die EPR-Spektren der beiden Komplexe sind nahezu identisch, beide Komplexe besitzen einen $S = 3/2$ Grundzustand mit einer großen Nullfeldaufspaltung.

Die beobachteten Potentiale der Redoxprozesse in den beiden Komplexen gleichen sich in bemerkenswerter Art (Tab.4.2.5). Beim Vergleich der Potentialdifferenzen muß die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel bei den elektrochemischen Untersuchungen berücksichtigt werden. Die elektrochemischen Daten des Komplexes $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ wurden in Dichlormethan und die des Komplexes $[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ in Acetonitril bestimmt. Die Potentialverschiebung, die durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel verursacht wird, liegt in einem Bereich von 20-40 mV.

Tab.4.2.5: Elektrochemische Potentiale von $[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ und $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$

	$[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ [V gg. Fc/Fc ⁺]	$[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ [V gg. Fc/Fc ⁺]
E (Mn ^{IV} /Mn ^{III})	-1.110 (rev.)	-1.038 (rev.)
E (1. Ox)	0.232 (rev.)	0.213 (rev.)
E (BPh ₄ ⁻)	0.388 (irr.)	0.380 (irr.)
E (2. Ox)	0.602 (rev.)	0.585 (irr.)
E (3. Ox)	0.994 (rev.)	1.050 (irr.)

Die strukturelle und elektronische Gleichheit beider Komplexe erlaubt es, die Zuordnung der Oxidationen vom Komplex $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ auf den Komplex $[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ zu übertragen. Die Zuordnung der Reduktion und der Oxidation bei +380 mV (gg. Fc/Fc⁺) bleibt - wie ursprünglich^[83] - als metallzentrierte Reduktion

und der Oxidation des Tetraphenylborats. Jedoch werden die verbleibenden drei Oxidationen ligandzentrierten Oxidationen zugeordnet. O. SCHLAGER ordnete die Oxidation bei +213 mV als metallzentriert ($\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{V}}$) ein. Bemerkenswert ist einerseits, daß die Potentiale der ligandzentrierten Oxidationen nicht wesentlich durch die Substitution der Anilide beeinflußt werden, und andererseits, daß die erste ligandzentrierte Oxidation im Komplex $[\text{}^3\text{L}^{\text{An}}\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie reversibel ist. Die ligandzentrierten Oxidationen der unsubstituierten Phenolatkomplexe sind dagegen irreversibel^[130].

Die erhöhte Stabilität der koordinierten Anilinoradikale gegenüber den koordinierten Phenoxyradikalen kann der niedrigeren Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den aromatischen Ring zugeschrieben werden.

5. Anilinkomplexe

5.1. Der Komplex $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$

Synthese und Kristallstruktur

Die Umsetzung des Liganden H_3L^3 mit zwei Moläquivalenten Gallium(III)fluorid-trihydrat in Ethanol ergab nach Zugabe von Wasser den Komplex $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$ als farbloses mikrokristallines Pulver. Durch Umkristallisation aus einer Dichlormethan-Methanol Mischung (1:5 vol) konnten Kristalle erhalten werden, die sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse eigneten. Der Komplex kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R-3. Die Kristallstruktur ist abgebildet (Abb.5.1.1).

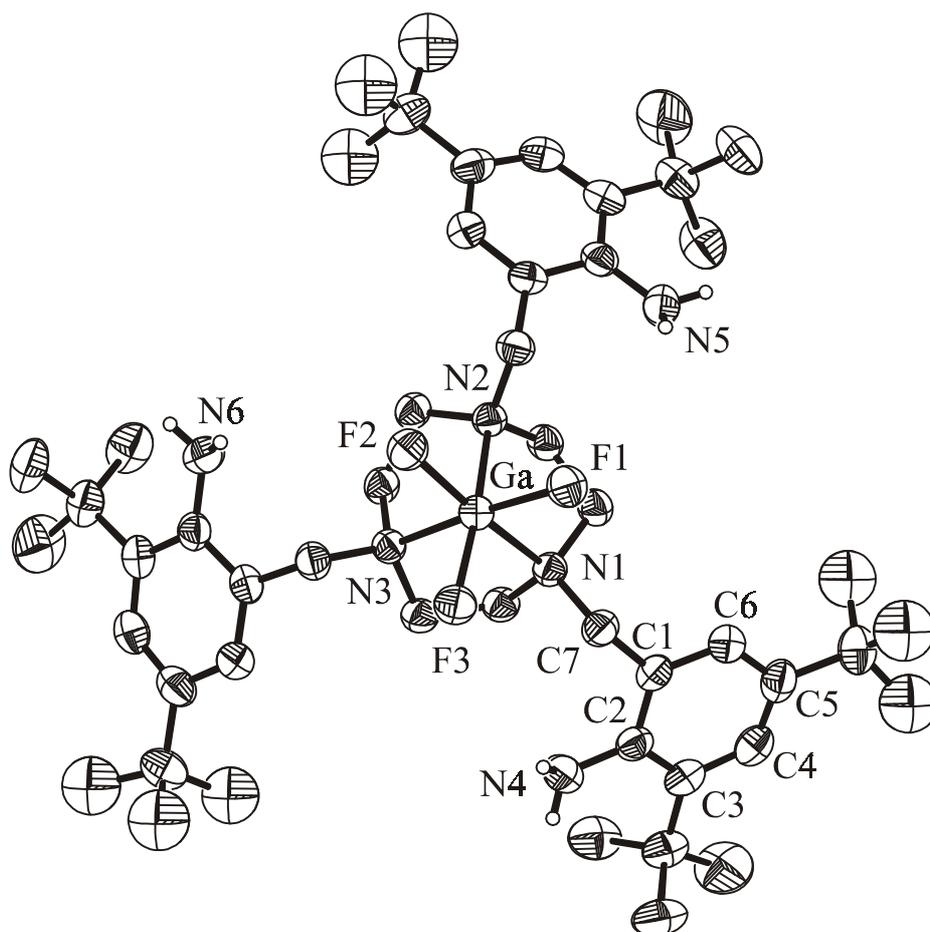


Abb.5.1.1: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$

Das Gallium(III)ion ist oktaedrisch von den drei Stickstoffatomen des Makrozyklus und drei Fluoridanionen koordiniert. Die Struktur besitzt eine dreizählige Symmetrieachse. Die drei Anilinstickstoffatome sind nicht koordiniert, sondern bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu mitkristallisierten Methanolkolekülen, die wiederum Wasserstoffbrückenbindungen zu Fluoridanionen benachbarter Komplexmoleküle bilden.

Tab.5.1.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$

Bindung	Bindungslänge [Å]	Winkel	Bindungswinkel [°]
Ga - N1	2.147 (3)	N1-Ga-N2	82.81 (13)
Ga - N2	2.147 (3)	N1-Ga-N3	82.80 (13)
Ga - N3	2.147 (3)	N1-Ga-F1	88.66 (11)
Ga - F1	1.849 (2)	N1-Ga-F2	94.08 (12)
Ga - F2	1.849 (2)	N1-Ga-F3	171.22 (12)
Ga - F3	1.849 (2)		

Der Vergleich mit der Struktur von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ zeigt, daß die aromatischen Ringe der koordinierten Anilide sich im Rahmen der Standardabweichung nicht von denen der nicht koordinierten Aniline unterscheiden. Ein chinoider Charakter in den Aniliden kann somit ausgeschlossen werden.

Tab.5.1.2: Bindungslängen und -winkel der Aniline der Komplexe $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$ **K1** und $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$ **K2**

Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]	Winkel	K1 [°]	K2 [°]
C1 - C2	1.410 (6)	1.440 (14)	C6-C1-C2	119.6 (4)	120.6 (9)
C2 - C3	1.411 (6)	1.429 (13)	C1-C2-C3	118.7 (4)	117.0 (10)
C3 - C4	1.386 (7)	1.383 (14)	C2-C3-C4	118.1 (4)	119.3 (10)
C4 - C5	1.389 (7)	1.419 (14)	C3-C4-C5	124.6 (4)	123.0 (10)
C5 - C6	1.389 (6)	1.360 (13)	C4-C5-C6	116.0 (4)	117.6 (11)
C6 - C1	1.391 (6)	1.385 (14)	C5-C6-C1	122.6 (4)	122.4 (11)
N4 - C2	1.397 (6)	1.395 (12)			

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken spiegelt sich nur schwach im Infrarotspektrum des Liganden wider. So sind zeigen die NH-Valenzschwingungen drei statt zwei Absorptionsbanden ($\nu_{\text{NH,as}}$ 3506 cm^{-1} , $\nu_{\text{NH,s}}$ 3365, 3245 cm^{-1}). Die C-H Valenzschwingungen liegen ähnlich wie beim Liganden $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3$ (ν_{CH_3} 2959 und 2872 cm^{-1} , ν_{CH_2} 2907 cm^{-1}). Die NH Deformationsschwingung (1610 cm^{-1}) ist neben der aromatischen C=C Valenzschwingung (1647 cm^{-1}) als Schulter zu erkennen. Die aromatischen Ringschwingungen werden bei 1480 und 1460 cm^{-1} und die symmetrischen Deformationsschwingungen der *tert*-Butylgruppe bei 1395 und 1362 cm^{-1} beobachtet. Die CH_2 -Deformationsschwingungen liegen bei 1448 und 1419 cm^{-1} .

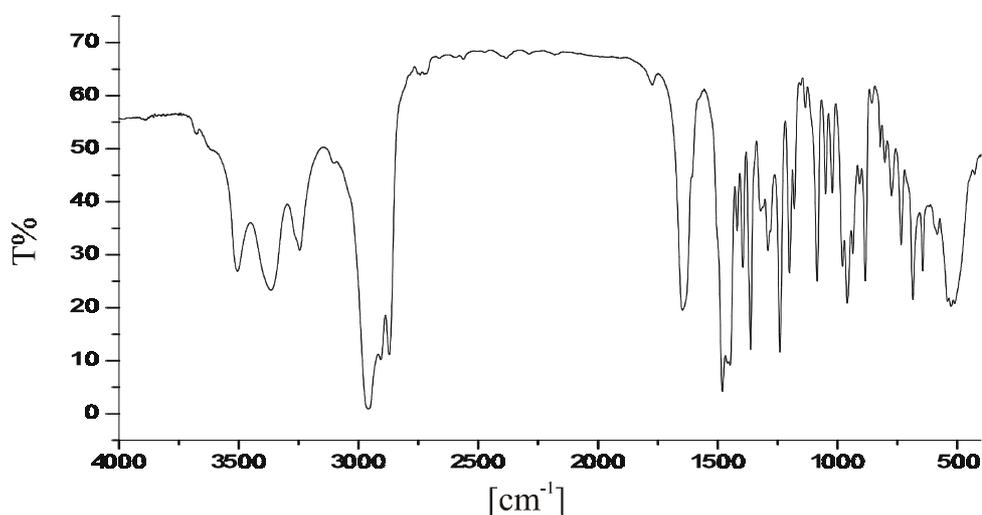


Abb.5.1.2: IR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$

Das Massenspektrum von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$ zeigt drei prominente Signalgruppen. Mit der größten Intensität zeigt sich das Muster des $[\text{H}_2\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}]^+$ -Fragments ($m/z = 867$). Die Intensität des $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_2]^+$ -Fragmentmusters ($m/z = 887$) ist dreimal kleiner und die des $[\text{HL}^3\text{Ga}^{\text{III}}]^+$ -Fragmentmusters ($m/z = 847$) sechsmal kleiner.

Da das Gallium(III)ion wie das Kobalt(III)ion diamagnetisch ist, kann der Komplex $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$ NMR-spektroskopisch untersucht werden. Durch die dreizählige Symmetrie des Komplexes sind die aromatischen Ringe äquivalent. Auch die Methylengruppen des Makrozyklus sind im Gegensatz zum unsymmetrischen Kobaltkomplex $[\text{L}^1\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bu}_2\text{acac})](\text{ClO}_4)$ äquivalent. Die einzelnen Protonen der benzylichen Methylengruppen sind ebenfalls wie im unkoordinierten Liganden $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^3$

chemisch und magnetisch äquivalent. Sie zeigen keine zwei Signale, da die Aniline nicht an das Metallzentrum koordiniert sind. Die beiden Protonen an den Methylengruppen des Makrozyklus sind jedoch diastereotop. Durch die Koordination des Gallium(III)ions liegt der Makrozyklus nur in einer Konformation vor. Es werden zwei Dublettsignale beobachtet ($\delta_1 = 3.51$ ppm und $\delta_2 = 2.39$ ppm, $J = 7.3$ Hz).

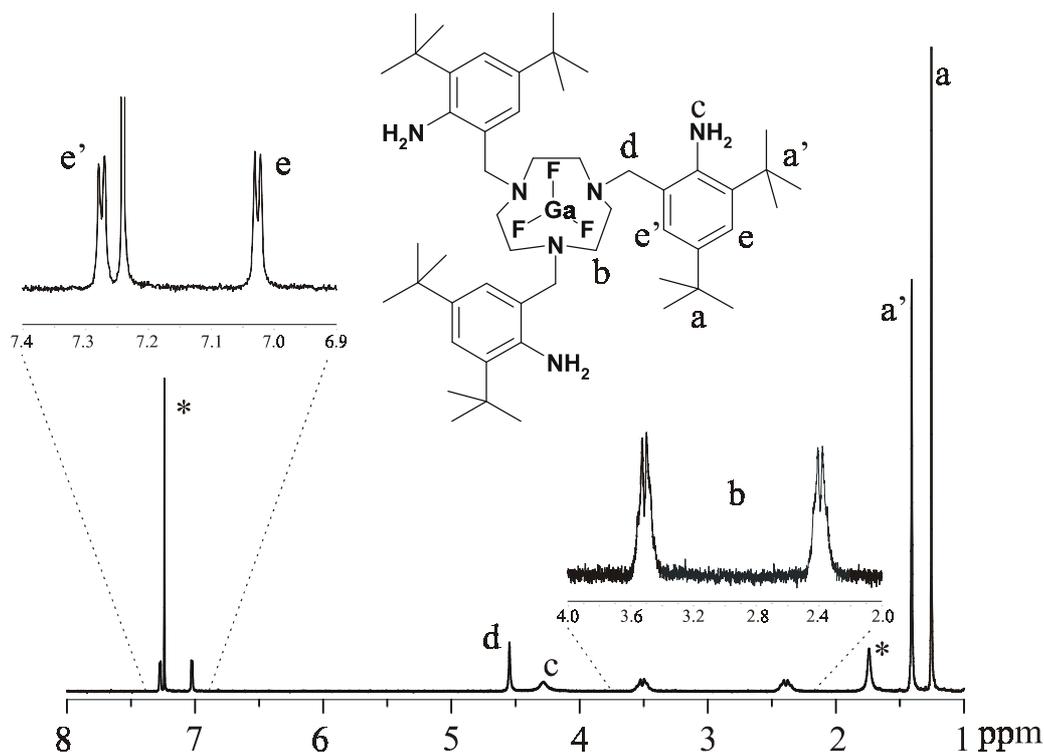


Abb.5.1.3: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$ in CDCl_3

Tab.5.1.3: Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$

Signal δ [ppm]	Multiplizität	Integration	Zuordnung
1.25	Singulett	27 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
1.41	Singulett	27 H	<i>tert</i> -Butylgruppe
2.39	Dublett ($J = 7.3$ Hz)	6 H	Ring- CH_2
3.51	Dublett ($J = 7.3$ Hz)	6 H	Ring- CH_2
4.29	Singulett (breit)	6 H	Aminogruppe
4.54	Singulett	6 H	Benzyl- CH_2
7.03	Dublett ($J = 2.2$ Hz)	3 H	aromatisches H
7.27	Dublett ($J = 2.2$ Hz)	3 H	aromatisches H

Tab.5.1.4: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$

Signal δ [ppm]	29.9	31.5	34.0	34.6	48.2	77.2
Zuordnung	$\text{CH}_3, \text{t-Bu}$	$\text{CH}_3, \text{t-Bu}$	$\text{C}^4, \text{t-Bu}$	$\text{C}^4, \text{t-Bu}$	cy- CH_2	Bz- CH_2
Signal δ [ppm]	118.8	124.2	128.1	134.1	139.7	142.7
Zuordnung	arom. C	arom. C	arom. C	arom. C	arom. C	arom. C

Die elektrochemische Untersuchung des Komplexes $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$ zeigt wie erwartet keine reversiblen Oxidationen. Das Gallium(III)ion zeigt im Bereich von +1.5 V bis -1.5 V in Dichlormethan keinerlei elektrochemische Reaktivität. Der Ligand dagegen lässt sich irreversibel oxidieren. Man beobachtet drei Oxidationen bei ca. 350, 535 und 700 mV. Diese drei Oxidationen können den Oxidationen der drei nicht koordinierten Aniline zugeordnet werden.

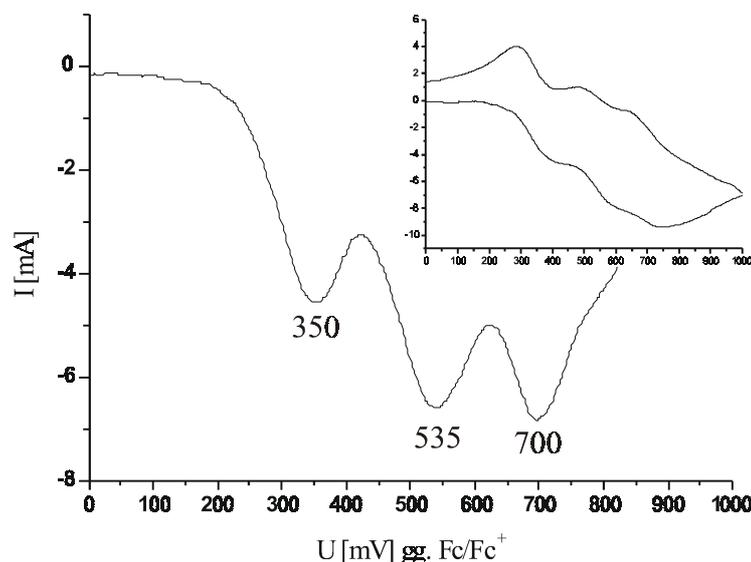


Abb.5.1.4: Elektrochemische Oxidation von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$: Square-wave Messung (groß) und Cyclovoltammogramm (klein); in CH_2Cl_2 (0.1 M TBAPF₆); T = 298K

Methanolhexamere

Die einzelnen Komplexmoleküle lagern sich in der Kristallstruktur zu Dimeren (Abb.5.1.5 und 5.1.6). Diese Dimere besitzen wieder C_3 -Symmetrie und die Gallium-Gallium Verbindungslinie bildet die dreizählige Symmetrieachse. Die Anilingruppen der zwei Liganden stehen um 60° versetzt zueinander, während sich die Gallium(III)-trifluorid Fragmente außen an der Struktur befinden.

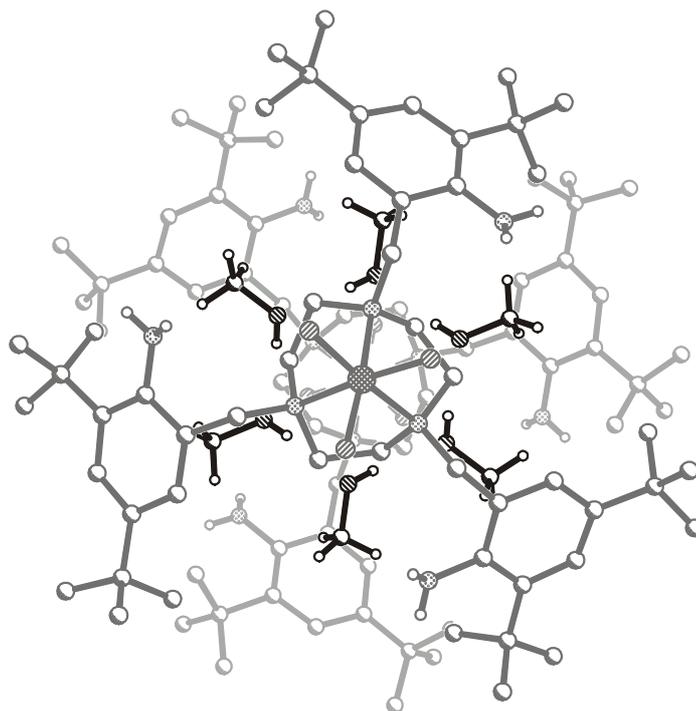


Abb.5.1.5: Struktur von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{GaF}_3]_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_6$ - Sicht entlang der S_6 -Achse, auf der beide Ga^{III} -Ionen liegen

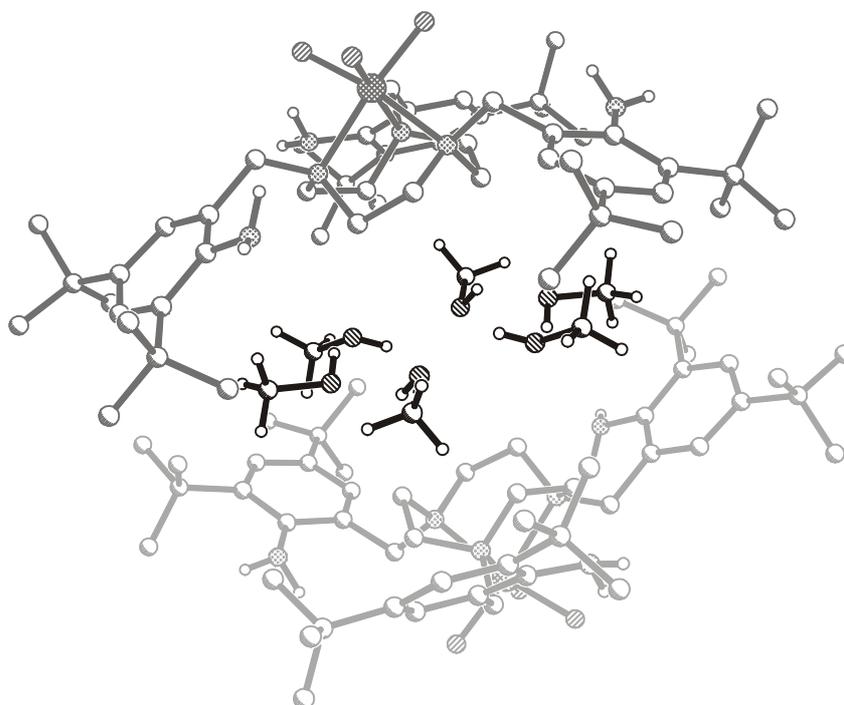


Abb.5.1.6: Struktur von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{GaF}_3]_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_6$ - Seitenansicht in den hydrophoben Innenraum

Die sechs 3,5-Di-*tert*-butylaniline umschließen einen hydrophoben Innenraum. Die beiden Hälften des Dimers werden nur durch van-der-Waals Kräfte zusammengehalten. In der Struktur bilden die hydrophoben Kohlenwasserstoffreste den Hohlraum, der einen Rand aus *tert*-Butylgruppen besitzt. Die Außenseite dagegen ist durch die polare Gruppen bestimmt. Die Fluoride der ionischen Gallium(III)trifluorid Einheit bilden über Methanolmoleküle zu den Aminogruppen der Anilide Wasserstoffbrückenbindungen.

Im hydrophoben Innenraum sind sechs Methanolmoleküle eingeschlossen. Die Hydroxygruppen der Methanolmoleküle bilden über Wasserstoffbrückenbindungen einen regelmäßigen Zwölfring. Die Methylgruppen sind der hydrophoben Innenfläche der Dimere zugewandt. Das Methanolhexamer besitzt S_6 -Symmetrie. Die Methylgruppen sind gestaffelt angeordnet. Der Sauerstoff-Sauerstoff Abstand beträgt 2.62(1) Å und der Sauerstoff-Kohlenstoffabstand 1.394(9) Å.

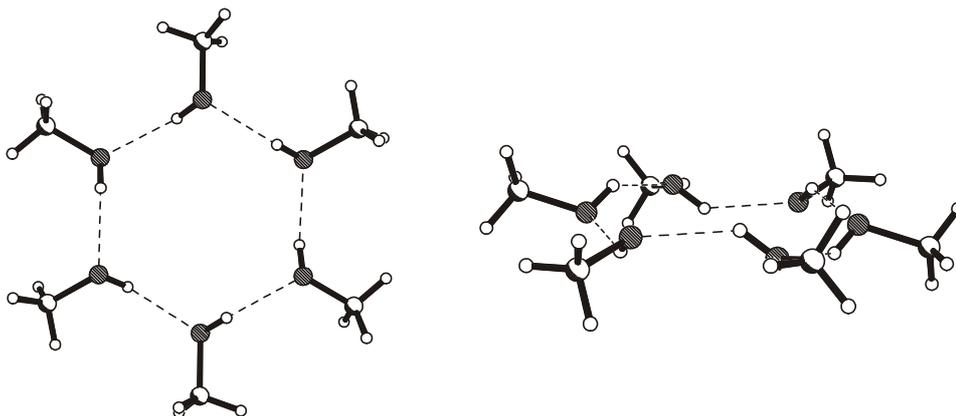


Abb.5.1.7: Methanol-Hexamer, links: Aufsicht, rechts:Seitenansicht

Diese Röntgenstruktur ist von besonderen Interesse, da die Struktur von Methanol in der flüssigen Phase seit langem Gegenstand der Forschung ist.

In kristallinem, festen Methanol sind die Moleküle über Wasserstoffbrücken zu langen Zickzackketten verknüpft. Bei -110° C beträgt der Sauerstoff-Sauerstoffabstand 2.66 Å^[131]. In der Gasphase liegen neben kurzen Ketten hauptsächlich Methanoltetramere vor^[132]. L. PAULING postulierte das Vorliegen von Hexameren in der flüssigen Phase^[133]. Der Übergang von den langen Kettenstrukturen des festen Zustands zu ringförmigen Strukturen in der flüssigen Phase erfordert keine zusätzliche Energie für die Trennung von Wasserstoffbrücken. Dies erklärt, warum die Schmelzenthalpien und -temperaturen des Methanols keine

Anomalien zeigen. Auf die Verdampfungsenthalpien und die Siedetemperaturen dagegen wirken sich die Wasserstoffbrücken sehr stark aus. Der Temperaturbereich, über den der flüssige Zustand stabil ist, ist darum sehr groß. Die Verdampfungsenthalpie kann unter der Annahme, daß ein Drittel der Wasserstoffbrücken beim Verdampfen gebrochen werden, berechnet werden. Die berechneten Verdampfungsenthalpien stehen in Einklang mit den beobachteten^[134]. Aus der bekannten Tetramerstruktur in der Gasphase ergibt sich so das Hexamer für die flüssige.

Das Vorliegen langer Ketten in der flüssigen Phase würde beim Schmelzvorgang ebenfalls nur die Spaltung weniger Wasserstoffbrücken erfordern. Jedoch erfordert eine Beschreibung des flüssigen Zustands mit langen Ketten eine erhöhte Viskosität des Methanols, die nicht zu beobachten ist. Tatsächlich besitzt Methanol bei Raumtemperatur einen kleineren Viskositätskoeffizienten als Wasser^[134].

Um die Struktur von flüssigen Methanol zu bestimmen, wurden Röntgenstreuungs-^[135-137] und Neutronenbeugungsexperimente^[138,139] durchgeführt. Die Ergebnisse führten zu der Annahme, daß in der flüssigen Phase hauptsächlich zyklische Hexamere vorliegen^[134]. Die ermittelten Bindungslängen streuen für den Sauerstoff-Sauerstoffabstand von 2.472 bis 2.798 Å und für den Sauerstoff-Kohlenstoffabstand von 1.411 bis 1.437 Å.

Die Struktur und das Schwingungsspektrum des Methanolhexamers wurde wiederholt berechnet^[140-143]. Es existieren zwei Konformere mit nahezu identischer Energie. Ein Konformer besitzt S_6 -Symmetrie und das andere C_2 -Symmetrie (Abb.5.1.8).

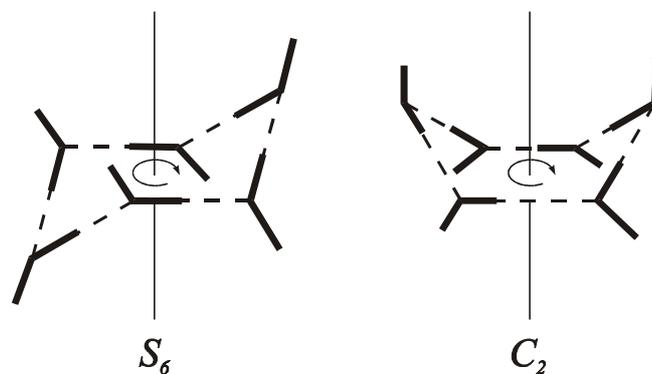


Abb.5.1.8: Schematische Darstellung der S_6 - und C_2 -Konformere des Methanol-Hexamers

Das S_6 -Konformer liegt mit $\Delta E = -204.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch nur wenig günstiger als das C_2 -Konformer mit $\Delta E = -203.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[142]. Experimentell konnte bestätigt werden, daß das S_6 -Konformer energetisch geringfügig gegenüber dem C_2 -Konformer begünstigt ist^[143]. Dafür wurden die Konformerenverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Methanolhexamere wurden dabei mit Hilfe von Impulsübertragung in Kollisionen mit Heliumatomen getrennt und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Das Methanolhexamer im Komplex $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Ga}^{\text{III}}\text{F}_3]$ ist die erste zyklische Methanolstruktur, die röntgenographisch gesichert ist. Das vorliegende S_6 -Konformer wird derzeit als die dominante Spezies in der flüssigen Phase angenommen. Die Sauerstoff-Sauerstoffabstände sind mit 2.62 \AA ein wenig kürzer als im kettenförmigen Methanol (2.66 \AA).

5.2. Der Komplex $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$

Synthese und Kristallstruktur

Der Ligand H_3L^3 wurde mit Kupfer(II)chlorid-Dihydrat in Ethanol umgesetzt. Nach 15 minütigen Rühren wurde eine ethanolische Natriumperchloratlösung hinzugegeben. Das Produkt fiel nach Zugabe von Wasser aus. Durch Umkristallisation aus Ethanol konnte der Komplex $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ in Form grüner Kristalle erhalten werden. Die Kristalle eigneten sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Kristallstruktur ist abgebildet (Abb.5.2.1).

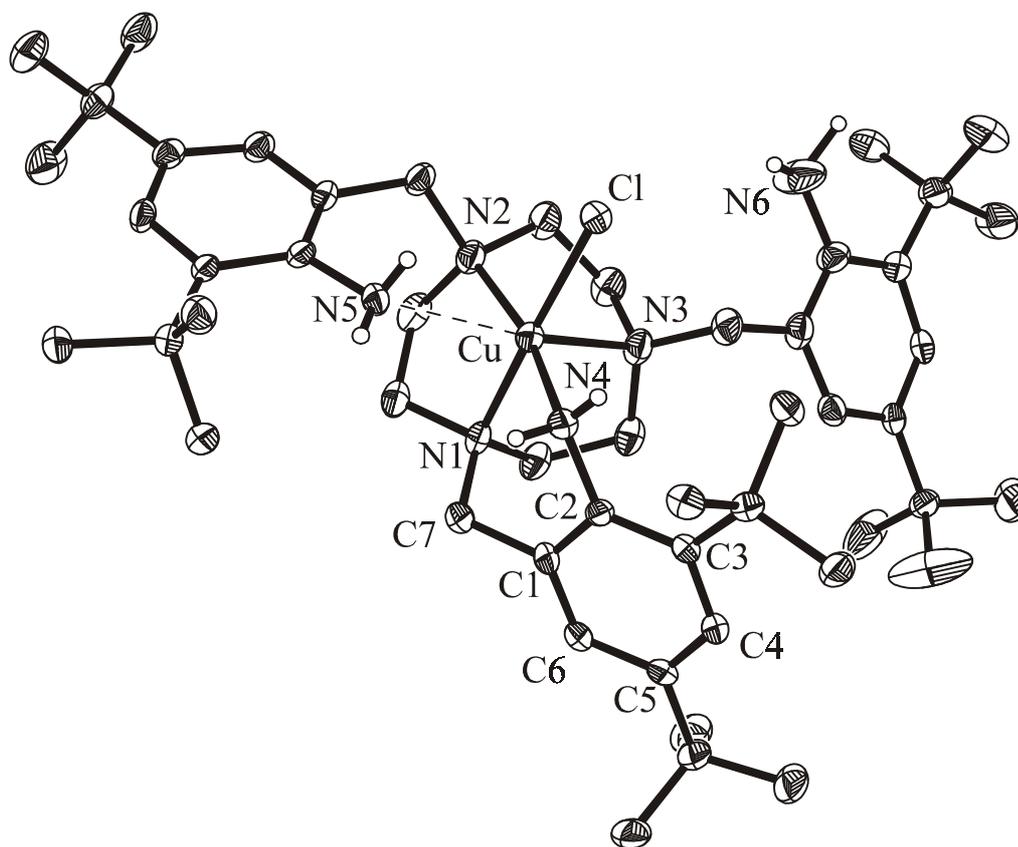


Abb.5.2.1: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$

An das Kupfer(II)ion sind die drei Aminstickstoffe, ein Chloridanion sowie zwei Anilinstickstoffe koordiniert. Die Anilinstickstoff-Kupferabstände unterscheiden sich jedoch erheblich voneinander. Der eine Abstand besitzt mit 2.038 Å eine typische Länge, der andere dagegen ist mit 2.641 Å sehr lang, so daß nur von einer schwachen

Koordination gesprochen werden. Der Koordinationspolyeder kann daher entweder als verzerrt quadratisch-pyramidal mit einem zusätzlichen - zum apicalen Liganden (N3) trans-ständigen - schwachen Liganden oder als verzerrter Oktaeder mit unsymmetrisch verlängerter Jahn-Teller-Achse beschrieben werden. Ein Anilinseitenarm ist unkoordiniert. Somit sind alle drei Aniline in der Kristallstruktur verschieden.

Das Kupfer(II)ion im Komplex $[\text{H}_3^3\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ ist fünffach koordiniert und der Koordinationspolyeder wird durch eine verzerrt quadratisch-planare Anordnung beschrieben^[83]. Jeweils zwei Amin- und Anilinstickstoffe bilden die basale Ebene und der dritte Aminstickstoff befindet sich dabei in der apicalen Position. Ein Anilinseitenarm ist auch hier nicht koordiniert. Auch die Phenolatkomplexe $[\text{H}^3\text{L}^{\text{OH,p-Met}}\text{Cu}^{\text{II}}]$, dessen Phenolate 3-*tert*-Butyl-5-methoxy substituiert sind, und $[\text{H}^3\text{L}^{\text{OH}}\text{Cu}^{\text{II}}]$, dessen Phenolate unsubstituiert sind, besitzen eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur^[3]. Ein Aminstickstoff besetzt dabei die apicale Position und ein Phenolseitenarm ist analog nicht koordiniert.

In Analogie zu diesen Strukturen wird der Komplex $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ im folgenden ebenfalls als verzerrt quadratisch-pyramidal beschrieben. Zwei Aminstickstoffe (N1 und N2) des Makrozyklus, der koordinierte Anilinstickstoff (N4) und das Chloridanion bilden die basale Ebene. Die basale Ebene ist verzerrt, so ist die Kupfer-Chlorid Bindungslänge mit 2.641 (4) Å deutlich länger als die Kupfer-Stickstoff Bindungen (2.065 (4) Å, 2.066 (4) Å und 2.038 (4) Å). Der dritte Stickstoff des Makrozyklus befindet sich wie im Komplex $[\text{H}_3^3\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ und in den Phenolatkomplexen in der apicalen Position. Der Anilinstickstoff mit der Kupfer-Stickstoff Bindungslänge von 2.641 (4) Å wird als zusätzlicher, schwach koordinierter Ligand aufgefaßt.

Tab.5.2.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel in den Komplexen $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ **K1** und $[\text{H}_3\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ **K2**

Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]	Winkel	K1 [°]	K2 [°]
Cu - N1	2.065 (4)	2.041 (9)	N1-Cu-N4	92.1 (2)	91.8 (3)
Cu - N2	2.066 (4)	2.073 (9)	N2-Cu-N4	167.1 (2)	157.3 (3)
Cu - N3	2.332 (4)	2.268 (10)	N3-Cu-N4	108.7 (2)	118.7 (3)
Cu - N4	2.038 (4)	2.017 (8)	N5-Cu-N4	86.7 (2)	87.8 (3)
Cu - N5	2.641 (4)	2.044 (8)	Cl-Cu-N4	88.99 (12)	
Cu - Cl	2.3053 (13)				

Tab.5.2.2: Vergleich der Bindungslängen in den unterschiedlich koordinierten Anilinen

Abstand	koord. [Å]	schwach koord. [Å]	nicht koord. [Å]
C1 - C2	1.397 (6)	1.393 (6)	1.414 (7)
C2 - C3	1.403 (6)	1.422 (6)	1.416 (6)
C3 - C4	1.406 (6)	1.396 (6)	1.392 (6)
C4 - C5	1.397 (6)	1.395 (6)	1.383 (6)
C5 - C6	1.386 (6)	1.376 (6)	1.388 (6)
C6 - C1	1.389 (6)	1.404 (6)	1.389 (6)
C2 - N	1.446 (6)	1.425 (6)	1.408 (7)

Der Vergleich der Bindungslängen der aromatischen Ringe in den drei unterschiedlichen Anilinseitenarmen zeigt, daß sie im Rahmen der Standardabweichung identisch sind und so kein Einfluß durch die Koordination an das Kupferzentrum festgestellt werden kann. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung vergrößert sich dagegen leicht in der Reihe vom nicht koordinierten über das schwach koordinierten zum koordinierten Anilin.

Im Infrarotspektrum zeigt sich die Unterschiedlichkeit der drei Aniline in einer Bandenvielfalt im Bereich der N-H Valenzschwingungen (3483, 3439, 3390, 3327 und 3260 cm^{-1}). Die C-H Valenzschwingungen liegen bei 2961 und 2871 cm^{-1} für die CH_3 - und bei 2871 cm^{-1} für die CH_2 -Valenzschwingung. Die NH-Deformationsschwingung (1604 cm^{-1}) ist deutlich neben der aromatischen C=C-Valenzschwingung (1627 cm^{-1}) zu erkennen. Die aromatischen Ringschwingungen liegen bei 1481 und 1462 cm^{-1} , die CH_2 -Deformationsschwingungen bei 1444 und 1417 cm^{-1} . Die Banden

bei 1397 und 1363 cm^{-1} gehören zu den *tert*-Butyl Deformationsschwingungen. Die starke Bande bei 1086 cm^{-1} wird durch das Perchloratanion verursacht.

Das Massenspektrum von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ zeigt drei prominente Signalgruppen. Mit der größten Intensität zeigt sich das Muster des $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ -Fragment ($m/z = 421$). Die Intensität des $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}]^+$ -Fragmentmusters ($m/z = 878$) ist ungefähr genauso groß (95%) und die des $\{[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)\}^+$ -Fragmentmusters ($m/z = 942$) sechsmal kleiner.

Das UV-Vis Spektrum von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ wurde in Dichlormethan aufgenommen. Es zeigt Absorptionsbanden bei 276 ($1.1 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 325sh ($5.1 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 400 ($3.2 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 618 ($610 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nm. Die schwache Absorption bei 618 nm wird einem d-d Übergang zu geordnet. Der entsprechende Übergang liegt im unsubstituierten Komplex $[\text{H}_3^3\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ bei 605 nm. Die Banden bei 325 und 400 nm können Anilin-zu-Kupfer *Charge-transfer* Übergängen zugeordnet werden^[83]. Die starke Absorption bei 276 nm gehört zu den π - π^* Übergängen im Anilin.

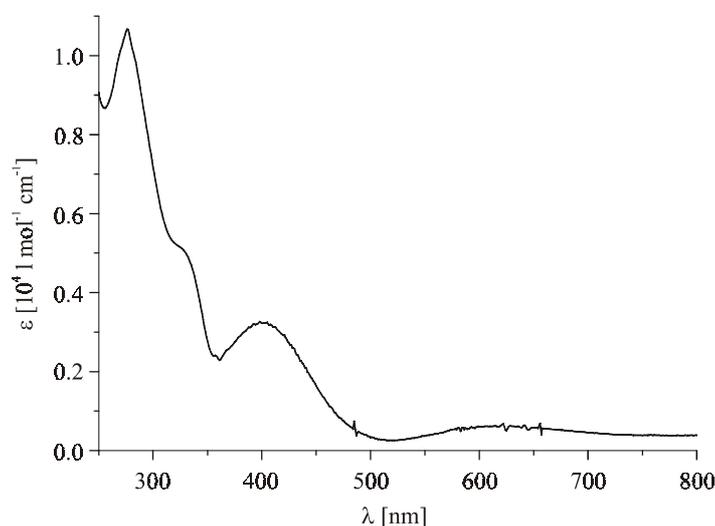


Abb.5.2.2: UV-Vis Spektrum von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$; in CH_2Cl_2 ; $T = 298\text{K}$

Tab.5.2.3: UV-Vis Absorptionsbanden von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])
$[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$	276 ($1.1 \cdot 10^4$), 325sh ($5.1 \cdot 10^3$), 400 ($3.2 \cdot 10^3$), 618 (610)

In den elektrochemischen Untersuchungen werden erwartungsgemäß keine reversiblen Oxidation beobachtet (Abb.5.2.3). Im Cyclovoltammogramm wird eine irreversible Oxidation bei 655 mV (gg. Fc/Fc⁺) beobachtet. Ihr schließen sich zwei Redoxsignale an, die - wie das Square-wave Spektrum zeigt - Produkten der irreversiblen Oxidation zugeordnet werden müssen. Die Reduktion des Kupfer(II)-Ions zum Kupfer(I)-Ion liegt bei -1.08 V (gg. Fc/Fc⁺) und ist ebenfalls irreversibel.

Das Cyclovoltammogramm von [H₃³L^{An}Cu^{II}](ClO₄)₂ zeigt ebenfalls nur irreversible Signale. Die irreversible Reduktion des Kupfer(II)-Ions liegt bei einem Potential von -0.63 V (gg. Fc/Fc⁺) und die irreversible ligandenzentrierte Oxidation bei 0.92 V.

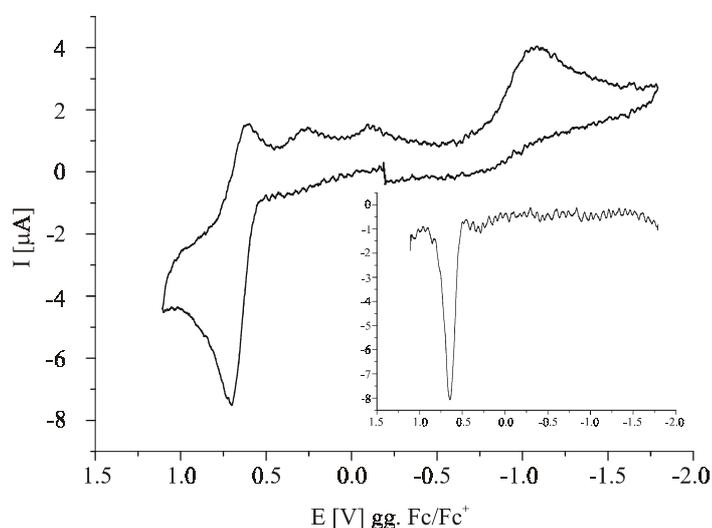


Abb.5.2.3: Cyclovoltammogramm (groß) und Square-wave Sepktrum (klein) von [H₃³L^{An}Cu^{II}](ClO₄)₂; in CH₂Cl₂ (0.1 M TBAPF₆); T = 298K

5.3. Der Komplex $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$

Synthese und Kristallstruktur

Der Ligand H_2L^2 ist ein vierzähliger Ligand mit einem N_4 -Donorsatz. Die Geometrie des Liganden eignet sich zur quadratisch-planaren Koordination. Mit dem Liganden $\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}$, in dem die Aniline unsubstituiert sind, konnten quadratisch-planare Komplexe mit Kupfer(II) und Nickel(II) als Zentralion erhalten werden^[83]. Mit anderen Übergangsmetallen konnten keine weiteren Komplexe erhalten werden.

Mit dem Liganden H_2L^2 konnte nur mit Kupfer(II) jedoch nicht mit Nickel(II) ein Komplex erhalten werden. Weiterhin wurden die Phenolatliganden *N,N'*-Bis-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-piperazin und *N,N'*-Bis-(3-*tert*-butyl-5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-piperazin synthetisiert. Jedoch konnte mit den beiden Liganden keine Komplexe mit Kupfer- oder Nickelsalzen erhalten werden.

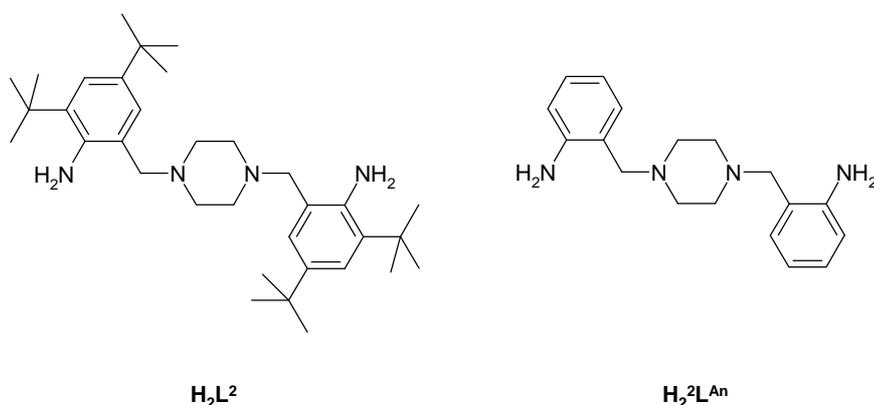


Abb.5.3.1: Die Liganden H_2L^2 und $\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}$

Die Umsetzung von dem Liganden H_2L^2 erfolgte mit Kupfer(II)perchlorat-Hexahydrat in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Chloroform (1:1 vol). Die Reaktionsmischung wurde eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend abfiltriert. Aus der Reaktionslösung kristallisierte der Komplex $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$. Das Massenspektrum zeigt zwei prominente m/z -Verhältnisse. Das $\{[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)\}^+$ Fragment mit dem m/z -Verhältnis von 682 besitzt ungefähr die halbe Intensität des $[\text{HL}^2\text{Cu}^{\text{II}}]^+$ Fragments ($m/z = 582$).

Die erhaltenen Kristalle des Komplexes $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ eigneten sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1). Die Struktur des Komplexkations ist abgebildet. .

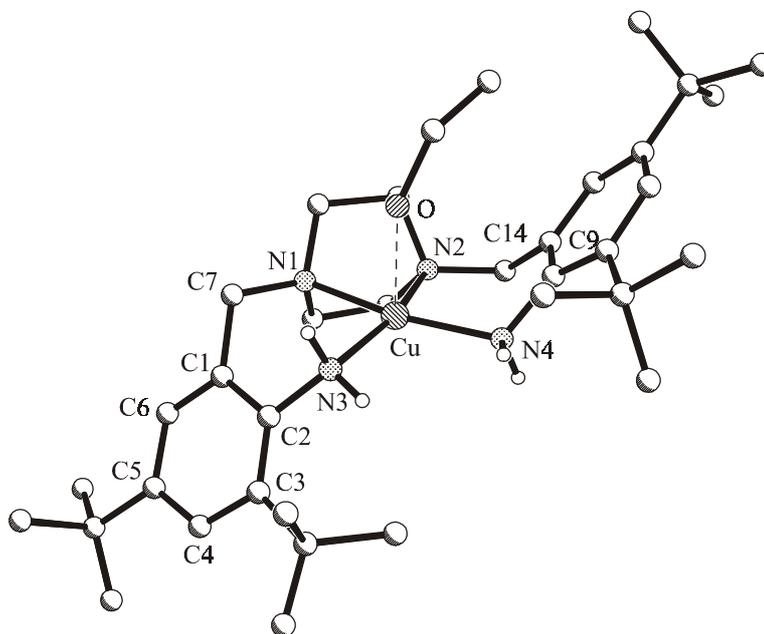


Abb.5.3.2: Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$

Das Kupfer(II)-Ion ist quadratisch-planar von den Stickstoffatomen des Liganden koordiniert. In der apicalen Position befindet sich ein schwach koordiniertes Ethanolmolekül. Der Sauerstoff-Kupfer-Abstand beträgt 2.467 Å. Die N-Cu-N Innenwinkelsumme beträgt genau 360°. Das Kupferion liegt in der Ebene der vier Stickstoffatome. Der Komplex $[\text{H}_2\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ wurde unter analogen Bedingungen synthetisiert und aus der gleichen Lösungsmittelmischung kristallisiert, jedoch ist seine apicale Position unbesetzt. Der Vergleich der Strukturdaten beider Kupfer(II)-Komplexe zeigt, daß das schwach koordinierte Ethanolmolekül keinen merklichen Einfluß ausübt.

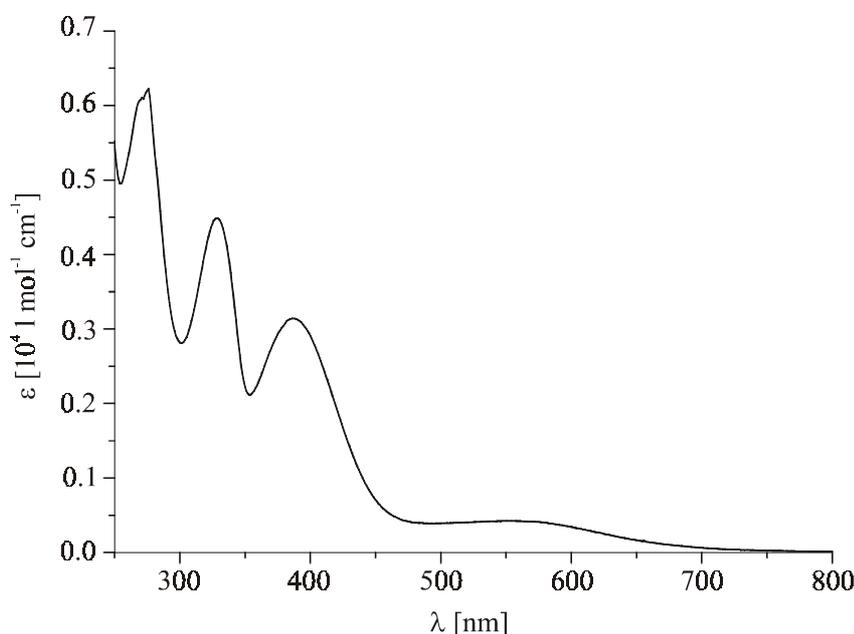
Tab.5.3.1: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel in den Komplexen $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ **K1** und $[\text{H}_2\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ **K2**

Winkel	K1 [°]	K2 [°]	Winkel	K1 [°]	K2 [°]
N1-Cu-N3	91.4 (2)	92.3 (2)	N2-Cu-N4	93.1 (2)	92.9 (2)
N1-Cu-N2	73.2 (2)	73.7 (2)	N3-Cu-N4	102.3 (3)	100.9 (2)

Tab.5.3.2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in den Komplexen $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ **K1** und $[\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ **K2**

Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]	Bindung	K1 [Å]	K2 [Å]
Cu - N1	2.028 (4)	2.022 (3)	N1 - C7	1.481 (7)	1.484 (5)
Cu - N2	2.017 (5)	2.029 (3)	N2 - C14	1.493 (7)	1.493 (5)
Cu - N3	2.033 (5)	2.018 (3)	N3 - C2	1.486 (8)	1.457 (5)
Cu - N4	2.024 (4)	1.993 (3)	N4 - C9	1.467 (7)	1.470 (5)
Cu - O1	2.467 ()				

Auch auf das UV-Vis Spektrum übt der schwache apicale Ligand nur einen kleinen Einfluß aus. Das UV-Vis Spektrum von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ wurde in Dichlormethan und das von $[\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ in Nitromethan aufgenommen. Die Absorptionen (Tab.5.3.3) im Spektrum von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ können analog der von $[\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ zugeordnet werden^[83]. Die Absorptionsbanden bei 276 nm ($6.2 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 329 nm ($4.5 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) werden den π - π^* Übergängen des aromatischen Systems zugeordnet. Die Absorption bei 388 nm ($3.1 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist eine Anilin-Kupfer *Charge-transfer* Bande. Die Absorption bei 550 nm ($400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) wird einem d-d Übergang zugeordnet.

**Abb.5.3.3:** UV-Vis Spektrum von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$; in CH_2Cl_2 ; T = 298K**Tab.5.3.3:** UV-Vis Absorptionsbanden von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$

Komplex	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])
$[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$	276 ($6.2 \cdot 10^3$), 329 ($4.5 \cdot 10^3$), 388 ($3.1 \cdot 10^3$), 555 (400)

Die d-d Übergänge bekannter quadratisch-planarer Kupfer(II)-Komplexe zeigen Absorptionen in einem Wellenlängenbereich von 500-555 nm, während quadratisch-pyramidale Kupfer(II)-Komplexe in einem Bereich von 580-770 nm absorbieren^[144]. Die Koordination des Ethanolmoleküls im Komplex $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ ist so schwach, daß das Kupfer näherungsweise als quadratisch-planar aufgefaßt werden kann.

Das EPR-Spektrum des Komplexes $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ in Dichlormethan zeigt ein axiales $S = 1/2$ Signal mit einer Hyperfeinkopplung zum Kupferkern ($I = 3/2$). Die Simulation des experimentellen Spektrums ergab $g_{\parallel} = 2.1942$ und $g_{\perp} = 2.0511$ sowie die Hyperfeinkopplungskonstanten von $a_{\parallel} = 185.00 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (19.8 mT) und $a_{\perp} = 22.57 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (2.4 mT).

Die zu berücksichtigenden g-Werte implizieren einen $^2\text{B}_1$ -Grundzustand, in dem sich das ungepaarte Elektron des Kupfer(II)-Ions (d^9) im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital befindet ^[145]. Das Kupfer(II)-Ion besitzt D_{4h} -Symmetrie und ist quadratisch-planar koordiniert. Der quadratisch-planare Komplex $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\{\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt ein EPR-Spektrum mit ähnlichen g-Werten von $g_{\parallel} = 2.200$ und $g_{\perp} = 2.520$ ^[146].

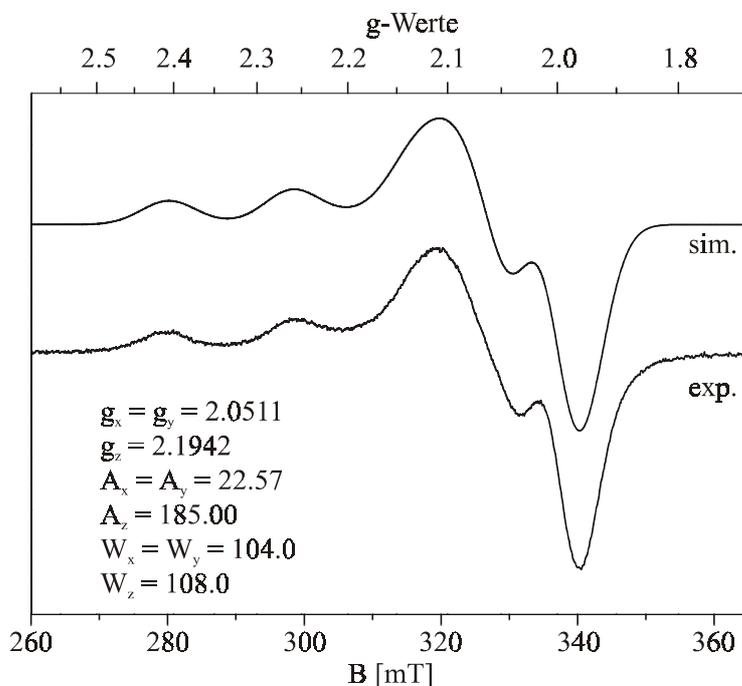


Abb.5.3.4: EPR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$; in CH_2Cl_2 ; $T = 30 \text{ K}$; Leistung: $400 \mu\text{W}$; Frequenz: 9.4329 GHz ; Modulation: 0.4 mT

Das EPR-Spektrum von $[\text{H}_2^2\text{L}^{\text{An}}\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ wurde in Aceton aufgenommen und ist nicht vergleichbar, da das Aceton an das quadratisch-planare Kupferion koordiniert. Das beobachtete EPR-Spektrum zeigt ein rhombisches $S = 1/2$ Signal, das typisch für Systeme mit verlängerter axialer Symmetrie ist^[83, 145].

In der Elektrochemie konnten im Bereich von +1 V bis -1.4 V (gg. Fc/Fc^+) keine Redoxprozesse beobachtet werden.

Im IR-Spektrum treten die Banden der asymmetrischen N-H-Valenzschwingung bei 3497 und 3393 cm^{-1} auf und die der symmetrischen bei 3205 und 3095 cm^{-1} . Die NH-Deformationsschwingung ist bei 1601 cm^{-1} zu beobachten. Die Banden der CH_3 - (2963, 2875 cm^{-1}) und der CH_2 -Valenzschwingungen (2909 cm^{-1}) liegen wie in den anderen Anilidkomplexen. Die aromatischen Ringschwingungen sind bei 1480 und als Schulter bei 1460 cm^{-1} zu beobachten. Die aromatische C=C-Valenzschwingung ist die Schulter bei 1624 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der *tert*-Butylgruppe liegen bei 1393 und 1366 cm^{-1} . Die CH_2 -Deformationsschwingung sind bei 1417 und als Schulter bei 1445 cm^{-1} zu beobachten.

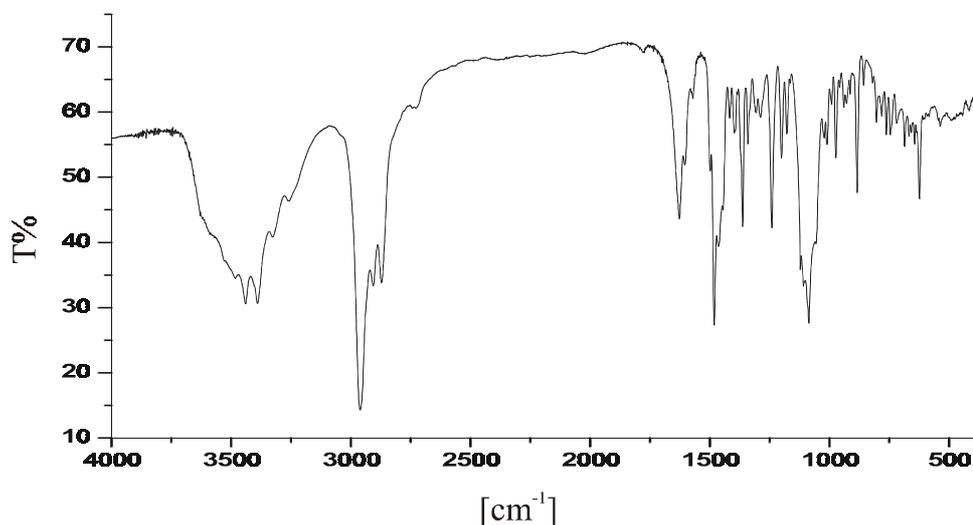


Abb.5.3.5: IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit gelang zum ersten Mal die Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall koordinierten Anilinoradikalen. Die Eigenschaften der koordinierten Anilinoradikale konnten mit denen der analogen koordinierten Phenoxyradikale verglichen werden.

Die makrozyklischen Anilinliganden **HL**¹, **H₂L**² und **H₃L**³ wurden synthetisiert. Die aromatischen Ringe der Aniline sind in den ortho- und para-Positionen zum Stickstoff mit *tert*-Butylgruppen substituiert. Die Substitution erhöht die Stabilität der Anilinoradikale und macht diese eingehenden Untersuchungen zugänglich.

Die Phenolatliganden **H¹L^{OH,But}** und **H₃³L^{OH,But}** sind die Sauerstoffderivate der Liganden **HL**¹ und **H₃L**³. Ihre Kristallstrukturen zeigen die gleiche Geometrie wie die Komplexe der Anilidliganden. Dies ermöglicht den direkten Vergleich spektroskopischer Eigenschaften von Phenoxy- und Anilinoradikalen.

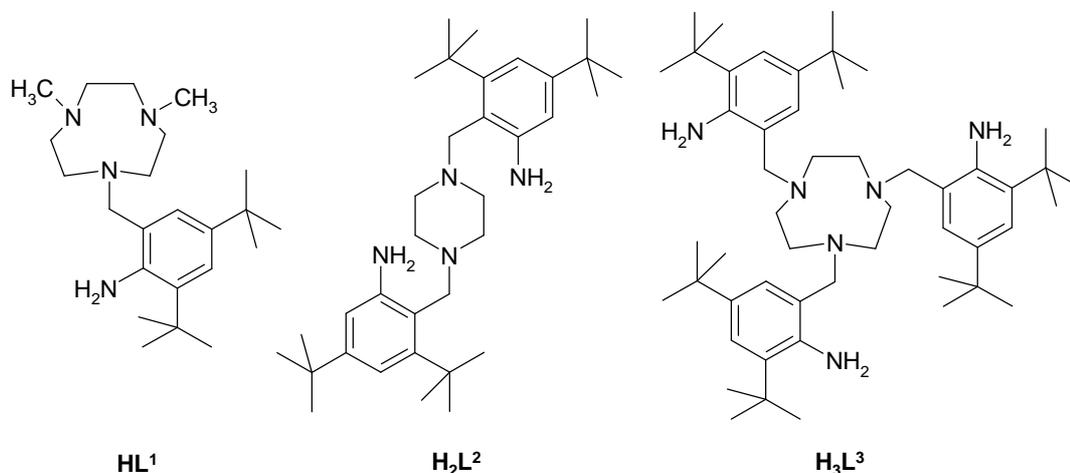


Abb.6.1: Die Liganden **HL**¹, **H₂L**² und **H₃L**³

In den Kristallstrukturen der Komplexe mit den Liganden **HL**¹, **H₂L**² und **H₃L**³ unterscheiden sich die Anilingruppen. So sind die beiden Aniline im Komplex **[H₂L²Cu^{II}](ClO₄)₂** an das Metallzentrum koordiniert. Im Komplex **[H₃L³Ga^{III}F₃]** sind dagegen alle drei Aniline nicht koordiniert. Die Aniline im Komplex **[H₃L³Cu^{II}Cl](ClO₄)** sind alle unterschiedlich. Ein Anilin ist an das Kupferion koordiniert, ein weiteres nur schwach und das letzte ist unkoordiniert. Während in diesen Komplexen der Stickstoff in seiner anilinischen Form vorliegt, sind die

Stickstoffe in den Anilidkomplexen $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ und $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ deprotoniert.

Die Bindungslängen in den aromatischen Ringen der Aniline werden nicht durch die Koordination an Übergangsmetalle beeinflusst, auch der Vergleich mit den Bindungslängen in der Kristallstruktur des Liganden H_2L^2 zeigt keine Unterschiede. Der aromatische Ring erhält durch die Koordination keinen semichinoiden Charakter.

In den Kristallen von $[H_3L^3Ga^{III}F_3]$ liegen sechs Methanolmoleküle in einer Ringstruktur vor. Das beobachtete Methanolhexamer ist die erste zyklische Methanolstruktur, die röntgenographisch gesichert ist.

Die Anilidkomplexe konnten elektrochemisch zu den koordinierten Anilinoradikalen oxidiert werden. Die koordinierten Anilinoradikale zeigen $\pi-\pi^*$ Übergänge, die im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren. Die Absorptionsbanden liegen im Vergleich zu denen der koordinierten Phenoxyradikale leicht bathochrom verschoben. Im Mangan-Anilinoradikalkomplex ist eine Schwingungsstruktur wie bei den Phenoxyradikalen zu erkennen. Die Kobaltkomplexe mit koordinierten Anilino- oder Phenoxyradikalen zeigen diese Schwingungsstruktur nicht.

Das Monoradikal des Komplexes $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$ zeigt ein $S = 1/2$ EPR-Spektrum mit einem g-Wert von 2.0023, das im Einklang mit der Formulierung eines organischen Radikals steht. Es werden Hyperfeinkopplungen zum Stickstoff und dem am Stickstoff gebundenen Wasserstoff beobachtet, die denen der unkoordinierten Anilinoradikale entsprechen. Das zusätzliche Auftreten einer Kobalt-Hyperfeinkopplung zeigt, daß das Anilinoradikal an das Kobaltzentralatom koordiniert ist. Ein weiteres Zeichen für die Koordination des Anilinoradikals ist das Auftreten nur einer benzylichen Hyperfeinkopplung. Dies zeigt, daß die benzylichen Protonen diastereotop sind. Im nicht oxidierten Komplex zeigt sich diese Diastereotopie in den unterschiedlichen Signalen der benzylichen Protonen im 1H -NMR Spektrum.

Die Zuordnung der Hyperfeinkopplungen in den EPR-Spektren und der benzylichen Signale im 1H -NMR Spektrum gelang durch den Vergleich mit dem teildeutierten

Komplex $[L^{1d}Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$, in dem die benzyllischen und aromatischen Wasserstoffe deuteriert sind. Die Hyperfeinkopplung zu Deuteronen ist im Vergleich zu der zu Protonen um den Faktor 6.5 kleiner. Der analoge Kobalt-Phenoxykomplex $[L^{OH,But}Co^{III}(acac)](ClO_4)$ zeigt ebenfalls ein $S = 1/2$ Signal mit einer Hyperfeinkopplung zu nur einem benzyllischen Proton.

Die Schwingungsbanden in den Resonanz-Raman Spektren konnten durch den Vergleich der deuterierten und nicht deuterierten Anilinoradikale zugeordnet werden. Die Resonanz-Raman Spektren zeigen analog zu den Phenoxyradikalen als charakteristische Bande die Wilson ν_{8a} Mode. Die Bande der Wilson ν_{7a} Mode, die bei der Koordination von Phenoxyradikalen stark an Intensität verliert, ist im Spektrum der koordinierten Anilinoradikalen so intensitätsschwach, daß sie nicht beobachtet werden kann.

Der Komplex $[L^3Mn^{IV}](ClO_4)$ konnte elektrochemisch zu den Mono-, Di- und Triradikalkomplexe oxidiert werden. In den EPR-Spektren der Radikalkomplexe beobachtet man eine antiferromagnetische Kopplung der $S = 1/2$ Spinsysteme mit dem $S = 3/2$ Spin des Mangan(IV)-Ions.

Der unoxidierte Komplex zeigt ein $S = 3/2$ EPR-Signal mit einer großen Nullfeldaufspaltung. Im EPR-Spektrum des Monoradikalkomplexes ist ein Signal des ganzzahligen Spinsystems bei niedrigem Feld zu erkennen. Das koordinierte Diradikal zeigt ein $S = 1/2$ Signal, welches beim Übergang zum Triradikal stark in der Intensität abnimmt. Das $S = 1/2$ Signal im Spektrum des koordinierten Diradikals läßt sich mit einem isotropen g -Wert und einer Hyperfeinkopplung zum Mangan(IV) simulieren. Die Hyperfeinkopplung weicht von der nach den Methoden der Spinprojektion berechneten ab. Dies wird durch eine elektronische Änderung des Manganions während der zweiten Oxidation erklärt. Das Auftreten einer neuen intensiven Bande bei 570 nm in den UV-Vis Spektren steht damit im Einklang.

Die EPR-Spektren der isoelektronischen Chrom(III)-Phenoxykomplexe zeigen ebenfalls eine starke antiferromagnetische Kopplung der Radikale zu dem Metallzentrum. Die UV-Vis Spektren der Di- und Triradikalkomplexe zeigen ähnliche UV-Vis Spektren wie die Anilinoradikalkomplexe. Die Absorption bei 570 nm wird einem Metall-zu-Radikal *Charge-transfer* Übergang zugeordnet.

Das elektrochemische Verhalten der Anilino- und Phenoxyradikale zeigt Gemeinsamkeiten. Die Potentialdifferenz zwischen zwei ligandzentrierten Oxidationen kann durch ein einfaches elektrostatisches Modell für eine homogen geladene Kugel in einem Dielektrikum erklärt werden.

Die Potentialdifferenz zwischen der ersten Oxidation der Kobalt- und der Mangankomplexe sind für die Oxidationen zum Anilino- und zum Phenoxyradikal nahezu identisch. Die geringere Potentialdifferenz wird mit dem Fehlen einer π -Rückbindung vom Liganden zum Metallzentrum in Kobalt(III)-Komplexen erklärt, was zeigt, daß die π -Rückbindung vom Phenoxy- und Anilinoradikal zum Manganion in derselben Größenordnung liegen.

In den absoluten Potentialen unterscheiden sich jedoch die Anilinoradikale erheblich von den Phenoxyradikalen. Die Oxidation zum Radikal erfolgt bei den Anilinoradikalen bei einem um ca. 530 mV negativeren Potential als in den vergleichbaren Phenolatkomplexen.

Der Vergleich von Anilinoradikalkomplexen mit Phenoxyradikalkomplexen, in denen der aromatische Ring nicht substituiert vorliegt, zeigt, daß die entsprechenden Anilinoradikale stabiler als die Phenoxyradikale sind.

Die strukturelle und elektronische Gleichheit der Komplexe $[L^3Mn^{IV}](BPh_4)$ und $[^3L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$ erlaubt es, die Zuordnung der Oxidationen auf den Komplex mit den unsubstituierten Aniliden zu übertragen. Bemerkenswert ist einerseits, daß die Potentiale der ligandzentrierten Oxidationen nicht wesentlich durch die Substitution der Anilide beeinflußt werden, und andererseits, daß die erste ligandzentrierte Oxidation im Komplex $[^3L^{An}Mn^{IV}](BPh_4)$ auf der Zeitskala der Cyclovoltammetrie reversibel ist. Die ligandzentrierten Oxidationen der unsubstituierten Phenolatkomplexe sind dagegen irreversibel. Die erhöhte Stabilität der koordinierten Anilinoradikale gegenüber den koordinierten Phenoxyradikalen kann der niedrigeren Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den aromatischen Ring zugeschrieben werden.

Es zeigt sich, daß die EPR-Spektren und die UV-Vis Charakteristika der hier untersuchten Anilino- und Phenoxyradikale nahezu identisch sind. Besonders im Vergleich zwischen den Eigenschaften der Mangan(IV)-Anilinoradikalkomplexe mit

denen der Chrom(III)-Phenoxyradikalkomplexe erkennt man, daß die Systeme durch die d-Elektronenkonfiguration am Metall und den p_z -Charakter der Radikale beschrieben werden. Weder die Metalle Mangan oder Chrom noch die spintragenden Zentren Sauerstoff oder Stickstoff in den Radikalliganden können unterschieden werden.

Die Elektrochemie der Anilino- und der Phenoxyradikale hingegen unterscheidet sich deutlich. Die leichtere Oxidierbarkeit des Anilids gegenüber dem Phenolat und die erhöhte Stabilität der Anilinoradikale gegenüber den Phenoxyradikalen wird wie bei den unkoordinierten Radikalen mit der höheren Basizität des Anilids erklärt.

7. Apparativer Teil

Alle Analysen und Messungen wurden, falls nicht anders vermerkt, am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Kolbe, Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden auf einem Perkin-Elmer FT-IR-Spektrometer des Typs 2000 am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a.d.Ruhr aufgenommen. Die Proben wurden dazu mit Kaliumbromid verrieben und bei Raumtemperatur als Pressling vermessen.

Elektronenanregungsspektren

Die Aufnahme der Elektronenanregungsspektren erfolgte auf einem Hewlett Packard Dioden Array-Spektrometer des Typs HP8452A im Wellenlängenbereich von 190 bis 800 nm.

Elektrochemische Experimente

Die Cyclovoltammogramme, Square Wave Voltammogramme und Coulometrien wurden am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a.d.Ruhr auf einem Gerät der Firma EG&G (Potentiostat/Galvanostat Model 273A) bei verschiedenen Temperaturen mit einer von E. Bothe, P. Höfer, R. Höfer entwickelten Meßapparatur aufgenommen. Die Drei-Elektroden-Meßzelle bestand aus einem Silberdraht als Gegenelektrode (GE), einer Glas-Kohlenstoff-Scheibenelektrode (GC) als

Arbeitselektrode (AE) und einer Ag/0.01 M AgNO₃/CH₃CN Referenzelektrode (RE). Als Leitsalzlösung wurde eine 0.1 mol/l Lösung von Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat in wasserfreiem Dichlormethan verwendet. Als interner Standard wurde nach der Messung der zuvor untersuchten Lösung Ferrocen zugesetzt, dessen Potential (Fc⁺/Fc) unabhängig vom Lösungsmittel +0.4 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) beträgt^[147].

Für die Coulometrien wurde eine Platinnetz-Arbeitselektrode verwendet.

Massenspektren

Die EI-, ESI-, FAB-Massenspektren wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn D. Stöckigt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d.Ruhr durchgeführt.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Die Magnetmessungen wurden von Herrn A. Göbels am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a.d.Ruhr auf einem SQUID-Magnetometer MPMS der Firma Quantum Design durchgeführt. Die Proben wurden in einer nahezu kugelförmigen Gelatine kapsel vermessen. Die Responsefunktion wurde bei jeder angegebenen Temperatur vier mal auf einer Länge von 6 cm an 32 Meßpunkten gemessen. Die aus der Responsefunktion gefittete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil des Halters und der Kapsel korrigiert und in die Volumensuszeptibilität umgerechnet. Die so erhaltenen Volumensuszeptibilitäten wurden im Magnetprogramm JULIUS-F1 benutzt.

EPR-Spektren

Die Messungen der EPR-Spektren bei Raumtemperatur mit Argon begasten Lösungen wurden von K. Hildenbrand und H. Niehaus am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a.d.Ruhr auf einem modifizierten EPR-Spektrometer der

Firma Varian in einer Quarzzelle ($d=0.3$ mm) durchgeführt. Die Daten wurden einer Datenstation der Firma Stelar s.n.c. digitalisiert.

Die EPR-Spektren bei tiefen Temperaturen wurden von Herrn F. Reikowski am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a.d.Ruhr mit einem Gerät "ESP 300" der Firma Bruker aufgenommen, das mit der Mikrowellenbrücke ER 041 XK-D der Firma Bruker und mit einem EPR-Kryostaten 910 der Firma Oxford Instruments ausgestattet ist.

Die Simulation der EPR-Spektren bei Raumtemperatur erfolgte mit dem Computerprogramm "EPR" von F. Neese in der Version 1.0 von 1994. Die Simulation der EPR-Spektren bei tiefen Temperaturen erfolgte mit dem Programmpaket "ESIM" von E. Bill. Die Pulversummutation wird über ein Dreiecks-Winkelnetz ausgeführt. Nullfeldaufspaltungen werden mit D und E parametrisiert. Die Programme basieren auf der Routine IRON_HS von B. J. Gaffney, J. Silverstone in *Biological Magnetic Resonance, Vol. 13: EMR of Paramagnetic Molecules* (Hrsg.: L.J. Berliner, J. Reuben), Plenum Press, New York, **1993**. Insbesondere die numerischen Verfahren für die Suche der Resonanzübergänge auf der B-Feldachse und deren Verfeinerung mittels Newton-Raphson-Verfahren sind von IRON_HS übernommen, ebenso wie die Methode der Pulversummutation über ein Rechteck-Winkelnetz (θ, φ) . Die ESIM-Routinen erlauben die automatische Optimierung aller Parameter per SIMPLEX-Verfahren: W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Tulkosky, W. T. Vetterly, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1990**.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn N. Metzler-Nolte am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie gemessen. Die Messungen erfolgten auf NMR-Spektrometern des Typs ARX 250 (^1H bei 250.13 Mhz und ^{13}C), DRX 400 (^1H bei 400.13 Mhz und ^{13}C) und DRX 500 (^1H bei 500.13 Mhz und ^{13}C) der Firma Bruker. Die Angabe der ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen erfolgte gegen die Referenz TMS, unter Benutzung der Signale nicht deuterierter Lösungsmittelmoleküle als

internen Standard. In den Abbildungen der Spektren wurden Lösungsmittelsignale sowie die Wassersignale mit einem Sternchen gekennzeichnet

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn T. Weyhermüller und Frau H. Schucht auf einem Enraf-Nonius CAD4, Nonius Kappa-CCD oder einem Siemens SMART System durchgeführt (Mo-K α -Strahlung). Zur Auswertung diente das Programm SHELXTL PLUS.

Resonanz-Raman-Experimente

Die Resonanz-Raman-Experimente wurden in Lösung in der Arbeitsgruppe von P. Hildebrandt auf einem Resonanz-Raman-Spektrometer mit den folgenden Komponenten aufgenommen: 1) CCD Detektiersystem der Firma Jobin Yvon Spex 2) Monochromator Ramanor U 1000 der Firma Jobin Yvon Spex und 3) Argon-Ionen Laser der Innova 400 Serie der Firma Coherent (zur Anregung bei 514 nm). Die Proben mit einer optischen Dichte von 1.5 bei der Anregungswellenlänge wurden in einer rotierenden Quarzküvette vermessen. Die Signale des Lösungsmittels (Dichlormethan) und des Leitsalzes (TBAPF₆) aus den elektrochemischen Experimenten wurden subtrahiert.

8. Präparativer Teil

Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-toluol^[113]

Summenformel: C₁₅H₂₄

Molekülmasse: 204.35 g mol⁻¹

Eine Lösung von Toluol (55.2 g, 0.6 mol) in *tert*-Butylchlorid (400 g, 4.3 mol) wird im Kältebad auf -40°C gekühlt. Es wird Aluminiumtrichlorid (40 g, 0.3 mol) hinzugegeben und bei dieser Temperatur 15 min gerührt. Dann wird das Kältebad durch ein Kochsalz-Eisbad ersetzt und zwei Stunden weitergerührt, dabei darf die Temperatur nicht über -10°C steigen. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter kräftigen Rühren mit eiskaltem Wasser (200 ml) versetzt und bei Raumtemperatur weitere 30 min gerührt.

Die Mischung wird mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformextrakte über Natriumhydrogencarbonat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird nach Destillation (~50°C bei 3 · 10⁻² mbar) erhalten.

Ausbeute: 81.5 g (65%)

Elementaranalyse:	%C	%H
berechnet:	88.16	11.84
gefunden:	88.25	11.88

Massenspektrum: 204 m/z

Schmelzpunkt: 32 °C

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR (CDCl₃,): δ = 1.40 (s, 18H, t-Bu), 2.43 (s, 3H, CH₃), 7.11 (d, J= 2 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (t, J= 2 Hz, 1H, Ar-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.5 (t-Bu, CH₃), 34.7 (t-Bu, C⁴), 119.4, 123.3, 136.5, 150.5 (Ar)

Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-toluol

Summenformel: $C_{15}H_{23}NO_2$ Molekülmasse: $249.35 \text{ g mol}^{-1}$

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3,5-Di-*tert*-butyltoluol (24.54 g, 120 mmol) in Trifluoressigsäureanhydrid (60 ml) und Chloroform (120 ml) wird Ammoniumnitrat (9.36 g, 115 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 0-5°C bis zum vollständigen Auflösen des Salzes gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Wasser (200 ml) versetzt und die Lösung mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte werden über Natriumhydrogencarbonat getrocknet, das Chloroform wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 27.8 g (93%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	72.25	9.30	5.62
gefunden:	72.01	9.72	5.60

Massenspektrum: 249 m/z

Schmelzpunkt: 63°C

Kernresonanzspektren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (s, 9H, t-Bu), 1.36(s, 9H, t-Bu), 2.21 (s, 3H, CH_3), 7.10 (s, 1H, Ar-H), 7.35 (s, 1H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.6$ (CH_3), 31.0 (t-Bu), 31.2 (t-Bu, CH_3), 34.9 (t-Bu, C^4), 35.9 (t-Bu, C^4), 122.8 (Ar-H), 125.9 (Ar-H), 129.0 (Ar), 139.6 (Ar), 152.2 (Ar)

Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid

Summenformel: $C_{15}H_{22}BrNO_2$ Molekülmasse: $328.25 \text{ g mol}^{-1}$

3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrotoluol (24.94 g, 0.1 mol) wird mit N-Bromsuccinimid (17.80 g, 0.1 mol) in Tetrachlorkohlenstoff (250 ml) zum Sieden erhitzt. Zu der

Reaktionsmischung wird dann Azobisisonitril als Radikalstarter hinzugegeben, die Hitzezufuhr unterbrochen und die Reaktionsmischung mit Weißlicht (2 x 100 W) bestrahlt. Die Reaktion ist beendet, wenn das gesamte Succinimid auf der Lösung "aufschwimmt".

Der Feststoff wird abfiltriert, die Lösung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Methanol und ein weiteres Mal aus n-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 23.0 g (70%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	54.89	6.76	4.27
gefunden:	56.01	7.25	4.34

Massenspektrum: 329 m/z

Schmelzpunkt: 77°C

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (s, 9H, t-Bu), 1.37 (s, 9H, t-Bu), 4.32 (s, 2H, CH₂), 7.35 (s, 1 H, Ar-H), 7.51 (s, 1H, Ar-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.4 (CH₂), 30.9 (t-Bu, CH₃), 31.1 (t-Bu, CH₃), 35.1 (t-Bu, C⁴), 36.1 (t-Bu, C⁴), 126.1 (Ar-H), 126.3 (Ar-H), 129.0 (Ar), 140.5 (Ar), 153.1 (Ar)

Synthese von

1-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan

Summenformel: C₂₃H₄₀N₄O₂

Molekülmasse: 404.60 g mol⁻¹

1,4-Dimethyl-1,4,7-triazacyclononan (0.79 g, 5 mmol) und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzylbromid (2.46 g, 7.5 mmol) werden mit Kaliumhydroxid (1.7 g, 30 mmol) in Toluol (50 ml) für 16 h unter Rühren auf 80°C erhitzt.

Der Feststoff wird abfiltriert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Methanol (20 ml) aufgenommen und konzentrierte Salzsäure (20 ml) hinzugegeben, es wird erneut

Methanol zugegeben bis sich der gesamte Feststoff gelöst hat. Diese Lösung wird mit Diethylether (5 x 20 ml) extrahiert. Die salzsaure wäßrige Methanollösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird erneut in Methanol (20 ml) aufgenommen und mit Natriummethanolat bis zur basischen Reaktion versetzt. Zu der Mischung wird eine 5 M Kaliumhydroxidlösung (50 ml) gegeben und die Lösung mit viel n-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als Öl.
Ausbeute: 1.90 g (94%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	68.29	9.96	13.85
gefunden:	68.31	10.09	13.87

Massenspektrum: 404 m/z

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (s, 9H, t-Bu), 1.36 (s, 9H, t-Bu), 2.33 (s, 6H, CH₃), 2.66 (m_c, 8H, Ring-CH₂), 2.77 (s, 4H, Ring-CH₂), 3.50 (s, 2H, CH₂), 7.40 (d, 1H, J=2.0 Hz, Ar-H), 7.53 (d, 1H, J=2.0Hz, Ar-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.0 (tBu, CH₃), 31.2 (tBu, CH₃), 35.0 (tBu, C⁴), 35.9 (tBu, C⁴), 46.6 (CH₃), 56.5, 56.8, 57.0 (Ring-CH₂), 58.7 (CH₂), 123.7, 125.7, 131.4, 139.5, 148.2, 151.9 (Ar)

Synthese von
1-(2-Amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan (HL¹)

Summenformel: C₂₃H₄₂N₄

Molekülmasse: 374.61 g mol⁻¹

1-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan (1.9 g, 4.7 mmol) wird in Tetrahydrofuran (65 ml) gelöst und unter Rühren mit Lithiumaluminiumhydrid (1.8 g, 47 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 16 h gerührt.

Anschließend wird die Reaktionsmischung mit wäßriger Natriumdithionitlösung (100 ml) versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Das Produkt wird ausgeethert, die wäßrige Phase mit Kaliumhydroxid bis zur stark basischen Reaktion versetzt ($\text{pH} > 14$), erneut ausgeethert und die vereinigten etherischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Methanol (20 ml) aufgenommen und konzentrierte Salzsäure (20 ml) hinzugegeben. Die Lösung wird mit Chloroform (5 x 20 ml) gewaschen. Die salzsaure, wäßrige Methanollösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Wasser (30 ml) aufgenommen und mit Natriumhydroxid bis zur stark basischen Reaktion versetzt. Die Lösung wird mit viel n-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als Öl.

Ausbeute: 1.37 g (78%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	73.74	11.30	14.96
gefunden:	73.85	10.67	14.75

Massenspektrum: 374 m/z

Kernresonanzspektren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (s, 9H, t-Bu), 1.42 (s, 9H, t-Bu), 2.31 (s, 6H, CH_3), 2.60-2.75 (m, 12H, Ring- CH_2), 3.60 (s, 2H, CH_2), 5.04 (s(b), 2H, NH_2), 6.86 (d, 1H, $J=2.3$ Hz, Ar-H), 7.18 (d, 1H, $J=2.3$ Hz, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.0$, 31.7 (t-Bu, CH_3), 34.0, 34.4 (t-Bu, C^4), 46.6 (CH_3), 55.1, 57.7, 57.8 (Ring- CH_2), 63.5 (CH_2), 122.4 (Ar-H), 124.1, 125.7 (Ar-H), 130.0, 132.6, 139.0 (Ar)

Synthese von 1,4,7-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-2-nitro-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan

Summenformel: $C_{51}H_{78}N_6O_6$ Molekülmasse: $871.21 \text{ g mol}^{-1}$

1,4,7-Triazacyclononan (2.65 g, 20 mmol) und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzylbromid (22.98 g, 70 mmol) werden mit Kaliumhydroxid (9.0 g, 160 mmol) in Toluol (300 ml) für 16 h unter Rühren auf 80°C erhitzt.

Der Feststoff wird abfiltriert, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 11.3 g (65%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	70.31	9.02	9.65
gefunden:	70.16	8.88	9.46

Massenspektrum: 870 m/z

Schmelzpunkt: 134°C

Kernresonanzspektren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 27H, t-Bu), 1.35(s, 27H, t-Bu), 2.70 (s (b), 12H, Ring- CH_2), 3.48 (s, 6H, Ar- CH_2), 7.40 (d, 3H, $J=2.0$ Hz, Ar-H), 7.51(d, 3H, $J=2.0$ Hz, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.0$ (t-Bu, CH_3), 31.2 (t-Bu, CH_3), 35.0 (t-Bu, C^4), 35.9 (t-Bu, C^4), 55.6 (Ring- CH_2), 58.6 (Ar- CH_2), 123.8 (Ar-H), 125.8 (Ar-H), 131.3 (Ar), 139.5 (Ar), 148.2 (Ar), 152.0 (Ar)

Synthese von

1,4,7-Tris(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-1,4,7-triazacyclononan (H_3L^3)

Summenformel: $C_{51}H_{84}N_6$ Molekülmasse: $781.27 \text{ g mol}^{-1}$

1,4,7-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-2-nitrobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan (8.71 g, 10 mmol) wird in Tetrahydrofuran (150 ml) gelöst und unter Rühren mit

Lithiumaluminiumhydrid (3.80 g, 0.1 mol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 16 h gerührt.

Anschließend wird die Reaktionsmischung mit wässriger Natriumdithionitlösung (100 ml) versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Das Produkt wird ausgeethert und die etherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man den Liganden.

Ausbeute: 6.6 g (85 %)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	78.41	10.84	10.76
gefunden:	77.46	10.25	10.23

Massenspektrum: 780 m/z

Schmelzpunkt: 212°C

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR (CDCl₃): 1.23 (s, 27H, t-Bu), 1.43 (s, 27H, t-Bu), 2.58 (s(b), 12H, Ring-CH₂), 3.52 (s, 6H, Ar-CH₂), 5.04 (s(b), 6H, NH₂), 6.79 (d, 3H, J=2.1 Hz, Ar-H), 7.20 (d, 3H, J=2.1 Hz, Ar-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): 30.0 (t-Bu, CH₃), 31.7 (t-Bu, CH₃), 34.0 (t-Bu, C⁴), 34.4 (t-Bu, C⁴), 56.3 (Ring-CH₂), 64.1 (Ar-CH₂), 122.6 (Ar-H), 123.7 (Ar-H), 125.8 (Ar), 132.7 (Ar), 139.2 (Ar), 142.6 (Ar)

Synthese von N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-nitro-benzyl)-piperazin

Summenformel: C₃₄H₅₂N₄O₄

Molekülmasse: 580.81 g mol⁻¹

Piperazin (0.86 g, 10 mmol) und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzylbromid (6.57 g, 20 mmol) werden mit Kaliumhydroxid (5.6 g, 0.1 mol) in Toluol (50 ml) für 16 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und mit Toluol

gewaschen. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und dann im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.67 g (63%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	70.31	9.02	9.65
gefunden:	66.40	8.43	8.99

Massenspektrum: 579 m/z

Schmelzpunkt: > 240 °C

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s, 18H, t-Bu), 1.36 (s, 18H, t-Bu), 2.37 (s (b), 8H, Ring-CH₂), 3.36(s, 4H, CH₂), 7.37(s, 2H, Ar-H), 7.40(s, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.0, 31.2 (t-Bu, CH₃), 35.0, 36.0 (t-Bu, C⁴), 53.0 (CH₂), 58.3 (CH₂), 124.0, 125.3, 130.1, 139.7, 148.3, 152.1 (Ar-H)

Synthese von N,N'-Bis(2-amino-3,5-di-*tert*-butyl-benzyl)-piperazin (H₂L²)

Summenformel: C₃₄H₅₆N₄

Molekülmasse: 520.84 g mol⁻¹

N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-nitrobenzyl)-piperazin (2.90 g, 5 mmol) wird in Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst und unter Rühren mit Lithiumaluminiumhydrid (3.80 g, 0.1 mol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 16 h gerührt.

Anschließend wird die Reaktionsmischung mit wässriger Natriumdithionitlösung (100 ml) versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Das Produkt wird ausgeethert und die etherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus einer Dichlormethan (25 ml) Methanol (25 ml) Mischung umkristallisiert.

Ausbeute: 2.16 g (83%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	78.41	10.83	10.76
gefunden:	78.32	10.74	10.88

Massenspektrum: 520 m/z

Schmelzpunkt: 237°C

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (s, 18H, t-Bu), 1.43 (s, 18H, t-Bu), 2.42 (s(b), 8H, Ring-CH₂), 3.49 (s, 4H, CH₂), 4.7-5.2 (s(b), 4H, NH₂), 6.85 (d, J = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (d, J = 2.2 Hz, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.0, 31.7 (t-Bu, CH₃), 34.0, 34.4 (t-Bu, C⁴), 52.8, 63.0 (CH₂), 122.6, 122.7, 125.6, 132.7, 139.1, 142.9 (Ar-H)

Synthese von N,N'-Bis(3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-piperazin

Summenformel: C₃₄H₅₄N₂O₂Molekülmasse: 522.82 g mol⁻¹

Piperazin (1.72 g, 20 mmol) wird mit Paraformaldehyd (1.80 g, 60 mmol) in Methanol (50 ml) für zwei Stunden bei 80°C gerührt. Dann wird 2,4-Di-*tert*-butyl-phenol (9.08 g, 44 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben und 16 Stunden weitergerührt. Das Produkt fällt während der Reaktion aus. Der Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol und n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 9.21 g (88%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	78.11	10.41	5.36
gefunden:	77.88	10.38	5.34

Massenspektrum: 522 m/z

Schmelzpunkt: >250°C

Kernresonanzspektren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, 18H, t-Bu), 1.40 (s, 18H, t-Bu), 2.61 (sb, 8H, Ring- CH_2), 3.69 (s, 4H, CH_2), 6.81 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, ArH), 7.20 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, ArH), 10.65 (s, 2H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.6$, 31.7 (t-Bu, CH_3), 34.1, 34.9 (t-Bu, C^4), 52.2 (Ring- CH_2), 62.0 (CH_2), 120.3, 123.1, 123.5, 135.6, 140.8, 154.0 (Ar)

Synthese von N,N'-Bis(3-*tert*-butyl-5-methoxy-2-hydroxybenzyl)-piperazin

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$

Molekülmasse: $470.66 \text{ g mol}^{-1}$

Piperazin (1.72 g, 20 mmol) wird mit Paraformaldehyd (1.80 g, 60 mmol) in Methanol (50 ml) für zwei Stunden bei 80°C gerührt. Dann wird 2-*tert*-Butyl-4-methoxy-phenol (7.93 g, 44 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben und 16 Stunden weitergerührt. Das Produkt fällt während der Reaktion aus. Der Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Methanol und n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 7.47 g (80%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	71.46	8.99	5.95
gefunden:	71.47	8.94	5.34

Massenspektrum: 470 m/z

Schmelzpunkt: 222°C

Kernresonanzspektren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, 18H, t-Bu), 2.60 (sb, 8H, Ring- CH_2), 3.67 (s, 4H, CH_2), 3.72 (s, 6H, CH_3), 6.39 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H, ArH), 6.78 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H, ArH), 10.3 (s, 2H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.4$ (t-Bu, CH_3), 34.8 (t-Bu, C^4), 52.1 (Ring- CH_2), 55.7 (OCH_3), 61.7 (CH_2), 111.2, 112.9, 121.4, 137.9, 150.3, 151.8

Synthese von 1-(2-Indolyl-carboxy)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononanSummenformel: C₁₇H₂₄N₄OMolekülmasse: 300.41 g mol⁻¹

Zu einer Suspension von Indol-2-carbonsäure (5 g, 30 mmol) in Toluol (80 ml) wird Thionylchlorid (8 ml, 13.0 g, 110 mmol) getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung für eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Carbonsäure löst. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Zu der Reaktionslösung wird eine Lösung von 1,4-Dimethyl-1,4,7-triazacyclononan (4.0 g, 25 mmol) in Toluol (100 ml) hinzuge tropft und die Reaktionsmischung eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt fällt während der Reaktion aus. Der Feststoff wird abfiltriert und in Ethanol (100 ml) gelöst. Die ethanolische Lösung wird zu einer wäßrigen Natronlauge (600 ml, c = 1.25 mol l⁻¹) getropft. Die wäßrige Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 6.15 g (80%)

Massenspektrum: 300 m/z

Kernresonanzspektren:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.67 (sb, 8H, Ring-CH₂), 2.75 (sb, 4H, Ring-CH₂), 3.34 (sb, 3H, CH₃), 3.56 (sb, 3H, CH₃), 6.99 (s, 1H, IndH3), 7.11 (td, J₁ = 8 Hz, J₂ = 1 Hz, 1H, IndH5), 7.20 (dd, J₁ = 8 Hz, J₂ = 1 Hz, 1H, IndH6), 7.31 (d, J = 8 Hz, IndH7), 7.65 (d, J = 8 Hz, IndH4)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 45.3, 47.1 (CH₃), 51.6, 52.0, 54.2, 55.1, 56.7, 60.3 (Ring-CH₂), 106.3, 111.8, 119.8, 121.8, 123.3, 127.8, 132.0, 135.9 (Indol), 164.8 (C=O)

Synthese von 1-(2-Indolyl-methylen)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononanSummenformel: $C_{17}H_{26}N_4$ Molekülmasse: $286.42 \text{ g mol}^{-1}$

Zu einer Lösung von 1-(2-Indolyl-carboxy)-4,7-dimethyl-1,4,7-triazacyclononan (6.0 g, 20 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) wird portionsweise Lithiumaluminiumhydrid (7.5 g, 0.2 mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung vorsichtig auf 80°C erhitzt. Anschließend rührt man bei dieser Temperatur für 16 Stunden. Dann wird das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit Wasser hydrolysiert. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Das Filtrat wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 4.98 g (87%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	71.29	9.15	19.56
gefunden:	69.73	8.58	21.68

Massenspektrum: 286 m/z

Kernresonanzspektren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.41$ (s, 6H, CH_3), 2.70 (m, 8H, Ring- CH_2), 2.83 (s, 4H, Ring- CH_2), 3.99 (s, 2H, CH_2), 6.23 (s, 1H, IndH3), 7.03 (dd, $J_1 = 3.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 0.5 \text{ Hz}$, 1H, IndH5), 7.08 (dd, $J_1 = 3.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 0.5 \text{ Hz}$, 1H, IndH6), 7.30 (d, $J = 4 \text{ Hz}$, 1H, IndH7), 7.53 (d, $J = 4 \text{ Hz}$, 1H, IndH4), 11.59 (s, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 46.5$ (CH_3), 54.2 (CH_2), 56.2, 57.2, 58.8 (Ring- CH_2), 97.8, 110.9, 118.9, 119.6, 120.3, 129.1, 135.9, 140.0 (Indol)

Synthese von 1-(3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitro-benzyl)-1,4,7-triazacyclononanSummenformel: $C_{21}H_{36}N_4O_2$ Molekülmasse: $376.55 \text{ g mol}^{-1}$

Zu einer Lösung von 1,4-Bis(*O-tert*-butoxycarbonyl)-1,4,7-triazacyclononan (BisBocNane)^[148] (3.29 g, 0.01 mol) und Triethylamin (2.2 ml, ~ 0.015 mol) in Toluol (100 ml) wird 3,5-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzylbromid (3.64 g, 0.011 mol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird bei 50°C für 16 Stunden gerührt. Das während der Reaktion ausgefallene Triethylammoniumhydrobromid wird nach Abkühlen der Reaktionslösung abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei 40°C entfernt. Der Rückstand wird nochmal mit *n*-Hexan aufgenommen und das Lösungsmittel wieder im Vakuum bei 40°C entfernt, um das Toluol vollständig zu entfernen.

Der Rückstand wird in einer Schwefelsäure-Dioxan-Mischung (10% H_2SO_4 , 80 ml) für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird unter Eiskühlung eine Natronlauge (7 g NaOH in 100 ml Wasser) hinzugegeben. Diese Lösung wird in Wasser (700 ml) gegossen, wobei das Produkt teilweise ausfällt. Die wässrige Phase (mit dem Feststoff) wird mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether erst im Wasserbad, dann im Vakuum entfernt. Das Produkt bleibt zurück.

Ausbeute: 3.27 g (87%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	66.99	9.64	14.88
gefunden:	67.08	9.66	14.75

Massenspektrum: 376 m/z

Schmelzpunkt: 120°C

Kernresonanzspektren:

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.30$ (s, 9H, *t*-Bu), 1.35 (s, 9H, *t*-Bu), 2.61 (mc, 8H, Ring- CH_2), 2.80 (s, 4H, Ring- CH_2), 3.62 (s, 2H, CH_2), 7.32 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.45 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 31.0$ (*t*-Bu, CH_3), 35.0, 36.0 (*t*-Bu, C4), 46.0, 46.2, 52.7 (Ring- CH_2), 58.3 (CH_2), 124.4, 126.0, 130.8, 140.2, 148.3, 152.3 (Ar)

Synthese von $[L^1Co^{III}(Bu_2acac)](ClO_4)$

Summenformel: $C_{34}H_{60}N_4O_6ClCo$

Molekülmasse: $715.26 \text{ g mol}^{-1}$

Der Ligand **HL¹** (0.22 g, 0.6 mmol) wird in Methanol (15 ml) gelöst und $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.16 g, 0.6 mmol) unter Rühren hinzugegeben. Die Mischung wird eine Stunde unter Rückfluß in einer Argonatmosphäre erhitzt. Dann wird Kalium(di-*tert*-butyl-acetylacetonat) (0.13 g, 0.6 mmol) hinzugegeben und weitere zwei Stunden ohne Schutzgasatmosphäre gerührt. Die Lösung wird - durch einen Blaubandfilter - filtriert. Das grüne kristalline Produkt fällt aus der Lösung aus.

Ausbeute: 52.5 mg (12%)

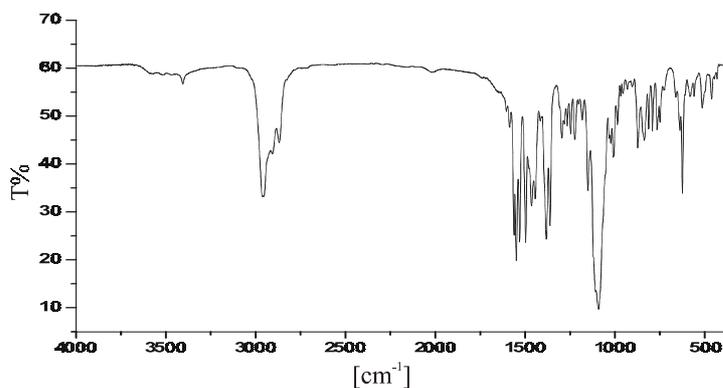
Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	56.25	8.63	7.5
gefunden:	56.63	8.65	7.32

Massenspektrum: 714 m/z

Kernresonanzspektren:

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.68$ (s, 9H, tBu), 1.20 (s, 18H, t-Bu), 1.43 (s, 9 H, t-Bu), 2.24 (s, 3H, CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.47-3.80 (m, 12H, Ring- CH_2), 2.67 (d, 1H, $J=15.1$ Hz, CH_2), 4.05 (d, 1H, $J=15.1$ Hz, CH_2), 5.78 (s, 1H, CH), 6.68 (s, 1H, Ar-H), 7.00 (s, 1H, Ar-H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 27.7, 28.6, 31.1, 31.5$ (t-Bu, CH_3), 33.9, 35.4, 40.7, 41.0 (t-Bu, C^4), 47.0, 47.6 (CH_3), 55.8, 56.8, 57.5, 58.9, 59.0, 60.8 (Ring- CH_2), 63.3 (CH_2), 91.9 (CH), 117.1, 123.0, 123.5, 135.8, 137.7, 148.3 (Ar-H), 198.5, 200.2 (CO)



Synthese von $[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$

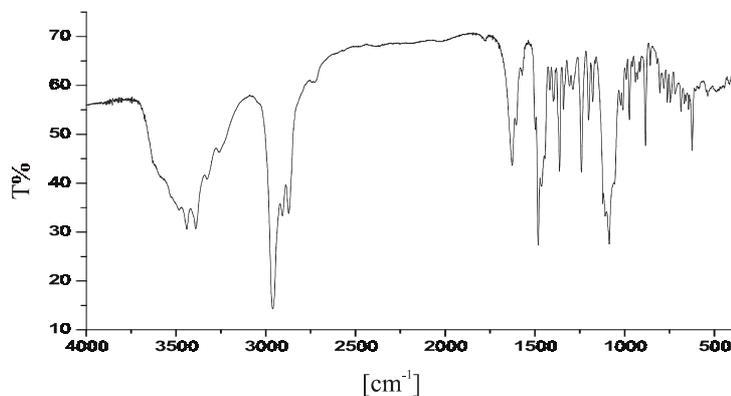
Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Cu}$ Molekülmasse: $783.29 \text{ g mol}^{-1}$

Zu einer Lösung von H_2L^2 (0.26 g, 0.5 mmol) in Chloroform (15 ml) wird eine Lösung aus $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.19 g, 0.5 mmol) in Ethanol (15 ml) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt und anschließend abfiltriert. Aus der Reaktionslösung kristallisiert der Komplex.

Ausbeute: 246 mg (63%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	52.14	7.53	6.76
gefunden:	52.25	7.30	6.96

Massenspektrum: 682 m/z (= $\{[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}](\text{ClO}_4)\}$)

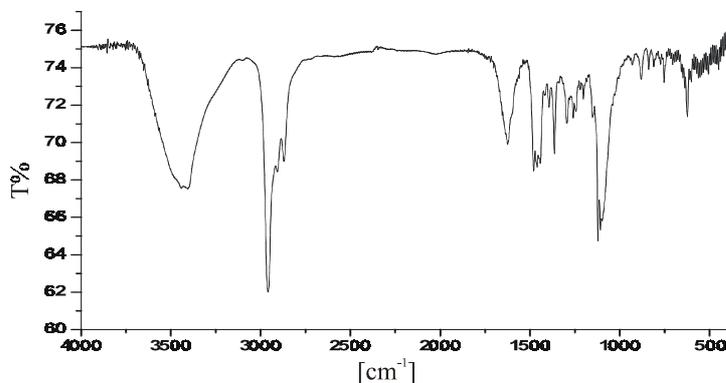


Synthese von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{ClO}_4)$ Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{81}\text{N}_6\text{O}_4\text{ClMn}$ Molekülmasse: $932.63 \text{ g mol}^{-1}$

Unter Argonatmosphäre wird zu einer Lösung von H_3L^3 (0.39 g, 0.5 mmol) in Ethanol (25 ml) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.13 g, 0.5 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird für zwei Stunden unter Rückfluß gerührt. Dann werden einige Tropfen Triethylamin hinzugeben und die Reaktionslösung unter Luftsauerstoffatmosphäre gerührt. Dabei wird das Mangan(II) zum Mangan(IV) oxidiert und die Lösung färbt sich von grün nach dunkelblau.

Zu der Lösung wird eine Lösung von Natriumperchlorat (1.15 g) in Ethanol (25 ml) gegeben. Aus dieser Lösung kristallisiert der Komplex.

Ausbeute: 35 mg (8%)

Massenspektrum: 832 m/z ($= [\text{L}^3\text{LMn}]^+$)**Synthese von $[\text{L}^3\text{Mn}^{\text{IV}}](\text{BPh}_4)$** Summenformel: $\text{C}_{75}\text{H}_{101}\text{N}_6\text{BMn}$ Molekülmasse: $1152.41 \text{ g mol}^{-1}$

Unter Argonatmosphäre wird zu einer Lösung von H_3L^3 (0.39 g, 0.5 mmol) in Ethanol (25 ml) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.13 g, 0.5 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird für zwei Stunden unter Rückfluß gerührt. Dann werden einige

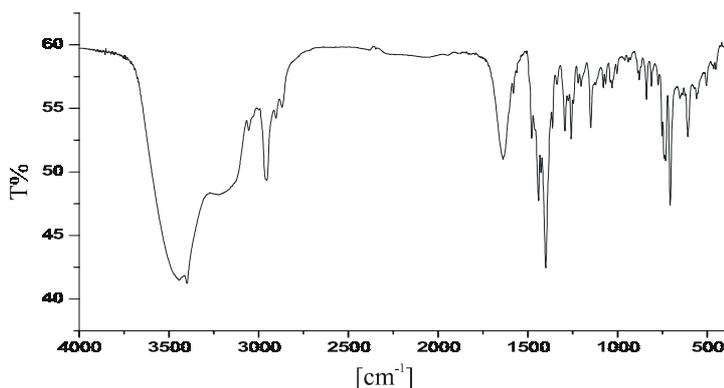
Tropfen Triethylamin hinzugeben und wird die Reaktionslösung unter Luftsauerstoffatmosphäre gerührt. Dabei wird das Mangan(II) zum Mangan(IV) oxidiert und die Lösung färbt sich von grün nach dunkelblau.

Zu der Lösung wird eine Lösung von Na(BPh₄) (0.34 g, 1 mmol) in Ethanol (50 ml) gegeben. Aus dieser Lösung kristallisiert der Komplex. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Umkristallisation aus einer Methanol-Toluol-Mischung (1:1 vol) erhalten.

Ausbeute: 127 mg (22%)

Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	79.14	8.83	6.75
gefunden:	77.90	9.09	7.86

Massenspektrum: 832 m/z (= [³LMn]⁺)



Synthese von [H₃L³Ga^{III}F₃]

Summenformel: C₅₁H₈₄N₆GaF₃

Molekülmasse: 907.98 g mol⁻¹

Zu einer Lösung von H₃L³ (0.78 g, 1 mmol) in Ethanol (20 ml) wird GaF₃·3H₂O (0.36 g, 2 mmol) gegeben. Die Lösung wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und dann in Wasser (100 ml) geschüttet. Dabei fällt das Produkt aus. Der Feststoff wird abgesaugt und mit viel Wasser, mit wenig Ethanol und Diethylether gewaschen.

Kristalle werden aus einer Dichlormethan-Methanol-Mischung (1:5 vol) bei -20°C erhalten.

Ausbeute: 0.67g (74%)

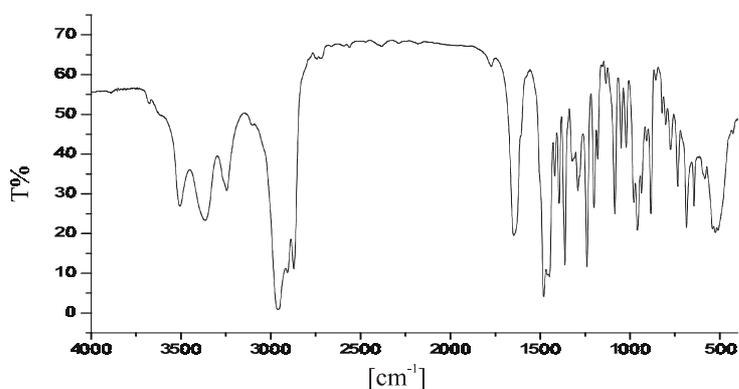
Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	62.23	9.89	7.64
gefunden:	62.13	9.08	9.70

Massenspektrum: 887 m/z ($= [\text{H}_3\text{L}\text{GaF}_2]^+$)

Kernresonanzspektren:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (s, 27H, t-Bu), 1.41(s, 27 H, t-Bu), 2.39 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H, Ring- CH_2), 3.51 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H, Ring- CH_2), 4.29 (sb, 6H, NH_2), 4.54 (s, 6H, CH_2), 7.03 (s, 3H, Ar-H), 7.27 (s, 3H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.9, 31.5$ (t-Bu, CH_3), 34.0, 34.6 (t-Bu, C^4), 48.2 (Ring- CH_2), 77.2 (CH_2), 118.8, 124.2, 128.1, 134.1, 139.7, 142.7 (Ar-H)



Synthese von $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}](\text{ClO}_4)$

Summenformel: $\text{C}_{51}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_4\text{ClCu}$

Molekülmasse: $979.71 \text{ g mol}^{-1}$

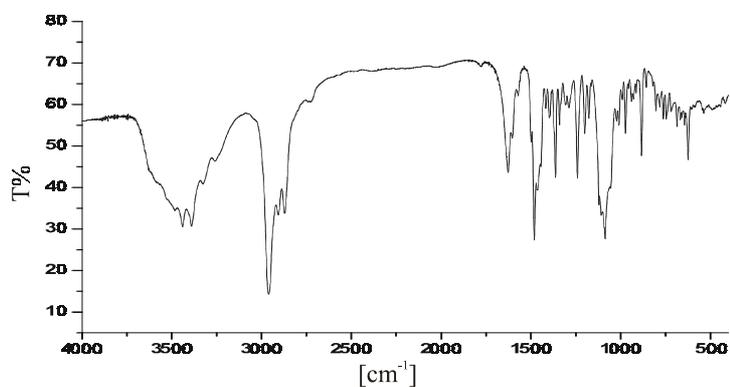
Zu einer Lösung von H_3L^3 (0.78 g, 1 mmol) in Ethanol (25 ml) wird $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.17 g, 1 mmol) gegeben. Es wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und

anschließend eine Lösung von Natriumperchlorat (0.70 g) in Ethanol (25 ml) hinzugegeben. Unter Rühren wird zu der Reaktionslösung Wasser (100 ml) gegeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

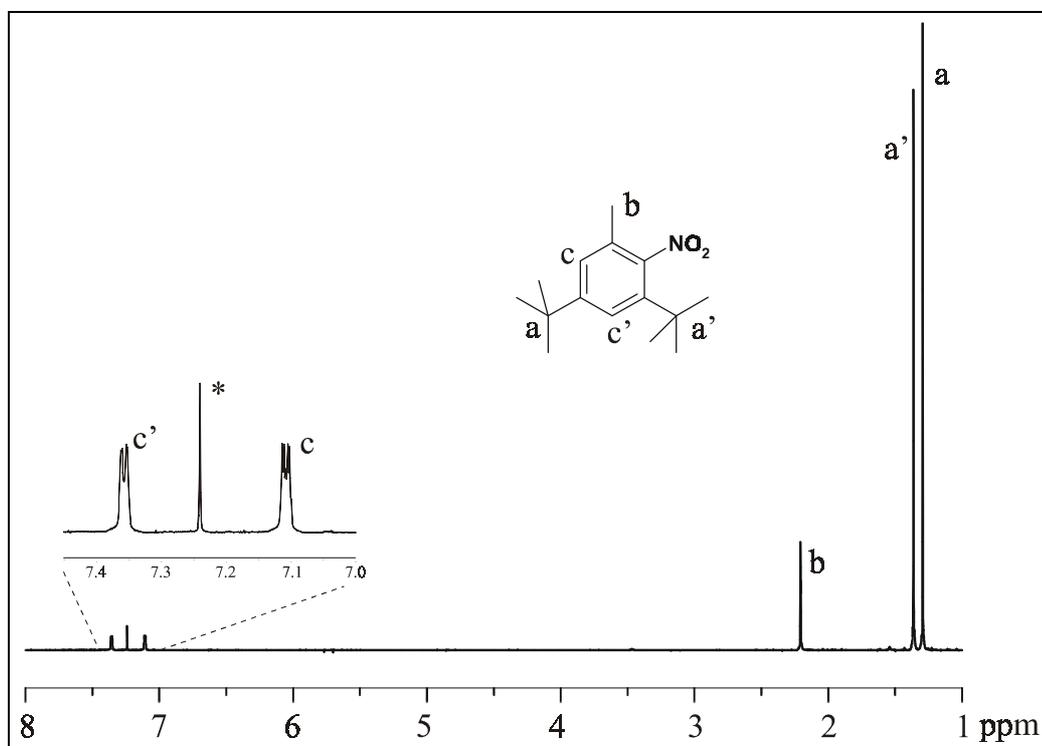
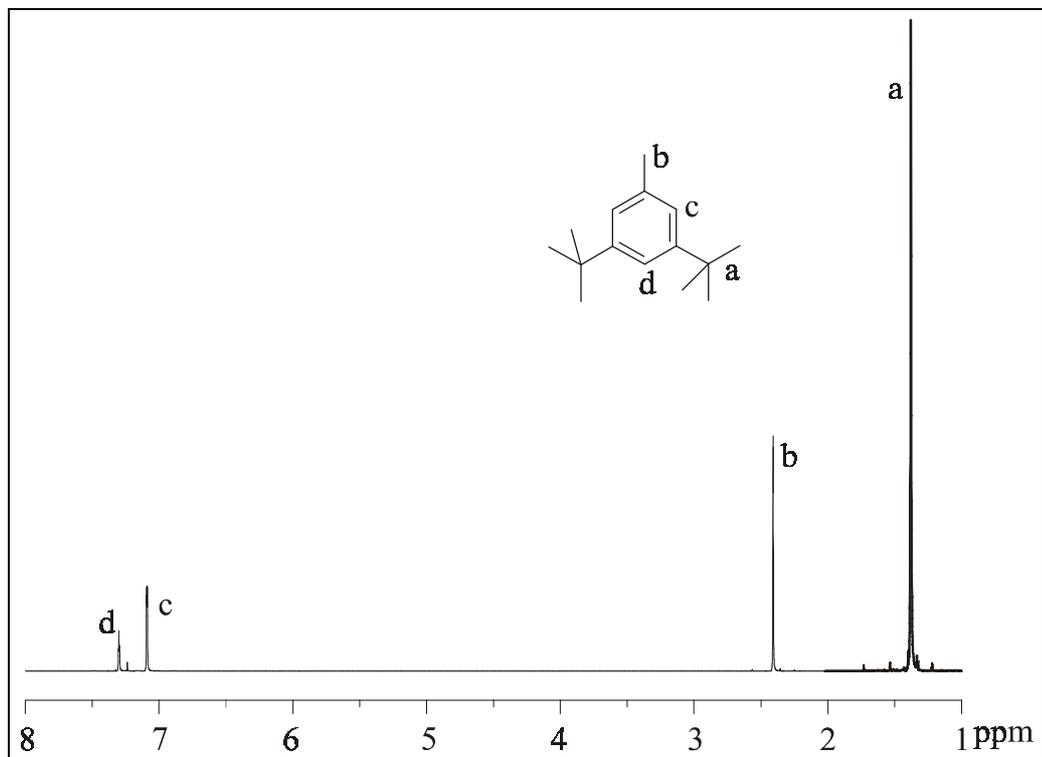
Ausbeute: 0.30 g (31%)

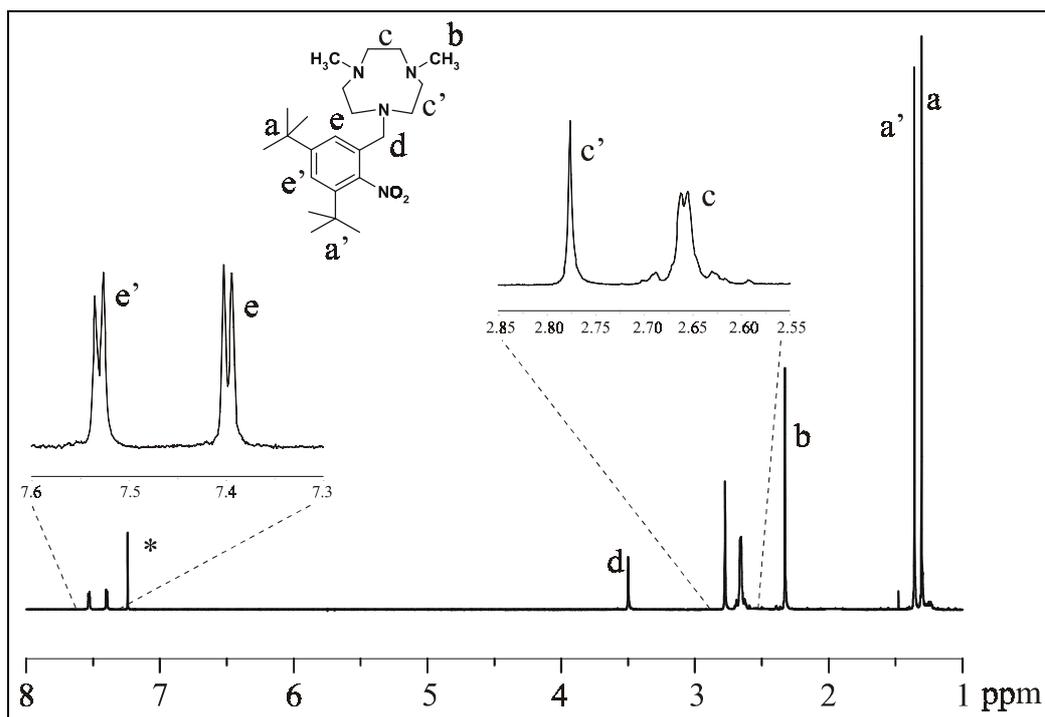
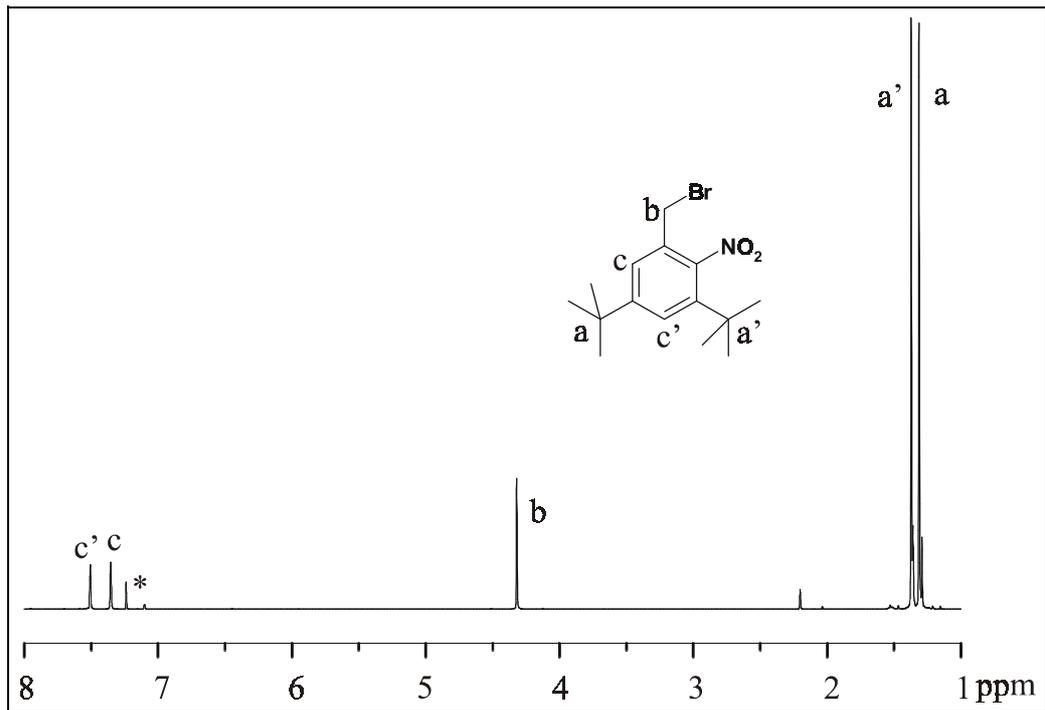
Elementaranalyse:	%C	%H	%N
berechnet:	60.13	8.83	8.09
gefunden:	59.34	8.74	8.28

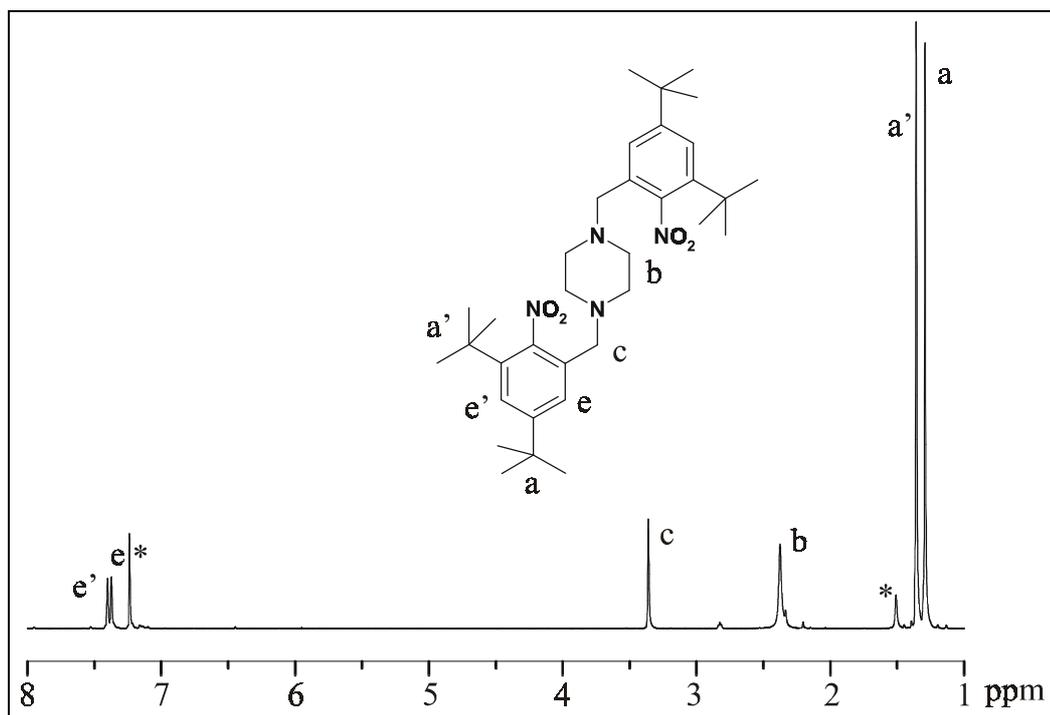
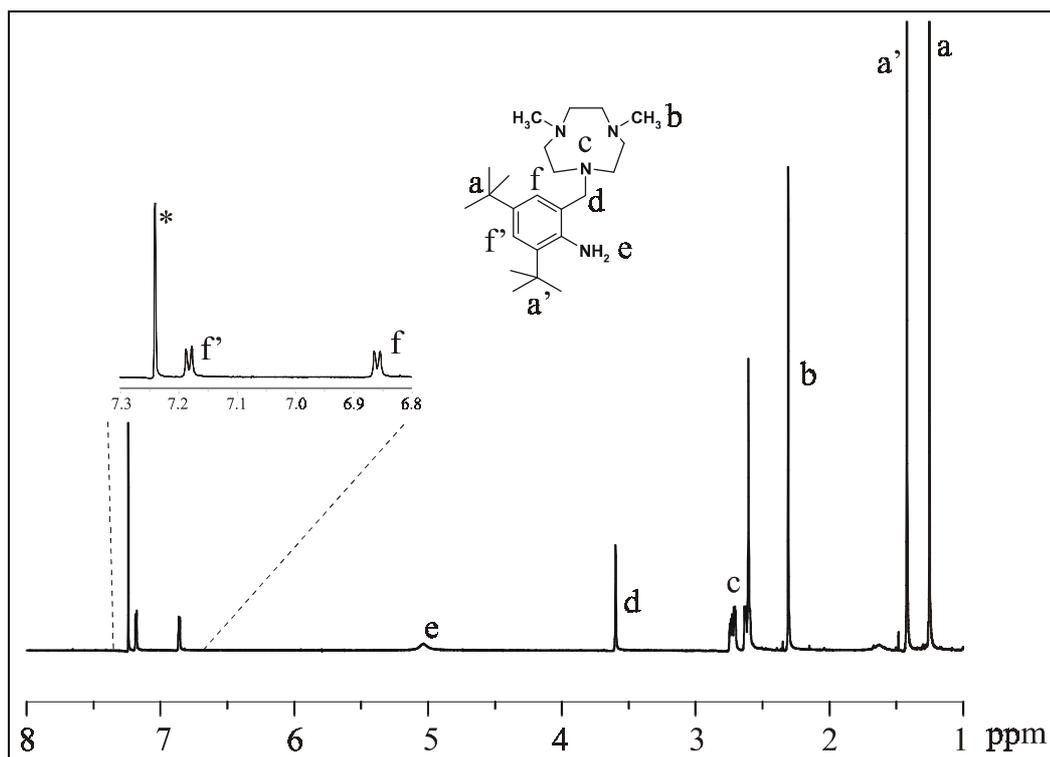
Massenspektrum: 880 m/z (= $[\text{H}_3\text{L}^3\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}]^+$)

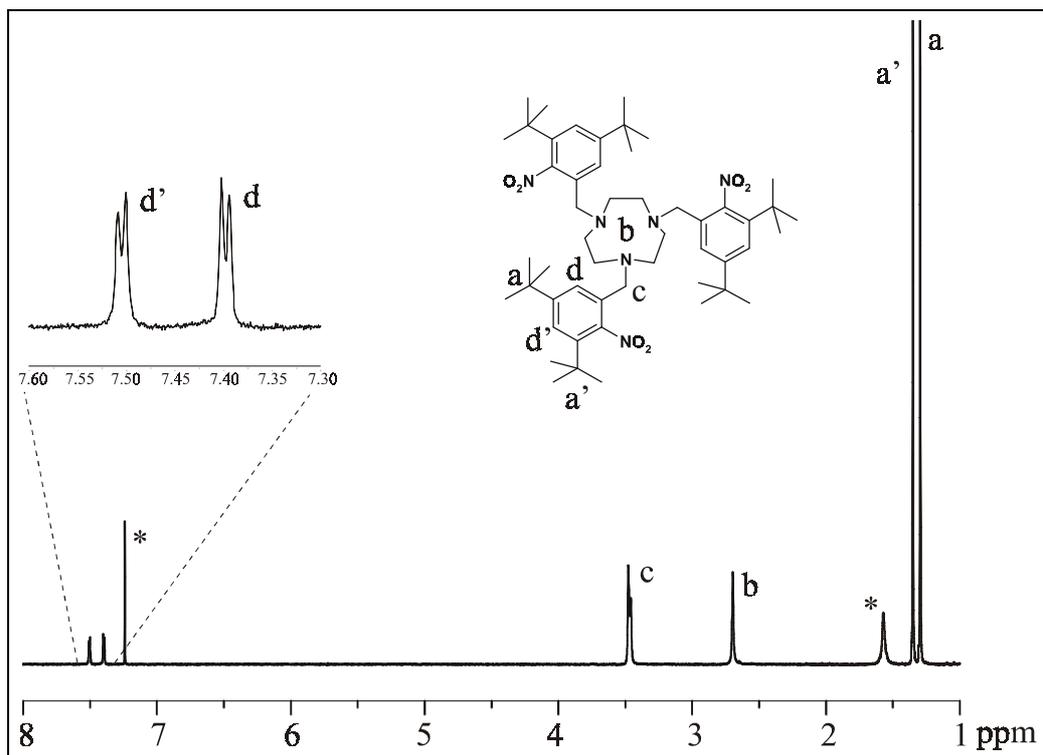
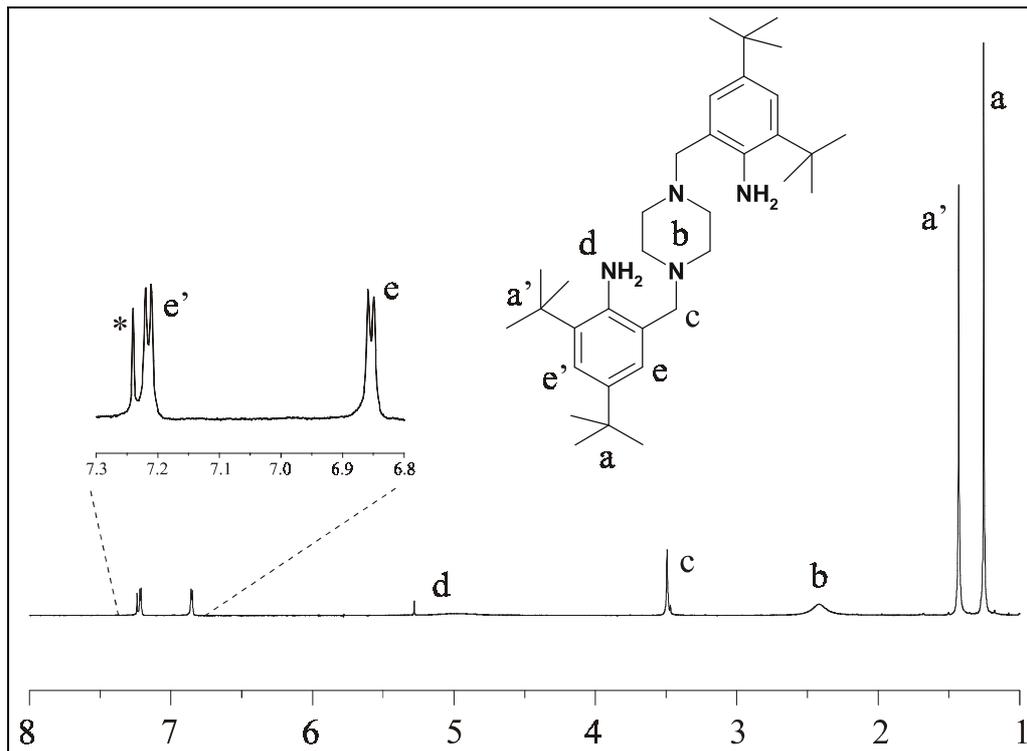


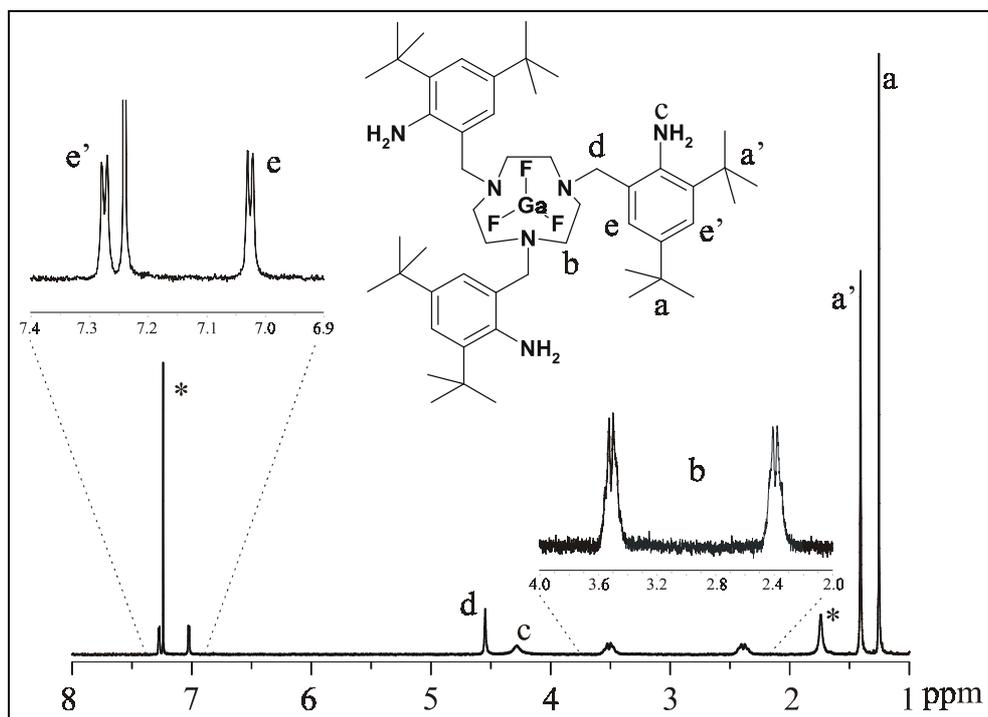
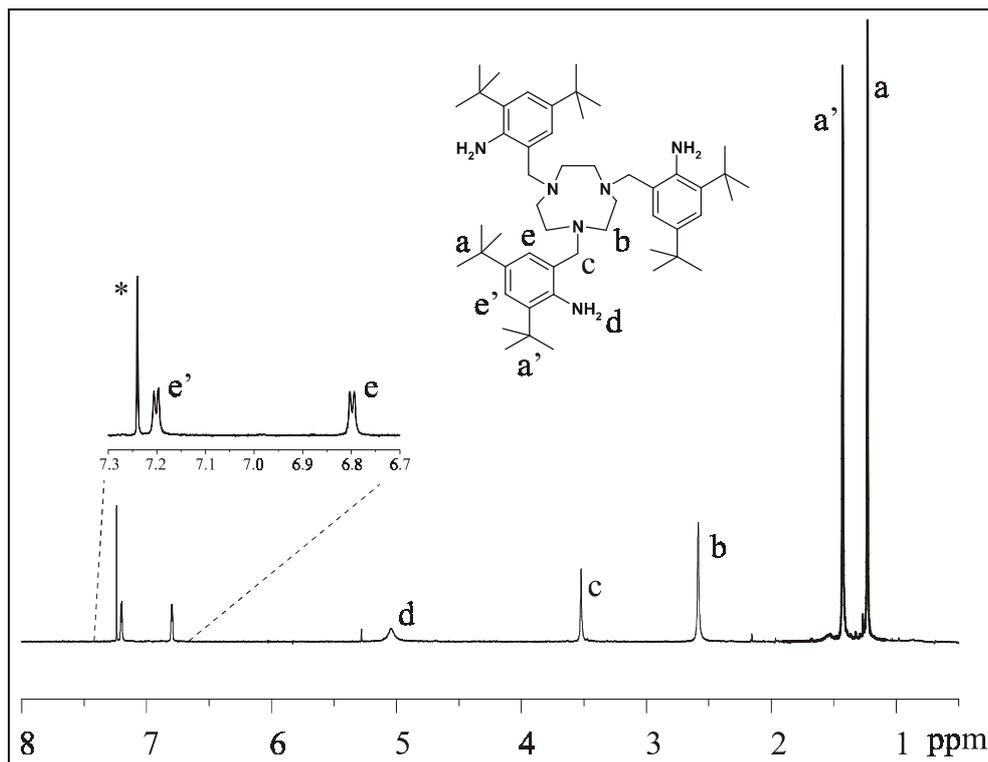
9. Anhang

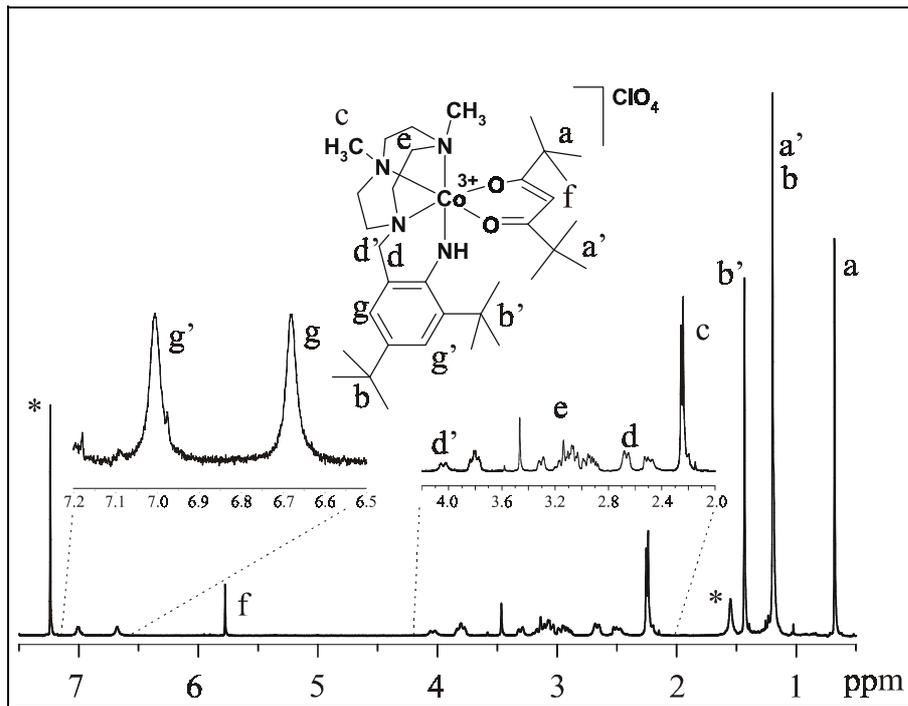
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren











Kristalldaten

Komplex	[L ¹ Co ^{III} (Bu ₂ acac)](ClO ₄)	[L ³ Mn ^{IV}](BPh ₄)
Lösungsmittel	1 CH ₃ OH	1 Toluol
Summenformel	C ₃₅ H ₆₄ ClCoN ₄ O ₇	C ₈₂ H ₁₀₉ BMnN ₆
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	747.30	1244.50
Kristallabmessungen / mm	0.24 x 0.24 x 0.23	0.84 x 0.14 x 0.10
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.281	1.140
Kristallsystem	Trigonal	Monoklin
Raumgruppe	R-3	P2(1)/c
a / Å	31.994 (5)	21.101 (4)
b / Å	31.994 (5)	19.209 (4)
c / Å	18.828 (3)	18.070 (4)
α / °	90	90
β / °	90	98.14 (3)
γ / °	120	90
Volumen / Å ³	16691 (4)	7251 (3)
Z	18	3
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.581	0.229

Meßdaten

Diffraktometer	Siemens SMART	Siemens SMART
Strahlung	Mo-K _α	Mo-K _α
Temperatur / K	100 (2)	100 (2)
Meßbereich 2θ / °	1.27 bis 22.50	1.44 bis 20.00
gemessene Reflexe	35110	19703
unabhängige Reflexe	4836	6764
verfeinerte Parameter	444	354
R-Wert / %	0.0731	0.1013
R _w -Wert / %	0.1637	0.2192
GOOF	1.064	0.995
Restelektronendichte / e Å ⁻³	2.042 und -0.319	0.536 und -0.807

Kristalldaten

Komplex	[H ₃ L ³ Ga ^{III} F ₃]	[H ₃ L ³ Cu ^{II} Cl](ClO ₄)
Lösungsmittel	6 CH ₃ OH, 1 CH ₂ Cl ₂	1 CH ₃ OH, 1.5 H ₂ O
Summenformel	C ₅₈ H ₁₁₀ Cl ₂ F ₃ GaN ₆ O ₆	C ₅₂ H ₉₁ Cl ₂ CuN ₆ O _{6.5}
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1185.14	1038.75
Kristallabmessungen / mm	0.56 x 0.49 x 0.28	0.25 x 0.18 x 0.14
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.129	1.211
Kristallsystem	Trigonal	Triklin
Raumgruppe	R-3	P-1
a / Å	18.940 (3)	13.814 (3)
b / Å	18.940 (3)	13.869 (3)
c / Å	33.672 (6)	18.171 (4)
α / °	90	81.48 (3)
β / °	90	69.13 (3)
γ / °	120	61.20 (3)
Volumen / Å ³	10461 (3)	2849.4 (11)
Z	6	2
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.53	0.528

Meßdaten

Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Siemens SMART
Strahlung	Mo-K _α	Mo-K _α
Temperatur / K	293 (2)	100 (2)
Meßbereich 2θ / °	2.56 bis 25.00	1.68 bis 25.00
gemessene Reflexe	4504	22724
unabhängige Reflexe	4100	9780
verfeinerte Parameter	233	671
R-Wert / %	0.0718	0.0689
R _w -Wert / %	0.1964	0.1566
GOOF	1.054	1.040
Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.974 und -0.324	0.759 und -0.608

Kristalldaten

Komplex	$[\text{H}_2\text{L}^2\text{Cu}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$	H_2L^2
Lösungsmittel	1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_9$	$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_4$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	829.34	520.83
Kristallabmessungen / mm	0.28 x 0.21 x 0.18	0.40 x 0.40 x 0.36
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1.335	1.077
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)	P2(1)/c
a / Å	11.4982 (9)	17.529 (3)
b / Å	10.6859 (8)	10.036 (2)
c / Å	16.838 (2)	9.1710 (9)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	94.47 (2)	95.44 (2)
$\gamma / ^\circ$	90	90
Volumen / Å ³	2062.6 (3)	1606.1 (5)
Z	2	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.714	0.063

Meßdaten

Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD	Nonius Kappa-CCD
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$	Mo-K $_{\alpha}$
Temperatur / K	100 (2)	100 (2)
Meßbereich $2\vartheta / ^\circ$	2.26 bis 24.00	2.33 bis 25.00
gemessene Reflexe	22082	20610
unabhängige Reflexe	6071	2819
verfeinerte Parameter	455	209
R-Wert / %	0.0580	0.0658
R _w -Wert / %	0.1182	0.1821
GOOF	0.950	1.082
Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.493 und -0.354	0.418 und -0.415

10. Literaturverzeichnis

- [1] A. Sokolowski, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Chem.Comm.* **1996**, 1671
- [2] A. Sokolowski, J. Müller, T. Weyhermüller, R. Schnepf, P. Hildebrandt, K. Hildenbrand, E. Bothe, K. Wieghardt, *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, 119, 8889
- [3] A. Sokolowski, H. Leutbecher, T. Weyhermüller, R. Schnepf, E. Bothe, E. Bill, P. Hildebrandt, K. Wieghardt, *J.Biol.Inorg.Chem.* **1997**, 2, 444
- [4] B. Adam, E. Bill, E. Bothe, B. Goerd, G. Haselhorst, K. Hildenbrand, A. Sokolowski, S. Steenken, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Chem.Eur.J.* **1997**, 3, 308
- [5] M. D. Snodin, L. Ould-Mousaa, U. Wallmann, S. Lecomte, V. Bachler, E. Bill, H. Hummel, T. Weyhermüller, P. Hildebrandt, K. Wieghardt, *Chem.Eur.J.* **1999**, 5, 2554
- [6] R. Schnepf, A. Sokolowski, J. Müller, V. Bachler, K. Wieghardt, P. Hildebrandt, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, 120, 2352
- [7] A. Sokolowski, B. Adams, T. Weyhermüller, A. Kikuchi, K. Hildenbrand, R. Schnepf, P. Hildenbrandt, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg.Chem.* **1997**, 36, 3702
- [8] P. Chaudhuri, M. Hess, U. Florke, K. Wieghardt, *Angew.Chem.* **1998**, 110, 2344
- [9] P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew.Chem.* **1999**, 111, 1165
- [10] P. Chaudhuri, M. Hess, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg.Chem.* **1999**, 38, 2781
- [11] P. Chaudhuri, M. Hess, J. Müller, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121, 9599
- [12] G. Merényi, J. Lind, *N-Centered Radicals*, ed. Z. B. Alfassi, John Wiley & Sons, **1998**, 599
- [13] W. C. Danen, F. A. Neugebauer, *Angew.Chem.* **1975**, 87, 823
- [14] D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew.Chem.* **1982**, 94, 708
- [15] D. Sellmann, J. Müller, *J.Organomet.Chem.* **1985**, 281, 249
- [16] R. Groß, W. Kaim, *Angew.Chem.* **1985**, 97, 869

- [17] R. Groß, W. Kaim, *Inorg.Chem.* **1987**, 26, 3596
- [18] E. T. Denisov, I. V. Khudyakov, *Chem.Rev.* **1987**, 87, 1313-1357
- [19] B. Poeggeler, R. J. Reiter, D. X. Tan, L. D. Chen, L. C. Manchester, *J.Pineal Res.* **1993**, 14, 151
- [20] A. L. P. Houseman, P. E. Doan, D. B. Goodin, B. M. Hoffman, *Biochemistry* **1993**, 322, 4430
- [21] J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem.Rev.* **1998**, 98, 705
- [22] J. E. Huyett, P. E. Doan, R. Gurbiel, A. L. P. Houseman, M. Sivaraja, D. B. Goodin, B. M. Hoffman, *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, 117, 9033
- [23] B. M. Hoffman, *Acc.Chem.Res.* **1991**, 24, 164
- [24] M. Sivaraja, D. B. Goodin, M. Smith, B. M. Hoffman, *Science* **1989**, 245, 738
- [25] A. Sancar *Biochemistry* **1994**, 33, 2
- [26] P. F. Heelis, T. Okamura, A. Sancar, *Biochemistry* **1990**, 29, 5694
- [27] S.-T. Kim, A. Sancar, C. Essenmacher, G. T. Babcock, *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.* **1993**, 90, 8023
- [28] C. Essenmacher, S.-T. Kim, M. Atamian, G. T. Babcock, A. Sancar, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, 115, 1602
- [29] A. J. Baron, C. Steens, C. Wilmot, K. D. Seneviratne, V. Blakeley, D. M. Dooley, S. E. V. Phillips, P. F. Knowles, M. J. McPherson, *J.Biol.Chem.* **1994**, 269, 25095
- [30] J. M. Bollinger, Jr., W. H. Tong, N. Ravi, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, J. Stubbe, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 8024
- [31] P. Norlund, H. Eklund, *J.Mol.Biol.* **1993**, 232, 123
- [32] M. Sahlin, G. Lassmann, S. Pötsch, A. Slaby, B.-M. Sjöberg, A. Gräslund, *J.Biol.Chem.* **1994**, 269, 11699
- [33] D. B. Goodin, A. G. Mauk, M. Smith, *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.* **1986**, 83, 1295
- [34] S. E. Walden, R. A. Wheeler, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2* **1996**, 2663
- [35] S. E. Walden, R. A. Wheeler, *J.Phys.Chem.* **1996**, 100, 1530
- [36] F. Himo, L. A. Eriksson, *J.Phys.Chem.* **1997**, 101, 9811
- [37] J. H. Dawson, *Science* **1988**, 240, 433

- [38] H. Mei, K. Wang, N. Pepper, G. Weatherly, D. S. Cohen, M. Miller, G. Pielak, B. Durham, F. Millet, *Biochemistry* **1999**, 38, 6846
- [39] K. Wang, H. Mei, L. Geren, M. A. Miller, A. Saunders, X. Wang, J. L. Waldner, G. J. Pielak, B. Durham, F. Millett, *Biochemistry* **1996**, 35, 15107
- [40] B. A. Barry, M. K. El-Deeb, P. O. Sandusky, G. T. Babcock, *J.Biol.Chem.* **1990**, 265, 20139
- [41] C. W. Haganson, G. T. Babcock, *Biochemistry* **1992**, 31, 11874
- [42] P. Norlund, B.-M. Sjöberg, H. Ecklund, *Nature* **1990**, 345, 593
- [43] M. M. Whittaker, P. J. Kersten, N. Nakamura, J. Sanders-Loehr, E. S. Schweizer, J. W. Whittaker, *J.Biol.Chem.* **1996**, 271, 681
- [44] M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J.Biol.Chem.* **1988**, 263, 6074
- [45] R. M. Wachter, B. P. Branchaud, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, 118, 1782
- [46] M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *Biophys.J.* **1993**, 63, 762
- [47] R. M. Wachter, M. P. Montague-Smith, B. P. Branchaud, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, 115, 798
- [48] A. Mradufu, G. M. Cree, A. S. Perlin, *Can.J.Chem.* **1971**, 49, 3429
- [49] J. Müller, T. Weyhermüller, E. Bill, P. Hildenbrandt, L. Ould-Moussa, T. Glaser, K. Wieghardt, *Angew.Chem.* **1998**, 110, 637
- [50] A. Sokolowski, Dissertation Bochum **1996**
- [51] J. Müller, Dissertation Bochum **1999**
- [52] C. Heller, H. M. McConnell, *J.Chem.Phys.* **1960**, 32, 1535
- [53] H. Wieland, *Liebigs Ann.Chem.* **1911**, 381, 200
- [54] F. A. Bell, A. Ledwith, D. C. Sherrington, *J.Chem.Soc.C* **1969**, 2719
- [55] H. J. McHwain, *J.Chem.Soc.* **1937**, 1704
- [56] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Accounts Chem.Res.* **1985**, 18, 148
- [57] G. N. R. Tripathi, *Time Resolved Spectroscopy*, ed. R. J. H. Clark, R. E. Hester, John Wiley & Sons, Chichester **1989**, 157
- [58] D. Griller, L. R. C. Barclay, K. U. Ingold, *J.Am.Chem.Soc.* **1975**, 97, 6151
- [59] M. Jonsson, J. Lind, T. E. Eriksen, G. Merényi, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.2* **1993**, 1567

- [60] J. Lind, X. Shen, T. E. Eriksen, G. Merényi, *J.Am.Chem.Soc.* **1990**, 112, 479
- [61] M. Jonsson, D. D. M. Wayner, J. Luszyk., *J.Phys.Chem.* **1996**, 100, 17539
- [62] M. Jonsson, J. Lind, G. Merényi, T. E. Eriksen, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.2* **1995**, 61
- [63] M. Jonsson, J. Lind, T. E. Eriksen, G. Merényi, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 1423
- [64] F. G. Bordwell, X.-M. Zhang, J.-P. Cheng, *J.Org.Chem.* **1993**, 58, 6410
- [65] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, *J.Am.Chem.Soc.* **1991**, 113, 1736
- [66] I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, S. Bhowmik, *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, 90, 23
- [67] E. J. Land, G. Porter, *J.Chem.Soc.* **1961**, 3540
- [68] G. Cauquis, M. Geniès, *C.R.Acad.Sc. Paris, Ser.C* **1967**, 265, 1340
- [69] N. M. Atherton, E. J. Land, G. Porter, *Trans.Faraday Soc.* **1963**, 59, 818
- [70] P. Neta, R. W. Fessenden, *J.Phys.Chem.* **1974**, 78, 523
- [71] C. Adamo, R. Subra, A. Di Mattheo, V. Barone, *J.Chem.Phys.* **1998**, 109, 10244
- [72] G. N. R. Tripathi, R. H. Schuler, *J.Chem.Phys.* **1987**, 86, 3795
- [73] L. Qin, G. N. R. Tripathi, R. H. Schuler, *Z.Naturforsch.A* **1985**, 40, 1026
- [74] G. N. R. Tripathi, R. H. Schuler, *Chem.Phys.Lett.* **1984**, 110, 542
- [75] F. H. Köhler, N. Hebandanz, U. Thewalt, B. Kanellakopulos, R. Klenze, *Angew.Chem.* **1974**, 96, 697
- [76] J. Heck, W. Massa, P. Weinig, *Angew.Chem.* **1974**, 96, 7833
- [77] M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J.Am.Chem.Soc.* **1974**, 96, 7669
- [78] J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J.Am.Chem.Soc.* **1974**, 96, 7833
- [79] R. Groß, W. Kaim, *Angew.Chem.* **1984**, 96, 610
- [80] J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J.Am.Chem.Soc.* **1983**, 105, 61
- [81] B. Adams, Dissertation Bochum **1995**
- [82] U. Wallmann, Dissertation Bochum **1998**
- [83] O. Schlager, Dissertation Bochum **1993**
- [84] O. Schlager, K. Wieghardt, H. Grondy, A. Rufinska, B. Nuber, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 6440
- [85] O. Schlager, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 6449

- [86] O. Schlager, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 6456
- [87] H. Endres, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1984**, 78, 513
- [88] A. V. Firth, D. W. Stephan, *Inorg.Chem.* **1998**, 37, 4732
- [89] J. E. Hill, R. D. Profflet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew.Chem.* **1990**, 102, 713
- [90] C. H. Zambrano, R. D. Profflet, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1993**, 12, 689
- [91] A. K. Hughes, S. M. B. Marsh, J. A. K. Howard, P. S. Ford, *J.Orgaomet.Chem.* **1997**, 528, 195
- [92] D. D. VanderLende, J. M. Boncella, K. A. Abboud, *Acta Crystallogr., Sect.C* **1995**, 51, 591
- [93] P. L. Holland, R. A. Andersen, R. G. Bergmann, J. Huang, S. P. Nolan, *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, 119, 12800
- [94] A. A. Danopoulos, D. M. Hankin, G. Wilkinson, S. M. Cafferkey, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1997**, 16, 3879
- [95] A. Sekine, Y. Ohashi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 1991, 64, 2183
- [96] A. R. Johnson, P. W. Wanandi, C. C. Cummins, W. M. Davis, *Organometallics* **1994**, 13, 2907
- [97] A. R. Johnson, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Organometallics* **1996**, 15, 3825
- [98] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, 118, 10175
- [99] P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, 117, 2110
- [100] S. L. Stokes, W. M. Davis, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Organometallics* **1996**, 15, 4521
- [101] M. G. Fickes, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, 117, 6384
- [102] D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *Angew.Chem.* **1998**, 110, 983
- [103] K. B. P. Rупpa, K. Feghali, I. Kovacs, K. Aparna, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, C. Bensimon, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1595
- [104] D. Reardon, I. Kovacs, K. B. P. Rупpa, K. Feghali, S. Gambarotta, J. Petersen, *Chemistry - A European Journal* **1997**, 3, 1482

- [105] K. B. P. Rupp, N. Desmangles, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg.Chem.* **1997**, 36, 1194
- [106] J. Feldmann, J. C. Calabrese *Chem.Comm.* **1991**, 1042
- [107] V. J. Murphy, H. Turner, *Organometallics* **1997**, 16, 2495
- [108] R. R. Schrock, F. Schattenmann, M. Aizenberg, W. M. Davis, *Chem.Comm.* **1998**, 199
- [109] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, 16, 1810
- [110] Y. Huang, N. Etkin, R. R. Heyn, T. T. Nadasdi, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, 15, 2320
- [111] C. Rosenberger, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg.Chem.* **1997**, 36, 123
- [112] K. Nomura, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg.Chem.* **1996**, 35, 3695
- [113] N. Risch, B. Meyer-Roscher, M. Langhals, *Z.Naturforsch.B.* **1994**, 49, 141
- [114] M. G. J. Beets, W. Meerburg, H. v. Essen, *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas* **1959**, 78, 570
- [115] J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbraenk, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas* **1956**, 75, 301
- [116] P. C. Myhre, M. Beug, L. L. James, *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, 90, 2105
- [117] J. V. Crivello, *J.Org.Chem.* **1981**, 46, 3056
- [118] G. Lock, *Chem. Ber.* 1940, 731, 1377
- [119] C. G. Müller, S. W. Gordon,-Wylie, C. P. Horwitz, S. A. Strazisav, D. K. Peraino, G. R. Clark, S. T. Weintraub, T. J. Collins, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, 120, 11540
- [120] T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *J.Am.Chem.Soc.* **1989**, 111, 4511
- [121] F. M. MacDonnell, N. L. P. Fackler, C. Stern, V. O'Halloran, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 7431
- [122] G. N. R. Tripathi, R. H. Schuler, *J.Phys.Chem.* **1984**, 81, 113
- [123] T. Ohno, S. Kato, S. Kaizaki, I. Hanazaki, *Inorg.Chem.* **1986**, 25, 3853
- [124] R. M. Buchanan, S. L. Kessel, H. H. Downs, C. G. Pierport, D. N. Hendrickson, *J.Am.Chem.Soc.* **1978**, 100, 7894
- [125] S. R. Sofen, D. C. Ware, S. R. Cooper, K. N. Raymond, *Inorg.Chem.* **1979**, 18, 234

- [126] H. H. Downs, R. M. Buchanan, C. G. Pierport, *Inorg.Chem.* **1979**, 18, 1736
- [127] R. M. Buchanan, J. Clafin, C. G. Pierport, *Inorg.Chem.* **1983**, 22, 2552
- [128] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, H. U. Güdel, L. Pardi, *Inorg.Chem.* **1989**, 28, 3089
- [129] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Weinheim, **1993**
- [130] T. Beißel, Dissertation Bochum **1997**
- [131] J. K. Tauer, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 606
- [132] W. Weltner, Jr., K. S. Pitzer, *J.Am.Chem.Soc.* **1951**, 73, 2606
- [133] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1962, 474
- [134] S. Sarker, R. N. Joarder, *J.Chem.Phys.* **1993**, 99, 2032
- [135] D. L. Wertz, R. K. Kruth, *J.Chem.Phys.* **1967**, 47, 388
- [136] M. Magini, G. Paschina, G. Piccaluga, *J.Chem.Phys.* **1982**, 77, 2051
- [137] A. H. Narten, A. Habenschuss, *J.Chem.Phys.* **1984**, 80, 3387
- [138] D. G. Montague, I. P. Gibson, J. C. Dore, *Mol.Phys.* **1981**, 44, 1355
- [139] Y. Tanaka, N. Ohtomo, K. Arakawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1984**, 57, 644
- [140] U. Buck, B. Schmidt, J. G. Sieberts, *J.Chem.Phys.* **1993**, 99, 9428
- [141] U. Buck, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **1992**, 96, 1275
- [142] U. Buck, B. Schmidt, *J.Chem.Phys.* **1993**, 98, 9410
- [143] U. Buck, I. Ettischer, *J.Chem.Phys.* **1994**, 100, 6974
- [144] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**
- [145] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord.Chem.Rev.* **1970**, 5, 143
- [146] B. J. Hathaway, F.S. Stephens, *J.Chem.Soc.* 1970, 884
- [147] M. G. Patch, K. P. Simolo, C. J. Carrano, *Inorg.Chem.* **1982**, 21, 2972
- [148] Z. Kovacs, A. D. Sherry, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9269

Lebenslauf

Name	Frank Nils Penkert
Geburtsdatum	09.01.1971
Geburtsort	Haan
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1977 - 1981	Grundschule Korschenbroich
1981 - 1990	Gymnasium Korschenbroich
Mai 1990	allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Wehrdienst

Juli 1990 bis Juni 1991	Grundwehrdienst in Dörverden
----------------------------	---------------------------------

Studium

Oktober 1991	Beginn des Diplomstudiengangs Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Februar 1994	Diplom-Vorprüfung in Chemie
März 1994	Hauptstudium Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen
Mai 1995 bis Juli 1995	Erasmus-Studienaufenthalt an der University of Wales in Bangor (Prof. Dr. Baird)
Januar 1996 bis Januar 1997	Anfertigung der Diplomarbeit im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen (Prof. Dr. Lackner)
Februar 1997	Diplom-Hauptprüfung in Chemie
März 1997 bis Februar 2000	Anfertigung der Dissertation am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr (Prof. Dr. Wieghardt)

Berufstätigkeit

Januar 1996 bis Februar 1997	Wissenschaftliche Hilfskraft am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen
März 1997 bis Februar 2000	Stipendiat am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim an der Ruhr