

Reaktionen von einkernigen Eisen(II)- Benzoat- und Ketocarboxylat- Komplexen mit molekularem Sauerstoff

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Christian Rauber

Betreuer der Arbeit: Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07.07.2008

Kaiserslautern 2008

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 07.07.2008 als
Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. W. Trommer

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. S. Kubik

1. Berichterstatter:

Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. H.-J. Krüger, Ph.D. in der Zeit von Dezember 2003 bis März 2008 angefertigt.

Herrn Prof. H.-J. Krüger, Ph.D. danke ich für die sehr gute Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft und Begeisterungsfähigkeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

Für meine Familie

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
α -KG	α -Ketoglutar säure
BF	Benzoylformiat
d	Dublett
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
ESI	Elektronsprayionisation
GC	Gaschromatogramm
ⁱ Pr	Isopropyl
L-N ₄ H ₂	2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N ₄ Me ₂	N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N ₄ ^t Bu ₂	N,N'-di- <i>tert.</i> -Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-6TLA	Tris[(6-methyl-2-pyridiyl)methyl]amin
m	Multipllett
MS	Massenspektrum
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
s	Singulett
t	Tripllett
Tab.	Tabelle
tnpa	Tris(6-neopentylamino-2-pyridylmethyl)amin
TPA	Tris(2-pyridylmethyl)amin
^t Bu	<i>tert.</i> -Butyl

Verbindungsverzeichnis

- 1** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$
- 1a** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})]^+$
- 1b** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$
- 1c** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{MeCN})]^+$
- 2** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$
- 3** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$
- 3a** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$
- 4** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$
- 4a** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]^+$
- 4b** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{OPh})_2]^+$
- 5** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$
- 5a** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$
- 6** $\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$
- 6a** $\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$
- 7a** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$
- 8** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$
- 8a** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})]^+$
- 9** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 10a** $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF}))_2(\mu\text{-O})]^{2+}$
- 11a** $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\text{BF})(\text{O}_2\text{CPh})(\mu\text{-O})]^{2+}$
- 12** $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CPh}))_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$
- 13** $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{O}_2\text{CPh}))_2(\mu\text{-O})](\text{BPh}_4)_2$
- 14a** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$
- 14b** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Struktur und Reaktivität des Komplexes [Fe(L-N₄^tBu₂)(O₂CPh)(EtOH)](BPh₄)	11
2.1 Der Komplex [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(O ₂ CPh)(EtOH)](BPh ₄)	11
2.2 Der Komplex [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(O ₂ CPh)(PhCH ₂ OH)](BPh ₄)	23
2.3 Reaktion gegenüber Sauerstoff	31
2.4 Der Komplex [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(O ₂ CPh)(OH)](BPh ₄)	35
2.5 Reaktivität des Komplexes [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(O ₂ CPh)(EtOH)](BPh ₄) mit Sauerstoff in Gegenwart von Phenolen und p-Hydrobenzochinonen	45
2.5.1 <i>Literaturüberblick zur Phenoloxidation</i>	45
2.5.2 <i>Reaktivität von elektronenarmen Phenolen</i>	52
2.5.3 <i>Reaktion mit elektronenreichen Phenolen</i>	62
2.6 Mechanistische Aspekte	83
2.7 Reaktion von [(Fe(L-N ₄ Me ₂)(μ-O ₂ CPh)) ₂](BPh ₄) ₂ bzw. [(Fe(L-N ₄ Me ₂)(O ₂ CPh)) ₂ (μ-O)](BPh ₄) ₂ mit 2,6-Di- <i>tert.</i> -butylphenol und Sauerstoff	88
2.8 Reaktion mit Hydrobenzochinonen	90
2.9 Oxidation von Aminen durch Benzochinone	104
2.9.1 <i>Modellsystem für topachinonabhängige Aminoxidasen</i>	104
2.9.2 <i>Oxidation von Benzylamin durch p-Benzochinone</i>	107
2.9.3 <i>Oxidation weiterer aliphatischer Amine durch p-Benzochinon</i>	110
2.9.4 <i>Zusammenfassung</i>	111
3. Struktur- und Reaktionschemie von α-Ketocarboxylatkomplexen	113
3.1 Der Komplex [Fe(L-N ₄ Me ₂)(BF)(MeOH)](BPh ₄)	113
3.2 Der Komplex [Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(BF)](BPh ₄)	122

4. Zusammenfassung	146
5. Experimenteller Teil	155
5.1 Analysenmethoden und –geräte	155
5.2 Ausgangsverbindungen	156
5.3 Versuchsbeschreibungen	156
6. Literatur	180
7. Anhang	184
8. Dank	245
9. Lebenslauf	246

1. Einleitung

In der Arbeitsgruppe Krüger wird intensiv die Koordinationschemie von Derivaten des Makrozyklus 2,11-Diaza-[3.3](2,6)pyridinophan $L-N_4R_2$ untersucht (Abbildung 1.1).

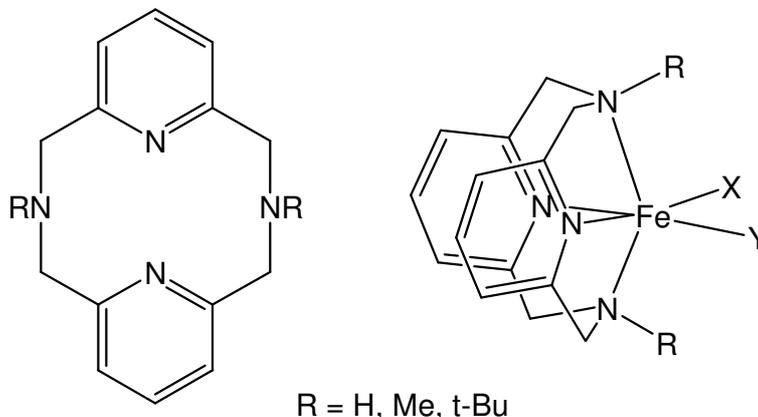


Abbildung 1.1: Der Makrozyklus $L-N_4R_2$

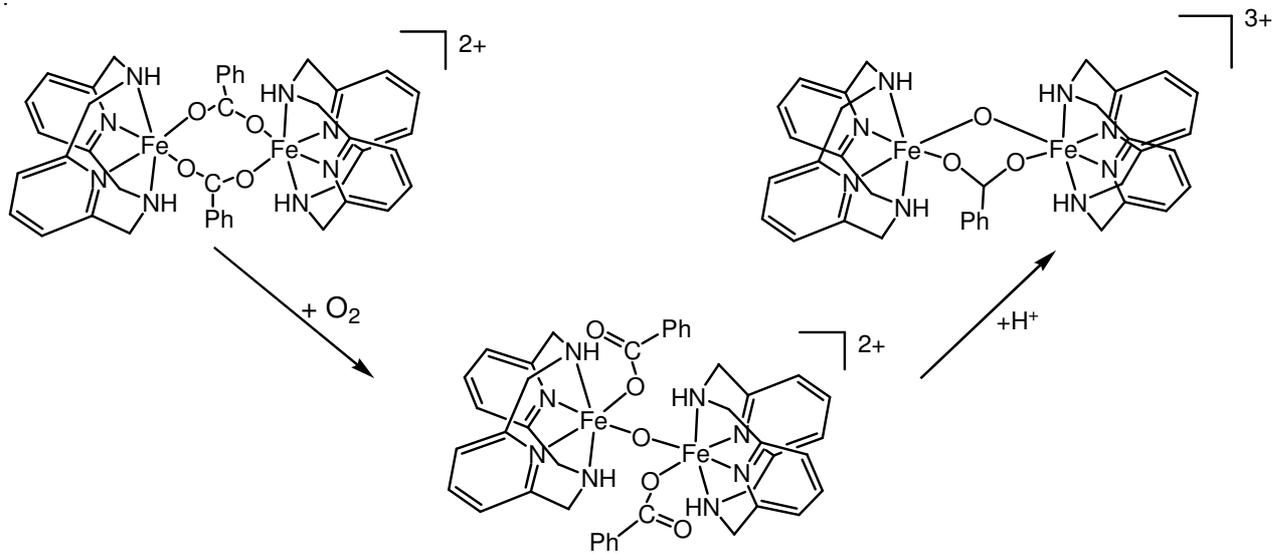
Diese Liganden verfügen über vier potentielle Stickstoffdonoratome. Es hat sich gezeigt, dass der Zyklus zu klein ist, um äquatorial an ein Metallion gebunden zu werden. So werden in fast allen Fällen *cis*-oktaedrische Komplexe mit Metallionen gebildet. Der gebundene Ligand ist dabei entlang der Aminstickstoffatom-Aminstickstoffatom-Achse gefaltet.

Die bisherigen Studien haben gezeigt, dass wenn der Ligand vierzählig gebunden ist, er diese Koordination auch beibehält. Dies hat zur Folge, dass jede Reaktionschemie von Metallkomplexen mit einem $L-N_4R_2$ -Liganden fast ausschließlich an den beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen stattfinden kann. Zusätzlich bietet dieses Ligandensystem den Vorteil, dass die Substituenten der beiden Aminstickstoffatome sich oberhalb bzw. unterhalb der beiden *cis*-ständigen, vom Makrozyklus nicht beanspruchten, Koordinationsstellen befinden. Durch Variation der Aminstickstoffsubstituenten kann man hierdurch über sterische Wechselwirkungen Einfluss auf die Reaktionen an den beiden *cis*-ständigen Koordinationsstellen nehmen.

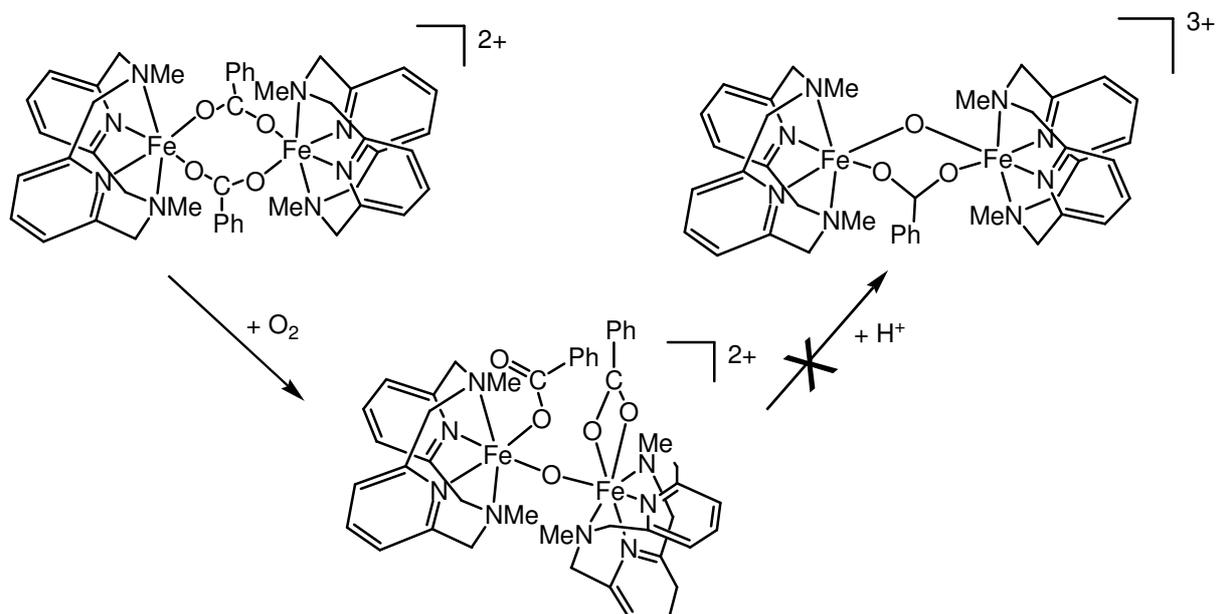
Dies wurde zum Beispiel durch die Reaktionen einer Serie von Eisen(II)-Benzoat-Komplexen mit molekularem Sauerstoff verdeutlicht, bei denen die Substituenten an den Aminstickstoffatomen des Makrozyklus von Wasserstoff- über Methyl- zu *tert.*-Butylsubstituenten größer wurden.

Mit dem Liganden $L-N_4H_2$ wurde ein zweikerniger Bis(μ -benzoato)-verbrückter Dieisen(II)-Komplex isoliert, der recht schnell mit molekularem Sauerstoff zu einem Dieisen(III)-Komplex mit einer linearen μ -Oxobrücke reagiert. Bei Zugabe von starker Säure wird ein

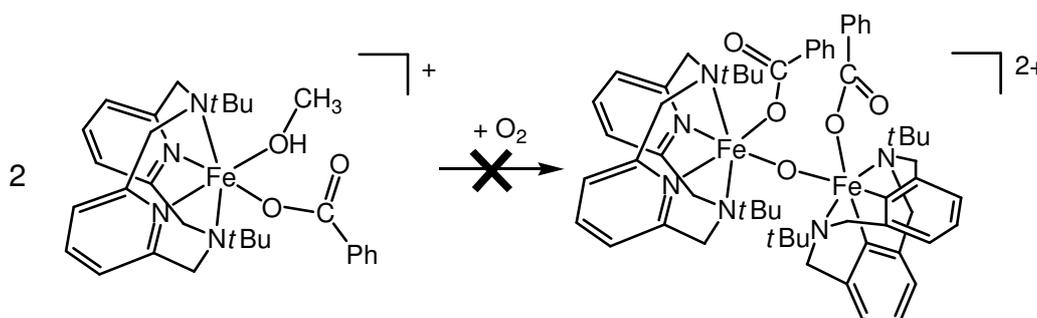
Benzoat-Ligand protoniert und verlässt die Ligandensphäre. Es entsteht daraufhin ein μ -Oxo- μ -Benzoato-Dieisen(III)-Komplex:



Führt man statt der Wasserstoffatome sterisch etwas anspruchsvollere Methylsubstituenten in den makrozyklischen Liganden ein, so lässt sich immer noch ein bis(μ -benzoato)-verbrückter Dieisen(II)-Komplex herstellen. Wird dieser Komplex mit Sauerstoff umgesetzt, so entsteht ein μ -Oxo-Dieisen(III)-Komplex, in dem aber aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen die beiden makrozyklischen Ligandeneinheiten um 110° zueinander verdrillt sind. Für die Entstehung des μ -Oxo- μ -Benzoato-Dieisen(III)-Komplexes ist es aber notwendig, dass die beiden Eisenionen und alle Sauerstoffatome annähernd in einer Ebene liegen können. Dies ist jedoch aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen nicht mehr möglich. Daher wird bei Zugabe von starken Säuren die Ausbildung eines μ -Oxo- μ -Benzoato-Dieisen(III)-Komplexes nicht mehr beobachtet:



Erhöht man den sterischen Anspruch der Aminstickstoffsubstituenten noch weiter, wie zum Beispiel im Liganden $L-N_4^tBu_2$, entsteht der Eisen(II)-Benzoat-Komplex zum einen nur noch als einkerniger Komplex und zum anderen unterbleibt aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylgruppen der sich gegenüberliegenden makrozyklischen Liganden die Bildung eines analogen zweikernigen Eisen(III)-Benzoat-Komplex mit einer linearen μ -oxo-Brücke:



Man kann also durch eine geeignete Auswahl der Aminstickstoffsubstituenten die Reaktionschemie beeinflussen und im Falle des *tert*-Butyl-substituierten Makrozyklus die Bildung der thermodynamisch sehr stabilen μ -Oxobrücke unterdrücken. Diese Beobachtung ist äußerst bedeutend für Untersuchungen, bei denen die μ -Oxobrückenbildung in der Reaktion von Eisen(II)-Komplexen mit molekularem Sauerstoff eine unerwünschte Nebenreaktion darstellt und auch jegliche Aussicht auf ein katalytisch funktionierendes Modellsystem für die Oxygenierung oder Hydroxylierung von organischen Substraten in Frage stellt.

Der Eisen(II)-Benzoat-Komplex mit dem Liganden $L-N_4^tBu_2$ hat allerdings nicht jegliche Reaktivität mit Sauerstoff verloren, denn es kann eine Reaktion, wenn auch langsam verlaufend, mit molekularem Sauerstoff beobachtet werden. Eine Lösung dieses Benzoat-Komplexes in Acetonitril verändert unter Sauerstoffeinwirkung innerhalb von mehreren Tagen ihre Farbe von gelb über braun bis hin zu blau-violett.

Erste Untersuchungen der Reaktion von $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**) mit molekularem Sauerstoff wurden bereits in meiner Diplomarbeit durchgeführt. Mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie konnte als Intermediat der Reaktion von **1** mit molekularem Sauerstoff in Dichlormethan ein Eisen(III)-Hydroxo-Komplex identifiziert werden. Als Endprodukt wurde ein Eisen(III)-Chloro-Phenolat-Komplex postuliert. Untersuchungen mit ^{18}O angereichertem Sauerstoff ergaben eine entsprechende Verschiebung des Eisen(III)-Chloro-Phenolat-Komplexes, so dass über eine mögliche Decarboxylierung des Benzoat-Liganden hin zum Phenolat-Liganden spekuliert wurde.

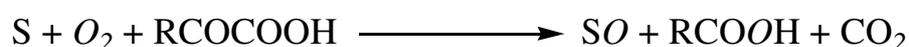
Ein Ziel dieser Arbeit soll es sein, die Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) gegenüber molekularem Sauerstoff tiefergehend zu untersuchen. Dabei sollen mögliche Intermediate und Produkte isoliert und charakterisiert werden.

Des Weiteren soll auch die Möglichkeit untersucht werden, inwieweit **1** als Katalysator für Oxidationsreaktionen Verwendung finden kann.

In der Natur wird die Hydroxylierung von Alkanen oder Aromaten mit molekularem Sauerstoff durch Enzyme, die Eisen- oder Kupfer-Ionen im aktiven Zentrum enthalten, katalysiert (z.B. Methanmonooxygenasen) ^[1]. Bei eisenhaltigen sauerstoffaktivierenden Enzymen werden häufig katalytisch aktive einkernige oder zweikernige Eisenzentren gefunden. Für die Aktivierung von Sauerstoff müssen die Eisenionen in der zweiwertigen Oxidationsstufe vorliegen und es müssen leicht verfügbare Koordinationsstellen am Eisen(II)-Ion vorhanden sein. Ein entscheidender Aspekt der Sauerstoffaktivierung ist die Bildung einer Ferrylkationspezies $\text{Fe}(\text{IV})=\text{O}^{2+}$, oder anderer redoxaktiver Spezies. In der weiteren Reaktion abstrahiert dann diese Ferrylkationspezies ein Wasserstoffatom von einer nichtaktivierten C-H-Bindung am Substrat, wodurch ein Radikal entsteht. Die Folge können radikalisch ablaufende Zyklisierungsreaktionen oder Hydroxylierungsreaktionen des Substrates sein.

Zu dieser Gruppe von eisen(II)haltigen Metalloproteinen gehören die α -ketosäureabhängigen Enzyme. Sie katalysieren ein breit gefächertes Spektrum von Reaktionen im Metabolismus ^[2]. Dazu gehört unter anderem auch die posttranslationale Hydroxylierung der Aminosäuren Prolin und Lysin in der Kollagensynthese ^[3] sowie die Biosynthese von Cephalosporin ^[2,4].

Die Hydroxylierung erfolgt an nicht aktivierten C-H-Bindungen von organischen Substraten (S) unter Mithilfe von molekularem Sauerstoff. Als weiteren Cofaktor benötigen diese Enzyme eine α -Ketocarbonsäure, die während der Katalyse oxidativ decarboxyliert wird ^[5] :



Die Enzyme werden als Dioxygenasen klassifiziert, da bei der Hydroxylierungsreaktion ein Atom des Sauerstoffmoleküls in der Hydroxylgruppe des Produktes endet, während das andere in die Carboxylgruppe des Decarboxylierungsproduktes inkorporiert wird. Beispiele solcher Hydroxylasen sind unter anderem die Enzyme Prolyl-4-hydroxylase ^[6] (Abbildung 1.2), 4-Hydroxyphenylpyruvatdioxygenase ^[7] und Thyminhydroxylase ^[8].

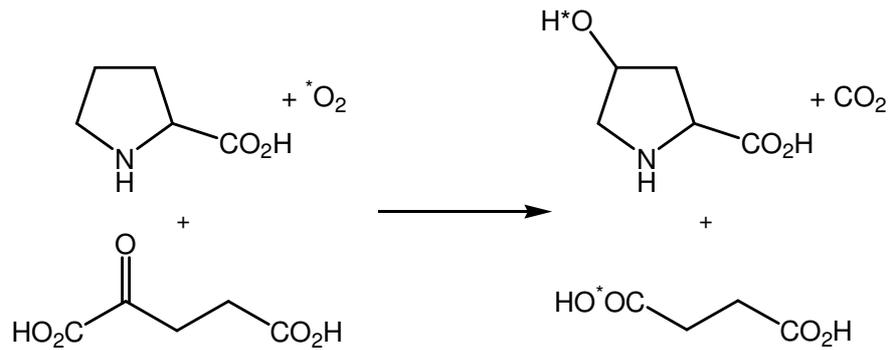


Abbildung 1.2: Wirkung der Prolyl-4-hydroxylase

Bei den meisten Hydroxylasen fungiert als Cofaktor die α -Keto-Glutarsäure, wobei diese durch die oxidative Decarboxylierung in die Bernsteinsäure umgewandelt wird.

Es gibt allerdings noch eine zweite Gruppe von α -ketosäureabhängigen Enzymen, die keine Hydroxylierungsreaktionen, sondern oxidative Zyklisierungsreaktionen katalysieren. Dies geschieht ebenfalls unter Beteiligung von molekularem Sauerstoff und einer α -Ketocarbonsäure. Ein Beispiel hierfür ist die Clavaminat-Synthase (Abbildung 1.3) ^[9].

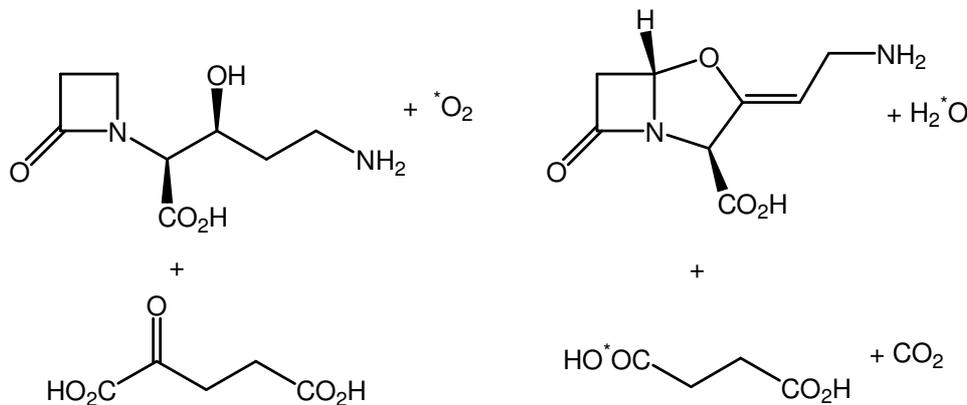


Abbildung 1.3: Wirkung der Clavaminat-Synthase

Da das dabei entstehende Wassermolekül eines der beiden Atome des Sauerstoffmoleküls erhält, handelt es sich bei diesen Enzymen um Monooxygenasen.

Damit das Enzym seine volle Aktivität entfaltet, wurde den Reaktionslösungen neben den Substraten noch zusätzlich zweiwertiges Eisen und Ascorbinsäure zugesetzt und so ein Maximum an Reaktivität beobachtet. Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass in ein Proteingerüst eingebautes Eisen(II)-Ion die katalytische Rolle übernimmt ^[10].

Die Rolle der zugesetzten Ascorbinsäure wird darin gesehen, dass die Ascorbinsäure die Eisen(III)-Ionen, die in einer autoxidativen Nebenreaktion entstehen, wieder in den

katalytisch aktiven, zweiwertigen Oxidationszustand zurückführt und so das Enzym selbst vor einer oxidativen Selbstinaktivierung schützt ^[11].

Die erste Röntgenstrukturanalyse eines α -ketosäureabhängigen Enzyms gelang von der Deacetoxyphalosporin-C-Synthase ^[12]. Das aktive Zentrum besteht aus einem Eisen(II)-Ion in oktaedrischer Koordinationsumgebung, an das facial zwei Histidinreste und ein Aspartatrest gebunden sind. Die verbleibenden drei Koordinationsstellen sind jeweils mit Wassermolekülen besetzt (*Abbildung 1.4*). Aufgrund von Vergleichen mit einer Vielzahl von weiteren α -ketosäureabhängigen Enzymen kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen auch die gleiche Ligandenumgebung vorliegt.

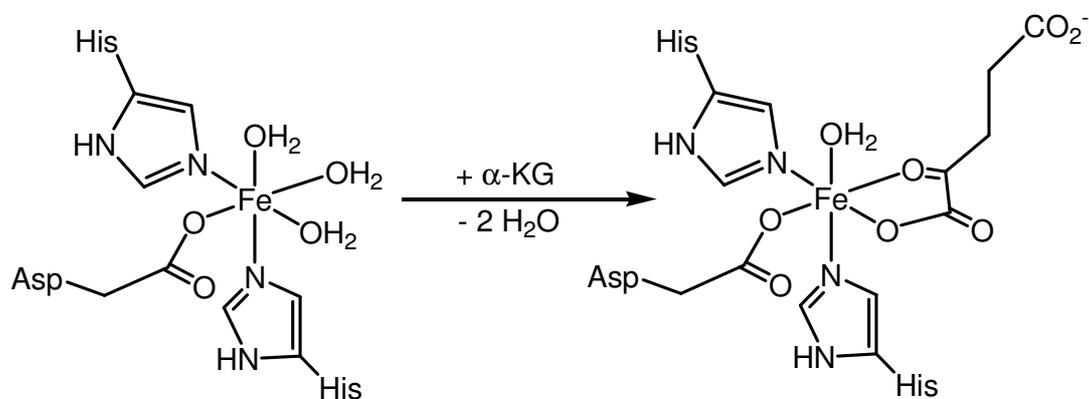


Abbildung 1.4: Struktur der Deacetoxyphalosporin-C-Synthase

Eine Röntgenstrukturanalyse der mit der α -Keto-Glutarsäure versetzten Deacetoxycephalosporin-C-Synthase zeigt, dass die Ketosäure zwei der drei Wassermoleküle aus der Ligandensphäre verdrängt und als zweizähliger Ligand an das Eisen(II)-Ion gebunden wird.

Que et al. postulieren aufgrund der vorliegenden kinetischen und spektroskopischen Untersuchungen den in *Abbildung 1.5* gezeigten Reaktionsmechanismus ^[13]. Kinetische Messungen an einer Vielzahl von Enzymsystemen weisen darauf hin, dass die Bindung des α -Ketocarboxylates vor einer Sauerstoff- bzw. Substratbindung erfolgt. Dies führt zu einem sechsfach koordinierten Eisen(II)-Ion mit einer zweizählig gebundenen α -Ketocarboxylateinheit. Den kinetischen Messungen an der Prolyl-Hydroxylase zufolge findet die Bindung des molekularen Sauerstoffes an das Metallzentrum vor der Bindung des Substrates an die Proteinmatrix statt, während spektroskopische Untersuchungen von CAS und TauD die umgekehrte Reihenfolge nahe legen. Tatsächlich haben neuere Studien gezeigt, dass die Substratbindung an die Proteinmatrix zu einem koordinativ nicht abgesättigten Eisen(II)-Zentrum führt, indem das letzte Wassermolekül ebenfalls verdrängt wird. Hierdurch

wird das Metallzentrum für die Bindung und Aktivierung von molekularem Sauerstoff vorbereitet. Kristallstrukturen der Substratkomplexe von CAS und TauD unterstützen die vorgeschlagene, substratinduzierte Umwandlung eines sechsfach koordinierten hin zu einem fünffach koordinierten Metallzentrum.

Im nächsten Schritt führt die Bindung des molekularen Sauerstoffes zu einem Eisen(III)-Superoxidradikalanion. Superoxide haben sich als starke Nucleophile erwiesen, die die Decarboxylierung von α -Ketocarbonsäuren verursachen können, besonders wenn die Säure durch ein Metallzentrum aktiviert wird.

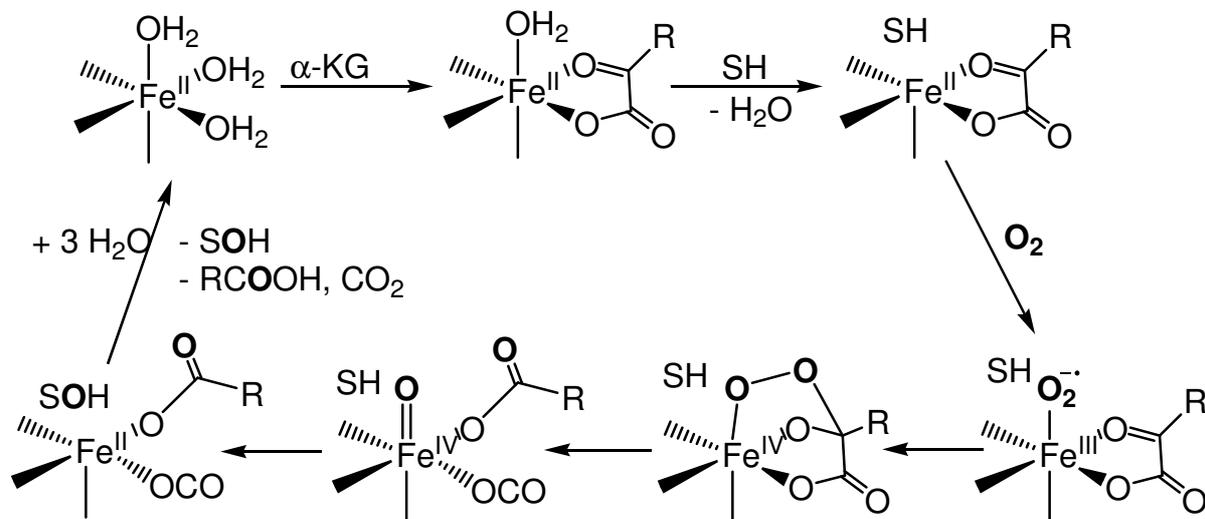


Abbildung 1.5: Postulierter Reaktionsmechanismus für α -ketosäureabhängige Enzyme

Der Angriff des molekularen Sauerstoffes an das Carbonylkohlenstoffatom des α -Ketocarboxylatliganden führt zu einer hochvalenten Eisen(IV)-Peroxo-Spezies. Durch Abspaltung von Kohlenstoffdioxid und heterolytischer Spaltung der Sauerstoffbindung entsteht aus dieser Spezies eine Eisen(IV)-Oxo-Verbindung. Beweise für das Vorliegen einer Eisen(IV)-Spezies im Enzymmechanismus konnten durch rapid freeze-quench Mössbauer-Untersuchungen an den Reaktionen von TauD gewonnen werden. Hier wurde ein Intermediat mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.88$ mm/s und einem Isomerenshift von $\delta = 0.31$ mm/s als *high-spin* Eisen(IV)-Verbindung identifiziert.

Im nächsten Schritt findet die Hydroxylierung des Substrates statt. Es wird angenommen, dass die Hydroxylierung mechanistisch analog zur Oxidation durch Cytochrom P450 verläuft. In zwei Schritten kommt es zuerst zu einer Wasserstoffatomabstraktion durch die Oxoeisen(IV)-Spezies an einer nicht aktivierten C-H-Bindung des Substrates und anschließend wird das Substrat in einem „rebound“-Mechanismus hydroxyliert. Im Unterschied zum Cytochrom

P450, wo formal ein Eisen(II)/Eisen(IV)-Redoxpaar vorliegt, liegt im α -ketosäureabhängigen Enzymsystem ein Eisen(II)/Eisen(IV)-Redoxpaar vor.

Kinetische Messungen deuten darauf hin, dass am Ende der Katalyse zuerst das Hydroxylierungsprodukt dissoziiert, gefolgt von dem entstandenen Kohlenstoffdioxid und dem Carboxylat-Liganden.

Bisher liegen noch recht wenige Modelle vor, die eine ähnliche Reaktionsweise wie das Eisen(II)-Zentrum in α -ketosäureabhängigen Enzymen vorweisen.

Einige Modellkomplexe wurden mit den in *Abbildung 1.6* gezeigten Ligandsystemen Tris(2-pyridylmethyl)amin (**A**) aus der Arbeitsgruppe Que^[5,14] und Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat (**B**)^[15,16] entwickelt.

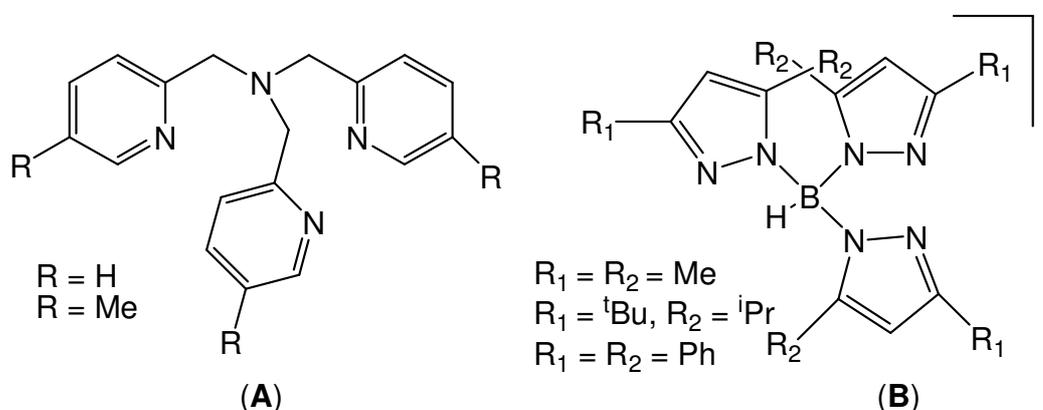


Abbildung 1.6: Ligandsystem Tris(2-pyridylmethyl)amin und Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat

Mit dem Ligandsystem **A** wurde bereits eine Reihe von einkernigen oktaedrischen Eisen(II)-Ketocarboxylat-Komplexen hergestellt und untersucht^[5,14, 17].

In diesen Komplexen binden die Derivate des Liganden **A** vierzählig an das Eisen(II)-Ion.

Die oktaedrische Koordinationssphäre wird durch einen Ketocarboxylat-Liganden vervollständigt. Dieser ist entweder zweizählig an das Eisen(II)-Ion gebunden über die Carboxylat- und Ketosauerstoffatome, oder nur einzählig über das Carboxylatsauerstoffatom. Im letzteren Fall wird die oktaedrische Koordinationssphäre des Eisen(II)-Ions durch ein Lösungsmittelmolekül (Methanol) komplettiert. Ob der Ketocarboxylatligand nun ein- oder zweizählig an das Metallzentrum bindet, wird einerseits durch die Wahl der Substituenten an den Pyridinringen des Liganden gesteuert, andererseits spielt aber auch die Wahl des Lösungsmittels eine Rolle, ob es koordinierend oder nichtkoordinierend wirken kann. Die freie Koordinationsstelle am Eisen(II)-Ion, die für die Reaktion mit molekularem Sauerstoff zwingend notwendig ist, wird durch den dynamischen Prozess zwischen den beiden Bindungsarten (ein- bzw. zweizählig) des α -Ketosäureliganden in Lösung bereitgestellt. In

der Tat wurde eine oxidative Decarboxylierungsreaktion am gebundenen α -Ketocarbonsäureliganden in einer Umsetzung des Komplexes mit molekularem Sauerstoff beobachtet. Entscheidenden Einfluss auf die Reaktionszeiten hatten die gewählten Reste am Liganden **A**. Bei Verwendung des Ligandderivates Tris(2-pyridylmethyl)amin entstand das Decarboxylierungsprodukt bereits nach zwei Tagen, während sich bei der Verwendung des sterisch aufwendigeren Ligandderivates Tris[(6-methyl-2-pyridyl)methyl]amin die Reaktionsdauer auf eine Woche erhöhte.

Während eine fast quantitative Decarboxylierungsreaktion beobachtet wird, können die nachfolgenden Oxidationsreaktionen der organischen Substrate, die dem Reaktionsmedium zugesetzt werden, nur bedingt festgestellt werden. So konnten Que et al. die oxidative Kupplung von Phenolen zu Biphenolen beobachten, bei der es sich aber nicht um eine Sauerstofftransferreaktion handelt. Des weiteren konnten sie die Oxidation von Triphenylphosphin zum entsprechenden Phosphinoxid nachweisen. Mit anderen Substraten war, wenn überhaupt, eine Reaktion nur mit sehr geringen Ausbeuten zu detektieren.

Besser zum Oxotransfer geeignet sind die Eisen(II)-Ketocarboxylat-Komplexe, die mit den Derivaten des Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat **B** entstanden sind^[14,15].

Bei Ligandsystem **B** handelt es sich um einen dreizähligen Liganden. Welche Koordinationsgeometrie sich letztlich nun um das Eisen(II)-Ion einstellt, hängt stark von den Resten des Hydrotris(pyrazol-1-yl)boratderivates ab. Eine oktaedrische Umgebung wird nicht in jedem Fall beobachtet. Liegt jedoch eine oktaedrische Koordination vor, ist der α -Ketocarboxylat-Ligand zweizählig an das Metallzentrum gebunden, während die sechste Koordinationsstelle von einem Lösungsmittelmolekül eingenommen wird. Aber auch eine tetraedrische Koordinationsumgebung wird beobachtet, indem die α -Ketocarbonsäure nur einzählig an das Eisenzentrum bindet und jede Koordinationen weiterer Donoratome durch sterisch aufwendige Reste, wie *iso*-Propyl-, *tert*-Butyl- oder Phenylgruppen am Ligandsystem **B** verhindert werden. Beschrieben wird auch eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre am Eisen(II)-Ion. In diesem Fall ist die Ketocarbonsäure wiederum zweizählig gebunden. In Lösung zeigen diese Komplexe eine Dynamik zwischen den zwei Bindungsarten des Ketocarboxylatanions.

Für die Reaktion mit molekularem Sauerstoff spielt ebenfalls die Wahl der Reste an den Pyrazolringen eine Rolle. Bei den sterisch einfachen Methylsubstituenten wird eine oxidative Decarboxylierungsreaktion bereits nach wenigen Minuten beobachtet, während bei einem Derivat von **B** mit Isopropyl- und *tert*-Butylgruppen ($R_1 = {}^t\text{Bu}$, $R_2 = {}^i\text{Pr}$) keine Reaktion festgestellt werden konnte. Es können fernerhin mit dem ersteren Komplex stöchiometrisch

verlaufende olefinische Epoxidierungen durchgeführt werden. Dieses Resultat weist auf das Entstehen einer Ferrylkationspezies hin, die für die Oxotransferreaktion verantwortlich ist.

Mit einer intramolekularen Hydroxylierungsreaktion des phenylsubstituierten Ligandensystem **B** konnte zum ersten Mal ein vollständiges Modell für die Reaktionsweise α -ketosäureabhängiger Hydroxylasen vorgestellt werden^[16].

Zusammenstellend kann festgehalten werden, dass die Reaktivität von Eisen(II)-Ketocarboxylat-Komplexen stark von der Wahl des verwendeten Coliganden, insbesondere der Art der Substituenten, abhängt. Des Weiteren zeigen sich Komplexe weitaus reaktiver mit Sauerstoff, wenn diese über eine einfach verfügbare freie Koordinationsstelle verfügen; wird diese zu stark durch den verwendeten Coliganden abgeschirmt, wirkt sich dies nachteilig auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Die Gegenwart von intramolekularen Angriffspunkten für die Hydroxylierungsreaktion (z.B. durch Einführung von geeigneten Phenylgruppen im Coliganden) kann die örtliche Nähe des organischen Substrates zum Ferrylkation erzeugen, die erst eine effiziente Hydroxylierungsreaktion ermöglicht. Alle bisherigen Modelluntersuchungen zeigen keine katalytische Aktivität. Hauptsächlicher Grund dafür ist die letztendliche Ausbildung einer μ -oxo-Eisen(III)-Spezies, die den Endpunkt der metallvermittelten Oxidation darstellt.

Diese Arbeit wird sich mit der Synthese und Charakterisierung von α -Ketocarboxylat-Komplexen beschäftigen. Es soll versucht werden, sowohl mit dem Makrozyklus L-N₄^tBu₂ als auch mit dem Makrozyklus L-N₄Me₂ Eisen(II)-Ketocarboxylat-Komplexe zu synthetisieren. Als α -Ketocarboxylat wird das Benzoylformiat Verwendung finden. Die Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff soll eingehender untersucht und die unterschiedlichen Einflüsse der Aminstickstoffsubstituenten der Makrozyklen auf die Ausbildung von μ -oxo-Eisen(III)-Spezies verdeutlicht werden. Des Weiteren wird untersucht werden, ob sich der Komplex [Fe(L-N₄^tBu₂)(BF)](BPh)₄ (**5**) zu Oxidation von organischen Substraten eignet und ob katalytische Reaktionen beobachtet werden können. Wie bereits oben erwähnt wurde, hängt die Reaktion von molekularem Sauerstoff auch davon ab, wie leicht eine Koordinationsstelle am Eisen(II)-Ion verfügbar ist. Bei dem vorliegenden Ketocarboxylat-Komplex **5** sollte dies aufgrund der zwei Koordinationsarten (ein- als auch zweizählig) und deren Dynamik in Lösung relativ einfach der Fall sein.

2. Struktur und Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$

In diesem Kapitel sollen die strukturellen und die spektroskopischen Eigenschaften des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) näher diskutiert werden. Des Weiteren soll die Reaktivität von **1** mit molekularem Sauerstoff und die Reaktionsprodukte beschrieben werden.

2.1 Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**)

Synthese

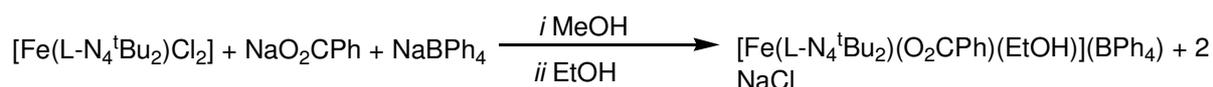


Abbildung 2.1: Darstellung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$

Die Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) erfolgt durch eine äquimolare Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (**2**) mit Natriumbenzoat und Natriumtetraphenylborat in Methanol (Abbildung 2.1). Nach der Aufarbeitung wird **1** durch Umkristallisation aus Ethanol in Form von gelben, nadelförmigen analysenreinen Kristallen erhalten ^[18]. Eine Kristallisation aus Methanol ist ebenso möglich, jedoch verlieren die erhaltenen Kristalle sehr schnell Lösungsmittel.

Die Elementaranalyse dieser Kristalle stimmt mit der Zusammensetzung von Verbindung **1** als $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ überein.

Im ESI-Massenspektrum kann das Hauptsignal mit einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 529$ aufgrund des Vergleiches der experimentellen und berechneten Isotopenverteilung dem Komplexkation $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) zugeordnet werden. Dieses entsteht aus **1** durch den Verlust des Ethanol-Liganden. Das Spektrum enthält noch weitere Signale mit allerdings deutlich geringeren Intensitäten als **1b** (Intensität: 100%). Das Signal mit der zweitgrößten Intensität (14 %) wird bei einem m/z -Verhältnis von 353 detektiert. Dieses Signal kann dem freien, protonierten Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ zugeordnet werden.

Das magnetische Moment weist mit $\mu_{\text{eff}} = 5.05 \mu_{\text{B}}$ den Komplex als einen *high-spin* Eisen(II)-Komplex aus.

Für einen *high-spin* Eisen(II)-Komplex spricht auch das ^1H -NMR-Spektrum. Das Auftreten von verbreiterten Signalen in einem Bereich von $\delta = -9.55 - 70$ ppm weist auf eine paramagnetische Spezies in der Probe hin.

IR- spektroskopische Eigenschaften

Das IR-Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) als KBr-Pressling ist in *Abbildung 2.2* gezeigt.

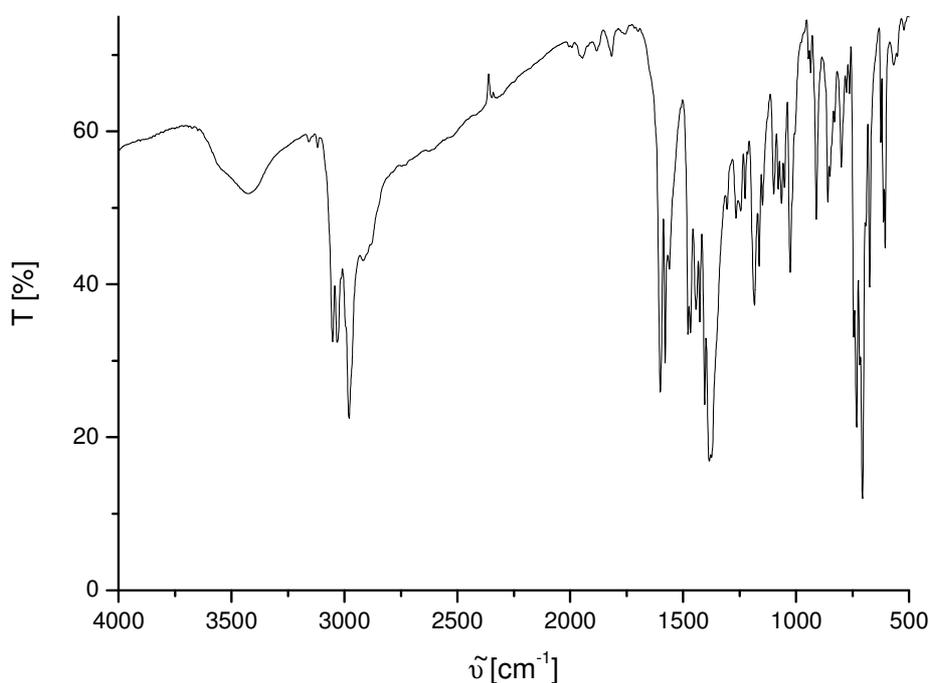


Abbildung 2.2: IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) als KBr-Pressling

Ein Vergleich der IR-Signale mit denen des bereits bekannten Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (**2**) (*Tabelle 1*) bestätigt die Koordination des Makrozyklus $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$ an das Metallzentrum.

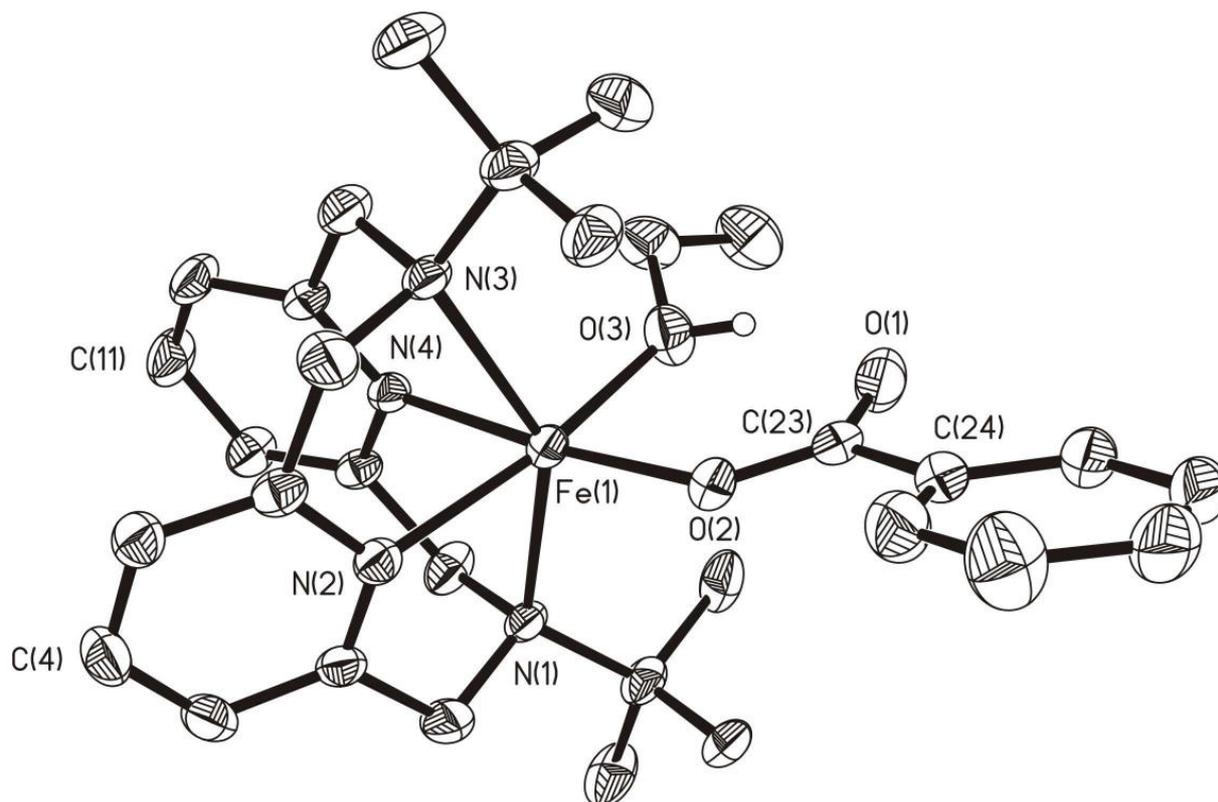
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] [\text{cm}^{-1}]$	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4) [\text{cm}^{-1}]$
3055	3052
2980	2979
1601	1600
1580	1579
1477	1478
1465	1467
1431	1426
1404	1404
1388	1384
1192	1190
1162	1163
1032	1025
748	744
737	732
723	718
706	706
678	674

Tabelle 2.1: IR-Daten von **2** und **1**, die dem Fragment $\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)$ zugeordnet werden

Die OH-Schwingung des Ethanol-Liganden wird bei 3428 cm^{-1} und dessen C-O-Valenzschwingung bei 1184 cm^{-1} detektiert ^[19]. Im Fingerprintbereich sind bei 731 und 705 cm^{-1} die charakteristischen Banden des Tetraphenylboratanions sichtbar. Bei 1561 cm^{-1} und 1371 cm^{-1} werden zwei Banden detektiert, bei denen es sich möglicherweise um die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe des Benzoat-Liganden handelt. Diese befinden sich im typischen Bereich für die Streckschwingungen einzähnig gebundener Carboxylat-Liganden ^[20].

Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstrukturtaugliche Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer ethanolischen Lösung von **1** erhalten. Die *Abbildung 2.3* zeigt das Komplexkation $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})]^+$ (**1a**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der *Tabelle 2.2* zusammengestellt.



*Abbildung 2.3: Das Komplexkation $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})]^+$ (**1a**)*

- Ausgewählte Bindungslängen von **1** in [Å]

Fe(1)-O(2)	2.017(2)	Fe(1)-O(3)	2.096(2)
Fe(1)-N(4)	2.143(2)	Fe(1)-N(2)	2.148(2)
Fe(1)-N(3)	2.395(2)	Fe(1)-N(1)	2.430(2)
O(1)-C(23)	1.236(3)	O(2)-C(23)	1.273(3)
C(23)-C(24)	1.515(4)		

- Ausgewählte Bindungswinkel von **1** in [Å]

O(2)-Fe(1)-O(3)	87.67(7)	O(2)-Fe(1)-N(4)	174.99(9)
O(3)-Fe(1)-N(4)	89.15(7)	O(2)-Fe(1)-N(2)	106.79(8)
O(3)-Fe(1)-N(2)	165.32(7)	N(4)-Fe(1)-N(2)	76.59(8)
N(4)-Fe(1)-N(3)	77.06(8)		

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

Die Kristallstrukturanalyse ergab, dass im Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) das *high-spin* Eisen(II)-Ion in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre vorliegt. Diese Koordinationssphäre wird gebildet aus den Stickstoffdonoratomen des vierzählig koordinierenden Diazapyridinophan-Liganden und den Sauerstoffdonoratomen der jeweils einzählig gebundenen Benzoat- bzw. Ethanol-Liganden. Der Diazapyridinophan-Ligand ist entlang der Aminstickstoffatom-Aminstickstoffatom-Achse gefaltet und dirigiert den Benzoat- und Ethanol-Liganden zu den beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Die beiden *tert.*-Butylgruppen des Diazapyridinophan-Liganden befinden sich oberhalb bzw. unterhalb der Dreiecksfläche O(1)-Fe(1)-O(3). Aufgrund von sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert.*-Butylgruppen der Aminstickstoffatome und den beiden *cis*-ständigen Liganden kommt es zu einer leichten Verdrillung des Ligandenrückgrates:

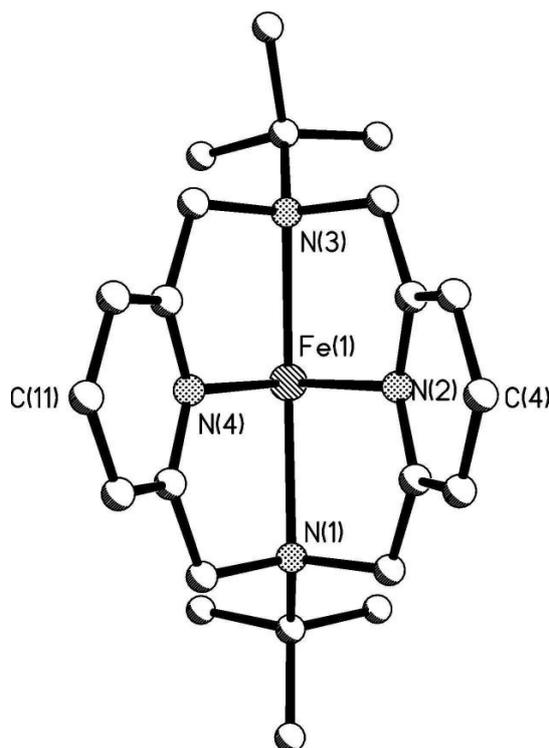


Abbildung 2.4: Ligandenrückgrat von 1

Deutlich wird dies durch die Winkel zwischen den Ebenen der beiden Pyridinringe und der Ebene, die durch die Atome Fe(1)-N(2)-C(4)-N(4)-C(11) definiert wird. Im nicht verzerrten Fall beträgt dieser Winkel 90° . Im Komplexkation **1a** beträgt er 89.0° bzw. 88.8° .

Das Eisen(II)-Ion liegt maximal 0.034 \AA außerhalb der Ebene, die durch die beiden Pyridinstickstoffatome und die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(3) aufgespannt wird. Bedingt durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen O(3) und O(2) befindet sich auch die Carboxylatfunktion des Benzoat-Liganden innerhalb dieser Ebene. Wegen der π -Bindungswechselwirkung zwischen dem Phenylrest und der Carboxylatfunktion liegt der Phenylring ebenfalls nahezu innerhalb dieser Ebene.

Verglichen mit dem Dichloro-eisen(II)-Komplex **2** sind die mittleren Fe-N_{Amin}-Bindungslängen mit $2.412 \pm 0.017 \text{ \AA}$ um 0.013 \AA und die mittleren Fe-N_{Py}-Bindungslängen mit $2.145 \pm 0.002 \text{ \AA}$ um 0.022 \AA kleiner als die analogen Bindungen im Komplex **2**. Dies beruht auf der Tatsache, dass im Dichloro-eisen(II)-Komplex zwei negative Ladungen dem Eisen(II)-Ion gegenüberstehen, während im Eisen(II)-Komplex **1** nur ein negativ geladener Ligand vorhanden ist. Die Kompensation der positiven Ladung am Metallion durch zwei negative Liganden führt im Komplex **2** im Vergleich zum Komplex **1** zu einer Bindungsverlängerung zu den neutralen Liganden.

Die unterschiedlichen Bindungslängen der Fe-N_{Amin}-Bindungen rühren von sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert.*-Butylgruppen der Aminstickstoffatome und den beiden *cis*-ständigen Liganden her.

Der Fe(1)-O(2)-Abstand des Benzoat-Liganden entspricht dabei denen, die in der Literatur für Eisen-Benzoat-Komplexe gefunden werden ^[21-24]. Die C-O-Bindungslängen innerhalb der Carboxylatgruppe weisen mit 1.273 \AA und 1.236 \AA deutlich auf eine C-O-Einfach- und eine C-O-Doppelbindung hin ^[25, 26, 27].

Die Fe-O-Bindung zum Ethanol-Liganden liegt mit 2.138 \AA in einem Bereich, wie sie für *high-spin* Eisen(II)-Komplexe mit Ethanol-Liganden gefunden wird ^[28, 29, 30], während Ethanolat-Bindungen eher ca. 1.8 \AA lang sind ^[31, 32].

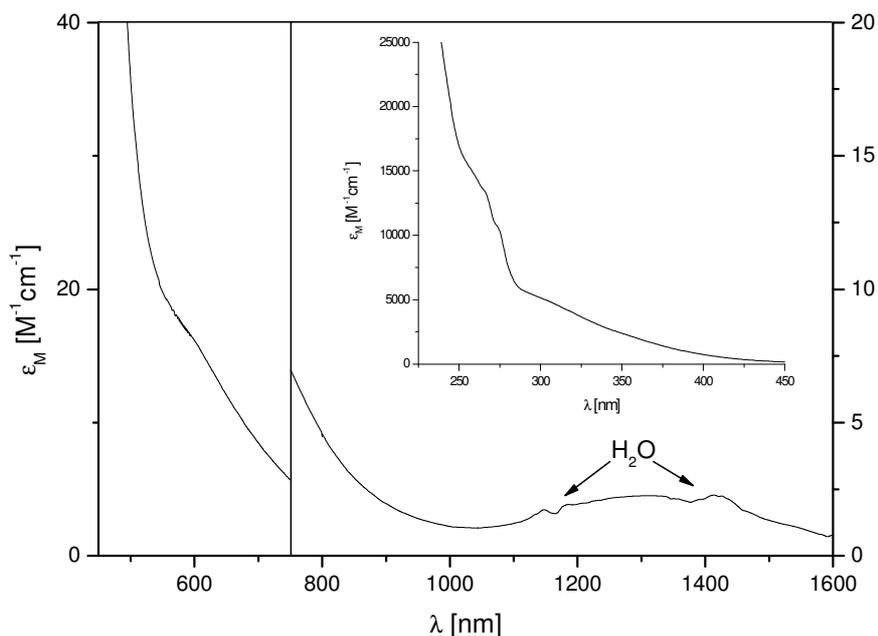
UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Abbildung 2.5 Elektronenanregungsspektrum von **1** in MeCN

Das Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) wurde in Acetonitril aufgenommen. Das in *Abbildung 2.5* gezeigte Spektrum weist eine Bande bei 1314 nm auf mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $2.25 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und eine Schulter bei 595 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $16,0 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Aufgrund der kleinen molaren Extinktionskoeffizienten handelt es sich hierbei um d-d-Übergänge des Eisen(II)-Ions. Das Auftreten von zwei Banden bei ca. 800 – 1200 nm ist typisch für verzerrt oktaedrische *high-spin* Eisen(II)-Komplexe ^[1]. Durch die Verzerrung der Oktaederumgebung wird der ${}^5\text{E}_g$ -Term (idealisierte O_h -Symmetrie) in einen ${}^5\text{B}_{1g}$ - und ${}^5\text{A}_{1g}$ -Term (idealisierte D_{4h} -Symmetrie) aufgespalten, was zu zwei d-d-Übergängen in der Elektronenanregung führt. Vergleicht man die d-d-Übergänge im Komplex **1** mit den d-d-Übergängen im Komplex **2** und in den Eisen(II)-Benzoat-Komplexen mit den Makrozyklen $\text{L-N}_4\text{H}_2$ und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ kann man eine sehr starke Zunahme der Aufspaltungsenergie ΔE beobachten. Die Aufspaltungsenergie ΔE ist abhängig vom axialen und äquatorialen Ligandenfeld. Für den Komplex $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2))_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2](\text{BPh}_4)_2$ bzw. $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2](\text{BPh}_4)_2$ beträgt $\Delta\text{E} = 3800$ bzw. 4420 cm^{-1} . Dieser Anstieg kommt zustande, da die größeren sterischen Wechselwirkungen der Methylsubstituenten mit den *cis*-ständigen Liganden zur einer Verlängerung der Eisen- N_{Amin} -Bindung führen, was eine Zunahme der Verzerrung des axialen Ligandenfeldes und somit eine größere Aufspaltung der

e_g -Orbitale bedingt. Im Komplex **2** beträgt ΔE 4620 cm^{-1} . Durch noch sperrigere Substituenten wird das axiale Ligandenfeld noch stärker verzerrt, zudem befinden sich in *cis*-Position mit den beiden Chloro-Liganden zwei schwächere Liganden, was ebenfalls eine starke Veränderung des äquatorialen Ligandenfeldes bedeutet ^[33]. Für **1** kann eine Energiedifferenz von $\Delta E = 9200\text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Eine weitere Schulter wird bei 294 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $5420\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ detektiert, wobei es sich hier um eine Charge-Transfer-Bande des Benzoat-Liganden handeln könnte. Zwei weitere Schultern werden bei 273 und 256 nm detektiert. Diese weisen molare Extinktionskoeffizienten von 10700 und $15300\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Diese Banden können möglicherweise auf Charge-Transfer-Übergänge zurückgeführt werden. Es würde sich dann um MLCT-Übergänge zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Pyridineinheiten des Diazapyridinophan-Liganden handeln ^[34]. Ebenso möglich ist eine Zuordnung zu intramolekularen $n \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen. Diese Übergänge findet man auch bei anderen Eisen-Komplexen mit Diazapyridinophan-Liganden.

Mössbauerspektroskopie

In *Abbildung 2.6* ist das bei 6.7 K gemessene Mössbauerspektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) gezeigt.

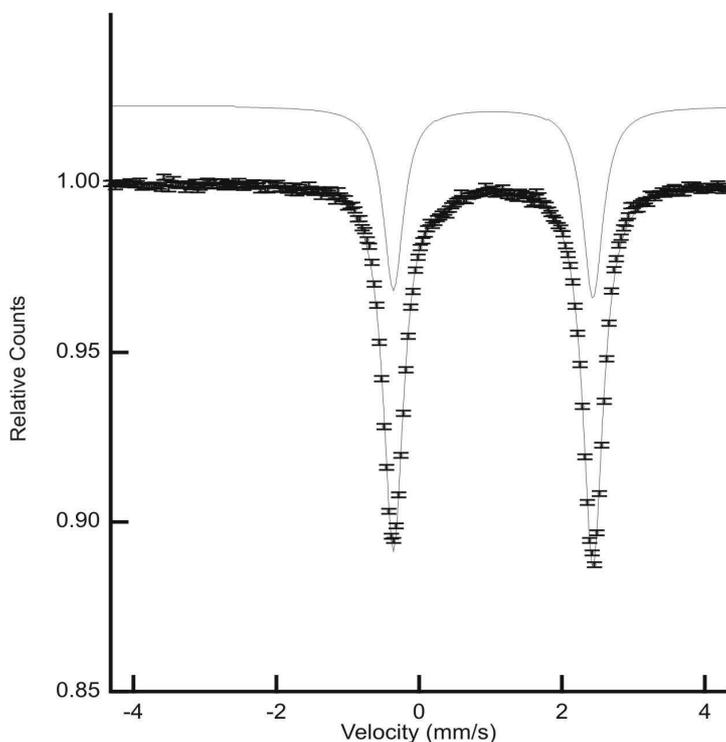


Abbildung 2.6 Mössbauerspektrum von (**1**)

Das Mössbauerspektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) zeigt bei einer Temperatur von 6.7 K ein Dublett mit einer Isomerenverschiebung von $\delta_{\text{IS}} = 1.03 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{\text{Q}} = 2.43 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Isomerenverschiebung von $\delta_{\text{IS}} = 1.03 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ liegt in einem Bereich, der typischerweise für *high-spin* Fe(II)-Verbindungen zu erwarten ist ($\delta_{\text{IS}} = 0.5$ bis $1.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Der Wert für die Quadrupolaufspaltung fügt sich in die Reihe bekannter Eisen(II)-Benzoat-Komplexe des Makrozyklus $\text{L}-\text{N}_4\text{R}_2$ ein. Bei den Komplexen $[(\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2))_2(\mu-\text{O}_2\text{CPh})_2](\text{BPh}_4)$ bzw. $[(\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2))_2(\mu-\text{O}_2\text{CPh})_2](\text{BPh}_4)$ werden Quadrupolaufspaltungen von $\Delta E_{\text{Q}} = 2.91$ bzw. $3.08 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ gefunden. Die relativ hohen Werte können ihre Ursache in der asymmetrischen Umgebung der Eisen(II)-Ionen haben, die durch die verzerrte Koordinationsweise des Diazapyridinophan-Liganden bedingt ist ^[33].

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

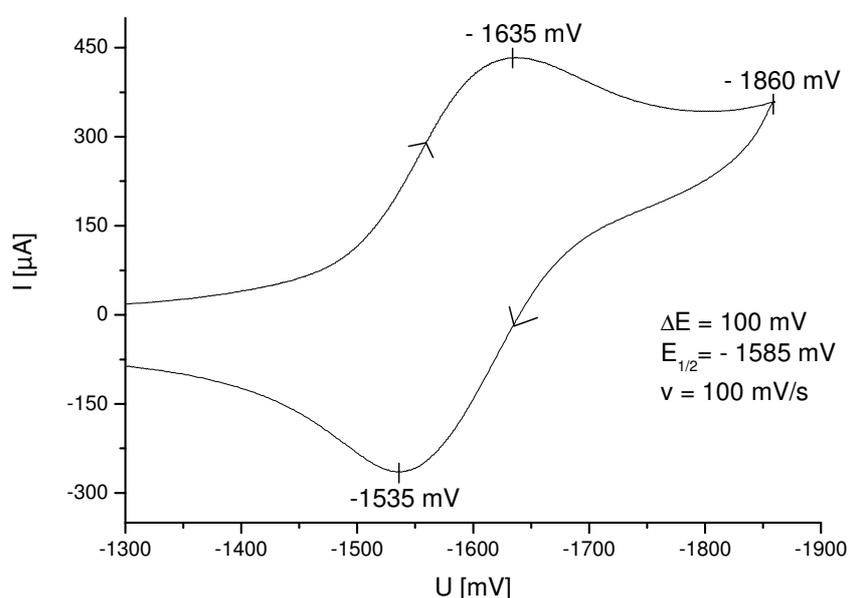


Abbildung 2.7: Cyclovoltammogramm von (**1**) in MeCN

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) weist eine Reduktion bei $E_{1/2} = -1585 \text{ mV}$ vs. SCE auf (Abbildung 2.7).

V [mV/s]	E_{pc} [mV]	E_{pa} [mV]	ΔE [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	i_{pa}/i_{pc}
10	-1652	-1546	106	-1599	0,81
20	-1641	-1550	91	-1595	0,95
50	-1634	-1545	89	-1589	1,08
100	-1635	-1535	100	-1585	1,14
200	-1638	-1520	118	-1579	1,15

Tabelle 2.3: Änderung des Stromstärkeverhältnisses bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten für **Komplex (1)**

Hierbei handelt es sich um einen mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit zunehmend irreversibler werdenden elektrochemischen Elektronentransfer. Da ΔE erheblich größer als die 60 mV ist, die für einen idealen elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer beobachtet werden, und zudem ΔE noch stark mit der Vorschubgeschwindigkeit variiert, besitzt der Elektronentransfer eher quasireversiblen Charakter.

Der Komplex **1** zeigt eine Oxidation bei $E_{1/2} = 1132$ mV vs. SCE (Abbildung 2.8). Hierbei könnte es sich möglicherweise um eine reversible Oxidation handeln. Eine genauere Analyse nach der Methode von Nicholson ist aber nicht möglich, da unmittelbar vor der Oxidation von **1** bei 832 mV vs. SCE die irreversible Oxidation des Tetraphenylborataniones auftritt.

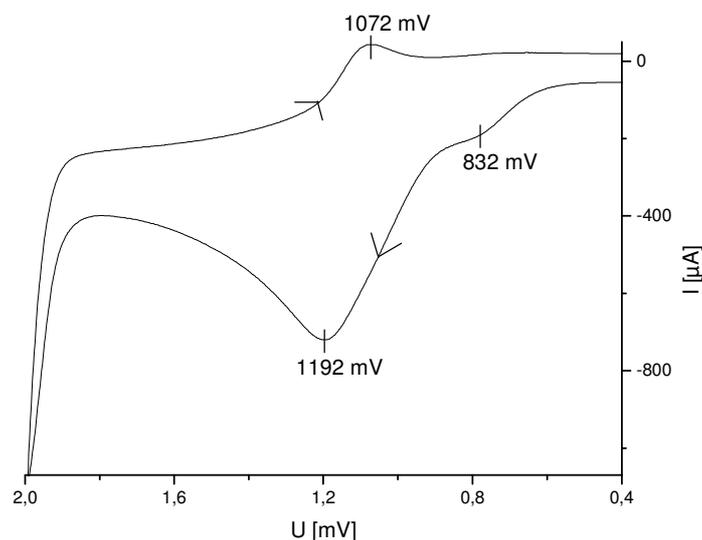


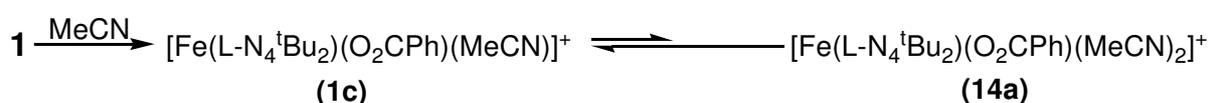
Abbildung 2.8: Cyclovoltammogramm von **1** in MeCN

Bei den hier beobachteten Redoxprozessen handelt es sich um die Redoxchemie des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**14a**). Dieser Komplex kann *in situ* aus dem Komplex **2** mit einem Überschuss an Silberperchlorat in Acetonitril hergestellt werden. Eine

cyclovoltammetrische Untersuchung des Filtrates dieser Lösung zeigt eine Reduktion bei $E_{1/2} = -1608 \text{ mV}$ und eine Oxidation bei $E_{1/2} = 1115 \text{ mV}$.

Ähnliche Beobachtungen werden auch für den Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) gemacht. Diese Befunde könnten so interpretiert werden, dass der Komplex **1** als auch der Komplex **5** in Lösung zum Teil den Benzoat- bzw. Ketocarboxylat-Liganden verlieren. Dass das Gleichgewicht nicht gänzlich auf der Seite des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**14a**) liegt, zeigen die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie sowie die der ESI-Massenspektrometrie. Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **1** und **5** zeigen signifikante Unterschiede. Würden beide Komplexe in Lösung vollständig ihre Carboxylat-Liganden verlieren, müsste man allerdings identische Spektren erhalten. Bei der Elektronensprayionisation wird die Bindung zwischen Eisen(II)-Ionen und neutralen Lösungsmittelliganden sehr leicht gebrochen, so detektiert man im ESI-Massenspektrum sowohl das Kation $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**), das Komplexkation von **1** ohne den Ethanol-Liganden, als auch das Dikation $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ (**14b**), das Komplexkation von **14a** ohne die beiden koordinierten Lösungsmittel-Liganden. Allerdings ist die Intensität von **1b** wesentlich höher als von **14b**. Hier könnte man der Meinung sein, dass **14b** als Produkt einer Gasphasenreaktion während der Elektronenspray-Ionisation entsteht, in der Fragmentierungsprozesse nicht auszuschließen sind. Dass aber **14a** eine in Lösung durchaus existierende Spezies ist, zeigen Messungen bei verschiedenen Cap Exits. Höhere Cap Exits würden Fragmentierungserscheinungen begünstigen. Für den Fall des Komplexes **1** bleiben die relativen Intensitäten von **1b** und **14b** allerdings bei verschiedenen Cap Exits konstant, somit handelt es sich bei **14a** um eine in Lösung existierende Spezies. Analoge Beobachtungen werden auch für den Komplex **5** gemacht.

Im ESI-Spektrum von **1** wird das Kation **1b** mit Abstand als Hauptbestandteil detektiert, was bedeutet, dass sich der Ethanol-Ligand offenbar leicht aus der Koordinationssphäre des Eisen(II)-Ions löst. Dies bedeutet auch, dass man davon ausgehen kann, dass beim Lösen des Komplexes **1** in Acetonitril der Ethanol-Ligand ebenfalls leicht durch ein Acetonitrilmolekül verdrängt wird und ein Komplex der Form $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{MeCN})]^+$ (**1c**) vorliegt. Die oben geschilderten Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass **1c** im Gleichgewicht mit **14a** steht, wobei dieses Gleichgewicht zugunsten von **1c** verschoben ist:



Es ist davon auszugehen, dass es zu einer sehr schnellen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen **1c** und **14a** kommt, da die Peakstromstärken im Cyclovoltammogramm der entstehenden Verbindung **14a** andeuten, dass eine nahezu quantitative Umwandlung stattgefunden hat. Dies wird aber eindeutig durch die Befunde der UV/Vis-Spektroskopie und der ESI-Massenspektrometrie widerlegt.

In dem Beobachtungsfenster der Cylovoltammetrie von -2 bis $+2$ Volt sind nur elektrochemische Elektronentransferreaktionen für den Komplex **14a** zu beobachten, während Komplex **1**, wie auch Komplex **5**, in diesem Bereich keine Redoxaktivität zeigen.

2.2 Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**)

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**) unterscheidet sich von **1** nur durch den koordinierten Lösungsmittelliganden. Der Komplex **6** ist von Interesse, da er in der Chemie der Ketocarboxylatkomplexe, wie im Verlauf der Arbeit noch erläutert wird, von Bedeutung ist, daher soll **6** bereits an dieser Stelle vorgestellt und diskutiert werden.

Synthese

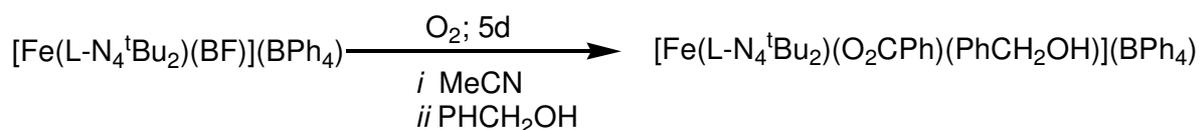


Abbildung 2.9: Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**)

Die Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**) erfolgt durch Lösen des zuvor hergestellten und isolierten Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) in Acetonitril. Anschließend wird die Lösung bei 20 °C unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre gerührt. Das Acetonitril wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Benzylalkohol aufgenommen. Durch eine Diffusion mit Diethylether können grüne blättchenförmige Kristalle in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden.

Kristalle, die mittels dieser Methode erhalten werden sind analysenrein. Allerdings ergeben sich bedingt durch Fehlordnungen Schwierigkeiten bei der röntgenstrukturanalytischen Verfeinerung. Zudem ist die Methode mit einer Reaktionszeit von über einer Woche sehr zeitaufwendig. Eine schnellere und aus kristallographischer Sicht bessere Methode ist die Darstellung von **6a** aus $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**).

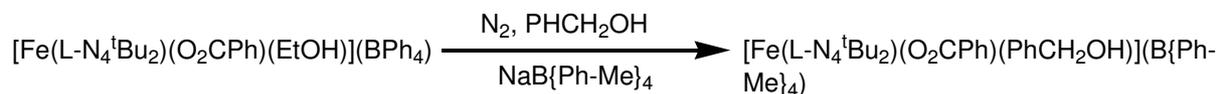


Abbildung 2.10: Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ (**6a**)

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) wird unter einer Stickstoffatmosphäre in Benzylalkohol gelöst. Dazu gibt man ein Äquivalent Natriumtetra-p-tolylborat gelöst in Benzylalkohol. Diese Reaktionsmischung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch eine Etherdiffusion werden grüne blättchenförmige Kristalle erhalten.

Die Elementaranalyse dieser Kristalle stimmt mit der Zusammensetzung von Verbindung **6a** als $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ überein.

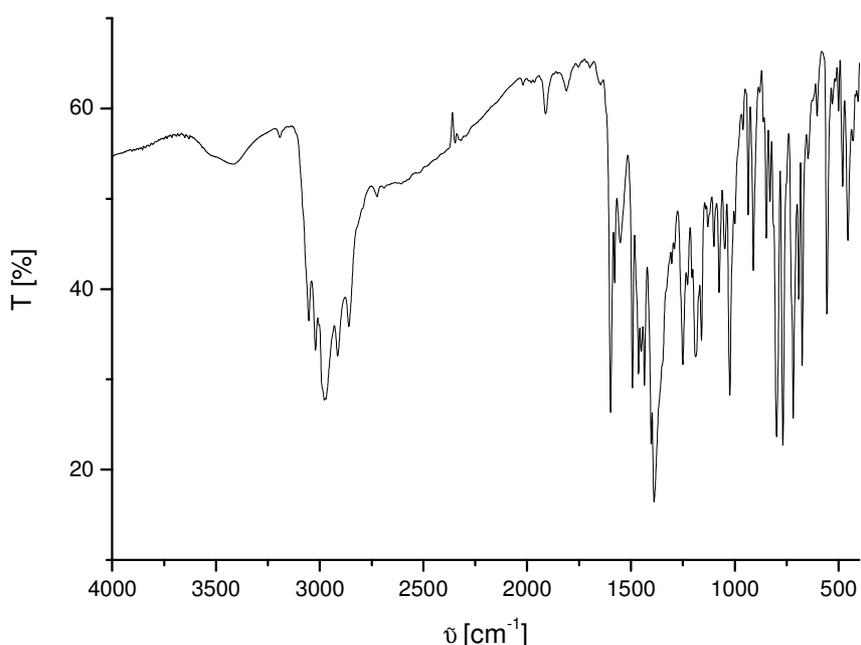
Im ESI-Massenspektrum kann das Hauptsignal mit einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 529$ eindeutig aufgrund des Vergleiches der experimentellen Isotopenverteilung mit der für das Komplexkation $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) berechneten Isotopenverteilung zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich um das Komplexkation von **6a**, das im ESI-Prozess seinen Benzylalkohol-Liganden verloren hat.

Das magnetische Moment weist mit $\mu_{\text{eff}} = 5.01 \mu_{\text{B}}$ den Komplex als einen *high-spin* Eisen(II)-Komplex aus.

Für einen *high-spin* Eisen(II)-Komplex spricht auch das ^1H -NMR-Spektrum. Das Auftreten von verbreiterten Signalen in einem Bereich von $\delta = -9.50 - 70$ ppm weist auf eine paramagnetische Spezies in der Probe hin.

IR-spektroskopische Eigenschaften

Das IR-Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ (**6a**) als KBr-Pressling ist in *Abbildung 2.11* gezeigt.



*Abbildung 2.11 IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{B}\{\text{BPh-Me}\}_4)$ (**6a**)*

Ein Vergleich der IR-Signale mit denen des bereits besprochenen Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) (Tabelle 2.4) bestätigt die Koordination des Makrozyklus $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ an das Metallzentrum.

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (1) [cm^{-1}]	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ (6a) [cm^{-1}]
3052	3052
2979	2977
1600	1599
1579	1878
1478	1477
1467	1464
1426	1435
1404	1402
1190	1189
1163	1159
1025	1024
744	750
718	718
674	675

Tabelle 2.4: IR-Signale die dem Fragment $\text{FeL-N}_4^t\text{Bu}_2$ in **1** und **6a** zugeordnet werden

Die C-O-Valenzschwingung des Benzylalkohols kann bei 1074 cm^{-1} detektiert werden ^[19]. Bei 1578 cm^{-1} und 1388 cm^{-1} werden zwei Banden beobachtet, bei denen es sich möglicherweise um die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe des Benzoat-Liganden handelt. Diese befinden sich im typischen Bereich für die Streckschwingungen einzähnig gebundene Carboxylat-Liganden ^[20].

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph}-\text{Me}\}_4)$ (**6a**) werden durch Etherdiffusion in eine Lösung von **6a** in Benzylalkohol erhalten. Die *Abbildung 2.12* zeigt die Molekülstruktur des Komplexkations von **6a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 2.5* zusammengestellt.

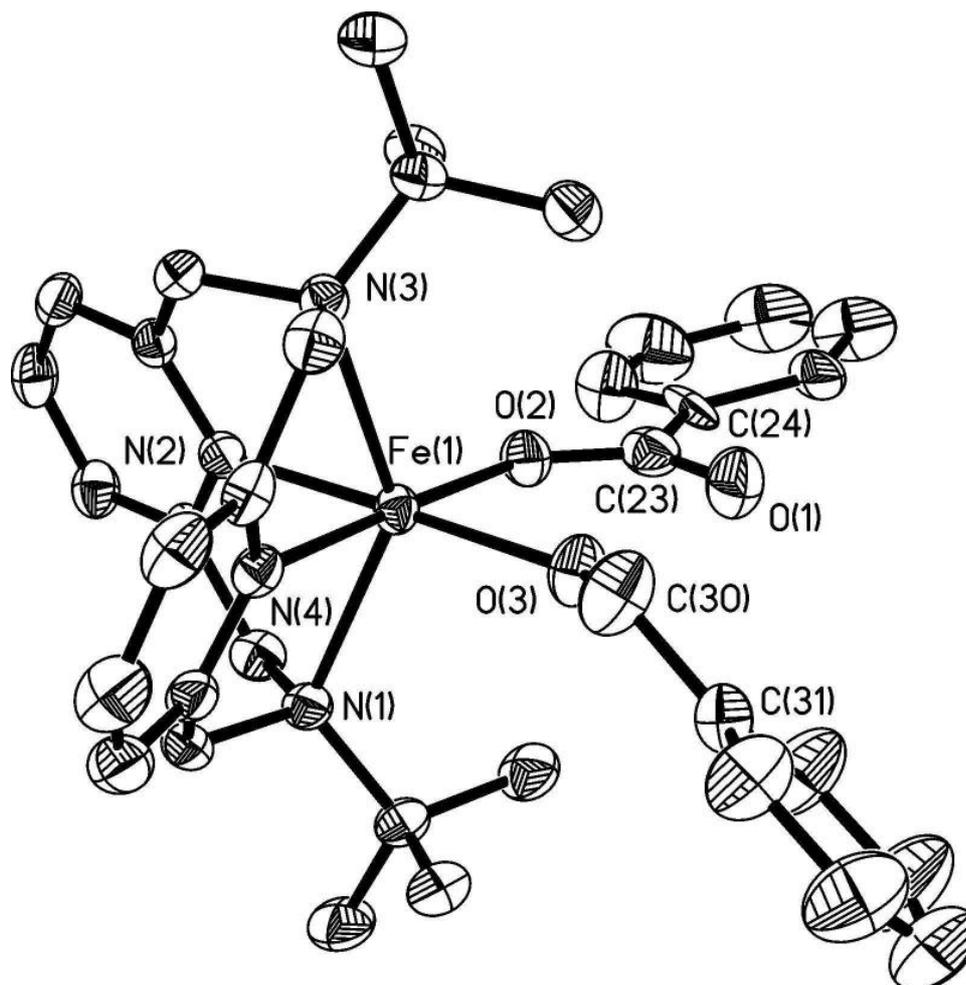


Abbildung 2.12: Das Komplexkation $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})]^+$ (**6a**)

- Ausgewählte Bindungslängen von **6a** in [Å]

Fe(1) – N(1)	2.343	Fe(1) – N(2)	2.091
Fe(1) – N(3)	2.396	Fe(2) – N(4)	2.083
Fe(1) – O(2)	2.011	Fe(1) – O(3)	2.145
O(2) – C(23)	1.274	O(1) – C(23)	1.254
C(23) – C(24)	1.506		

- Ausgewählte Bindungswinkel von **6a** in [°]

O(2)-Fe(1)-N(4)	177.49	O(2)-Fe(1)-N(2)	97.71
N(4)-Fe(1)-N(2)	84.78	O(2)-Fe(1)-O(3)	86.58
N(4)-Fe(1)-O(3)	90.93	N(1)-Fe(1)-N(3)	140.63
C(1)-N(1)-C(14)	109.05	C(8)-N(3)-C(7)	108.70
O(1)-C(23)-O(2)	124.25	O(3)-C(30)-C(31)	114.75

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ (**6a**) zeigt, dass in **6a** die gleiche Koordination wie im Komplex **1** vorliegt. Die Verdrillung des Ligandenrückgrates ist mit 103.9° bzw. 76.6° wesentlich stärker als bei **1** mit 89.0° bzw. 88.8° . Grund dafür ist die in **6a** stärkere Wechselwirkung der *tert.*-Butyl-Gruppen der Aminstickstoffatome mit dem größeren Benzylalkohol-Liganden verglichen zur Wechselwirkung mit dem Ethanol-Liganden in **1**.

Das Eisen(II)-Ion befindet sich mit einer Abweichung von 0.058 \AA nahezu in der Ebene, die durch die beiden Pyridinstickstoffatome und die beiden Sauerstoffatome O(2) und O(3) aufgespannt wird. Bedingt durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen O(3) und O(1) befindet sich auch die Carboxylatfunktion des Benzoat-Liganden in dieser Ebene und wegen der π -Bindungswechselwirkung zwischen dem Phenylrest und der Carboxylatfunktion liegt ebenfalls der Phenylring nahezu in dieser Ebene. Der Phenylring des Benzylalkohol-Liganden steht um 138.2° verdreht zu dieser Ebene, und ist um 115° abgewinkelt.

Verglichen mit dem Eisen(II)-Benzoat-Komplex **1** ist die mittlere Fe-N_{Amin}-Bindungslänge mit $2.370 \pm 0.027 \text{ \AA}$ um 0.044 \AA und die mittlere Fe-N_{Py}-Bindungslänge mit $2.087 \pm 0.004 \text{ \AA}$ um 0.059 \AA kleiner als die analogen Bindungen im Komplex **1**, was auf die stärkere Verdrillung des Ligandenrückgrates in **6a** zurückzuführen ist.

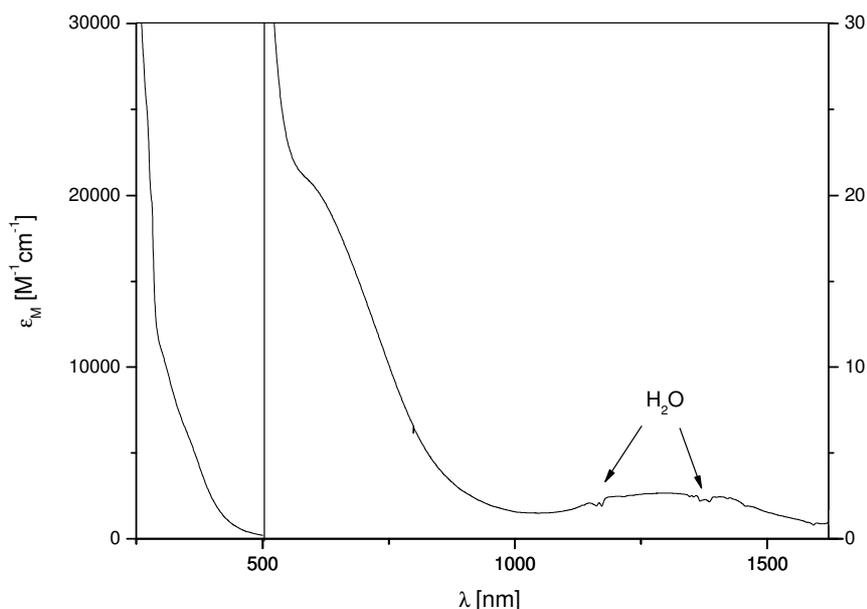
Die unterschiedlichen Bindungslängen der Fe-N_{Amin}-Bindungen rühren von sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert.*-Butylgruppen der Aminstickstoffatome und den beiden *cis*-ständigen Liganden her.

Die Bindungslängen des Benzoat-Liganden sind völlig identisch wie sie für den Komplex **1** gefunden werden, trotz der leichten Fehlordnung des Benzoat-Liganden.

Die Fe-O-Bindung des Benzylalkohol-Liganden liegt mit 2.145 \AA deutlich in dem Bereich, der für gebundene Benzylalkohol-Liganden typisch ist, während Alkoholat-Bindungslängen eher unterhalb von 1.90 \AA zu finden sind ^[31,32,35].

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Das Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{p-tolyl}\}_4)$ (**6a**) wurde in Acetonitril aufgenommen. Das in *Abbildung 2.13* gezeigte Spektrum ist identisch zu dem des Komplexes **1**. Die Unterschiede liegen innerhalb der üblichen Reproduzierbarkeit von UV/Vis-Spektren.



*Abbildung 2.13: Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ (**6a**)*

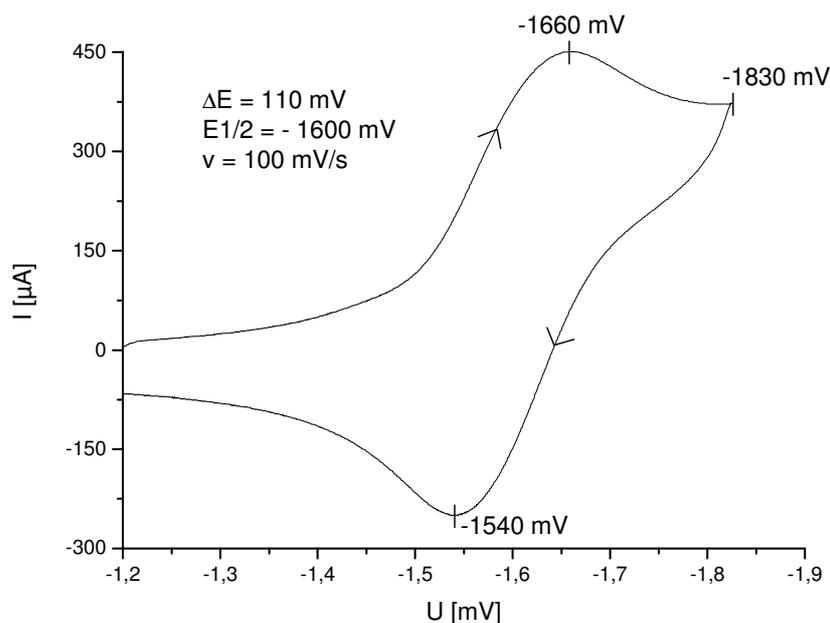
Das Spektrum weist eine Bande bei 1292 nm auf mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $2.70 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und eine Schulter bei 588 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $21,0 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Aufgrund der kleinen molaren Extinktionskoeffizienten handelt es sich hierbei um die d-d-Übergänge des Eisen(II)-Ions. Die Energiedifferenz ΔE beträgt genau wie bei **1** 9200 cm^{-1} .

Ebenso wie bei **1** wird eine weitere Schulter bei 292 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $2530 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ detektiert. Hierbei dürfte es sich um eine Charge-Transfer-Bande des Benzoat-Liganden handeln. Analog zu **1** werden zwei weitere Schultern bei 280 und 270 nm detektiert. Diese weisen molare Extinktionskoeffizienten von 19800 und $11800 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Diese Banden können möglicherweise auf Charge-Transfer-Übergänge zurückgeführt werden. Es würde sich dann um MLCT-Übergänge zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Pyridineinheiten des Diazapyridinophan-Liganden handeln ^[34]. Ebenso möglich ist eine Zuordnung zu intramolekularen $n \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi-\pi^*$

Übergängen. Diese Übergänge finden sich auch bei anderen Eisen-Komplexen mit Diazapyridinophan-Liganden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **6a** ist nahezu identisch zu derjenigen von **1**.



*Abbildung 2.14: Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ (**6a**) in MeCN*

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph-Me}\}_4)$ (**6a**) weist eine Reduktion bei $E_{1/2} = -1600 \text{ mV vs. SCE}$ auf (Abbildung 2.14). Hierbei handelt es sich um einen mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit zunehmend irreversibler werdenden elektrochemischen Elektronentransfer. Da ΔE erheblich größer als die 60 mV ist, die für einen idealen elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer beobachtet werden, und zudem ΔE noch stark mit der Vorschubgeschwindigkeit variiert, besitzt der Elektronentransfer bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten eher quasireversiblen Charakter.

V [mV/s]	E_{pc} [mV]	E_{pa} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	i_{pc}/i_{pa}
10	-1670	-1560	-1615	0.85
20	-1660	-1560	-1610	0.99
50	-1660	-1550	-1605	1.09
100	-1660	-1540	-1600	1.09
200	-1660	-1524	-1592	1.13

Tabelle 2.6: Änderung des Stromverhältnisses bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten im Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph}-\text{Me}\}_4)$ (**6a**)

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph}-\text{Me}\}_4)$ (**6a**) zeigt eine Oxidation bei $E_{1/2} = 1144$ mV vs. SCE (Abbildung 2.15). Hierbei könnte es sich möglicherweise um eine reversible Oxidation handeln. Eine genauere Analyse nach der Methode von Nicholson ist aber nicht möglich, da unmittelbar vor der Oxidation von **6a** bei 972 mV eine irreversible Oxidation des Tetraphenyl-p-tolylboratanionens auftritt; dadurch wird eine weitere Auswertung verhindert.

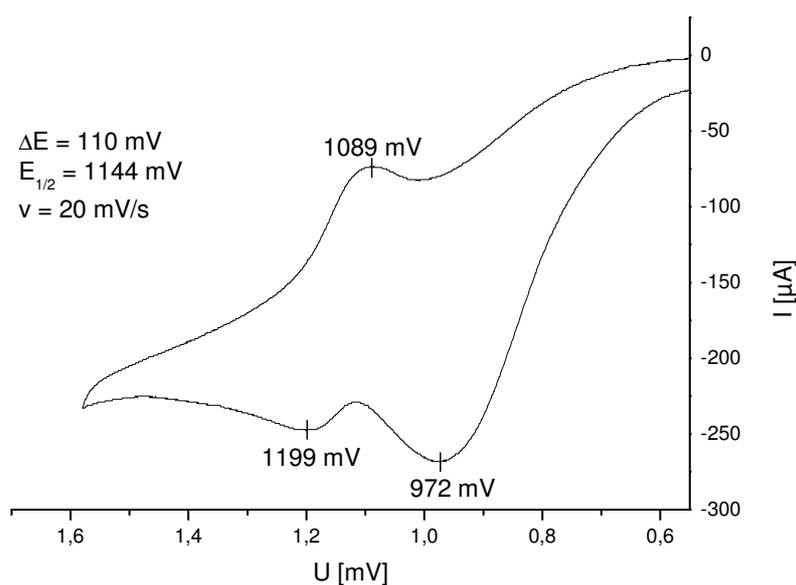


Abbildung 2.15 Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph}-\text{Me}\}_4)$ (**6a**) in MeCN

Die beobachtete Redoxchemie stammt, wie bereits für den Komplex **1** beschrieben, von dem in Lösung entstandenen Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$. Daraus ergibt sich, dass **6a** im beobachteten Fenster von -2 bis +2 Volt keinen elektrochemischen Elektronentransfer aufweist.

2.3 Reaktion gegenüber Sauerstoff

Die Komplexverbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) kristallisiert in Form von gelb glitzernden Nadeln. Werden diese an Luft gelagert, verfärben sie sich bereits nach wenigen Tagen grün-gelb. Werden sie jedoch unter einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) aufbewahrt, so lässt sich keine optische Veränderung feststellen.

Die Kristalle ergeben in Acetonitril eine gelbe Lösung, welche sich an Luft zunächst innerhalb von 1-2 Tagen braun und erst nach 6-8 Tagen violett verfärbt. Werden die Kristalle in wasserfreiem Acetonitril gelöst und diese Lösung unter einer Sauerstoffatmosphäre gebracht kann keine Reaktion beobachtet werden.

Die Reaktion einer Lösung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) in wässrigem Acetonitril unter einer Sauerstoffatmosphäre wird mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 2.16). Dabei wurde die Temperatur konstant auf 25 °C gehalten. Es ist zu beobachten, dass innerhalb von drei Stunden die für den Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) charakteristische d-d-Bande bei 590 nm unter einer intensiveren Bande verschwindet.

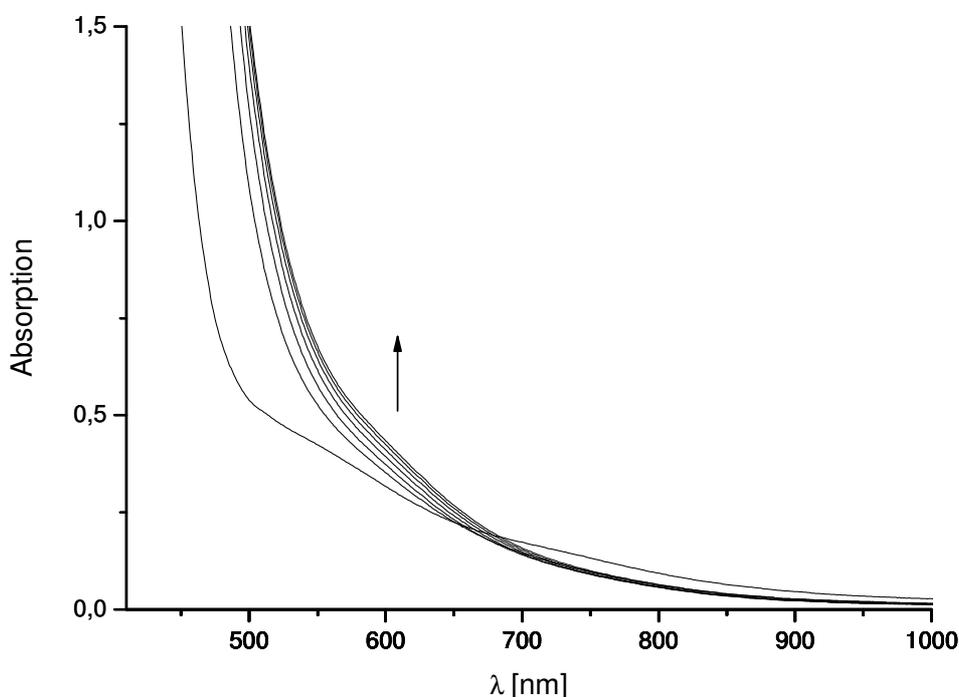


Abbildung 2.16: UV-Vis-Spektren der Reaktion von **1** mit O_2 in MeCN im Abstand von 30 Minuten

Um weitere Erkenntnisse über die Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) gegenüber molekularem Sauerstoff zu erhalten,

wurde eine ESI-massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion von **1** mit Sauerstoff in Acetonitril durchgeführt. Zu Beginn der Messreihe wurde **1** in Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und vermessen. Der Hauptpeak im Spektrum hat, wie bereits beschrieben, ein m/z -Verhältnis von 529 und stammt von dem Kation $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**). Die Isotopenverteilung des experimentell erhaltenen Spektrums stimmt sehr gut mit der des berechneten Spektrums überein. In Lösung besitzt demnach der Eisen(II)-Komplex **1** eine leicht verfügbare Koordinationsstelle.

Anschließend wurde die Lösung unter eine reine Sauerstoffatmosphäre gebracht. Bereits nach 30 Minuten ist ein Reaktionsprodukt mit einem Massenverhältnis von $m/z = 546$ deutlich zu detektieren (Abbildung 2.17). Das Signal besitzt die für Eisen typische Isotopenverteilung. Durch den Abstand von $m/z = 1$ zwischen den einzelnen Isotopenpeaks wird ersichtlich, dass es sich um eine einfach positiv geladene Eisen-Spezies handelt. Bei der Verbindung handelt es sich um das Kation $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**). Auch hier stimmt die Isotopenverteilung des experimentell erhaltenen Spektrums sehr gut mit der des berechneten Spektrums überein.

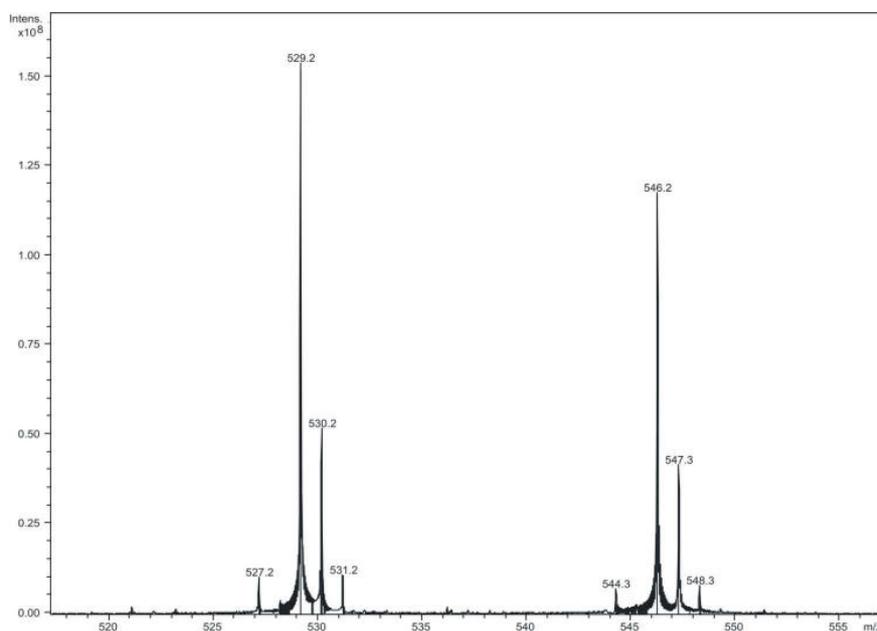


Abbildung 2.17: ESI-Spektrum von **1** nach 2 h Reaktionszeit mit O_2

Als Reaktionsprodukt der Reaktion von **1** mit Sauerstoff entsteht demnach der Eisen(III)-Komplex **3a**. Dieser kann durch gezielte Synthese als $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) in analysenreiner Form isoliert werden (vgl. Kapitel 2.4)

Nach sechs Tagen Reaktionszeit ist eine violett gefärbte Lösung entstanden. Das UV/Vis-Spektrum dieser Lösung (Abbildung 2.18) zeigt eine intensive Bande bei 560 nm. Es ist leider nicht gelungen, diese chromophore Verbindung zu isolieren. Vergleicht man allerdings das erhaltene UV/Vis-Spektrum mit dem des Phenolat-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) stellt man eine Übereinstimmung hinsichtlich dieser Band fest. Daher kann man annehmen, dass es sich bei der neu entstanden Spezies um einen Eisen(III)-Phenolat-Komplex handelt.

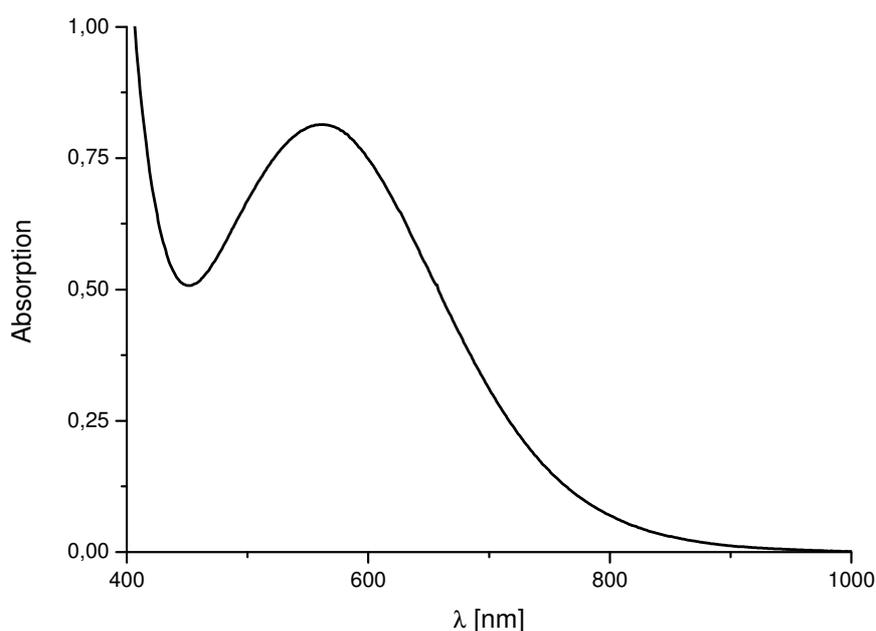


Abbildung 2.18: UV/Vis-Spektrum am Reaktionsende von **1** mit O_2

Selbst nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen ist im ESI-Massenspektrum neben dem Molekülionenpeak $m/z = 546$ noch der ursprüngliche Peak bei $m/z = 529$ vorhanden. Die relativen Intensitäten dieser beiden Messungen zeigen eine Abhängigkeit von der gewählten Cap Exit. Je höher der Cap Exit ist, umso intensiver ist das Signal für das Komplekation **1b**. Die Ursache hierfür liegt in der heterolytischen Spaltung der Eisen-Hydroxo-Bindung von **3a** innerhalb der Gasphase:



Dies hat zur Folge, dass während des gesamten Messzeitraumes immer, besonders bei höheren Cap Exits, ein geringer Anteil von **1b** im Spektrum sichtbar ist. Diese Beobachtung konnte durch ESI-Massenspektren des isolierten Komplexes **3** bestätigt werden.

Abgesehen von Fragmentierungen (freier protonierter Ligand, Eisen-Ligandfragmente) der bereits identifizierten Spezies (**1b** und **3a**), können keine weiteren relevanten Verbindungen mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie, weder im kationischen noch im anionischen Bereich, erfasst werden. So konnte weder ein Hinweis auf einen eventuell entstanden Eisen-Phenolat-Komplex, noch auf eine andere Verbindung die die violette Farbe der Reaktionslösung bzw. die gefundene UV/Vis-Bande bei 560 nm erklären würde gefunden werden.

Die oben geschilderte Reaktion wurde mit einer $^{18}\text{O}_2$ angereicherten Sauerstoffatmosphäre wiederholt. Eine Verschiebung des Molekülionenpeaks von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) konnte nicht detektiert werden. Da die Umsetzung in nicht absolutierten Lösungsmitteln erfolgte, ist es möglich, dass ein schneller Austausch des Hydroxo-Liganden mit Wasser aus dem Lösungsmittel stattgefunden hat. Allerdings auf Grund der Tatsache, dass in absolutierten Lösungsmitteln selbst nach sieben Tage keine Reaktion zu beobachten ist, ist es wahrscheinlich, dass der Hydroxo-Ligand nicht aus dem molekularen Sauerstoff, sondern aus dem Wasser des Lösungsmittel gebildet wird.

2.4 Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**)

Synthese

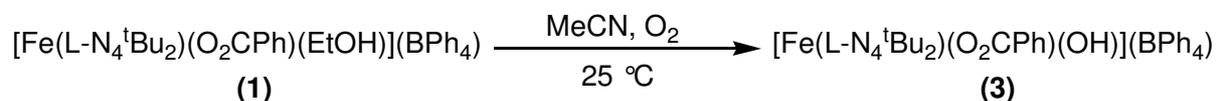


Abbildung 2.19: Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$

Die Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) erfolgt durch eine Umsetzung des Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) mit molekularem Sauerstoff in wasserhaltigem Acetonitril (Abbildung 2.19). Der Reaktionsansatz wird für zwei Stunden bei 25 °C gerührt, wobei sich die Farbe von gelb nach braun verändert. Durch eine Etherdiffusion wird ein brauner pulverförmiger Rückstand erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Acetonitril werden analysenreine, braune nadelförmige Kristalle in einer Ausbeute von 40 % erhalten.

Durch die Elementaranalyse konnte für den Komplex **3** die Zusammensetzung der Verbindung als $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ ermittelt werden.

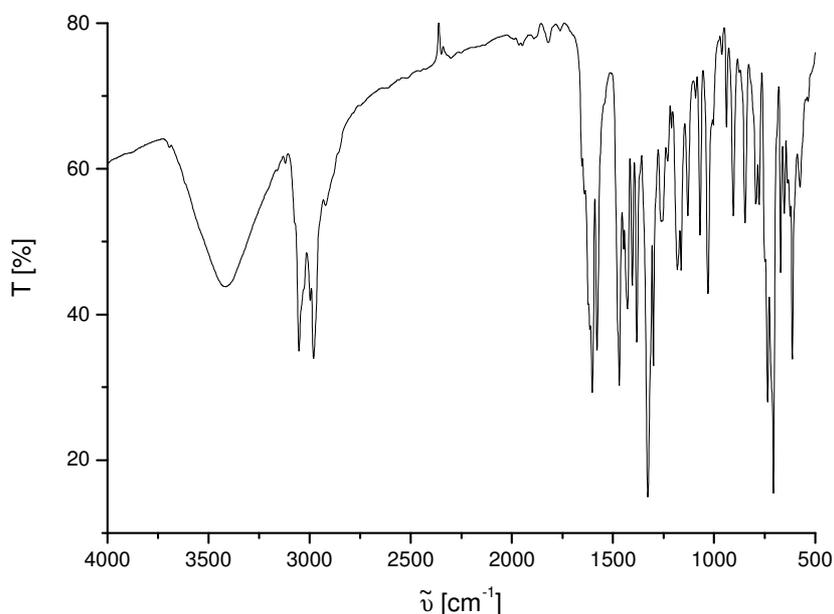
Im ESI-Massenspektrum kann das Hauptsignal mit einem Massen-Ladungsverhältnisverhältnis von $m/z = 546$ dem Komplexkation, $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) zugeordnet werden. Die experimentell erhaltene Isotopenverteilung stimmt mit der berechneten Isotopenverteilung für **3a** überein. Weitere Signale von sehr geringer Intensität können größtenteils auf Defragmentierungsprozesse zurückgeführt werden, wie z.B. das Signal bei $m/z = 353$, was dem freien protonierten Liganden $[\text{H-L-N}_4^t\text{Bu}_2]^+$ zuzuordnen ist. Wie bereits berichtet, kann auch hier für das Signal bei $m/z = 546$ eine Abhängigkeit vom gewählten Cap Exit beobachtet werden. Wird der Cap Exit größer, verringert sich die Intensität des Signales bei $m/z = 546$ und im Gegenzug steigt die Intensität des Signales bei $m/z = 529$, welches dem Kation $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) zuzuordnen ist. Dies stützt die Folgerung, dass es in der Gasphase zu einer Abspaltung des Hydroxo-Liganden als Hydroxylradikal und zu einer Reduktion des Eisen(III)-Zentrums zu einem Eisen(II)-Zentrum kommt.

Die magnetische Suszeptibilitätsmessung identifiziert den Komplex **3** aufgrund des magnetischen Momentes von $\mu_{\text{eff}} = 5.95 \mu_{\text{B}}$ als einen *high-spin* Eisen(III)-Komplex.

Das Auftreten von verbreiterten Signalen im ^1H -NMR-Spektrum in einem Bereich von -8 ppm bis -85 ppm steht im Einklang mit einem Eisen(III)-Komplex als paramagnetische Spezies in der Probe.

IR-spektroskopische Eigenschaften

Das IR-Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) als KBr-Pressling ist in *Abbildung 2.20* gezeigt. Ein Vergleich der IR-Signale mit denen des bereits diskutierten Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) (*Tabelle 2.7*) bestätigt die Koordination des Makrozyklus $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$ sowie des Benzoat-Liganden an das Metallzentrum.



*Abbildung 2.20: IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**)*

Bei einer Wellenzahl von 1328 cm^{-1} befindet sich eine Bande, die im Bereich typischer Streckschwingungen einzähnig gebundener Carboxylat-Liganden liegt ^[20]. Bei 1181 cm^{-1} findet man eine Bande, die man aufgrund ihrer energetischen Lage der M-OH δ -Schwingungen ^[20] zuordnen könnte.

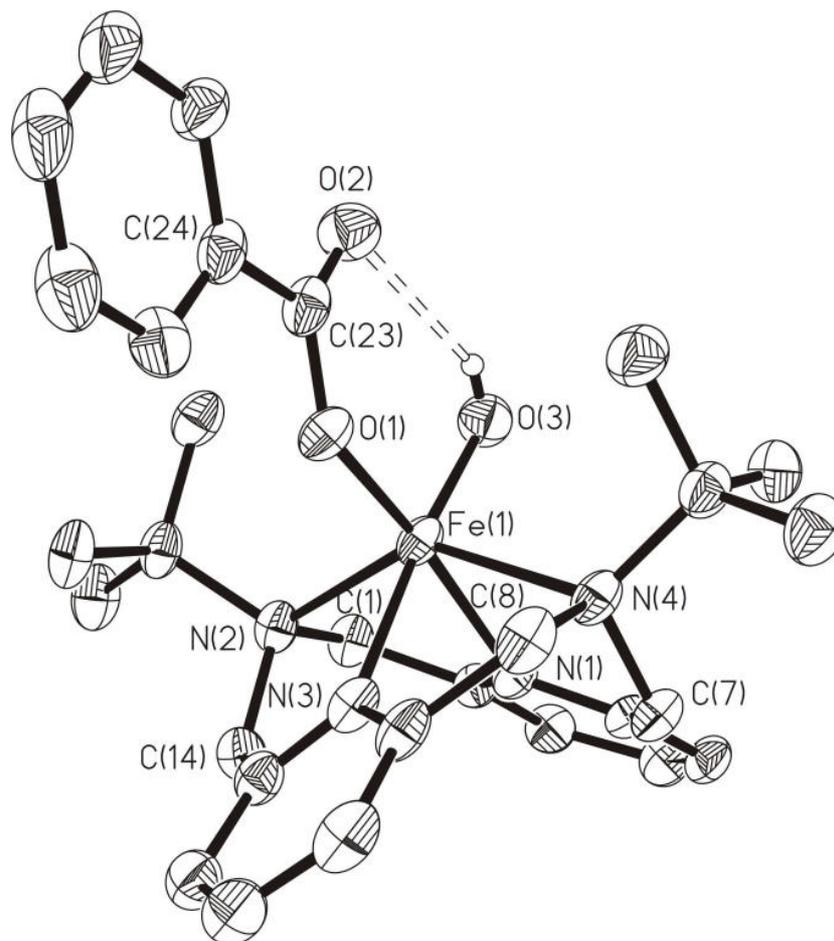
Im Fingerprintbereich sind bei 734 und 705 cm^{-1} die zwei charakteristischen IR-Absorptionsbanden des Tetraphenylboratanions sichtbar.

$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (1)	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (3)
$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$
3428	3414
3052	3053
2979	2979
1600	1603
1579	1578
1478	1478
1467	1468
1426	1428
1404	1404
1384	1382
1163	1162
1025	1025
911	904
850	847
799	799
744	744
732	734
718	718
706	705
674	673
612	614

Tabelle 2.7: Vergleich der IR-Daten bei 1 und 3 die dem Fragment $\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)$ zugeordnet werden

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) werden durch Diffusion von Diethylether in eine Komplexlösung in Acetonitril erhalten. Die *Abbildung 2.21* zeigt die perspektivische Ansicht des Molekülkations von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der *Tabelle 2.8* zusammengestellt.



*Abbildung 2.21: Perspektivische Ansicht des Komplexkations $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**)*

▪ Ausgewählte Bindungslängen von **3** in [Å]

Fe(1)-N(1)	2.094(12)	Fe(1)-N(2)	2.290(13)
Fe(1)-N(3)	2.102(14)	Fe(1)-N(4)	2.329(13)
Fe(1)-O(1)	1.949(11)	Fe(1)-O(3)	1.873(13)
O(1)-C(23)	1.294(2)	O(2)-C(23)	1.229(2)
C(23)-C(24)	1.5003(2)	O(2)⋯H(3)	2.311

- Ausgewählte Bindungswinkel von **3** in [°]

O(3)-Fe(1)-O(1)	101.98(5)	O(3)-Fe(1)-N(1)	89.20(5)
O(1)-Fe(1)-N(1)	167.86(5)	O(3)-Fe(1)-N(3)	172.15(5)
O(1)-Fe(1)-N(3)	85.87(5)	N(1)-Fe(1)-N(3)	82.99(5)
N(2)-Fe(1)-N(4)	141.48(5)	C(14)-N(2)-C(1)	108.14(12)
C(7)-N(4)-C(8)	109.64(13)	O(2)-C(23)-O(1)	124.38(15)

Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) ergibt ein Eisen(III)-Ion in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre, gebildet aus den Donoratomen des vierzählig koordinierenden Diazapyridinophan-Liganden und der jeweils einzählig koordinierenden Benzoat- und Hydroxo-Liganden. Der Diazapyridinophan-Ligand koordiniert in einer Weise, wie sie bereits für den Komplex **1** beschrieben wurde. Dadurch werden der Benzoat- und der Hydroxo-Ligand zu den beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen dirigiert. Im Unterschied zum Komplex **1** ist im Komplex **3** die Verdrillung des Ligandenrückgrats wesentlich stärker. Die Winkel zwischen der Ebene, die durch die Atome Fe(1)-N(3)-C(11)-C(4)-N(1) definiert wird, und der Ebenen definiert durch die Pyridinringatome beträgt im Komplex **3** 104.0° bzw. 77.9°, während die entsprechenden Winkel bei **1** 89.0° bzw. 88.9° betragen.

Das Eisen(III)-Ion befindet sich mit einer maximalen Abweichung von 0.037 Å nahezu in der Ebene, die durch die beiden Pyridinstickstoffatome und die Sauerstoffatome O(1) und O(3) aufgespannt wird. Bedingt durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen H(3) und dem Sauerstoffatom O(2) liegt die Carboxylatfunktion des Benzoat-Liganden ebenfalls innerhalb dieser Ebene und wegen der π -Bindungswechselwirkung zwischen dem Phenylrest und der Carboxylatfunktion befindet sich auch der Phenylring innerhalb dieser Ebene.

Die unterschiedlichen Bindungslängen der Fe-N_{Amin}-Bindungen rühren von sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert.*-Butylgruppen der Aminstickstoffatome und den beiden *cis*-ständigen Liganden her. Der Unterschied in den beiden Fe-N_{Py}-Bindungslängen ist auf den größeren *trans*-Einfluss des Hydroxo-Liganden zurückzuführen, was zu einer Verlängerung der *trans*-ständigen Fe-N_{Py}-Bindung führt.

Im Komplex **3** sind im Vergleich zu Komplex **1** die Fe-N_{Amin}-Bindungslängen mit 2.310 ± 0.02 Å um 0.103 Å und die Fe-N_{Py}-Bindungslängen mit 2.097 ± 0.004 Å um 0.048 Å kürzer. Diese Bindungsverkürzung erklärt sich zum einen durch die Ladungserhöhung am Metallzentrum und zum anderen durch die stärkere Verdrillung des Ligandenrückgrates.

Die Fe(1)-O(1)- bzw. O(1)-C(23)-Bindungsabstände von 1.949 bzw. 1.294 Å sind ebenfalls aufgrund des Wechsels von einem Eisen(II)- zu einem Eisen(III)-Ion kürzer, wie die analogen Bindungslängen im Komplex **1** mit 2.017 Å bzw. 1.273 Å. Sie entsprechen aber denen wie sie in anderen Fe(III)-Benzoat-Komplexen gefunden werden ^[21-24]. Die C-O-Bindungslängen innerhalb der Carboxylatgruppe weisen mit 1.294 Å und 1.229 Å deutlich auf eine C-O-Einfach- und eine C-O-Doppelbindung hin ^[25, 26, 27].

Die Fe(1)-O(3)-Bindungslänge des Hydroxo-Liganden liegt mit 1.873 Å in einer Größenordnung, wie sie für terminale Hydroxo-Liganden in vergleichbaren *high-spin* Eisen(III)-Benzoat-Komplexen gefunden wird. ^[45, 46, 47] Zum Beispiel beträgt die Eisen-Hydroxo-Bindungslänge im Modellkomplex $[\text{Fe}(\text{tnpa})(\text{OH})(\text{O}_2\text{CPh})](\text{ClO}_4)$ (Abbildung 2.22) für die Lipoxygenase-1 der Arbeitsgruppe Hisahiko 1.876 Å.

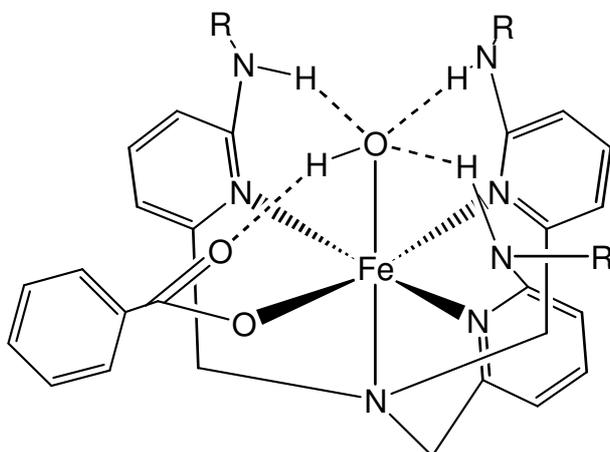
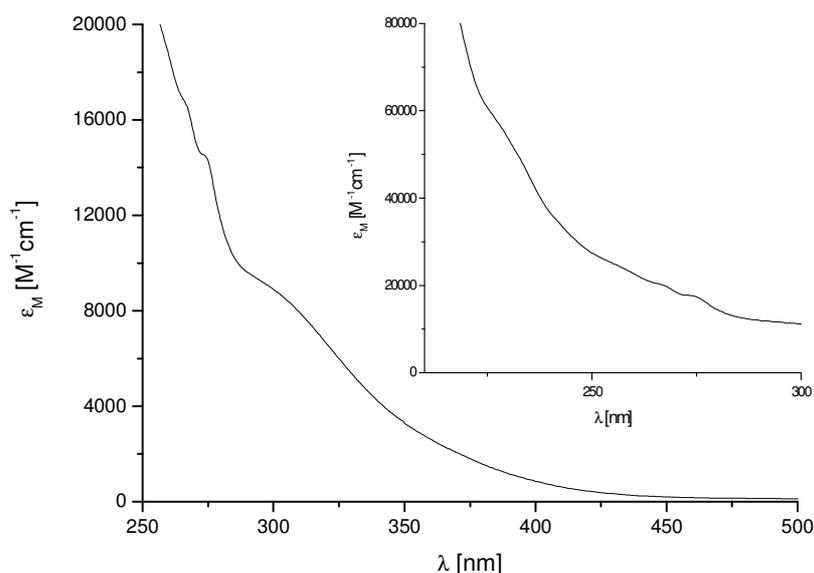


Abbildung 2.22: Komplexbildung $[\text{Fe}(\text{tnpa})(\text{OH})(\text{O}_2\text{CPh})]^+$

Üblicherweise findet man für terminal gebundene Hydroxo-Liganden Bindungslängen um die 2.0 Å ^[48, 49]. Diese Bindungsverkürzung ist begründet in der Schwächung der O-H-Bindung innerhalb des Hydroxo-Liganden. Zwischen dem Wasserstoffatom des Hydroxo-Liganden H(3) und dem Sauerstoffatom des Benzoat-Liganden O(2) besteht eine Wasserstoffbrückenwechselwirkung, daher kommt es zu einem Anstieg der Ladungsdichte am Sauerstoffatom O(3), was zu einer Bindungsverkürzung des Sauerstoffatoms O(3) zum Eisen(III)-Zentrum führt.

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Das Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) wurde in Acetonitril aufgenommen. Das in *Abbildung 2.23* gezeigte Spektrum weist, wie für einen *high-spin* Eisen(III)-Komplex zu erwarten, keine intensiven d-d-Banden auf. Überhalb von 500 nm können keine Absorptionen detektiert werden. Im Bereich zwischen 500 und 200 nm befinden sich vier Absorptionsschultern.



*Abbildung 2.23: Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) in MeCN*

Die erste Schulter findet sich bei 291 nm mit einem molekularen Extinktionskoeffizienten von $9520 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Da diese Schulter auch bei den Benzoat-Komplexen **1** sowie **6a** beobachtet werden kann, wird an dieser Stelle vorgeschlagen, dass es sich hierbei um eine Charge-Transfer-Bande des Benzoat-Liganden handelt. Eine zweite bei 274 nm und einem molekularen Extinktionskoeffizienten von $17600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, eine dritte Schulter bei 265 nm und einem molekularen Absorptionskoeffizienten von $20600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und schließlich eine vierte Schulter bei 224 nm und einem molekularen Extinktionskoeffizienten von $62200 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Diese Banden können, wie bereits für den Komplex **1** erörtert, möglicherweise auf Charge-Transfer-Übergänge zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Pyridineinheiten des Diazapyridinophan-Liganden zurückgeführt werden. Ebenso möglich ist eine Zuordnung zu intramolekularen $n \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) zeigt eine irreversible Reduktion bei $E = -546 \text{ mV vs. SCE}$ (Abbildung 2.24)

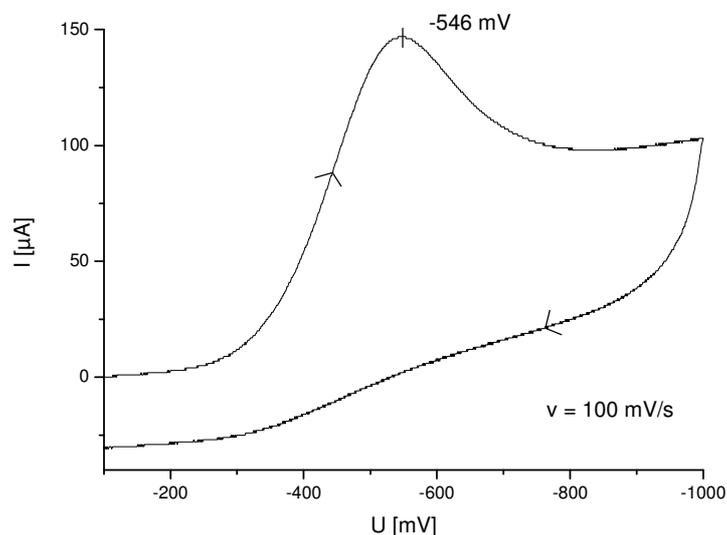


Abbildung 2.24: Cyclovoltammogramm des Komplexes 3 in MeCN

Zudem weist der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) eine Reduktion bei $E_{1/2} = -1622 \text{ mV vs. SCE}$ auf (Abbildung 2.25).

Hierbei handelt es sich um einen quasireversiblen elektrochemischen Elektronentransfer, da das Stromstärkeverhältnis vom Idealwert 1 abweicht und größeren Schwankungen bei den einzelnen Vorschubgeschwindigkeiten unterliegt. Ebenso ist ΔE mit 86 mV größer als die 60 mV , die für einen idealen elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer beobachtet werden, und ΔE hängt zudem noch von der Vorschubgeschwindigkeit ab; je kleiner diese ist, umso geringere Werte werden für ΔE erhalten.

V [mV/S]	E_{pc} [mV]	E_{pa} [mV]	ΔE [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	i_{pa}/i_{pc}
10	-1659	-1578	81	-1619	0.94
20	-1657	-1581	76	-1619	1.20
50	-1662	-1581	81	-1622	1.15
100	-1665	-1579	86	-1622	1.05
200	-1675	-1568	107	-1622	0.93

Tabelle 2.9: Änderung des Stromverhältnisses bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten im Komplex 3

Bei der beobachteten Reduktion bei $E = -546 \text{ mV}$ wird das Eisen(III)-Ion des Komplexes **3** reduziert und es entsteht der Eisen(II)-Komplex **1**, der, wie bereits diskutiert, in einem Gleichgewicht zum Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**14a**) steht. Die anschließende Reduktion bei $E = -1622 \text{ mV}$ ist folglich die bereits ebenfalls diskutierte Reduktion des in Lösung gebildeten Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**14a**).

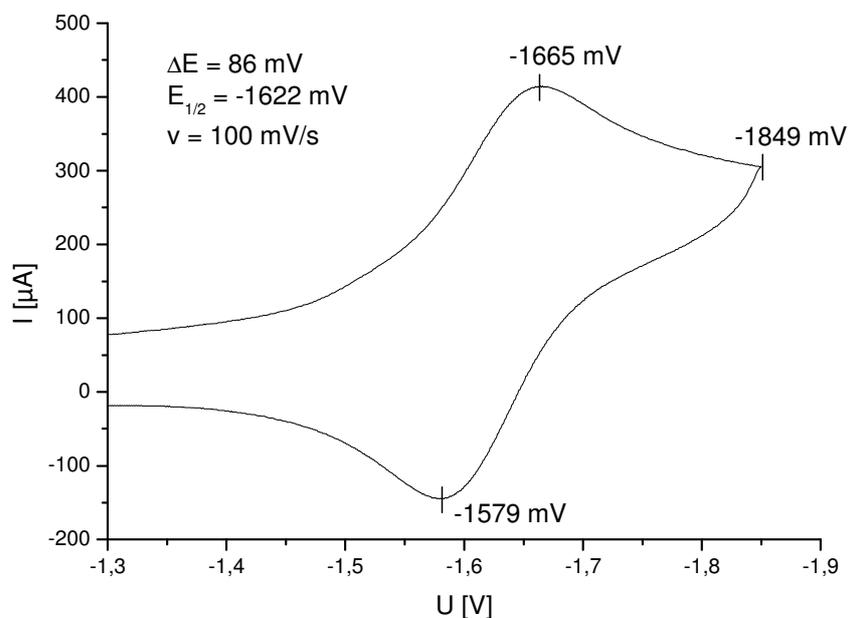


Abbildung 2.25: Cyclovoltammogramm des Komplexes **3** in MeCN

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) zeigt im Messbereich bis +2 Volt eine irreversible Oxidation bei $E = 1434 \text{ mV vs. SCE}$ (Abbildung 2.26).

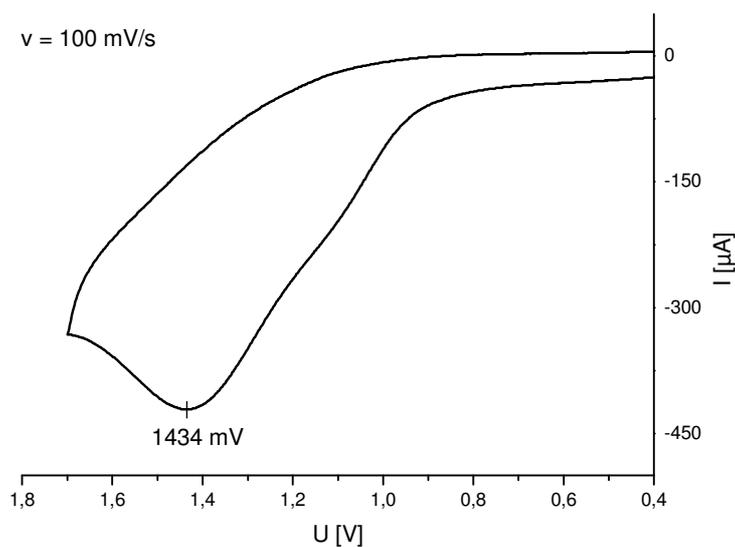


Abbildung 2.26: Cyclovoltammogramm des Komplexes **3** in MeCN

Während auf der Reduktionsseite die Elektrochemie des Komplexes **14a** beobachtet werden kann, ist dies erwartungsgemäß auf der Oxidationsseite nicht mehr der Fall. Grund hierfür ist die Tatsache, dass **14a** nicht in einem direkten Gleichgewicht zu **3** steht, sondern nur zum Komplex **1**, welcher auf der Oxidationsseite aus **3** nicht gebildet werden kann.

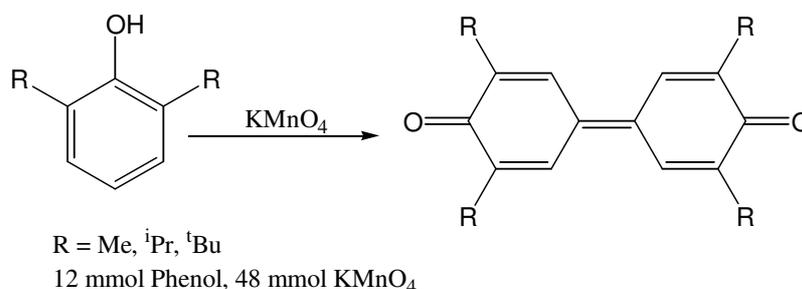
Die theoretisch zu erwartenden Oxidation des Tetrphenylboratanions bei etwa 900 mV verschwindet unter der breiten Oxidation bei $E = 1434$ mV, was durch die leichte Schulter bei etwa 1000 mV zu erkennen ist.

2.5. Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ mit Sauerstoff in Gegenwart von Phenolen und *p*-Hydrobenzochinonen

In diesem Abschnitt soll die generelle Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) gegenüber elektronenarmen und elektronenreichen Phenolen und Hydrobenzochinonen eingehender untersucht werden.

2.5.1 Literaturüberblick zur Phenoloxidation

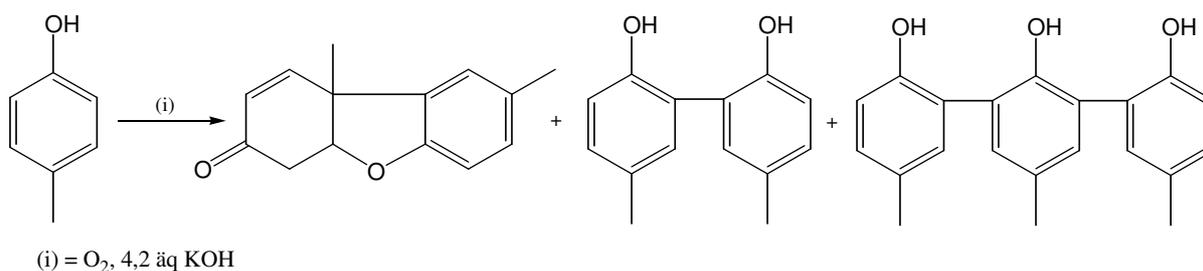
Eine der charakteristischen chemischen Eigenschaften von Phenolen ist es, dass sie durch viele starke Oxidationsmittel oxidiert werden können wie z.B. durch Kaliumpermanganat ^[50]:



Bei diesen Reaktionen erfolgt stets die Oxidation über ein zunächst gebildetes Phenoxyradikal. Dieses Radikal kann selten direkt detektiert werden. Seine Existenz wird aber in der Regel anhand von Kopplungsprodukten postuliert, die auf ein solches Radikal zurückzuführen sind.

Solche Oxidationsreaktionen von Phenolen sind nicht nur von bloßem synthetischen Interesse, sondern sie spielen auch eine große Rolle in vielen biologischen Prozessen, z.B. bei enzymatischen Hydroxylierungen von Phenolen ^[51,52,53].

Die Autoxidation von Phenolen mit Sauerstoff unter neutralen oder basischen Bedingungen führt in der Regel zu einer komplexen Produktvielfalt ^[54]:



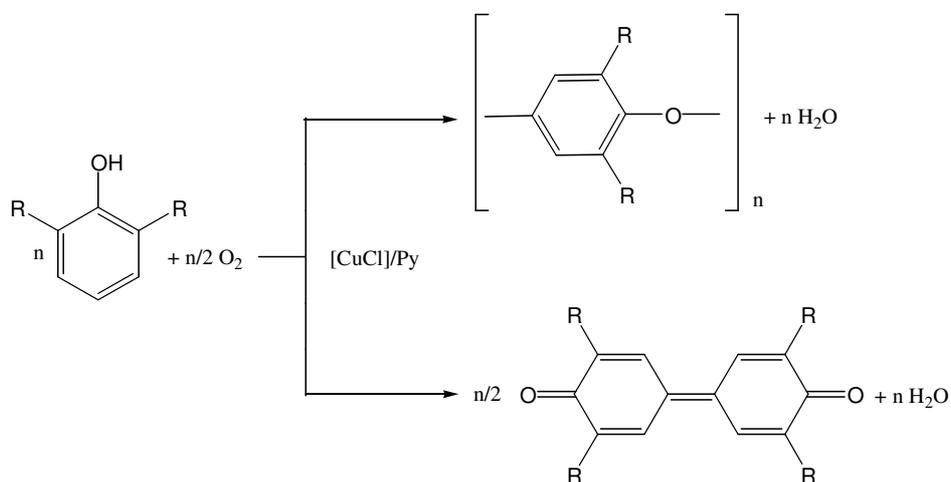
In Gegenwart von bestimmten Metallkatalysatoren kann hingegen eine Reihe von gezielten Phenoxidationen mit geringerer Produktvielfalt durchgeführt werden. Viele dieser Reaktionen beinhalten die Oxidation des Phenolates zum korrespondierenden Phenoxyradikal:



Kupferhaltige Katalysatoren

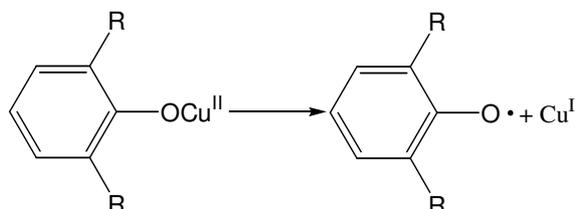
Die Oxidation von Phenolen kann mit einer großen Vielzahl von kupferhaltigen Verbindungen durchgeführt werden. Hierbei sind letztlich Kupfer(II)-Komplexe mit einfachen als auch komplizierten Liganden für die Reaktion verantwortlich.

Hay et al. führten dazu einige grundlegende Untersuchungen durch. Sie fanden heraus, dass 2,6-substituierte Phenole durch molekularen Sauerstoff bei Raumtemperatur in Anwesenheit eines Kupfer(I)salzes (CuCl) und einer heterozyklischen Base (Pyridin) katalytisch zu den entsprechenden Polyphenylenethern und/oder zu den Diphenochinonen oxidiert werden ^[55-58]. Dabei wird zuerst das Kupfer(I)-Ion durch Sauerstoff zum Kupfer(II)-Ion oxidiert:

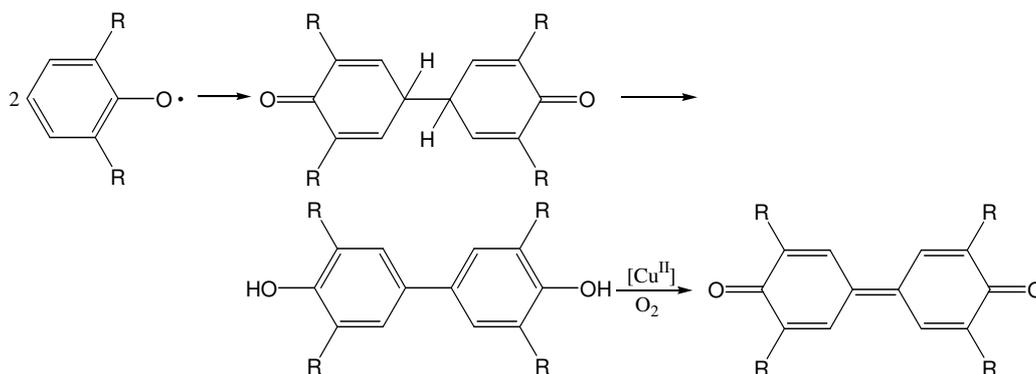


Das Verhältnis zwischen der C-O- und der C-C-Kupplung ist abhängig vom Rest R , dem molaren Verhältnis von Pyridin zur Kupfer(I)-Verbindung und der Temperatur. Ist der Rest R ein sterisch anspruchsvoller Substituent, wie z.B. eine *tert.*-Butylgruppe, findet eine C-C-Kupplung statt. Der gleiche Trend wird bei Erhöhung der Temperatur beobachtet. Bei kleineren Substituenten wie z.B. Methylgruppen dominiert die C-C-Kupplung nur bei geringen Konzentrationen an Katalysator. Bei höherer Katalysatorkonzentration herrscht dagegen eine C-O-Kupplung vor, ebenso wie bei einem hohen Pyridinanteil.

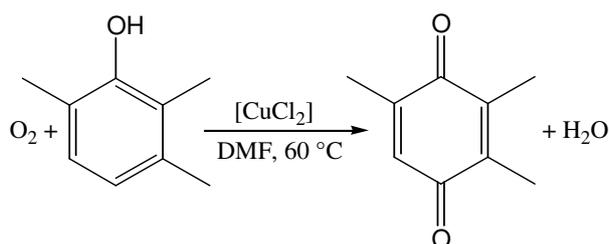
Intensive mechanistische Untersuchungen führten zum Ergebnis, dass die katalytisch aktive Spezies eine pyridinhaltige Kupfer(II)-Verbindung ist, die durch die Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes mit molekularem Sauerstoff entsteht ^[57]. Der erste Schritt der oxidativen Kupplungsreaktion ist die Bildung des Phenoxyradikals durch eine Ein-Elektronen-Oxidation des Phenolates durch den Kupfer(II)-Komplex:



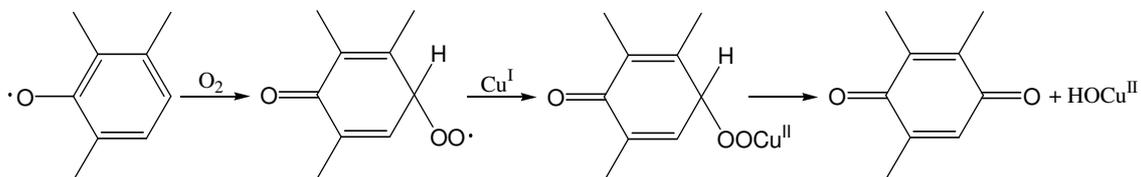
Bei geringen Konzentrationen des Kupfer(II)-Katalysators findet eine C-C-Kupplungsreaktion zwischen zwei Phenoxyradikalen statt. Das intermediär entstehende Dihydroxybiphenyl wird durch das Kupfer(II)-Ion und/oder durch molekularen Sauerstoff zum Diphenochinon weiteroxidiert:



Führt man die Oxidation von alkylsubstituierten Phenolen mit stöchiometrischen Mengen an Kupfer(II)chlorid in Dimethylformamid unter einer Sauerstoffatmosphäre durch, war das korrespondierende p-Benzochinon das Hauptprodukt ^[59]. So führt unter diesen Bedingungen die Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol zum 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon mit einer Ausbeute von 96%:

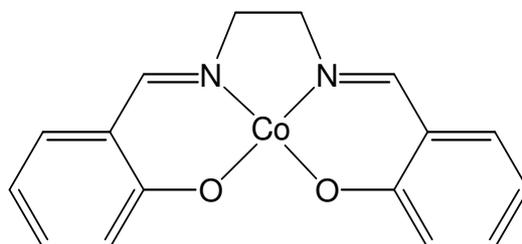


Mechanistisch ist davon auszugehen, dass das Benzochinon aus der Autoxidation des intermediär gebildeten Phenoxyradikals mit Sauerstoff und einer anschließenden Reaktion des Peroxyradikals mit einer Kupfer(I)-Spezies entsteht ^[60]:

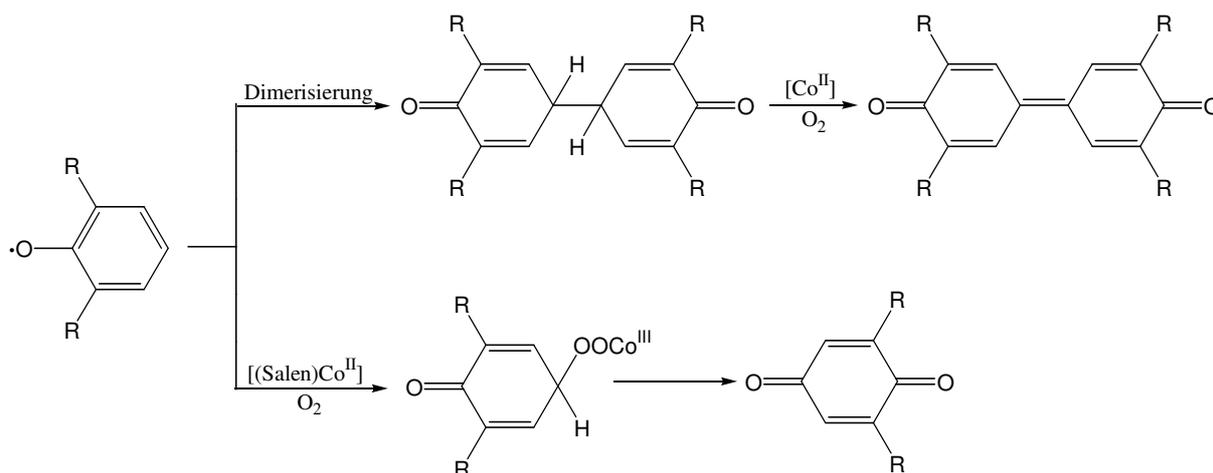


Cobalthaltige Katalysatoren

Die katalytische Oxidation von alkylsubstituierten Phenolen mit molekularem Sauerstoff kann auch in Anwesenheit von Cobalt(II)-Komplexen durchgeführt werden, wie zum Beispiel dem Cobalt(II)-Salen-Komplex ^[61]:

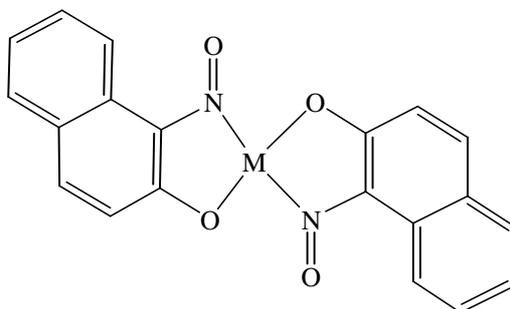


Wie bereits für Kupferkomplexe diskutiert, hängt das Ergebnis der Oxidation von den Reaktionsbedingungen ab. Die Bildung von Benzochinonen wird bei höheren Katalysatorkonzentrationen und tieferen Temperaturen bevorzugt. Dagegen werden Diphenochinone eher bei niedrigeren Katalysatorkonzentrationen und höheren Temperaturen gebildet ^[62]. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass die Diphenochinone aus der Dimerisierung der intermediär gebildeten Phenoxyradikale resultieren, während die Benzochinone aus der direkten Reaktion mit dem Cobaltkatalysator hervorgehen:

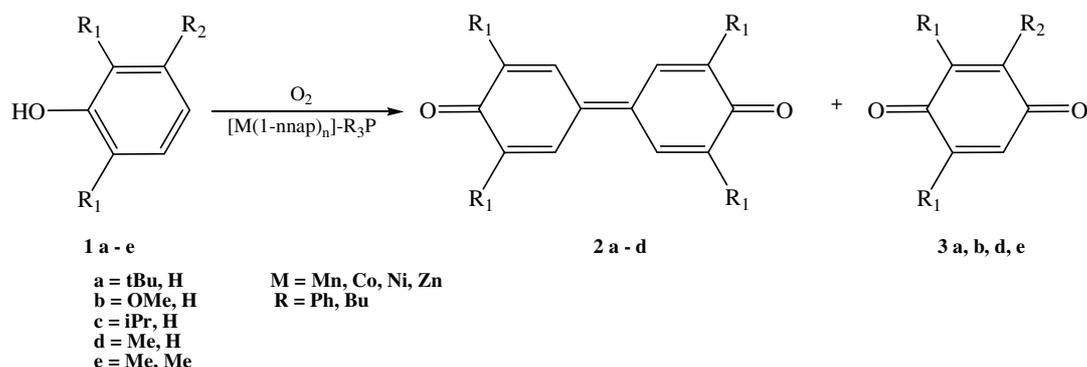


Vogt *at al.* konnten zeigen, dass die Reaktivität von Phenolen gegenüber Oxidationen signifikant mit der Anzahl von Alkyl- bzw. Elektronendonorsubstituenten ansteigt, während das unsubstituierte Phenol selbst nur sehr langsam oxidiert werden kann ^[63].

Neben Kupfer- oder Cobaltkomplexen eignet sich auch eine sehr große Anzahl weiterer Metallverbindungen um die oben beschriebenen Oxidationen von Phenolen durchzuführen, z.B. Mangan(II)- und Nickel(II)-Komplexe mit 1-Nitronaphthol-Liganden ^[64]:



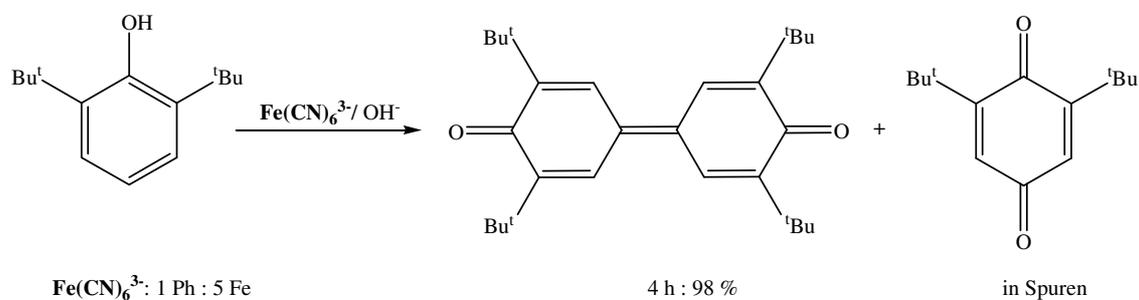
Folgende Übersicht zeigt eine kleine Auswahl der Möglichkeiten, die sich aus diesem Ligand-System ergeben:



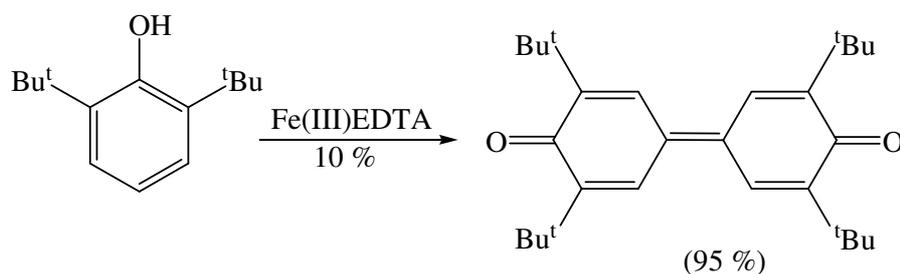
Komplex	Phenol	Solvent	Zeit [h]	Ausbeute [%]
$[\text{Mn}(1\text{-nnap})_2]$	1a	CH_2Cl_2	20	2a (96)
$[\text{Mn}(1\text{-nnap})_3]$	1a	CH_2Cl_2	20	2a (93)
$[\text{Co}(1\text{-nnap})_2]$	1a	CH_3CN	20	2a (29); 3a (14)
$[\text{Ni}(1\text{-nnap})_2]$	1a	CH_3CN	20	2a (44)
$[\text{Cu}(1\text{-nnap})_2]$	1a	CH_2Cl_2	20	--
$[\text{Zn}(1\text{-nnap})_2]$	1a	CH_3CN	20	--

Eisenhaltige Verbindungen

Im Vergleich zu den oben genannten Metallionen spielen Eisenionen in der Phenoloxidation eine eher untergeordnete Rolle. Relativ häufig findet man Phenoloxidationen, die mit Hilfe von Hexacyanoferrat(III)-Ionen durchgeführt werden. Bei diesen stöchiometrisch verlaufenden Reaktionen muss die Eisenverbindung, ähnlich wie auch in der Reaktion mit Eisen(III)chlorid, im großen Überschuss verwendet werden ^[65]:

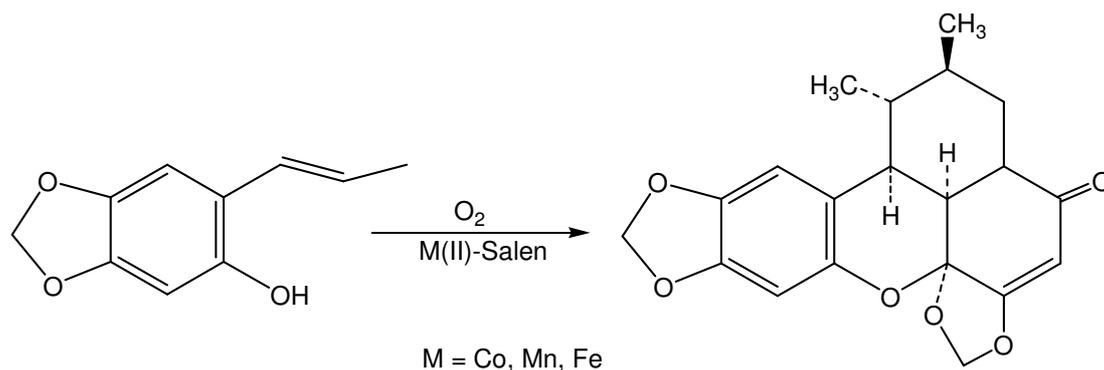


Sehr selten ist die katalytisch durchführbare Oxidation von Phenolen durch Eisenverbindungen. Eines der wenigen Beispiele ist die Oxidation mit dem Eisen(III)-EDTA-Komplex. Durch die Tatsache, dass in dieser Reaktion die Bildung eines p-Chinons unterbleibt, wurde die Bildung eines Eisen-Sauerstoffkomplexes ausgeschlossen ^[66]:



Man findet auch so gut wie keine Beispiele in der Literatur, die eine eisenkatalysierte Phenoloxidation mechanistisch genauer beschreiben oder als aktive Spezies eine Eisenperoxo- oder Superoxo-Spezies diskutieren.

Eine Ausnahme bildet eine Arbeit von *Matsumoto und Kuroda* ^[67]. Darin wird die Oxidation von Methylendioxyphenol zu Carpanon mit Hilfe von molekularem Sauerstoff und Metall(II)-Salen-Komplexen als Katalysatoren beschrieben. Als Metallionen wurden neben Eisen(II)- auch Cobalt(II)- sowie Mangan(II)-Ionen verwendet:



Einen Beweis über den Mechanismus oder die Art der beteiligten Spezies bleiben die Autoren schuldig. Sie postulieren für die Reaktion des Eisen(II)-Salen-Komplex einen analogen Mechanismus wie er bereits für den Cobalt(II)-Salen-Komplex beschrieben wurde ^[68]. Als ersten Schritt in der Reaktion, so ihre Annahme, steht eine Wasserstoffatomabstraktion oder ein Ein-Elektronen-Transfer vermittelt über einen $\text{Fe}(\text{II})\text{-O}_2$ -Komplex.

Es gilt also fest zuhalten, dass Berichte über Phenoloxidationen mit Hilfe von eisenhaltigen Katalysatoren in der Literatur sehr selten zu finden sind, und wenn überhaupt, werden keine konkreten Aussagen oder Angaben über reaktive Spezies oder mechanistische Abläufe gemacht. Dies bezüglich wird bestenfalls auf analoge Systeme mit anderen Metall-Ionen verwiesen.

2.5.2 Reaktivität von elektronenarmen Phenolen

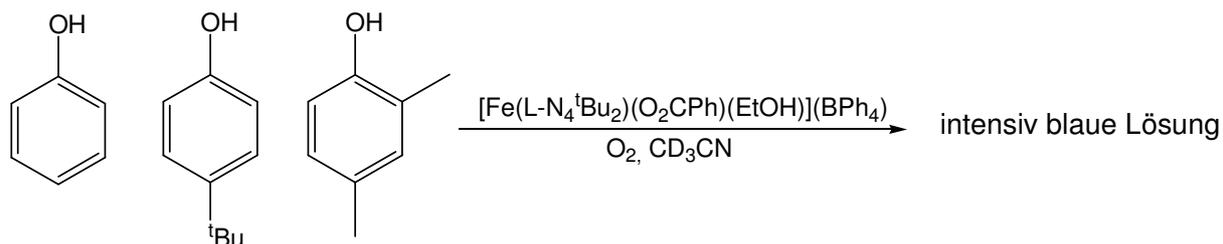
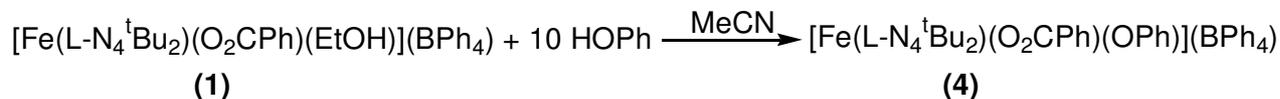


Abbildung 2.27: Reaktionsschema elektronenarmer Phenole

Zehn Äquivalente Phenol, 4-*tert.*-Butylphenol oder 2,6-Dimethylphenol wurden jeweils zusammen mit einem Äquivalent des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) in deuteriertem Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend wurde zum Start der Reaktion die Stickstoffatmosphäre durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ersetzt, indem das Reaktionsgefäß mit reinem Sauerstoff gespült wurde. Während der gesamten Reaktionszeit wurde die Temperatur konstant auf 25 °C gehalten. Die Umsetzung der Phenole wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Diese Phenole bilden zusammen mit **1** intensiv blau gefärbte Reaktionslösungen. NMR-spektroskopische sowie GC-MS-Untersuchungen dieser Lösungen zeigten, dass keine Oxidationen der entsprechenden Phenole erfolgt.

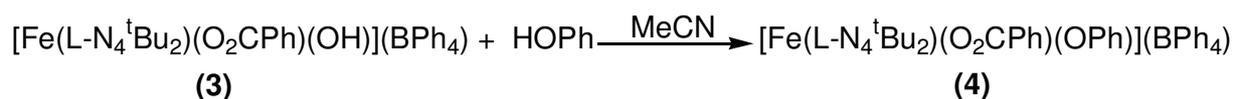
Für den Fall des Phenols ist es gelungen, analysenreine Kristalle der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) zu erhalten, die für die intensive Blaufärbung der Reaktionslösung verantwortlich ist.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (4)**Synthese***Abbildung 2.28: Syntheschema von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$*

Die gerichtete Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (4) erfolgt in Acetonitril durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (1) mit Sauerstoff in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Phenol (Abbildung 2.28). Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine intensiv blau-violett gefärbte Lösung.

Durch eine mehrfache Etherdiffusion in Acetonitril erhält man den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (4) als analysenreine, violette blättchenförmige Kristalle in einer Ausbeute von 85 Prozent.

Eine alternative Synthesemethode (Abbildung 2.29) für den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (4) ist die Darstellung aus dem Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (3):

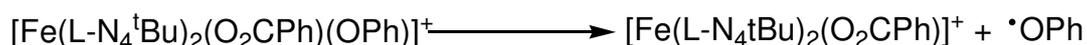
*Abbildung 2.29: Synthesereaktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$*

Eine braune Acetonitrillösung des Eisen(III)-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (3) wird mit einem Äquivalent Phenol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von zehn Minuten erfolgt ein Farbwechsel von braun nach violett. Nach einer Etherdiffusion erhält man $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (4) als analysenreine Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute. Der Vorteil dieser Methode besteht zum einen in der schnelleren Aufarbeitung und zum anderen in den höheren Ausbeuten, die erzielt werden können.

Die Elementaranalyse hat ergeben, dass sich die Kristalle des Komplexes 4 gemäß der Formeleinheit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ zusammensetzen.

Im ESI-Massenspektrum besitzt das Hauptsignal ein m/z Verhältnis von 529, welches dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (1b) zuzuordnen ist. Das zweitintensivste Signal mit einer

relativen Intensität von weniger als zehn Prozent bei 622 m/z stammt von dem Komplexkation $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]^+$ (**4a**). Die Isotopenverteilung der experimentell erhaltenen Spektren steht im guten Einklang mit der berechneten Spektren. Das relativ starke Signal für **1b** kommt zustande, da es in der Gasphase zu einer analogen Reaktion kommt, wie sie bereits für den Komplex **3** beschrieben wurde. Im Unterschied zum Komplex **3** kommt es im Komplex **4a** nicht zur Abspaltung eines Hydroxylradikals, sondern eines Phenoxyradikales, was zur Bildung des Komplexes **1b** aus **4a** führt:



Eine starke Abhängigkeit dieser Reaktion vom gewählten Cap Exit kann nicht beobachtet werden, da bereits bei geringem Cap Exit die Bildung von **1b** sehr stark ausgeprägt ist.

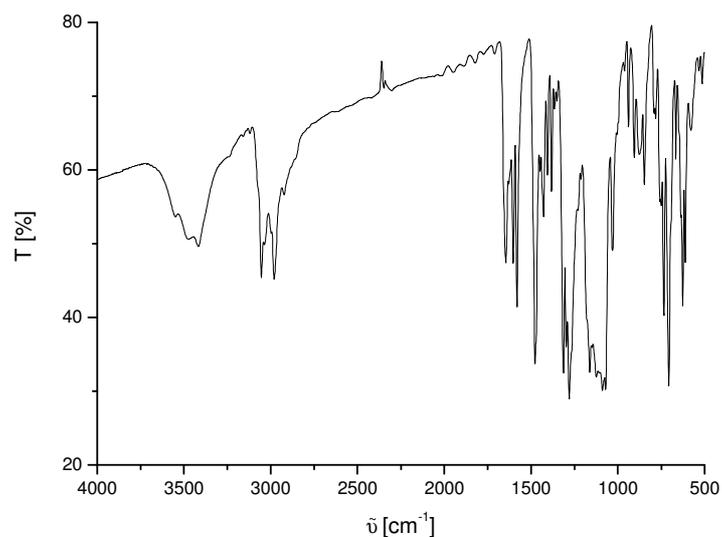
Das Ergebnis der magnetischen Suszeptibilitätsmessung identifiziert **4** als einen *high-spin* Eisen(III)-Komplex mit einem magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 6.02 \mu_{\text{B}}$.

Das Auftreten von verbreiterten Signalen in einem Bereich von -10 ppm bis -70 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist ebenfalls auf den Paramagnetismus der Eisen-Spezies hin.

IR-spektroskopische Eigenschaften

Das IR-Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) als KBr-Pressling ist in *Abbildung 2.30* gezeigt.

Ein Vergleich der IR-Signale mit denen des bereits beschriebenen Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) (*Tabelle 2.11*) bestätigt die Koordination des Makrozyklus $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$, sowie des Benzoat-Liganden an das Metallzentrum.

Abbildung 2.30: IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (4)

$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ [cm^{-1}]	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ [cm^{-1}]
3052	3055
2979	2980
1600	1602
1579	1581
1478	1477
1426	1428
1407	1406
1404	1405
1384	1381
1190	-
1163	1162
1025	1030
911	905
850	847
799	781
744	750
732	734
718	-
706	706
674	666
612	611

Tabelle 2.11 Vergleich der IR-Daten, die dem Fragment $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$ zugeordnet werden

Im Fingerprintbereich sind bei 734 und 706 cm^{-1} die zwei typischen Banden des Tetraphenylboratanions sichtbar.

Bei 1644 cm^{-1} und 1279 cm^{-1} werden zwei Banden detektiert, bei denen es sich möglicherweise um die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe des Benzoat-Liganden handelt. Diese befinden sich im typischen Bereich für die Streckschwingungen einzähnig gebundene Carboxylat-Liganden ^[20]. Im Bereich von 1162 cm^{-1} bis 1070 cm^{-1} werden mehrere starke Banden detektiert, die dem Phenolat-Liganden zugeordnet werden können.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) werden durch eine Etherdiffusion in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril erhalten. Es handelt sich hierbei aber um Mischkristalle, bei denen in der Elementarzelle zwei eisenhaltige Komplexkationen vorliegen. Bei dem einen Komplexkation handelt es sich um das Kation $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]^+$ (**4a**). Bei dem anderen Kation handelt es sich um eine Überlagerung der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{OPh})_2]^+$ (**4b**) und $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]^+$ (**4a**), wobei bei letzterem noch zusätzlich eine Fehlordnung vorliegt. Der Anteil von **4a** beträgt 75 % und der von **4b** 25 %. Diese Zusammensetzung der Elementarzelle führt zu einer erheblich reduzierten Qualität der Röntgenstrukturanalyse, was sich unter anderem in den Bindungslängen zeigt. Die *Abbildung 2.31* zeigt die graphische Darstellung des reinen Kations **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 2.12* für dieses Kation zusammengestellt.

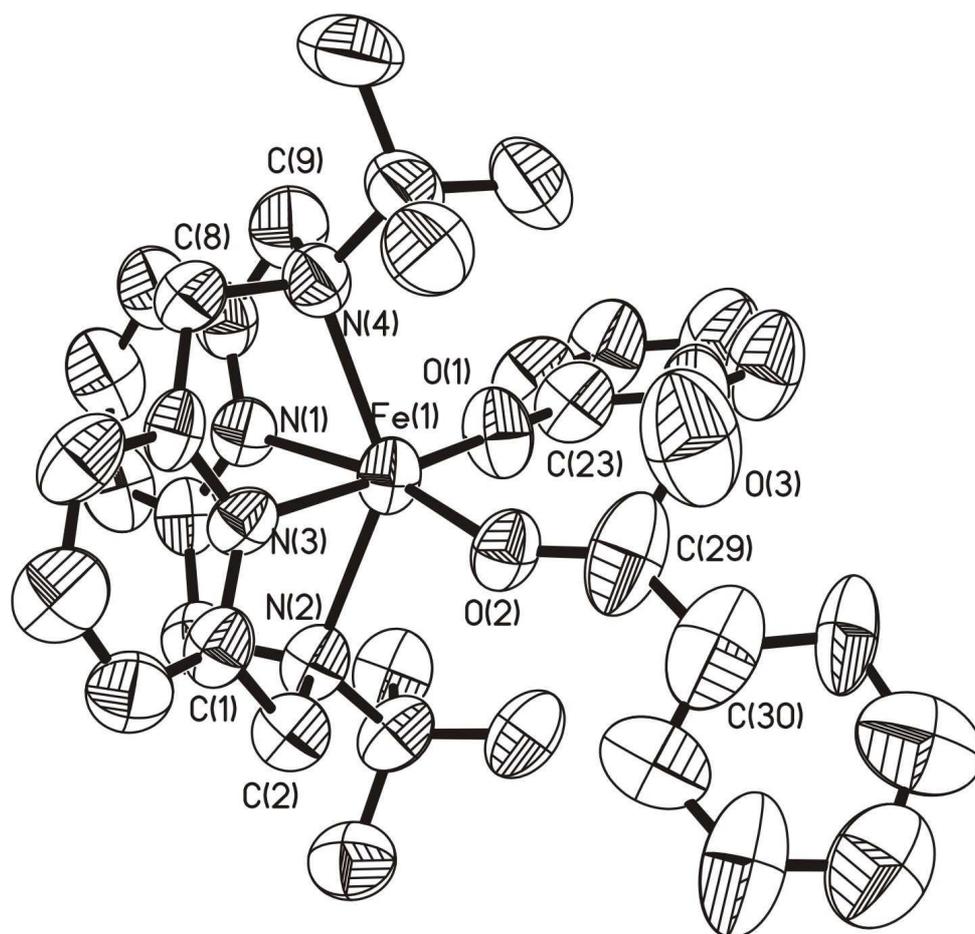


Abbildung 2.31 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]$ (**4a**)

▪ Ausgewählte Bindungslängen von **4a** in [Å]

Fe(1) – O(1)	1.813 (2)	Fe(1) – N(3)	2.064 (2)
Fe(1) – O(2)	1.931 (2)	Fe(1) – N(4)	2.308 (3)
Fe(1) – N(1)	2.109 (2)	O(1) – C(23)	1.355 (4)
Fe(1) – N(2)	2.321 (3)	O(2) – C(29)	1.259 (5)
C(29) – C(30)	1.337 (6)	O(3) – C(29)	1.384 (6)

▪ Ausgewählte Bindungswinkel von **4** in [°]

N(1) – Fe(1) – O(2)	166.58 (10)	N(2) – Fe(1) – N(4)	140.16 (10)
N(3) – Fe(1) – O(1)	174.90 (10)	O(1) – Fe(1) – O(2)	98.95 (10)
N(1) – Fe(1) – N(3)	82.89 (9)	Fe(1) – N(2) – C(19)	117.9 (2)
Fe(1) – N(4) – C(15)	118.9 (2)	Fe(1) – O(1) – C(23)	179.7 (3)
Fe(1) – O(2) – C(29)	136.8 (3)	O(2) – C(29) – O(3)	116.3 (4)
C(1) – N(2) – C(2)	108.1 (3)	C(8) – N(4) – C(9)	107.8 (3)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) zeigt ein *high-spin* Eisen(III)-Ion in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre, gebildet aus den Donoratomen des vierzählig koordinierenden Diazapyridinophan-Liganden und der jeweils einzählig koordinierenden Phenolat- bzw. Benzoatanionen. Der Diazapyridinophan-Ligand koordiniert in der gleichen Weise, wie es bereits für den Komplex **1** beschrieben wurde. Die Verdrillung des Liganden-Rückgrades ist mit 104.8° bzw. 75.4° nur unwesentlich größer als beim Komplex **3** mit 104.0° bzw. 77.9° . Auch hier dirigiert der Makrozyklus die beiden weiteren Liganden an die *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Das Eisen(III)-Ion befindet sich mit einer Abweichung von 0.063 \AA nahezu in der Ebene, die durch die beiden Pyridinstickstoffatome und die Sauerstoffatome O(1) und O(2) aufgespannt wird. Der Phenylrest des Phenolat-Liganden befindet sich ebenfalls nahezu innerhalb dieser Ebene, während die Carboxylatgruppe des Benzoat-Liganden dazu um 57° verdreht steht.

Die unterschiedlichen Bindungslängen in den Fe-N_{Amin}-Bindungen rühren von sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert.*-Butyl-Gruppen der Aminstickstoffatome und den beiden *cis*-ständigen Liganden her.

Der Unterschied in den Bindungslängen um 0.045 \AA der beiden Fe-N_{Py}-Bindungen ist auf den *trans*-Einfluß der beiden *cis*-ständigen Liganden zurückzuführen. Der einen größeren *trans*-Einfluss ausübende Benzoat-Ligand steht *trans* zur längeren Fe(1)-N(1)-Bindung, während der über einen schwächeren *trans*-Einfluß verfügende Phenolat-Ligand *trans* zur kürzeren Fe(1)-N(3)-Bindung steht.

Verglichen mit dem Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) sind die Fe-N_{Py}-Bindungslängen mit $2.068 \pm 0.022 \text{ \AA}$ um 0.011 \AA länger und die Fe-N_{Amin}-Bindungslängen mit $2.314 \pm 0.006 \text{ \AA}$ um 0.005 \AA kleiner als die entsprechenden Bindungen im Komplex **4**. Die Feststellung, dass die mittlere Fe-N_{Py}-Bindungslänge im Komplex **4** länger ist als im Komplex **3** ist überraschend. Aufgrund der Tatsache, dass der stärkere Phenolat-Ligand einen deutlich größeren *trans*-Einfluss als der Hydroxo-Ligand ausüben müsste, hätte man eher im Komplex **4** die kürzeren Fe-N_{Py}-Bindungslängen erwartet. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass die Fehlordnungen des zweiten in der Elementarzelle vorkommenden Komplexkations doch einen deutlichen Einfluss auf das anscheinend nicht betroffene Komplexkation haben.

Auffallend ist, dass die Fe(1)-O(2)- bzw. O(2)-C(29)-Bindungslängen von 1.931 bzw. 1.259 \AA sich deutlich unterscheiden von denen, wie sie für den Benzoat-Liganden im Komplex **3** mit 1.949 bzw. 1.294 \AA , sowie in weiteren vergleichbaren Verbindungen gefunden werden ^[21-24]. Ebenso ungewöhnlich ist zum einen die O(3)-C(29)-Bindungslänge, die um

0.125 Å länger ist als die O(2)-C(29)-Bindungslänge und zum anderen die C(29)-C(30)-Bindungslänge, die mit 1.337 Å eher C-C-Doppelbindungscharakter, denn Einfachbindungscharakter aufweist^[25]. Es ist eher unwahrscheinlich, dass es sich, wie diese Bindungslängen suggerieren, um ein Carboxylatanion mit einem delokalisierten Elektron handelt. Vielmehr ist es wahrscheinlicher, dass die Abweichungen in den Bindungslängen ihre Ursachen im Vorliegen der Verbindung **4** als Mischkristall haben und davon auszugehen ist, dass es sich auch im Komplex **4a**, wie auch im Komplex **3**, um einen Benzoat-Liganden mit lokalisiertem Elektron handelt.

Die Fe(1)-O(1)-Bindungslänge des Phenolat-Liganden ist mit 1.813 Å kürzer, als entsprechende Bindungslängen für analoge Verbindungen beobachtet werden. So findet man zum Beispiel im Komplex (2,3,7,8,12,13,17,18-Octatethylporphyrinato)-phenolato-eisen(III) einen Fe-O-Abstand zwischen dem Eisen(III)-Ion und dem Phenolato-Liganden von 1.848 Å und im Komplex Phenolato-tetraphenylporphyrin-eisen(III) einen Abstand von 1.842 Å^[36,69]. In diesen Komplexen sind die Eisen(III)-Phenolat-Bindungen nicht linear wie im Komplexkation **4a**, sondern mit 142° bzw. 133° deutlich gewinkelt. Auch hier ist davon auszugehen, dass diese Unterschiede ihre Ursache möglicherweise in der schlechten Kristallqualität von **4** haben.

Die Benzoat-Metall-Bindungslänge ist um 0.100 Å länger als die Phenolat-Metall-Bindungslänge. Die Differenz lässt sich auf die größere Basizität der Benzoatgruppe zurückführen.

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Das in *Abbildung 2.32* gezeigte Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) wurde in Acetonitril aufgenommen.

Das Spektrum weist eine intensive Bande bei 552 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 4563 l·mol⁻¹·cm⁻¹ auf. Durch diese Bande wird die violette Farbe des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) hervorgerufen. Hierbei dürfte es sich um eine Charge-Transfer-Bande vom Phenolat-Liganden zum Eisen(III)-Ion, eine so genannte LMCT-Bande handeln. Die Arbeitsgruppe *Que* hat am Beispiel von Eisen(III)salenphenolat-Komplexen, in denen die Phenolat-Liganden in der *p*-Position unterschiedlich substituiert waren, nachgewiesen, dass Charge-Transfer-Banden von Phenolat-Liganden zu einem

Eisen(III)-Ion in einem Bereich von 339 – 640 nm liegen. Dabei führen elektronenarme Phenolate zu einer Blauverschiebung der CT-Banden. ^[70,71].

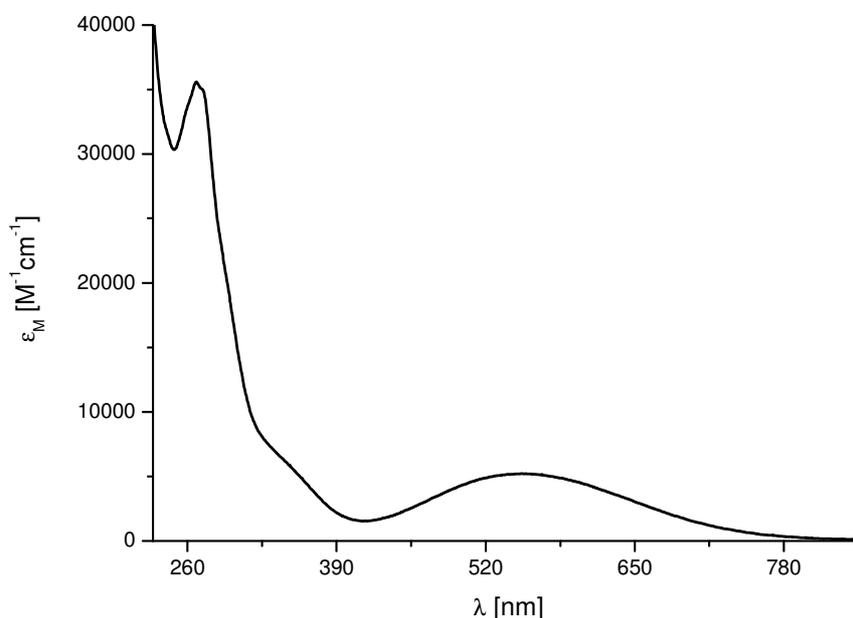


Abbildung 2.32: Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) in MeCN

Eine weitere Schulter wird bei 320 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 8652 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ detektiert. Diese Schulter findet sich auch bei dem Benzoat-Komplex **3** wieder, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um eine Charge-Transfer-Bande des Benzoat-Liganden handeln könnte.

Eine weitere Banden wird bei 267 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 35574 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und eine weitere Schulter bei 273 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 35019 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ detektiert. Diese können möglicherweise auf Charge-Transfer-Übergänge zurückgeführt werden. Es würde sich dann um LMCT-Übergänge zwischen dem Eisen(III)-Ion und den Pyridineinheiten des Diazapyridinophan-Liganden handeln ^[34]. Ebenso möglich ist eine Zuordnung zu intramolekularen $n \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi-\pi^*$ -Übergängen.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) zeigt lediglich eine irreversible Oxidation bei $E = 1296 \text{ mV vs. SCE}$. Die Oxidation des Tetraphenylboratanions bei 900 mV kann nicht beobachtet werden, möglicherweise wird sie durch die Oxidation bei 1296 mV überlagert.

Auf der Reduktionsseite werden im Messbereich bis -2000 mV vs. SCE keine Reduktionsprozesse beobachtet.

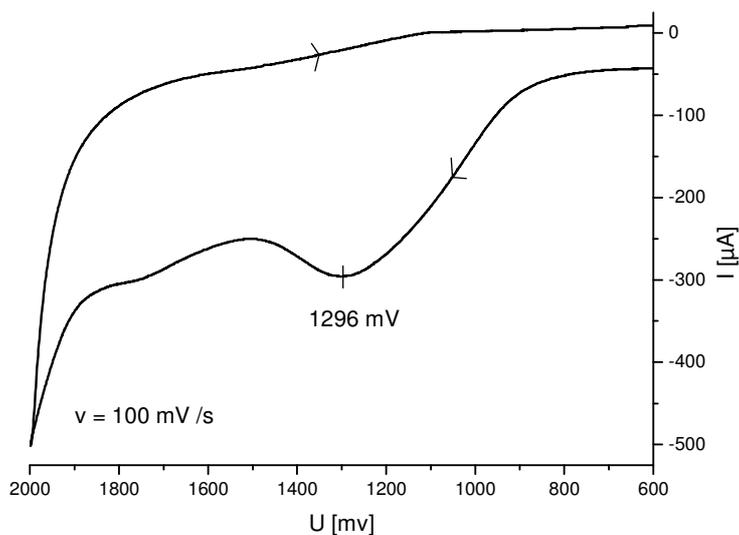


Abbildung 2.33: Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) in Acetonitril

2.5.3 Reaktion mit elektronenreichen Phenolen

Mit elektronenreichen Phenolen erfolgt eine durch den Komplex **1** katalysierte Umsetzung mit Sauerstoff. Bei diesen Reaktionen wurde das jeweilige Phenol zusammen mit zehn Prozent des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) in deuteriertem Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend wurde zum Start der Reaktion die Stickstoffatmosphäre durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ersetzt, indem das Reaktionsgefäß mit reinem Sauerstoff gespült wurde. Während der gesamten Reaktionszeit wurde die Temperatur konstant auf 25 °C gehalten. Der Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt und ausgewertet. Dabei wurde nach jeder Probeentnahme die Sauerstoffatmosphäre des Reaktionsansatzes erneuert.

Die Reaktion mit 2,4-Di-tert.-butylphenol

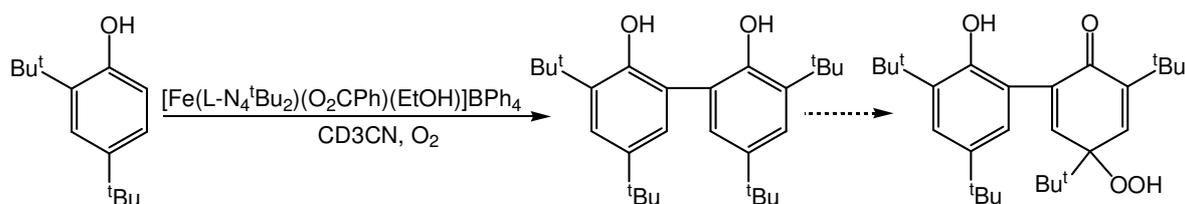


Abbildung 2.34: Katalysierte Reaktion von 2,4-Di-tert.-butylphenol mit Sauerstoff

Das 2,4-Di-tert.-butylphenol wird innerhalb von zwanzig Tagen nahezu vollständig umgesetzt.

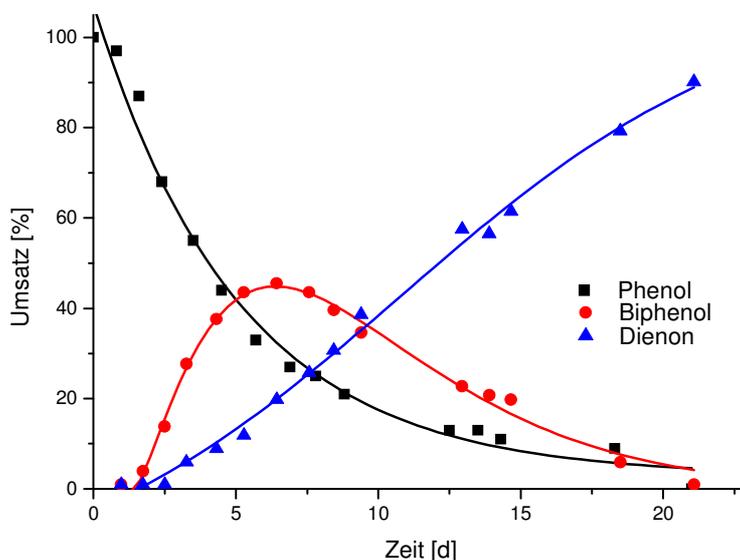


Abbildung 2.35: Verlauf der Reaktion von 2,4-Di-tert.-butylphenol

Unter der Annahme einer Reaktion pseudo-erster Ordnung bei einer Atmosphäre Sauerstoff kann für die Umsetzung des 2,4-Di-*tert.*-butylphenol eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 2.05 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden (Abbildung 2.36).

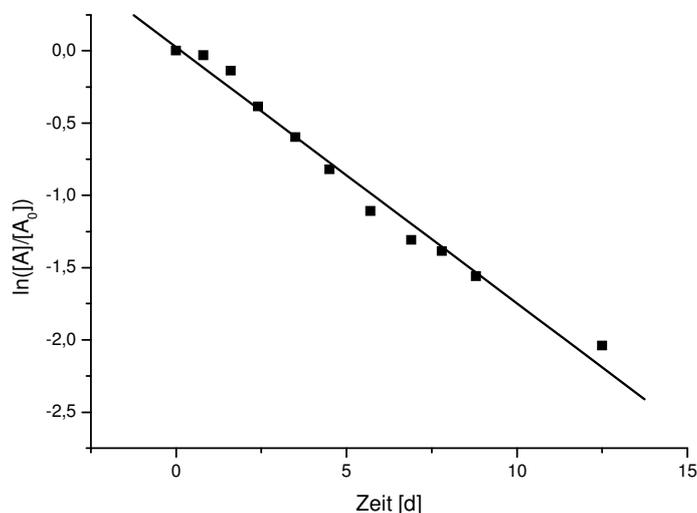


Abbildung 2.36: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol in CD_3CN

Zunächst wird dabei das 2,2'-Biphenyldiol gebildet, welches weiter zu 2,4-Di-*tert.*-butyl-6-(3',5'-di-*tert.*-butyl-2'-hydroxyphenyl)-4-hydroperoxycyclohexa-2,5-dienon mit einer Ausbeute von 90 % oxidiert wird.

Die Verbindungen können eindeutig über ihr ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden.

Die Abbildung 2.37 zeigt das NMR-Spektrum des Dienons in Acetonitril.

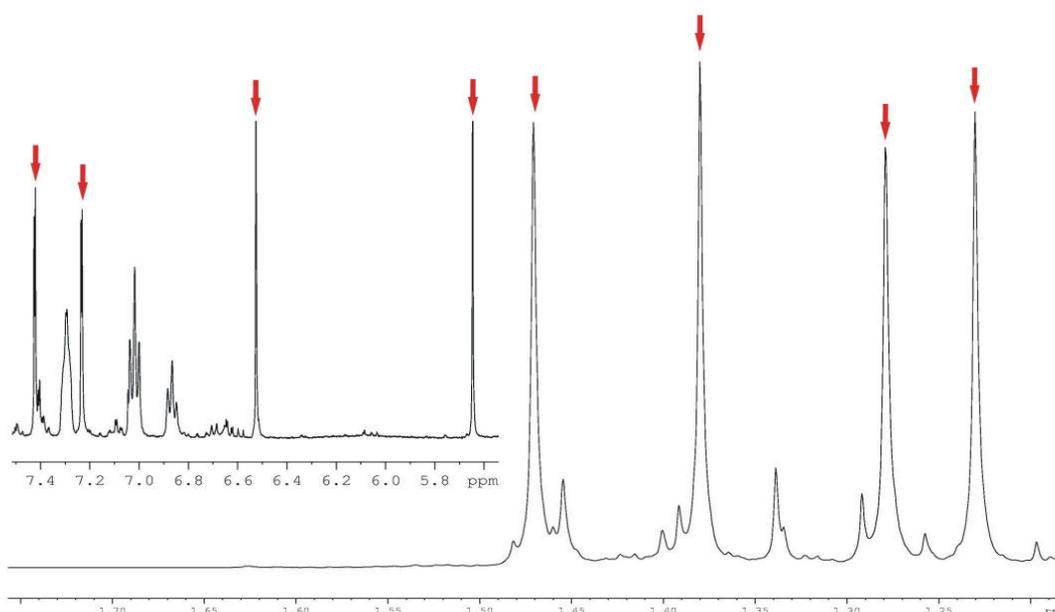


Abbildung 2.37: NMR-Spektrum des Dienons

In der folgenden Tabelle sind die ^1H -NMR-Daten der Verbindungen zusammengestellt:

Biphenyldiol δ [ppm] (Lit.)	Dienon δ [ppm] (Lit.)
1.34 (1.35 ^[72]) s, 9H, tBu	1.23 s, 9H, tBu
1.46 (1.44 ^[72]) s, 9H, tBu	1.28 s, 9H, tBu
	1.38 s, 9H, tBu
	1.47 s, 9H, tBu
	5.65 s, 1H, Dienonring
	6.52(6.67 ^[73]) s, 1H, Dienonring
	7.23 d, 1H, ar
	7.40 d, 1H, ar

Das Biphenyldiol kann auch über GC-MS-Analyse anhand des Signals mit einem m/z-Verhältnis von 411 identifiziert werden.

Führt man die Reaktion in Dichlormethan anstatt in Acetonitril durch, gibt es zwei Abweichungen. Zum einen erhöht sich die Reaktionszeit; innerhalb von 35 Tagen werden nur etwa neunzig Prozent des 2,4-Di-*tert.*-butylphenoles zum 2,2'-Biphenyldiol oxidiert. Zum anderen unterbleibt die Weiterreaktion zum 2,4-Di-*tert.*-butyl-6-(3',5'-di-*tert.*-butyl-2'-hydroxyphenyl)-4-hydroperoxycyclohexa-2,5-dienon.

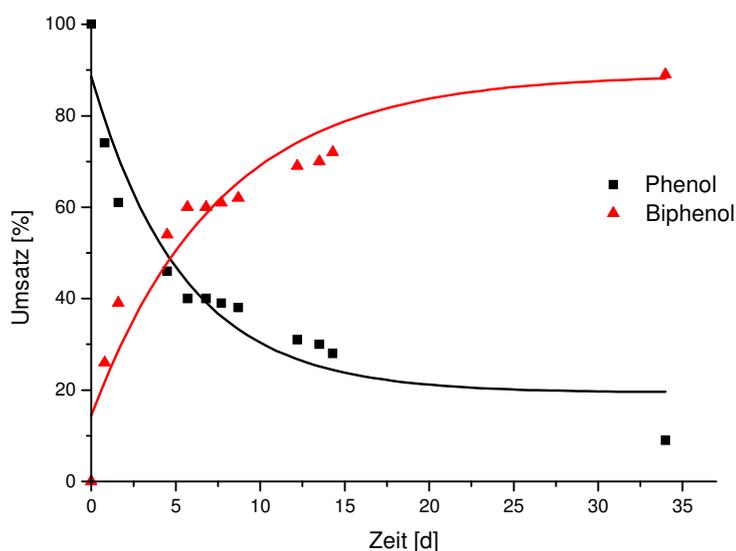


Abbildung 2.38: Verlauf der Reaktion von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol in CH_2Cl_2

Für die Reaktion des 2,4-Di-*tert.*-butylphenoles kann eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k = 6.28 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden (Abbildung 2.39).

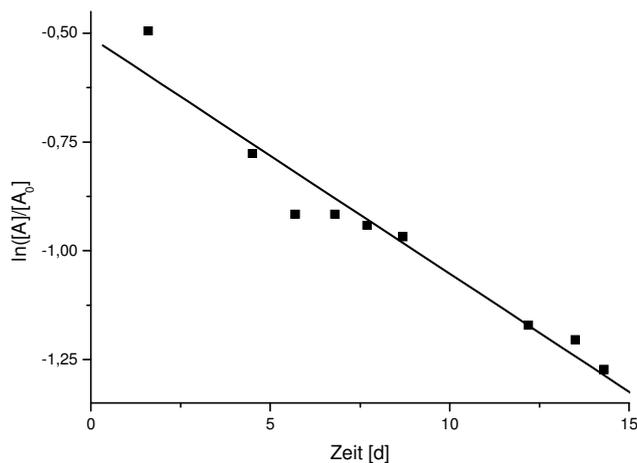


Abbildung 2.39: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol in CH_2Cl_2

Die Reaktion mit 2,6-Di-*tert.*-butylphenol

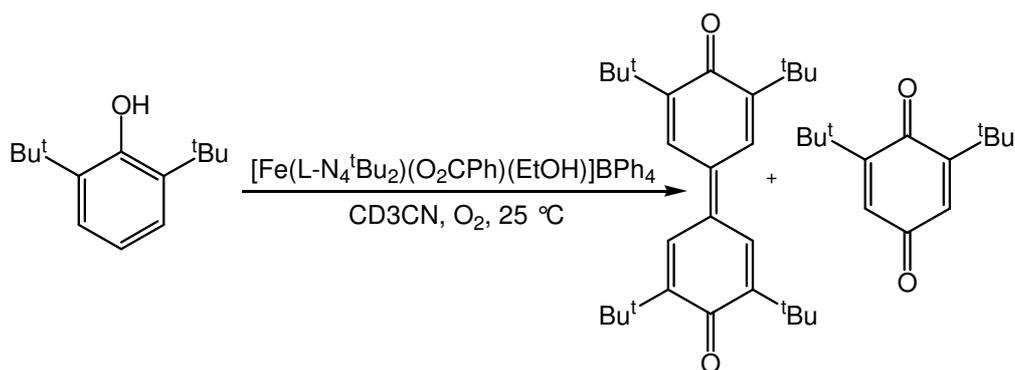


Abbildung 2.40: Katalysierte Reaktion von 2,6-Di-*tert.*-butylphenol mit Sauerstoff

Das 2,6-Di-*tert.*-butylphenol wurde innerhalb von 28 Stunden vollständig oxidiert.

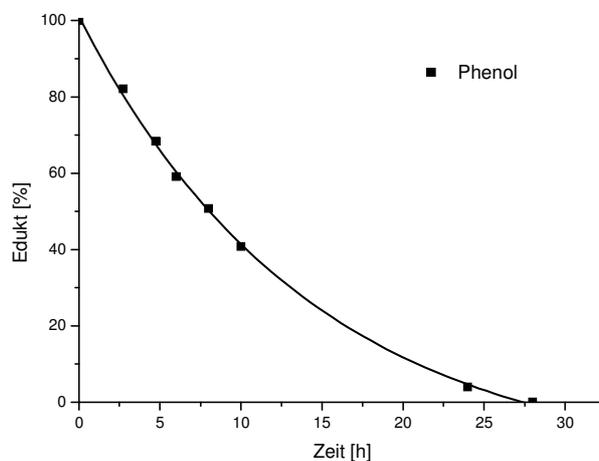


Abbildung 2.41: Verlauf der Reaktion von 2,6-Di-*tert.*-butylphenol in CD_3CN

Für die Reaktion des 2,6-Di-*tert.*-butylphenol ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 3.89 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 2.42).

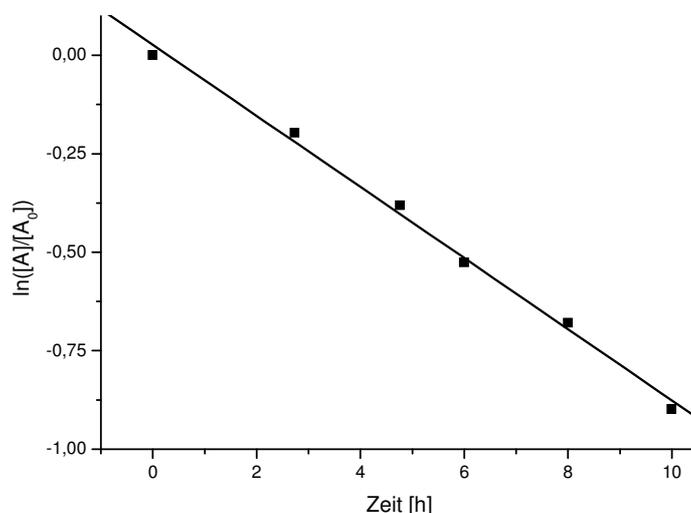


Abbildung 2.42: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,6-Di-*tert.*-butylphenol in CD_3CN

Bereits nach zwei Stunden beginnt das mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifizierte 3,5,3',5'-Tetra-*tert.*-butyl-4,4'-diphenochinon als roter Feststoff auszufallen. Das Diphenochinon ist mit einer Ausbeute von 88 Prozent das Hauptprodukt dieser Reaktion. Als Nebenprodukt dieser Reaktion fällt mit einer Ausbeute von etwa vier Prozent das 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon an.

Diphenochinon		Benzochinon
^1H -NMR δ [ppm] (Lit ^[74,75])	^{13}C -NMR δ [ppm] (Lit ^[74,75])	^1H -NMR δ [ppm] (Lit ^[73])
1.38 s, 36H, ^t Bu (1.35)	186, 2 C-1 (186)	1.29 s, 9H, ^t Bu (1.28)
7.85 s, 4H, 3,5-H (7.70)	150, 4 C-2,6 (150)	6.51 s, 2H, 3,5-H (6.55)
	136, 2 C-4 (136)	
	126, 4 C-3,5 (125)	
	36, 4 Me ₃ C (36)	
	29, 12 Me (29)	

Zu den NMR-Spektren steht das Ergebnis der GC-MS-Analyse im leichten Widerspruch. Dort wird eine Bande mit einem m/z -Verhältnis von 410 ermittelt, was auf das Vorliegen von Verbindung 3,5,3',5'-Tetra-*tert.*-butyl-4,4'-diphenol hin deuten würde. Wäre dies allerdings der Fall, würde man für das Carbonylkohlenstoffatom in den ^{13}C -NMR-Spektren eine

Verschiebung von 152 ppm erwarten und nicht, wie beobachtet, von 186 ppm^[4]. Dies spricht eindeutig für das Vorliegen von 3,5,3',5'-Tetra-*tert.*-butyl-4,4'-diphenochinon.

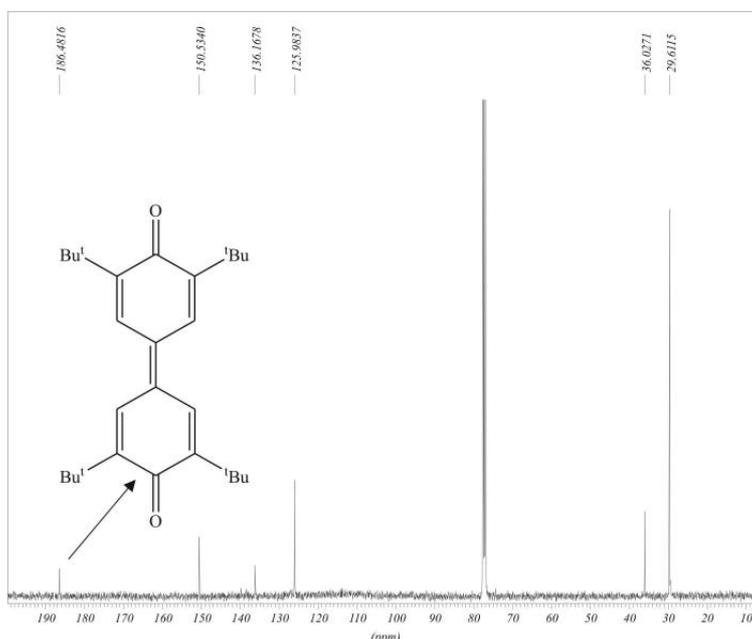


Abbildung 2.43: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3,5,3',5'-Tetra-*tert.*-butyl-4,4'-diphenochinon

Es ist davon auszugehen, dass am Trägermaterial des Gaschromatographen eine Reduktion des 3,5,3',5'-Tetra-*tert.*-butyl-4,4'-diphenochinon zum 3,5,3',5'-Tetra-*tert.*-butyl-4,4'-diphenol stattgefunden hat.

Die Reaktion mit 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol

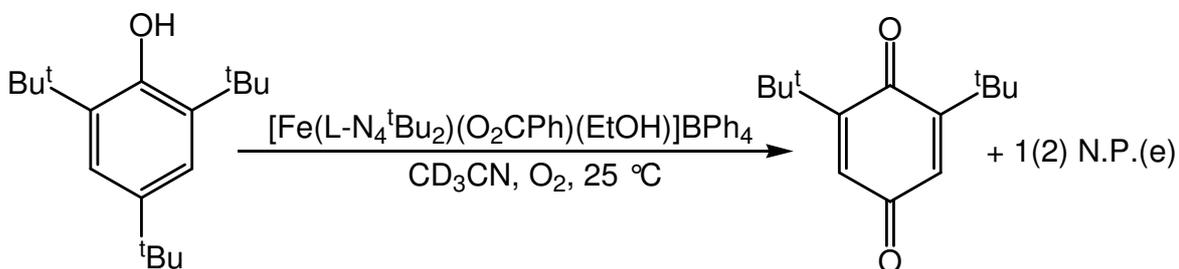


Abbildung 2.44: Katalysierte Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol mit Sauerstoff

Die zunächst gelbe Lösung wurde an Sauerstoff recht schnell grün und schließlich braun. Bereits innerhalb von fünf Stunden wurde das 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol vollständig umgesetzt.

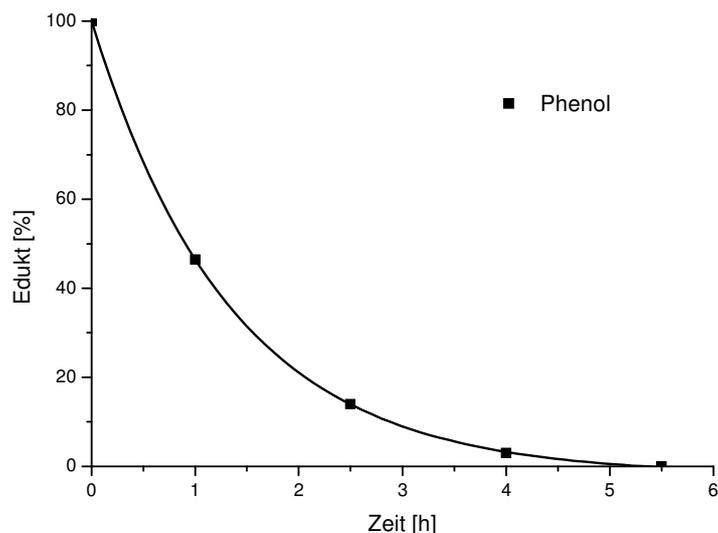


Abbildung 2.45: Verlauf der Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol in CD_3CN

Für die Reaktion des 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol beträgt die Geschwindigkeitskonstante $k = 2.42 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 2.46).

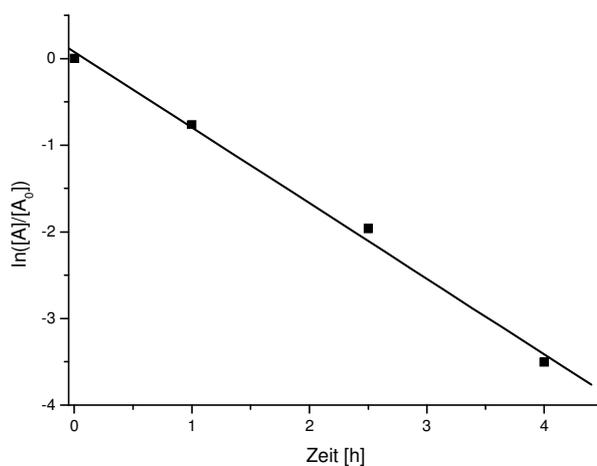


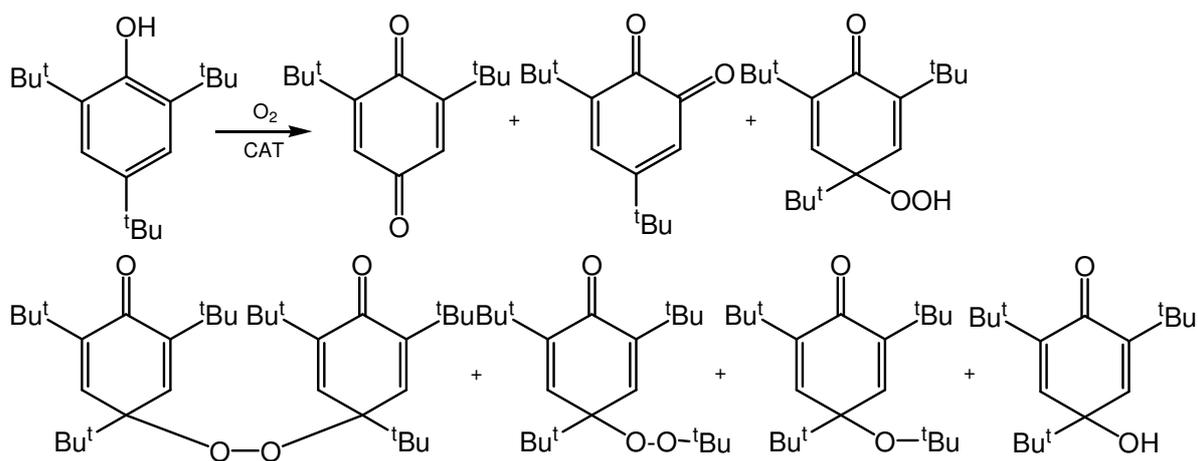
Abbildung 2.46: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol

Das als rötlich-brauner Feststoff langsam ausfallende 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon kann mit einer Ausbeute von 72 Prozent als Hauptprodukt der Reaktion identifiziert werden ^[73].

Die *tert.*-Butylgruppen des 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinons treten im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.29 ppm und die Ringprotonen bei 6.51 ppm in Resonanz ^[73].

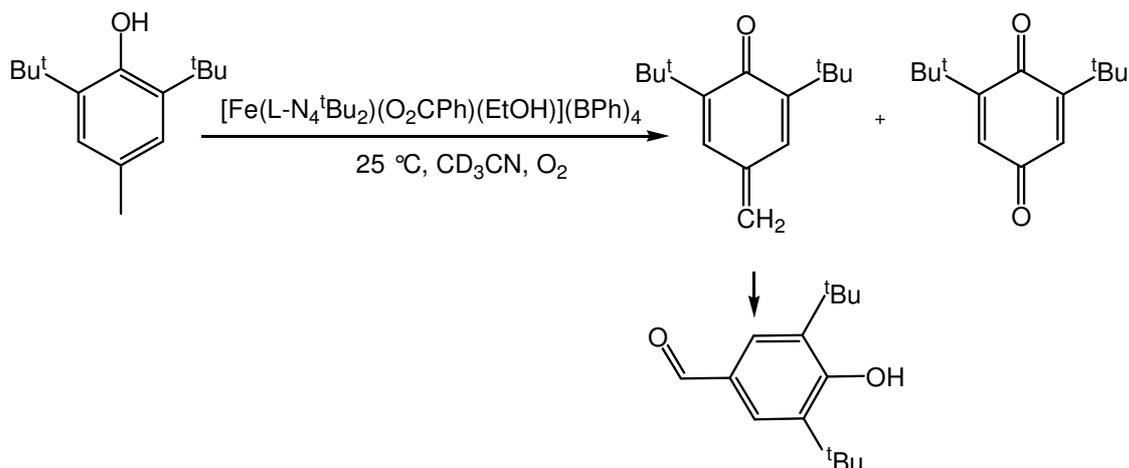
Des Weiteren zeigt das ^1H -NMR-Spektrum mit einem Signal bei 6.77 ppm die Bildung eines zweiten Produktes an, dessen Identifizierung nicht gelungen ist. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 21 Prozent.

J. Knaudt et al. berichten über eine große Vielfalt an möglichen Oxidationsprodukten bei der Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol mit Sauerstoff in Gegenwart verschiedener Mangan-, Eisen- und Cobaltkomplexe^[73]. Diese Produkte sind in *Abbildung 2.47* wiedergegeben. Auch durch Vergleich der NMR-Daten dieser Substanzen, lässt sich dem ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 6.77$ ppm keine Verbindung zuordnen.

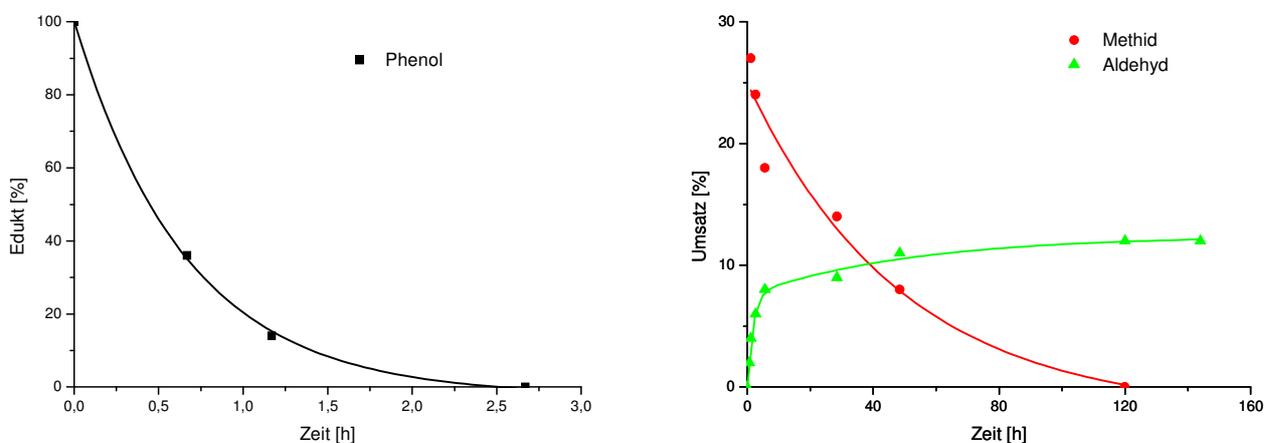


*Abbildung 2.47: Oxidationsprodukte der Umsetzung von 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol nach Knaudt et al.^[2]*

Zur weiteren Klärung wurden GC-MS-Messungen durchgeführt. Trotz der Verwendung von verschiedenen Säulenmaterialien und -längen, sowie Messungen bei unterschiedlichen Temperaturverläufen gelang nur die Isolierung eines Produktes mittels Gaschromatographie. Die isolierte Verbindung wies ein m/z -Verhältnis von 220 auf, was dem bereits durch die ^1H -NMR-Spektroskopie identifizierten 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon zuzuordnen ist.

Die Reaktion mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol**Abbildung 2.48: Katalysierte Reaktion von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol mit Sauerstoff**

Das 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol reagiert sehr schnell innerhalb von drei Stunden weg. Dabei verändert die Reaktionslösung ihre Farbe von schwach grün nach braun.

**Abbildung 2.49: Verlauf der Reaktion von 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol in CD₃CN**

Für die Reaktion des 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol mit Sauerstoff (1 atm) kann eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 4.64 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden (Abbildung 2.50).

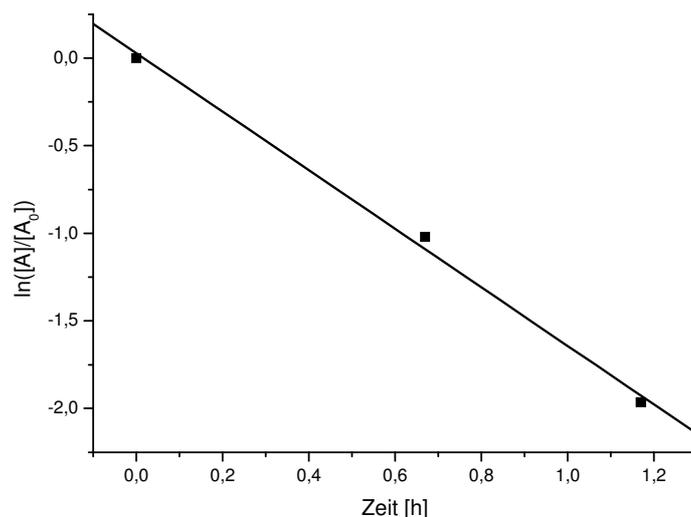


Abbildung 2.50: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol

Zunächst wird bei dieser Reaktion das 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinonmethid gebildet, welches gleich weiter zum 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd, dem Hauptprodukt der Reaktion, reagiert. Der Aldehyd fällt im Verlaufe der Reaktion als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 75 Prozent aus. Als Nebenprodukt der Reaktion fällt mit einer Ausbeute von 15 Prozent das 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon an. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie können die Produkte identifiziert werden:

Methid δ [ppm]	Aldehyd δ [ppm] (Lit. ^[76])	Benzochinon δ [ppm] (Lit. ^[73])
1.29 s, 18H, ^tBu	4.48 (1.47) s, 18H, ^tBu	1.29 (1.28) s, 18H, ^tBu
5.95 s, 2H, 4- CH_2	7.77 (7.76) s, 2H, 3,5-H	6.51 (6.55)s, 2H, 3,5-H
7.13 s, 2H, 3,5-H	9.87 (9.87) s, 1H, OC-H	

Eine durchgeführte GC-MS-Messung bestätigt die gewonnenen Ergebnisse aus den ^1H -NMR-Spektren. Man erhält ein Signal mit einem m/z -Verhältnis von 218, was dem 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinonmethid zugeordnet werden kann und ein weiteres mit einem m/z -Verhältnis von 234, das dem 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd zuzuordnen ist. Im GC-MS Spektrum wird 2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon durch ein Signal mit einem m/z -Verhältnis von 220 identifiziert.

Die Bildung eines Aldehyden aus einem Methid ist bereits in der Literatur beschrieben; so postulierten Kim et al. aufgrund der Beobachtung der Oxidation von 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol mit N-Bromsuccinimid in Dimethylsulfoxid, dass zunächst aus zwei gebildeten 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenoxyradikalen ein Molekül 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylmethid

und ein Molekül 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol gebildet werden. Das Methid wird anschließend in einem weiteren Oxidationsschritt zum 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd oxidiert^[77]. Es ist davon auszugehen, dass in der vorliegenden Reaktion ein analoger Mechanismus stattfindet.

Die Reaktion mit 2,6-Dimethylphenol

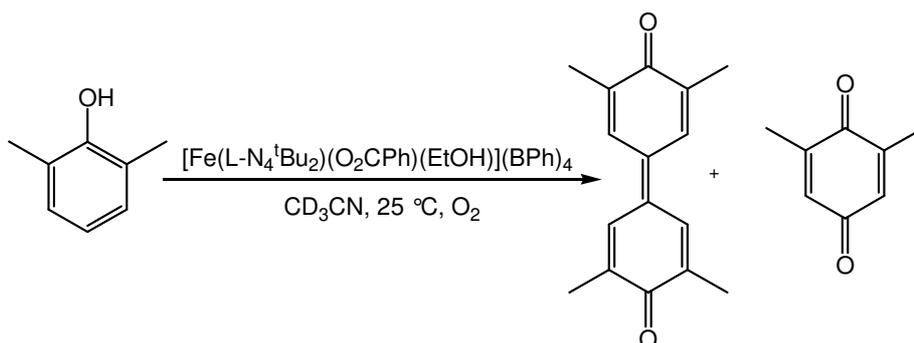


Abbildung 2.51: Katalysierte Reaktion von 2,6-Dimethylphenol mit Sauerstoff

Innerhalb einer Reaktionszeit von fünfzehn Tagen wurde das 2,6-Dimethylphenol vollständig oxidiert.

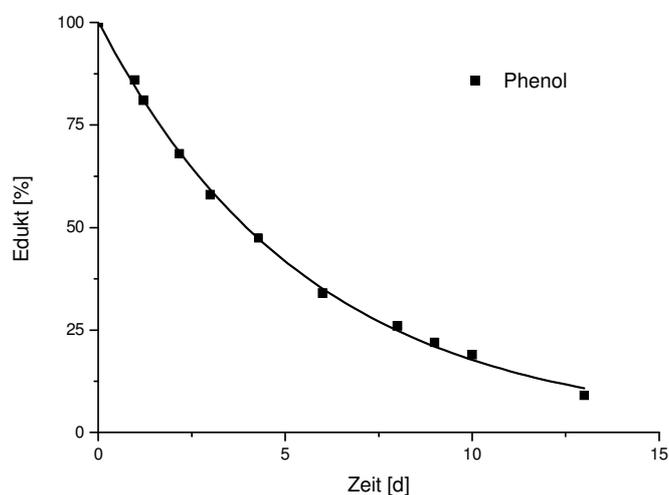


Abbildung 2.52: Verlauf der Reaktion von 2,6-Dimethylphenol in CD_3CN

Für die Reaktion des 2,6-Dimethylphenol ergibt sich ein Wert für die Geschwindigkeitskonstante von $k = 2.08 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 2.53).

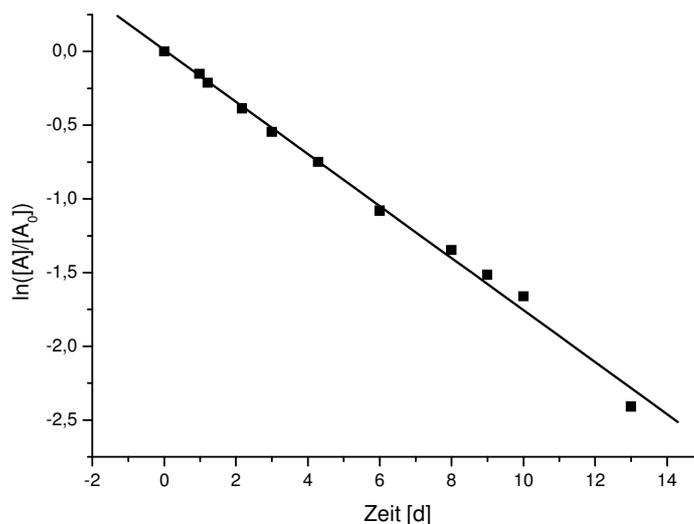


Abbildung 2.53: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,6-Dimethylphenol

Als Hauptprodukt dieser Oxidation entsteht mit einer Ausbeute von 85 Prozent das als bräunlicher Feststoff ausfallende 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon und als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von sechs Prozent das 2,6-Dimethylbenzochinon.

Die vier Methylgruppen des 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinons treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 2.1 ppm und die vier Ringprotonen bei 7.95 ppm in Resonanz.

Mit einer Verschiebung von 6.36 ppm wird das charakteristische Signal für die beiden Methylgruppen des 2,6-Dimethylbenzochinon detektiert.

Das Ergebnis der GC-MS-Analyse steht wiederum im Widerspruch zu dem der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Hier detektiert man ein Signal mit einem m/z -Verhältnis von 242. Dies entspricht der reduzierten Form von 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon, dem 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenol.

Das in *Abbildung 2.54* gezeigte $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist Signale bei 187, 139, 135, 129 und 17 ppm auf und spricht somit eindeutig für das Vorliegen der Substanz als 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon. Das Signal bei 187 ppm ist dem Carbonylkohlenstoffatom von 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon zuzuordnen. Würde die Verbindung 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenol vorliegen, würde man eine chemische Verschiebung im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für das entsprechende Kohlenstoffatom von etwa 150 ppm erwarten.

Es ist davon auszugehen, dass auf dem Trägermaterial der Säule des Gaschromatographen eine Reduktion von 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon zu 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenol stattfindet.

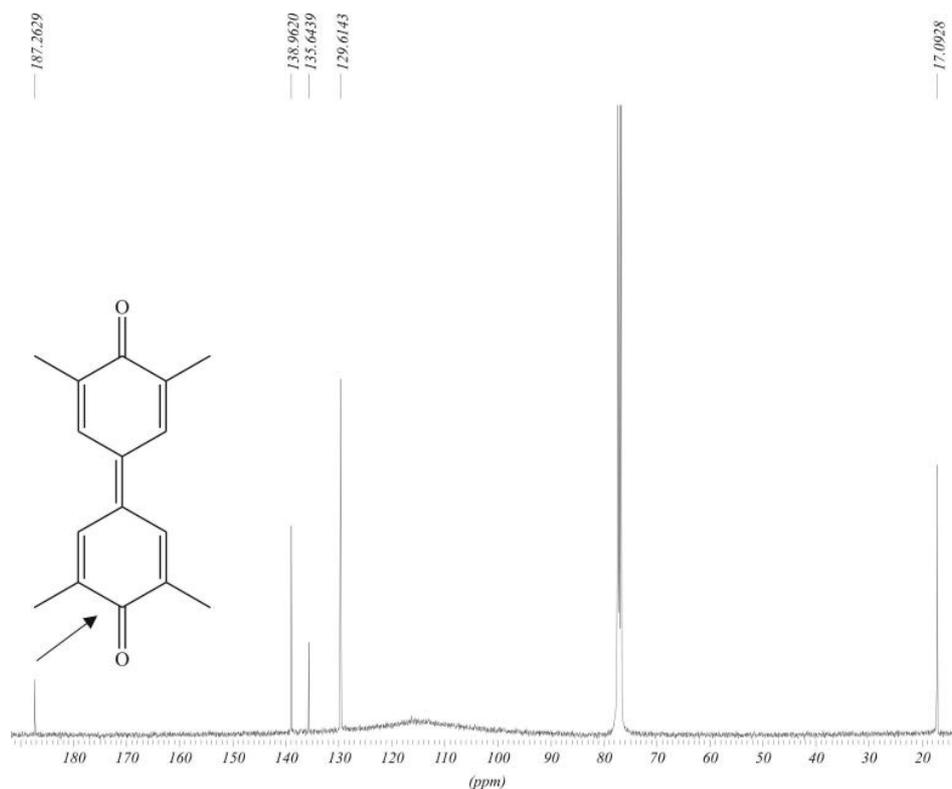


Abbildung 2.54: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-diphenochinon

Die Reaktion mit 2,4,6-Trimethylphenol (Mesityl)

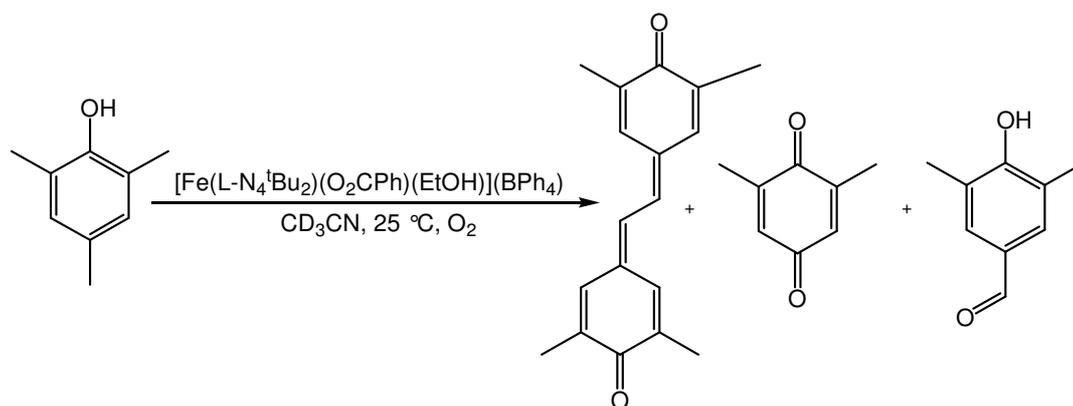


Abbildung 2.55: Katalysierte Reaktion von Mesityl mit Sauerstoff

Nach einer Reaktionszeit von 45 Stunden ist kein Mesityl mehr nachzuweisen.

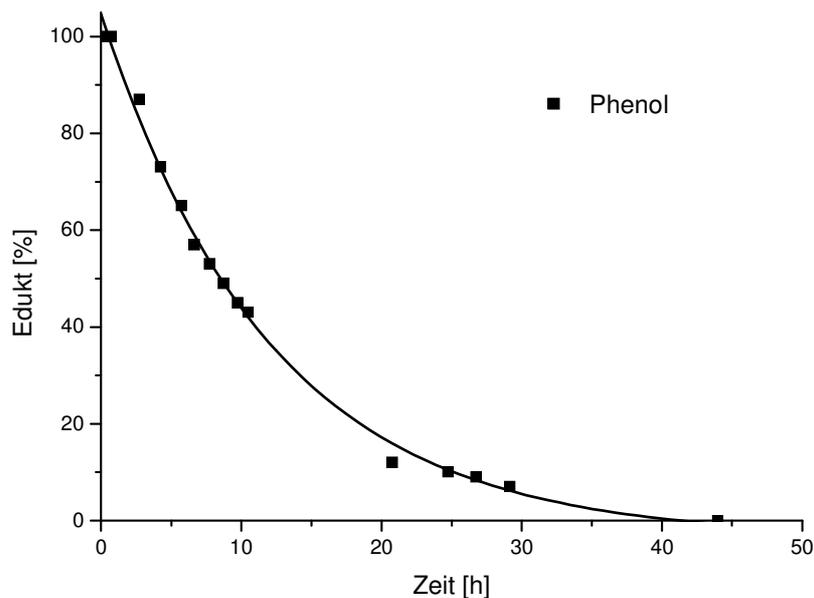


Abbildung 2.56: Verlauf der Reaktion von Mesityl in CD_3CN

Für die Reaktion des Mesityls wird eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 2.78 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt (Abbildung 2.57).

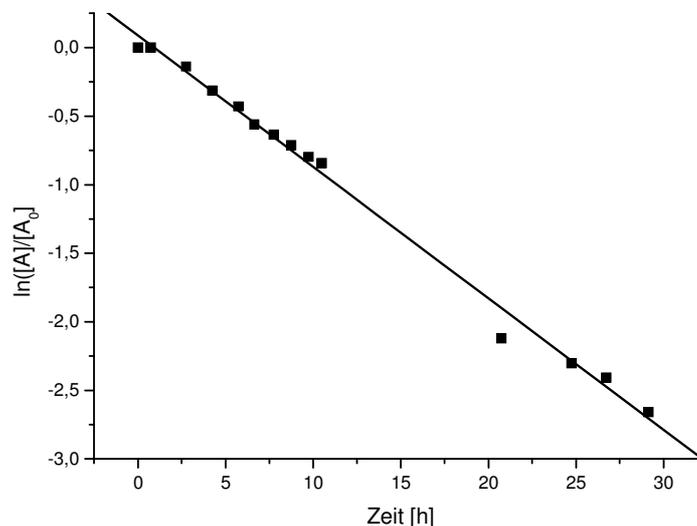


Abbildung 2.57: Bestimmung von k für die Reaktion von Mesityl

Als Hauptprodukt der Reaktion mit einer Ausbeute von 86 Prozent kann das 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinon identifiziert werden. Dieses fällt dabei während der Reaktion rasch als roter Feststoff aus. Weitere Reaktionsprodukte sind zum einen mit einer Ausbeute von fünf Prozent das 2,6-Dimethylbenzochinon und zum anderen mit einer Ausbeute von zwei Prozent der 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd.

Die Produkte konnten durch NMR-Spektroskopie identifiziert werden:

Stilbenchinon		Benzochinon	Benzaldehyd
$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$	$^{13}\text{C-NMR } \delta[\text{ppm}]$	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$
1.96 s, 12H, CH_3	187.2; 137.8; 137.6;	6.36 s, 2H, 3,5-H	9.79 s, 1H, OC-H
2.01 s, 2H, CH_2	137.4; 136.4; 133.7;		
7.53 s, 4H, 3,5,3',5'-H	128.5; 16.7; 16.2		

Für beide Verbindungen, 2,6-Dimethylbenzochinon und 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, kann eine Zuordnung der Signale der Methylgruppen nicht eindeutig getroffen werden, da es zu Überlagerungen dieser Signale kommt.

Eine durchgeführte GC-MS-Analyse liefert drei Signale. Das erste Signal mit einem m/z-Verhältnis von 136 kann dem 2,6-Dimethylbenzochinon zugeordnet werden. Ein zweites Signal mit einem m/z-Verhältnis von 149 wird dem 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd zugeschrieben. Das dritte Signal hat ein m/z-Verhältnis von 268. Dies würde der reduzierten Form des 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinons dem 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dihydrostilben entsprechen.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des als 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinons identifizierten roten Feststoffes ist in *Abbildung 2.58* gezeigt.

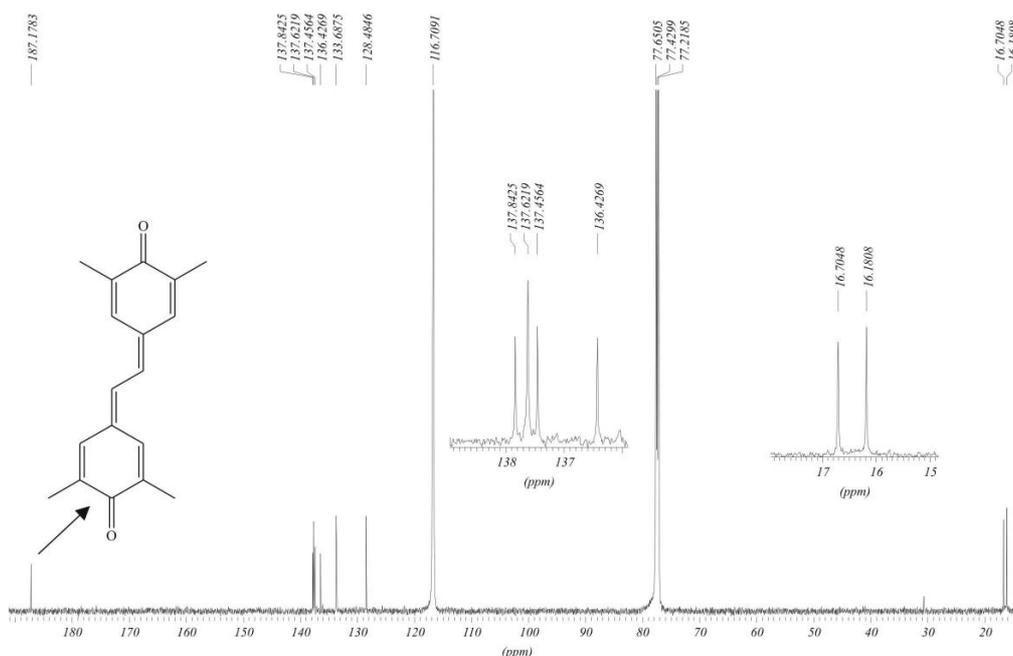


Abbildung 2.58: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinons

Das Signal bei 187 ppm wird durch den Carbonylkohlenstoff im 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinons hervorgerufen. Würde es sich bei der vorliegenden Verbindung um das 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dihydrostilben handeln, würde man für das entsprechende Kohlenstoffatom ein Signal bei 150 ppm erwarten ^[78]. Daher muss davon ausgegangen werden, dass auch hier auf dem Trägermaterial der Säule des Gaschromatographen eine Reduktion des 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinons zum 3,5,3',5'-Tetramethyl-4,4'-dihydrostilben stattfindet.

Reaktion mit 4-Methoxyphenol

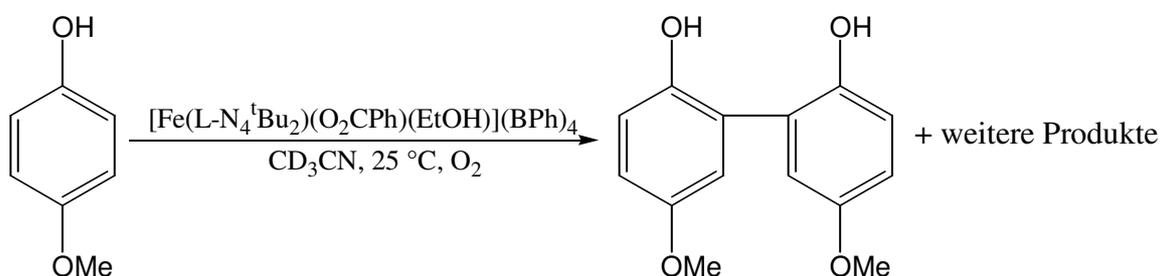


Abbildung 2.59: Katalysierte Reaktion von 4-Methoxyphenol mit Sauerstoff

Die Reaktion verläuft extrem langsam. Nach einer Reaktionszeit von mehr als drei Wochen kommt die Reaktion zum Stillstand, wobei nur 65 Prozent des 4-Methoxyphenoles umgesetzt worden sind.

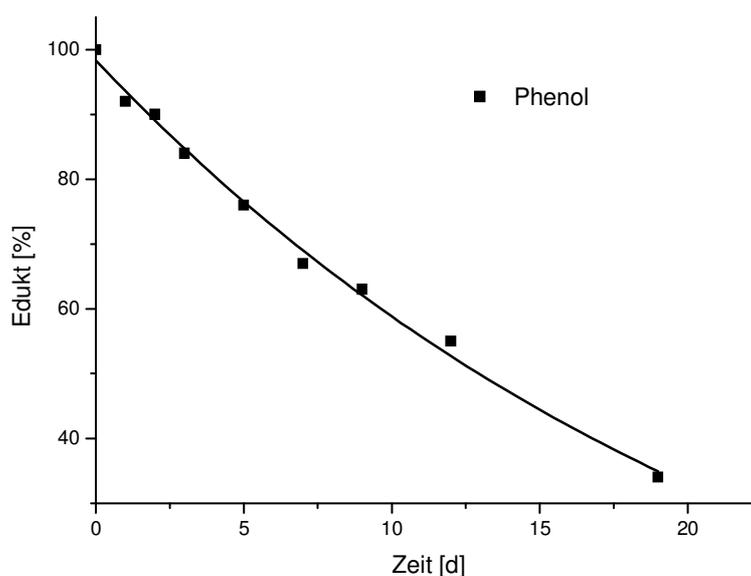


Abbildung 2.60: Verlauf der Reaktion von 4-Methoxyphenol in CD_3CN

Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird ein Wert von $k = 6.25 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ermittelt (Abbildung 2.61).

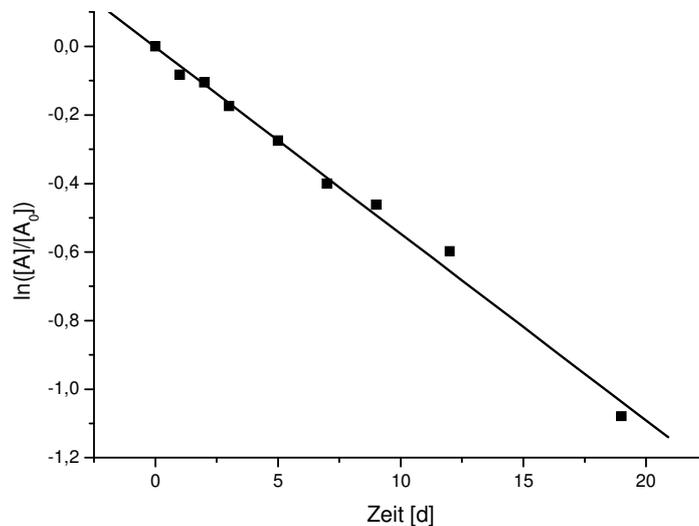


Abbildung 2.61: Bestimmung von k für die Reaktion von 4-Methoxyphenol

Als einziges der Produkte kann das 4,4'-Dimethoxy-2,2'-biphenyldiol identifiziert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 2.62) erhält man fünf Signale im Bereich von Methoxygruppen; bei 3,61, 3,67, 3,78 ppm mit gleichem Integrationsverhältnis und dazu im Vergleich bei 3,79 ppm ein Signal mit doppeltem Integrationsverhältnis. Das fünfte Signal bei 3,73 ppm kann dem Edukt, 4-Methoxyphenol, zugeordnet werden.

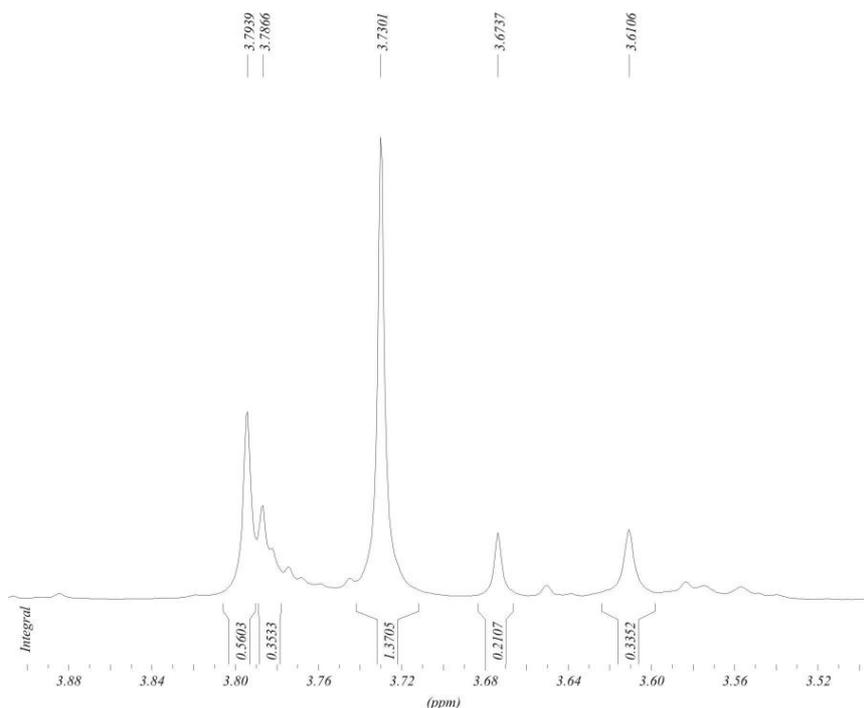


Abbildung 2.62: NMR-Spektrum der Reaktion von 4-Methoxyphenol mit Sauerstoff in Gegenwart von 1

Eine Zuordnung dieser Signale zu konkreten Verbindungen ist nicht gelungen. Daher kann auch über Ausbeuten in dieser Reaktion keine Aussage getroffen werden.

Eine GC-MS-Untersuchung liefert drei Signale. Das erste Signal mit einem m/z-Verhältnis von 154, das dem 3,4-Dimethoxyphenol zugeordnet werden kann. Ein zweites Signal mit einem m/z-Verhältnis von 242 kann keiner Verbindung zugeordnet werden. Das dritte Signal erscheint mit einem m/z-Verhältnis von 246 und entspricht dem 4,4'-Dimethoxy-2,2'-biphenyldiol.

Reaktion mit 2,6-Dimethoxyphenol

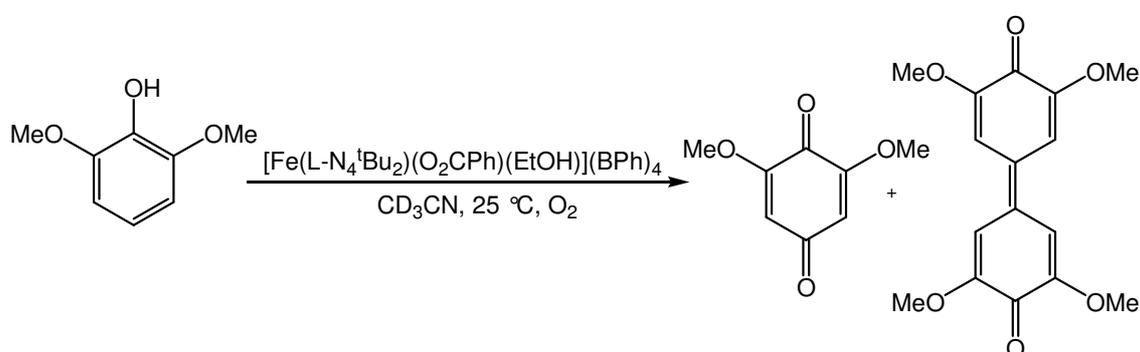


Abbildung 2.63: Katalysierte Reaktion von 2,6-Dimethoxyphenol mit Sauerstoff

Die Reaktion kommt nach 24 Stunden zum Stillstand. Dabei wurden etwa 50 Prozent des 2,6-Dimethoxyphenoles umgesetzt. Die Lösung verändert ihre dunkelgrüne Farbe über die gesamte Reaktionszeit nicht.

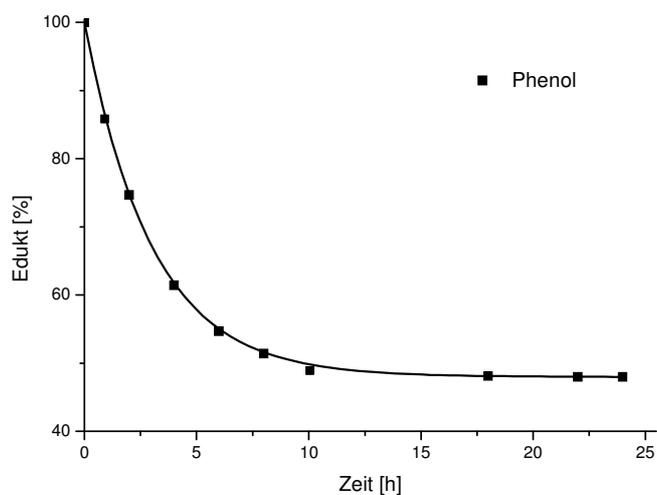


Abbildung 2.64: Verlauf der Reaktion von 2,6 Dimethoxyphenol in CD_3CN

Für die Reaktion des 2,6-Dimethoxyphenoles wird eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k = 2.22 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt (Abbildung 2.65).

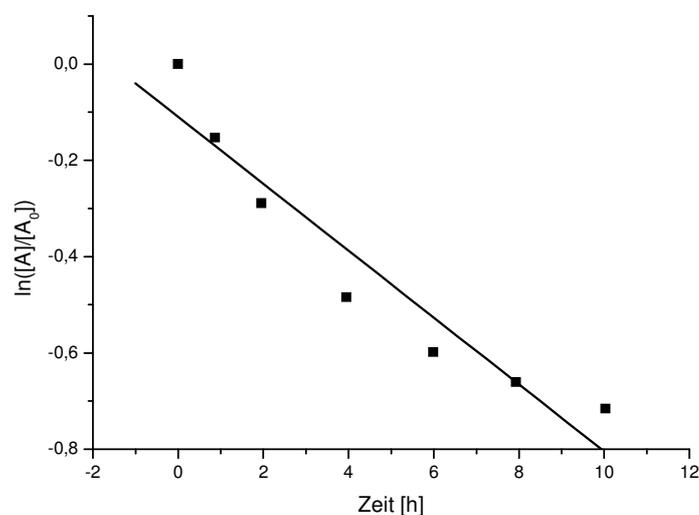


Abbildung 2.65: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,6-Dimethoxyphenol

Das Hauptprodukt der Reaktion ist das 2,6-Dimethoxybenzochinon mit einer Ausbeute von 27 Prozent. Als Nebenprodukt entsteht das in Acetonitril völlig unlösliche, als roter Feststoff ausfallende, 3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinon.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die Ringprotonen des 2,6-Dimethoxybenzochinons bei 7.61 ppm und die Protonen der Methoxygruppen bei 3.86 ppm in Resonanz. Die Signale der Ringprotonen des 3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinon können bei einer chemischen Verschiebung von 6.94 ppm detektiert werden und die Signale der Protonen der Methoxygruppen bei einer Verschiebung von 4.0 ppm.

Eine durchgeführte GC-MS-Analyse liefert drei Signale. Das erste Signal erscheint mit einem m/z -Verhältnis von 168. Hierbei handelt es sich um das 2,6-Dimethoxychinon. Ein weiteres Signal erscheint mit einem m/z -Verhältnis von 306. Dieses entspricht der reduzierten Form des 3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinon, dem 3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenol. Es ist davon auszugehen, dass auch in diesem Fall eine Reduktion des 3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinones am Trägermaterial der Säule des Gaschromatographen stattgefunden hat.

Ein kleines, drittes Signal erscheint bei einem m/z -Verhältnis von 256. Dieses Signal konnte bislang keiner konkreten Verbindung zugeordnet werden. Aufgrund der ähnlichen Retentionszeit zum 3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinon könnte es sich um ein Zerfallsprodukt von diesem handeln.

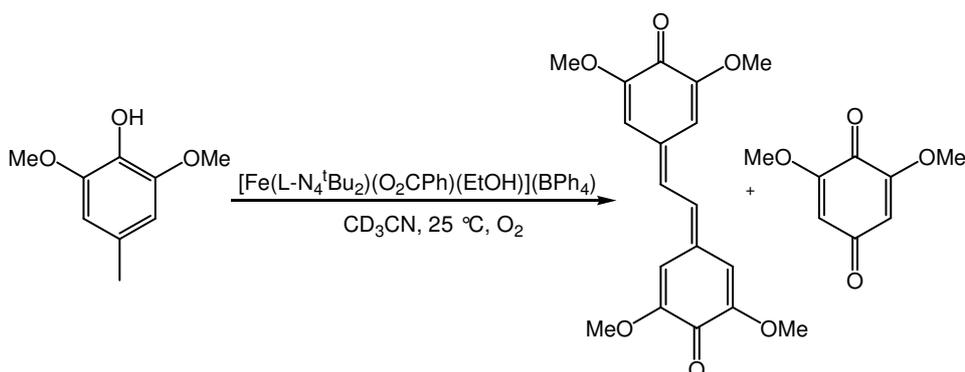
Reaktion mit 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol

Abbildung 2.66: Katalysierte Reaktion von 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol mit Sauerstoff

Innerhalb einer Reaktionszeit von dreißig Stunden ist das 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol vollständig umgesetzt. Die Farbe der Reaktionslösung blieb während der gesamten Dauer unverändert dunkelgrün.

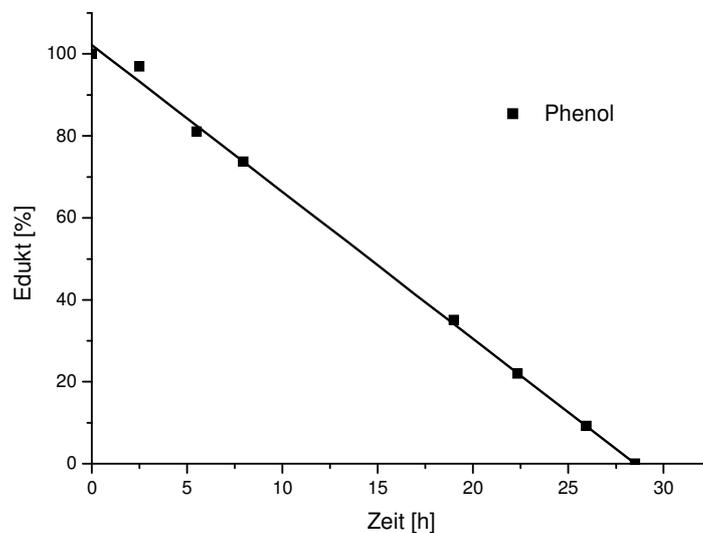


Abbildung 2.67: Verlauf der Reaktion von 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol in CD_3CN

Für die Reaktion des 2,6-Dimethoxy-4-methylphenoles kann eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k = 1.86 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden (Abbildung 2.68).

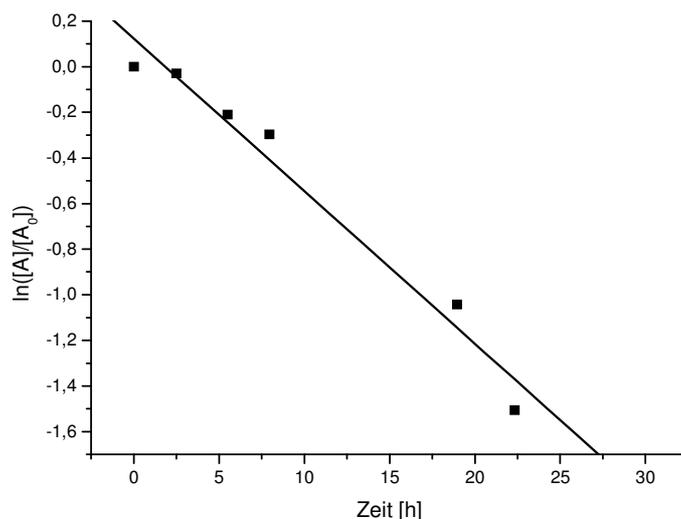


Abbildung 2.68: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol

Als Hauptprodukt der Reaktion mit einer Ausbeute von 90 Prozent kann das als violetter Feststoff ausfallende 3,5,3',5'-Tetramethylstilbenchinon identifiziert werden. Als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von zwei Prozent fällt das 2,6-Dimethoxybenzochinon an. Die erwartete Bildung eines 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydes, analog zur Bildung des 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd aus der Reaktion von Mesityl mit Sauerstoff in Gegenwart des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$, kann hierbei allerdings nicht beobachtet werden.

Die Produkte können mittels ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden:

Stilbenchinon δ [ppm]	Benzochinon δ [ppm]
3.79 s, 6H, OMe	5.88 s, 2H, 3,5-H
3.85 s, 6H, OMe	Eine Zuordnung der Signale der beiden Methoxygruppen ist aufgrund von Signalüberlagerungen nicht möglich.
6.78 s, 2H, CH ₂	
7.20 s, 2H, C-H	
7.79 s, 2H, C-H	

2.6 Mechanistische Aspekte

Um zu einer mechanistischen Aussage über das Reaktionsverhalten von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) mit Phenolen in der Gegenwart von Sauerstoff zu gelangen, soll dessen Reaktivität zunächst nochmals kurz rekapituliert werden.

Die ESI-massenspektrometrische Untersuchung von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) hat erbracht, dass **1** in der Gasphase in der Form des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) vorliegt, wobei davon auszugehen ist, dass in Lösung das Ethanolmolekül allerdings noch koordiniert bleibt. In einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff reagiert **1** in wässrigem Acetonitril dann zunächst zu dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**).

In der Reaktion zwischen $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) und Phenolen hat sich gezeigt, dass **1** nur unter einer Sauerstoffatmosphäre in der Lage ist, eine ganze Reihe von Phenolen mit elektronenreichen Substituenten zu oxidieren. In *Abbildung 2.69* ist eine zusammenfassende Übersicht dieser Reaktionen abgebildet.

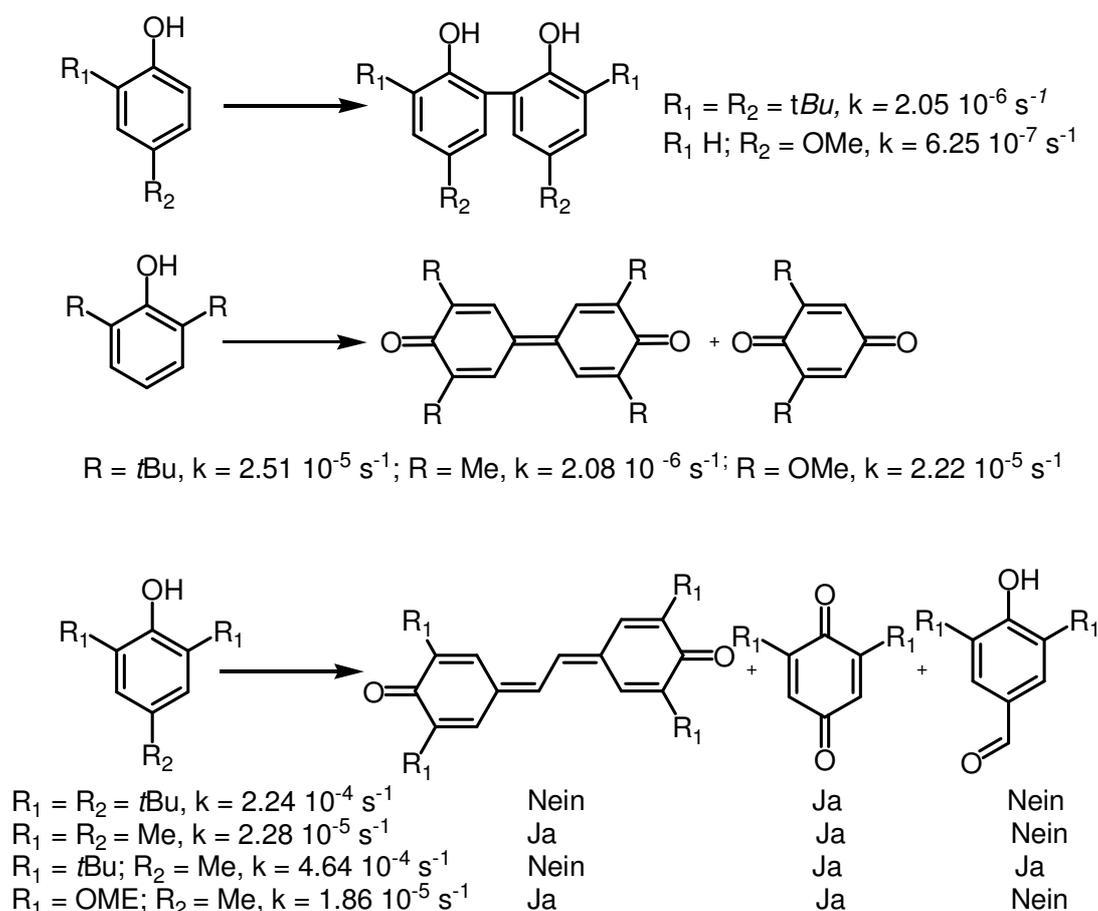
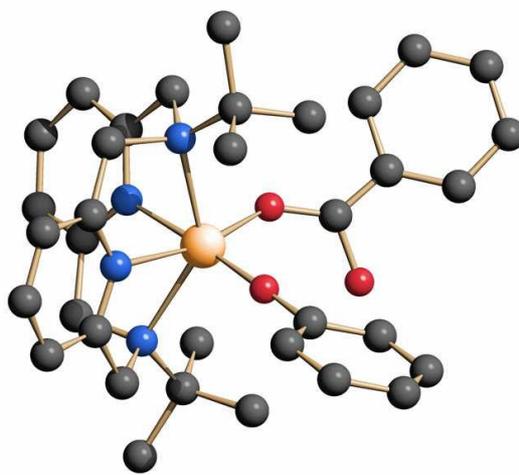


Abbildung: 2.69 Übersicht zur Phenoloxidation

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es sich bei diesen Verbindungen um typische Produkte von Phenoxyradikalreaktionen handelt [73, 72, 76, 77, 78].

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) mit elektronenarmen Phenolen unter Sauerstoff wie dem 4-*tert.*-Butylphenol, dem 2,4-Dimethylphenol oder dem unsubstituierten Phenol konnten keine Oxidationsreaktionen beobachtet werden. Hier wird die Bildung eines intensiv blau gefärbte Eisen(III)-phenolat-Komplexes beobachtet. Im Fall des unsubstituierten Phenoles konnte der entsprechende Phenolat-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) isoliert werden:



$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]^+$ (**4a**)

Weitere Hinweise auf einen möglichen Reaktionsmechanismus liefern die folgenden Experimente:

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) wird mit einem dreifachen Überschuss an 2,6-Di-*tert.*-butylphenol in deuteriertem Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Der Verlauf der Reaktion wird mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Es wird nur eine stöchiometrische und keine katalytische Reaktion beobachtet.

Analog dazu wird eine Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) statt mit **3** durchgeführt. Der größere p_{KS}-Wert des 2,6-Di-*tert.*-butylphenoles führt dazu, dass ein Austausch der Phenolat-Liganden erfolgt. Auch bei dieser Reaktion findet nur ein stöchiometrischer und kein katalytischer Umsatz statt.

Werden beide Reaktionen jedoch unter einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, findet eine katalytische Umsetzung des 2,6-Di-*tert.*-butylphenoles statt. Das Phenol wird vollständig zu den oben beschriebenen Produkten umgesetzt.

Die Reaktion zwischen dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) und 2,6-Di-*tert.*-butylphenol unter Sauerstoff ist auch ESI-massenspektrometrisch untersucht worden.

Allerdings ist es nicht gelungen, einen Phenolat-Komplex massenspektrometrisch zu erfassen. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Lebensdauer des intermediär gebildeten Phenolatkomplexes zu gering ist, um ihn ESI-massenspektrometrisch nachzuweisen.

Als Nachweis für die Bildung von Phenoxyradikalen in der Reaktion zwischen elektronenreichen Phenolen und **1** wurden ESR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) in Acetonitril gelöst, mit einem zehnfachen Überschuss des jeweiligen Phenols versetzt und die Reaktionslösung ESR-spektroskopisch vermessen. Für den Fall des 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenols und des 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenols waren die entstehenden Phenoxyradikale langlebig genug, um sie mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachzuweisen.

Für das 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenoxyradikal erhält man im ESR-Spektrum (Abbildung 2.70) ein triplettiertes Quartett. Die Kopplungskonstanten betragen für das Quartett, resultierend aus der Wechselwirkung zur Methylgruppe, 11.4 G und für das Triplett, resultierend aus der Wechselwirkung zu den Protonen in 3- und 5-Position, 1.6 G. Die gefundenen Werte entsprechen dabei den literaturbekannten, in der für das Quartett eine Kopplungskonstante von 11.27 G und für das Triplett eine Kopplungskonstante von 1.65 G gefunden werden ^[79].

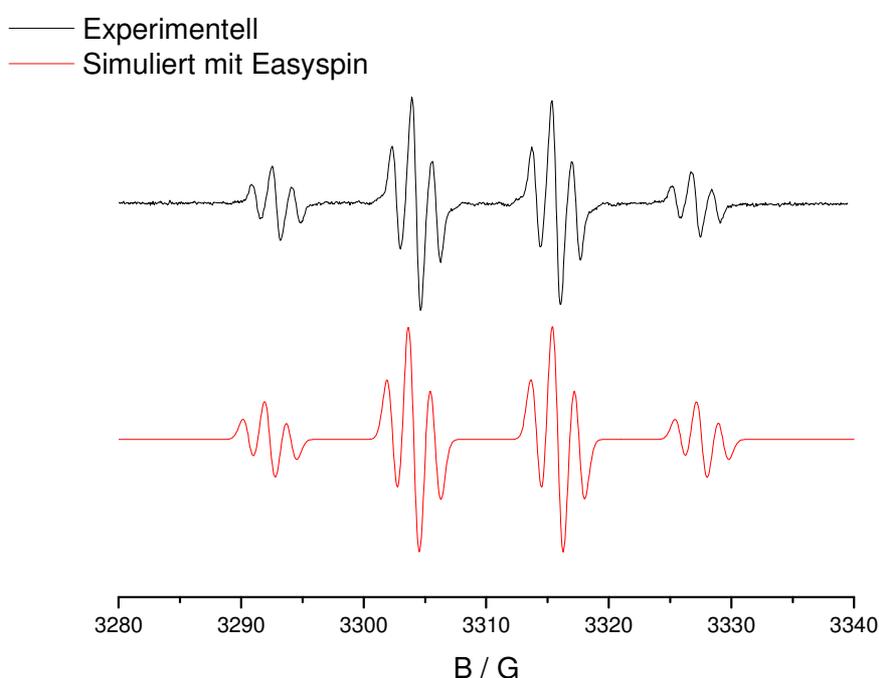


Abbildung 2.70: oben: ESR-Spektrum des gebildeten 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenylradikales; unten: Simulation

Für den Fall des 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenoxyradikales erhält man im ESR-Spektrum (Abbildung 2.71) ein Signal mit vergleichsweise geringer Auflösung. Erwarten würde man ein Triplett mit einer Multiplettaufspaltung^[80]. Aufgrund der sehr kleinen Kopplungskonstanten (1.67 G für die Wechselwirkung zu den Protonen in 3- und 5-Position, 0.360 G für die Wechselwirkung zu der *tert.*-Butylgruppe in 4-Position bzw. 0.072 G für die Wechselwirkung zu den *tert.*-Butylgruppen in 2- und 6-Position) konnte dies allerdings im Rahmen der Messbedingungen nicht besser aufgelöst werden, wie die durchgeführte Simulation bestätigt.

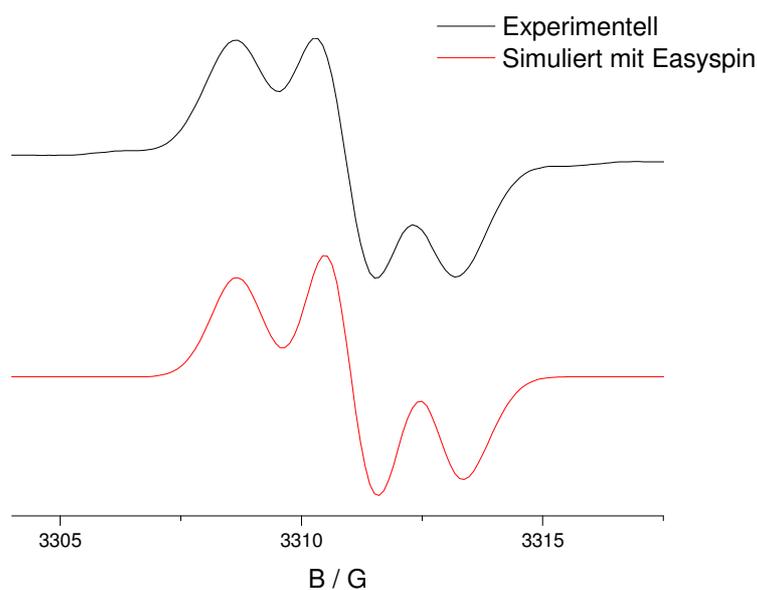


Abbildung 2.71: oben: ESR-Spektrum des 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenoxyradikales; unten: Simulation

Berücksichtigt man all die oben genannten experimentellen Beobachtungen, so lässt sich nun der in Abbildung 2.72 gezeigte Reaktionsmechanismus für die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) mit Phenolen postulieren.

Es kann davon ausgegangen werden, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) in Lösung in der Form $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})]^+$ (**1a**) vorliegt. In wasserhaltigen Lösungsmitteln wird **1a** mit molekularem Sauerstoff zu einem Eisen(III)-Komplex oxidiert, dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**). Dieser wiederum ist in der Lage unter Wasserabspaltung Phenole zu deprotonieren, so dass Eisen(III)-Benzoat-Phenolat-Komplexe gebildet werden. Ist das Redoxpotential des entsprechenden Phenoles groß genug, kommt es zur Bildung eines Phenoxyradikales, welches die Koordinationssphäre des Komplexes verlässt und zu den beschriebenen Kopplungsprodukten weiterreagiert. Gleichzeitig findet eine Reduktion des Eisen(III)-Iones zu einem Eisen(II)-Ion statt und es liegt wiederum der

Eisen(II)-Komplex vom Beginn der Reaktion, $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1a**), vor. Ein erneuter Katalysezyklus kann beginnen.

Handelt es sich jedoch um elektronenarme Phenole, deren Redoxpotential zu gering ist, kommt es zur Ausbildung von stabilen Eisen(III)-Phenolat-Komplexen.

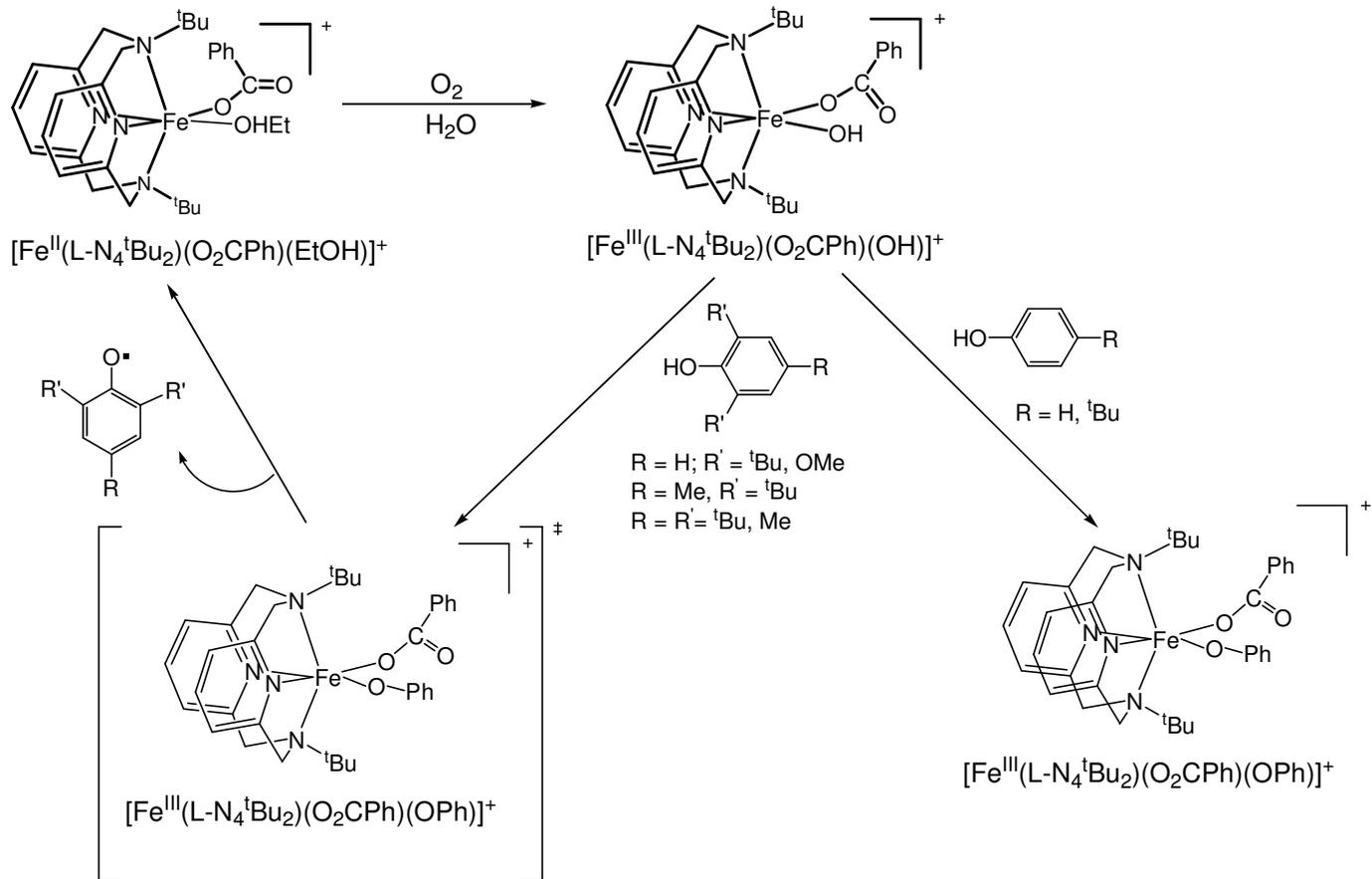


Abb. 2.72 Postulierter Reaktionsmechanismus

2.7 **Reaktion** von $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CPh}))_2](\text{BPh}_4)_2$ (**12**) bzw. $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{O}_2\text{CPh}))_2(\mu\text{-O})](\text{BPh}_4)_2$ (**13**) mit 2,6-Di-tert.-butylphenol und Sauerstoff

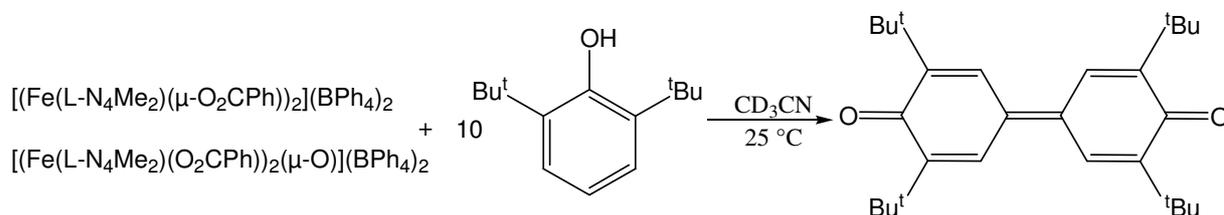


Abbildung 2.73: Reaktion mit 2,6-Di-tert.-butylphenol

Die beiden Verbindungen $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CPh}))_2](\text{BPh}_4)_2$ (**12**) und $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{O}_2\text{CPh}))_2(\mu\text{-O})](\text{BPh}_4)_2$ (**13**) wurden jeweils in deuteriertem Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst und mit einem zehnfachen Überschuss an 2,6-Di-tert.-butylphenol versetzt. Anschließend wurde die Atmosphäre durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ersetzt. Die Reaktionstemperatur wurde konstant bei 25 °C gehalten. Der Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt.

Für beide Komplexe kann die vollständige und katalytische Umsetzung von 2,6-Di-tert.-butylphenol zu 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-diphenochinon nachgewiesen werden.

Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch in der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Komplex $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CPh}))_2](\text{BPh}_4)_2$ (**12**) reagiert um den Faktor 2 schneller als der Komplex $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{O}_2\text{CPh}))_2(\mu\text{-O})](\text{BPh}_4)_2$ (**13**).

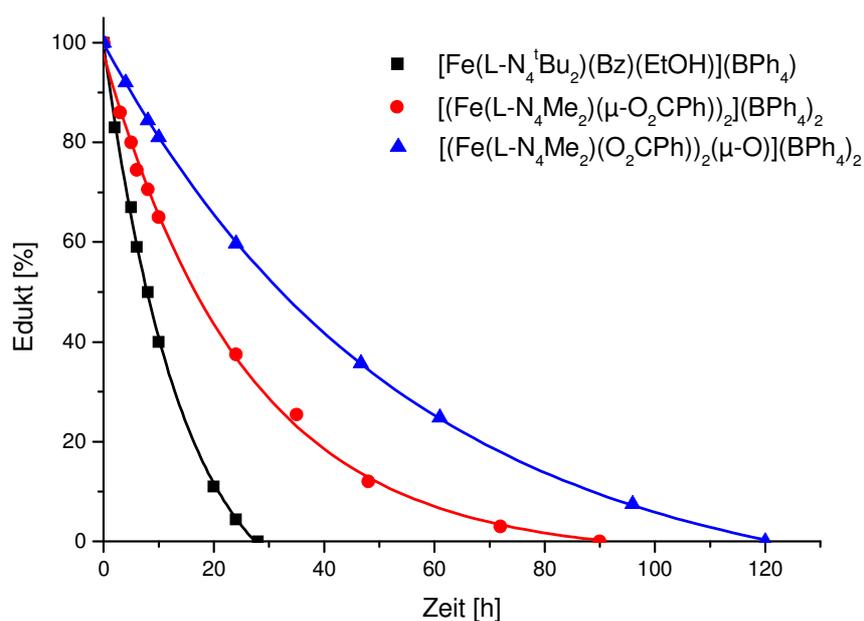
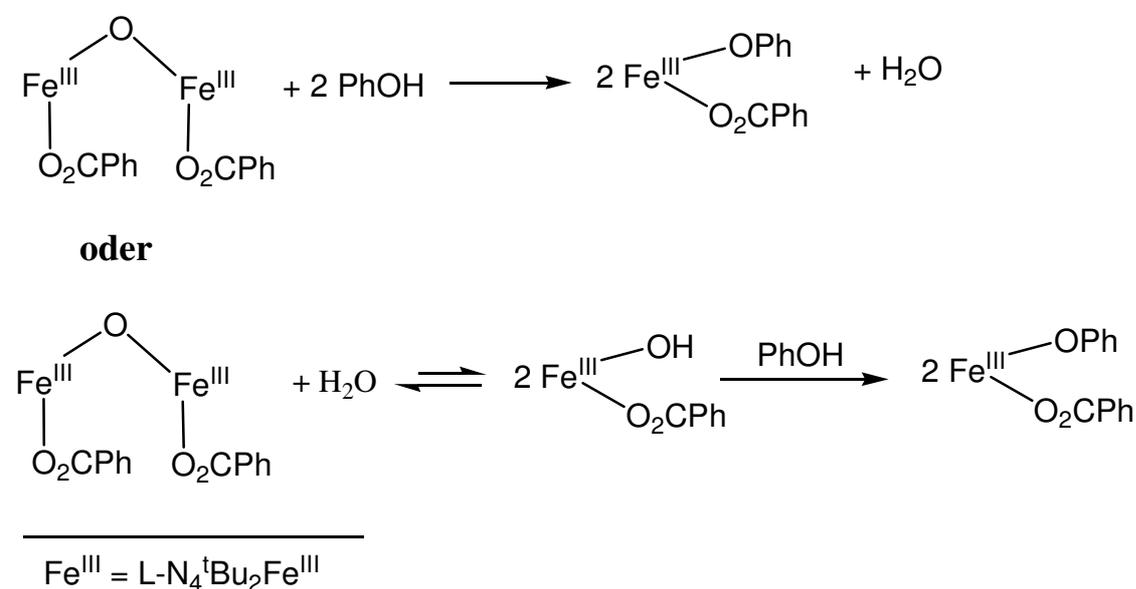


Abbildung 2.74 Reaktion der Komplexe 1, 12 und 13 mit 2,6-Di-tert.-butylphenol

In der Reaktion mit **12** beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 1.11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und in der Reaktion mit **13** beträgt $k = 5.56 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Aus der Tatsache, dass beide Komplexe in der Lage sind die Reaktion zu katalysieren, sowie der Beobachtung, dass die Umsetzung mit **12** schneller abläuft als mit **13**, kann der Schluss gezogen werden, dass bei **12** in der Reaktion mit dem 2,6-Di-*tert.*-butylphenol die Ausbildung einer μ -oxo-verbrückten Spezies unterbleibt, da man für den Fall einer Bildung einer solchen μ -oxo-verbrückten Spezies eine Angleichung der Reaktionsgeschwindigkeiten von **12** an **13** erwarten würde.

Im Vergleich mit dem *tert.*-butylsubstituierten Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) sind beide Reaktionen aber deutlich langsamer (um Faktor 2 bzw. 4). Der Grund dafür könnte die Tatsache sein, dass zur Ausbildung der katalytisch aktiven Spezies, eines einkernigen Eisen(III)-Hydroxo-Benzoato-Komplexes, im Fall der Komplexe **12** und **13** zuerst jeweils eine Bindungsspaltung erfolgen muss. Wie diese Bindungsspaltung erfolgt kann nicht geklärt werden. Prinzipiell existieren zwei Möglichkeiten. Zum einen könnte die Bindungsspaltung direkt durch das Phenol erfolgen oder zum anderen könnte zunächst eine Hydrolyse stattfinden und ein Eisen(III)-Hydroxo-Komplexes gebildet werden:



2.8 Reaktion mit Hydrobenzochinonen

Bei den jetzt beschriebenen Reaktionen wird das entsprechende Hydrobenzochinon mit zehn Prozent des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^{\text{tBu}_2})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) unter einer Stickstoffatmosphäre in deuteriertem Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Stickstoffatmosphäre durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ausgetauscht. Die Reaktionstemperatur wird konstant auf 25 °C gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Die Reaktion mit *p*-Hydrobenzochinon

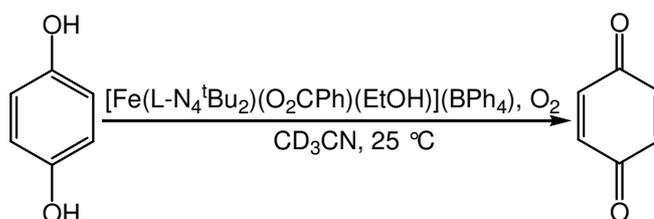


Abbildung 2.75 Katalysierte Reaktion von *p*-Hydrobenzochinon mit Sauerstoff

Das *p*-Hydrobenzochinon wird innerhalb von drei Stunden vollständig zum *p*-Benzochinon oxidiert. Im ^1H -NMR-Spektrum liefern die vier Protonen des *p*-Benzochinones ein Singulett bei 6.8 ppm.

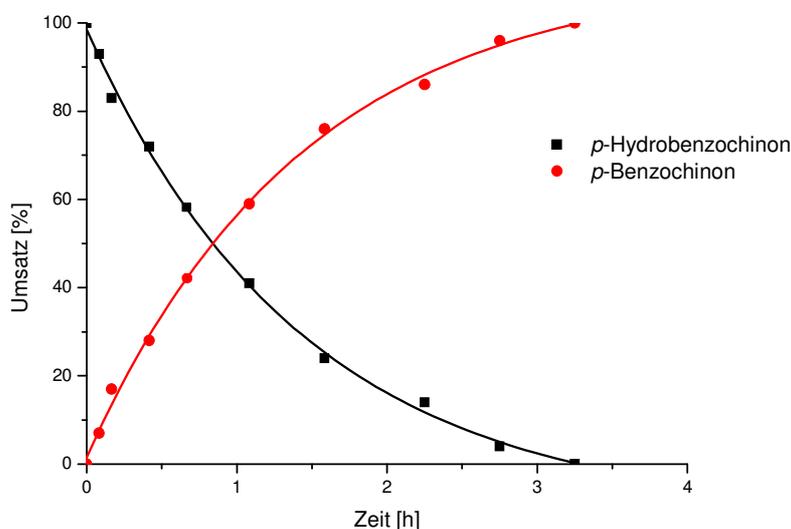


Abbildung 2.76: Verlauf der Reaktion von *p*-Hydrochinon in CD_3CN

Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion beträgt $k = 2.92 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

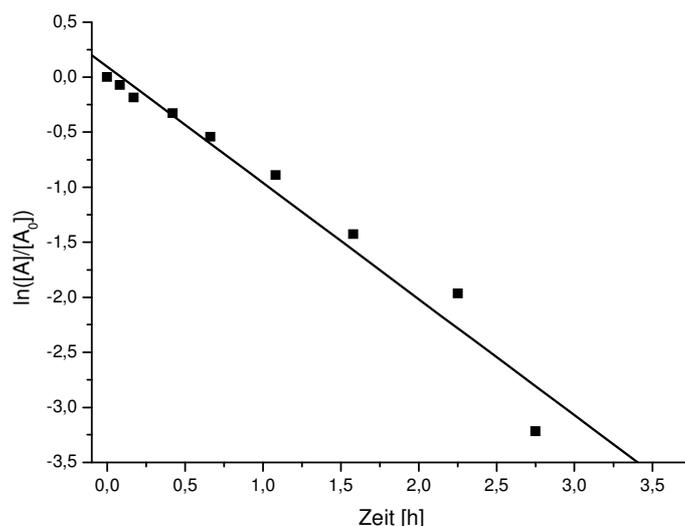


Abb. 2.77: Bestimmung von k für die Reaktion von *p*-Hydrochinon

Die Reaktion mit 2-Methyl-*p*-hydrobenzochinon

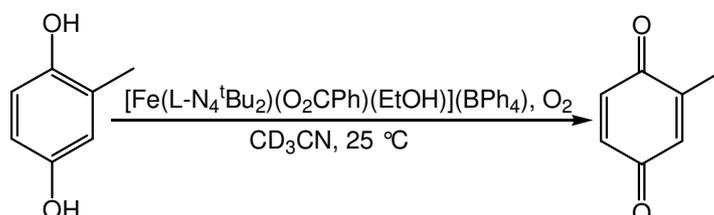


Abbildung 2.78: Katalysierte Reaktion von 2-Methyl-*p*-hydrochinon mit Sauerstoff

Nach einer Stunde und dreißig Minuten schlägt die Farbe der Reaktionslösung von blau nach gelb um. Dabei wird das 4-Methyl-*p*-hydrochinon quantitativ zum 2-Methyl-*p*-benzochinon oxidiert. Das 2-Methyl-*p*-benzochinon kann durch ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden:

2-Methylbenzochinon $\delta[\text{ppm}]$

- 2.02 d, 3H, CH_3
- 6.65 m, 1H, 3-H
- 6.73 dd, 1H, 5-H
- 6.79 s, 1H, 6-H

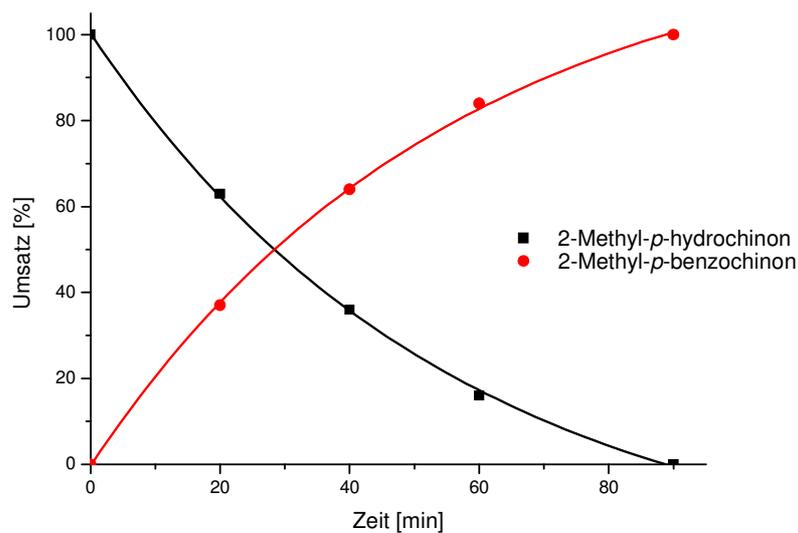


Abbildung 2.79: Verlauf der Reaktion von 2-Methyl-p-hydrobenzochinon in CD_3CN

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion wird ermittelt mit $k = 5.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

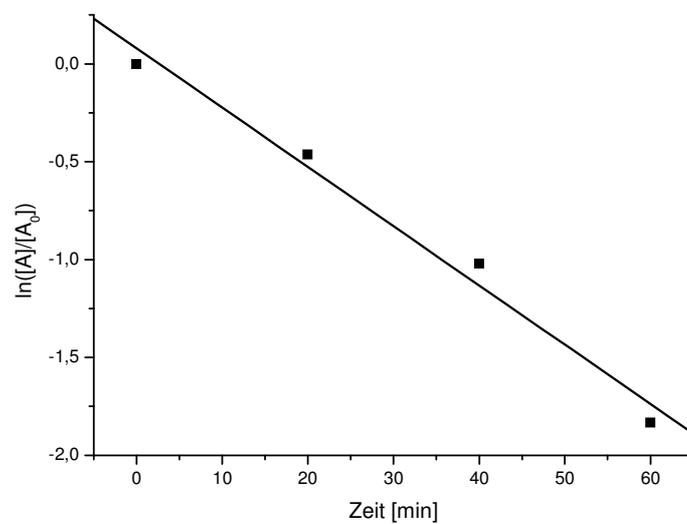


Abb. 2.80: Bestimmung von k für die Reaktion von 2-Methyl-p-hydrobenzochinon

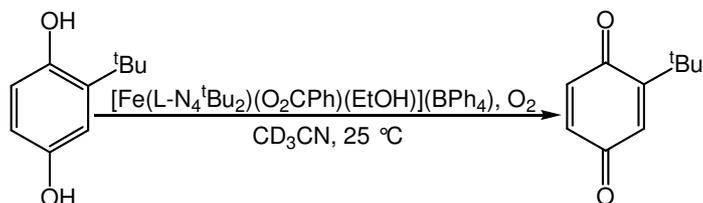
Die Reaktion mit 2-tert.-Butylhydrobenzochinon

Abbildung 2.81: Katalysierte Reaktion von 2-tert.-Butylhydrobenzochinon mit Sauerstoff

Innerhalb von 25 Minuten wird das 2-tert.-Butylhydrobenzochinon vollständig zum 2-tert.-Butyl-p-benzochinon oxidiert.

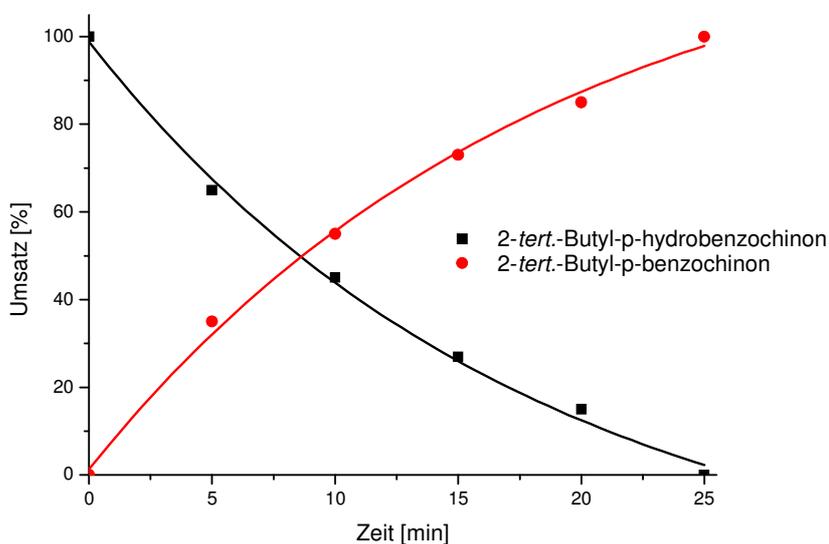


Abbildung 2.82: Verlauf der Reaktion von 2-tert.-Butyl-p-hydrochinon in CD_3CN

2-tert.-Butyl-p-benzochinon kann durch ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden:

2-tert.-Butyl-p-benzochinon δ [ppm]

1.29 s, 9H, ^tBu

6.60 s, 1H, 3-H

6.71 s, 2H, 5,6-H

Die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt für die Reaktion des 2-tert.-Butylhydrobenzochinon $1.56 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

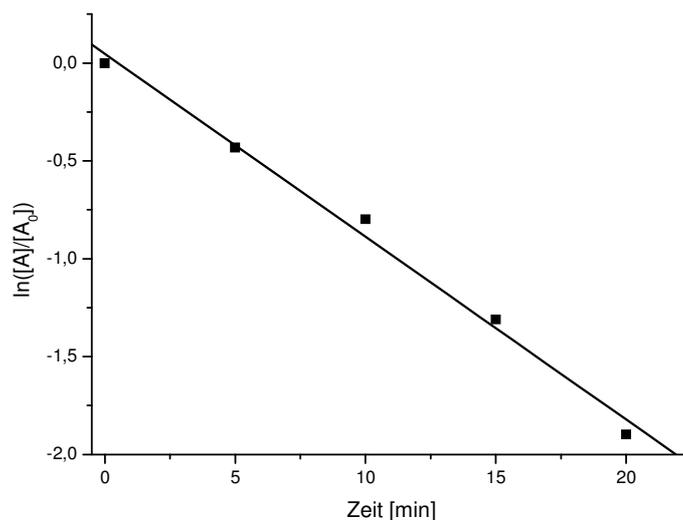


Abb. 2.83: Bestimmung von k für die Reaktion von 2-*tert.*-Butyl-*p*-hydrochinon

Die Reaktion mit 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-hydrobenzochinon

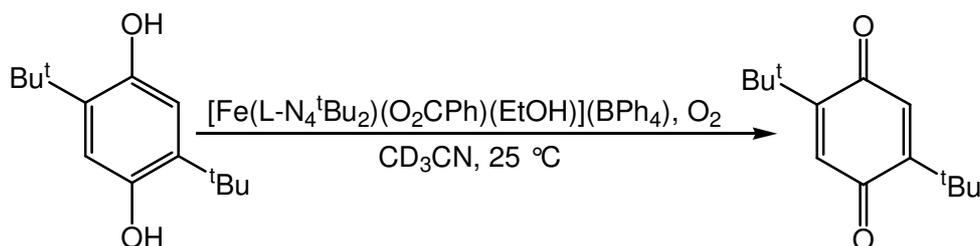


Abbildung 2.84: Katalysierte Reaktion von 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-hydrochinon mit Sauerstoff

Das 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-hydrobenzochinon wird innerhalb von zwanzig Minuten vollständig zum 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-benzochinon oxidiert.

Die beiden *tert.*-Butylgruppen des 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-benzochinones treten im ^1H -NMR-Spektrum bei 1.27 ppm in Resonanz. Die Signale der beiden Protonen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von $\delta = 6.50$ ppm.

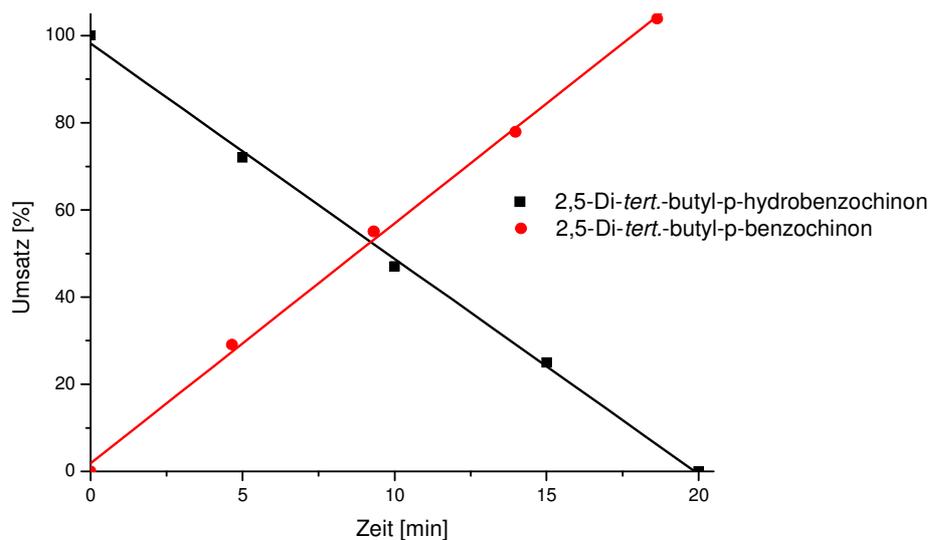


Abbildung 2.85: Verlauf der Reaktion von 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-hydrobenzochinon in CD_3CN

Für die Reaktion des 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-hydrobenzochinones kann die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden mit $k = 1.52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

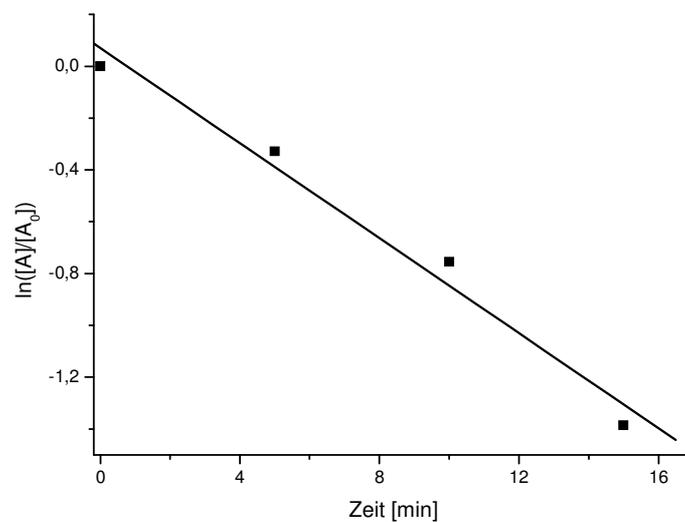


Abb. 2.86: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,5-Di-*tert.*-butyl-*p*-hydrobenzochinon

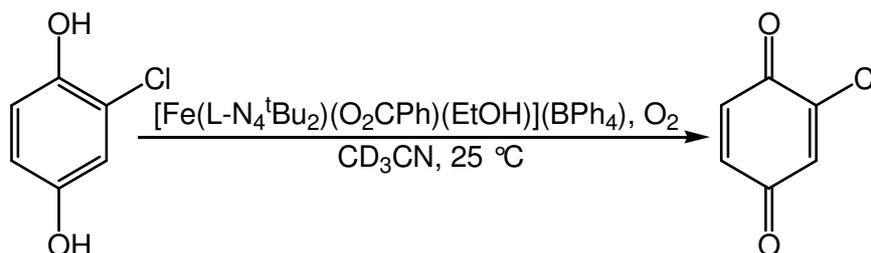
Die Reaktion mit 2-Chlor-p-hydrobenzochinon

Abbildung 2.87: Katalysierte Reaktion von 2-Chlor-p-hydrochinon mit Sauerstoff

Innerhalb von 1.5 Stunden verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von blau nach gelb. Dabei wurde das 2-Chlor-p-hydrobenzochinon vollständig zum 2-Chlor-p-benzochinon oxidiert.

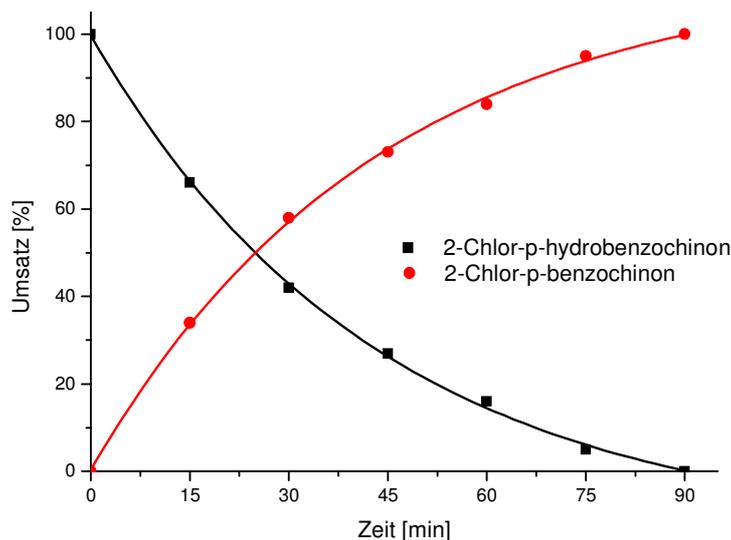


Abbildung 2.88 Verlauf der Reaktion von 2-Chlor-p-hydrobenzochinon in CD_3CN

Das 2-Chlor-p-benzochinon kann durch ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden:

2-Chlor-p-benzochinon δ [ppm]

7.10 d, 1H, 3-H

6.85 dd, 1H, 5-H

6.96 d, 1H, 6-H

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion des 2-Chlor-p-hydrobenzochinon wird mit $k = 6.25 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

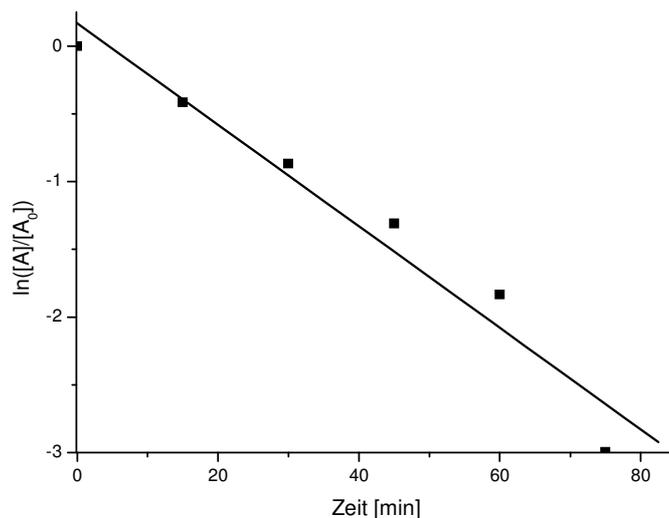


Abb. 2.89: Bestimmung von k für die Reaktion von 2-Chlor-*p*-hydrobenzochinon

Die Reaktion mit 2,5-Dichlor-*p*-hydrobenzochinon

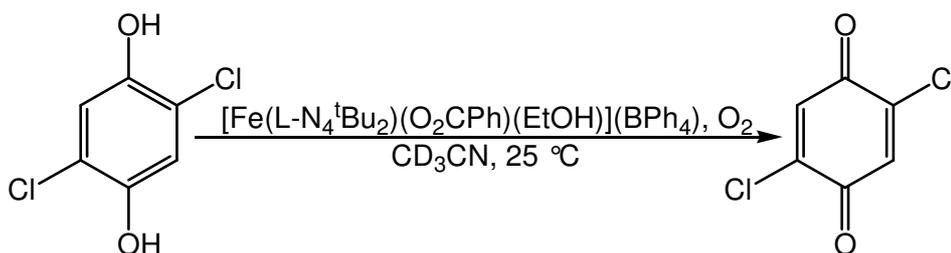


Abbildung 2.90: Katalysierte Reaktion von 2,5-Di-chlor-*p*-hydrochinon mit Sauerstoff

Das 2,5-Dichlor-*p*-hydrobenzochinon wird innerhalb von 45 Minuten vollständig zum 2,5-Dichlor-*p*-benzochinon oxidiert. Dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von blau nach gelb.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die beiden Protonen des 2,5-Dichlor-*p*-benzochinon bei 7.29 ppm als Singulett in Resonanz.

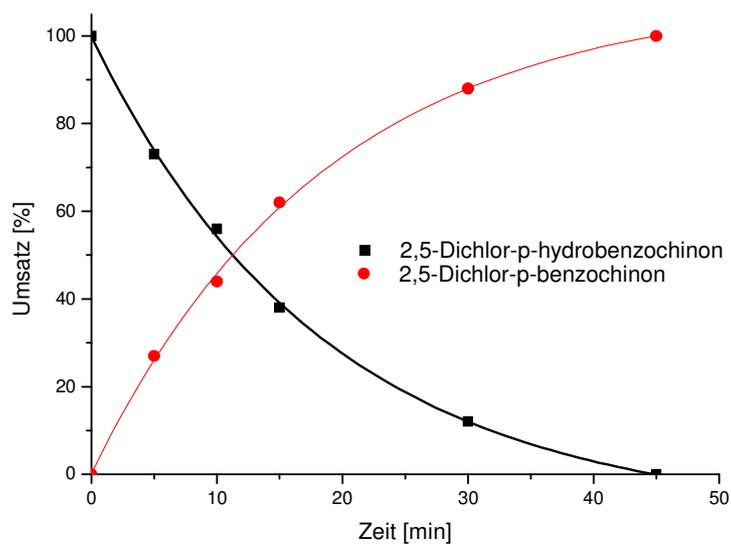


Abbildung 2.91 Verlauf der Reaktion von 2,5-Dichlor-p-hydrobenzochinon in CD_3CN

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion des 2,5-Dichlor-p-hydrobenzochinon kann ermittelt werden zu $k = 1.19 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

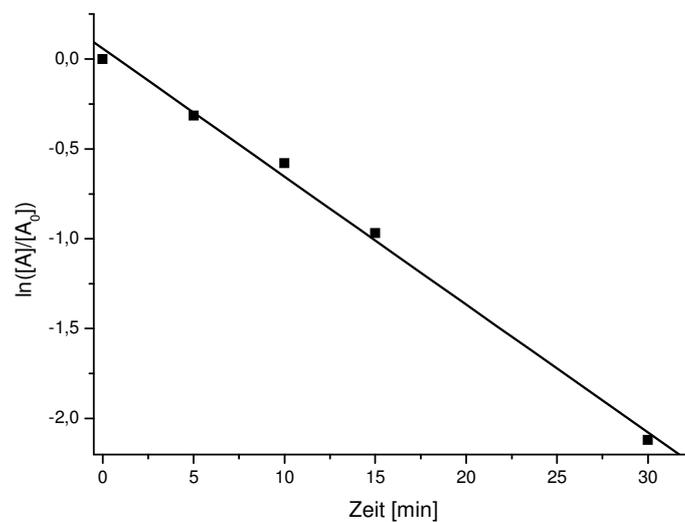


Abb. 2.92: Bestimmung von k für die Reaktion von 2,5-Dichlor-p-hydrobenzochinon

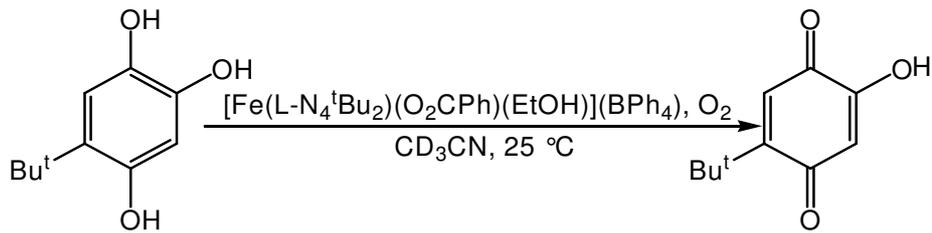
Die Reaktion mit 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

Abbildung 2.93: Katalysierte Reaktion von 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon mit Sauerstoff

Innerhalb von fünfzehn Minuten ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von schwarz nach rot. Dabei wird das 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon vollständig zum 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-benzochinon oxidiert.

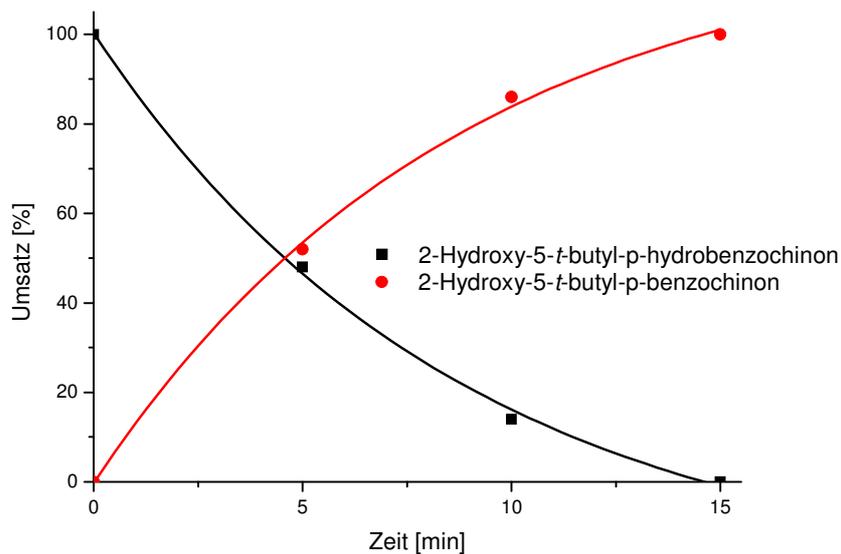


Abbildung 2.94: Verlauf der Reaktion von 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt die *tert.*-Butylgruppe bei 1.30 ppm, die beiden Protonen treten bei 5.96 ppm bzw. 6.60 ppm in Resonanz.

Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt $k = 0.11\text{ s}^{-1}$.

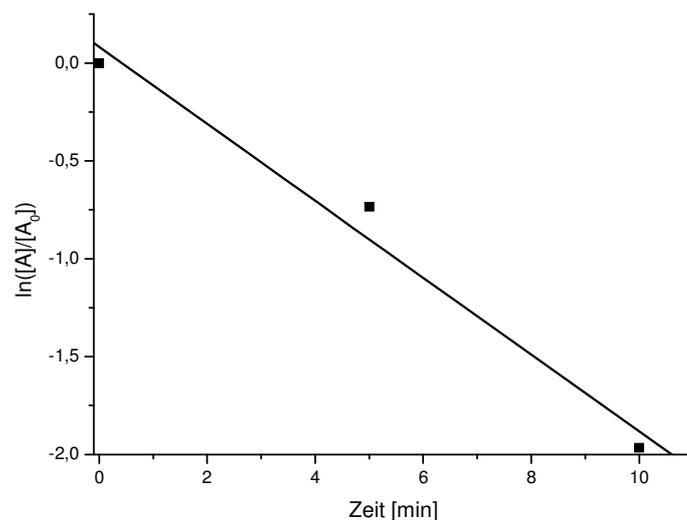


Abb. 2.95: Bestimmung von k für die Reaktion von 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

Die Reaktion mit 2,3-Dicyanohydrobenzochinon

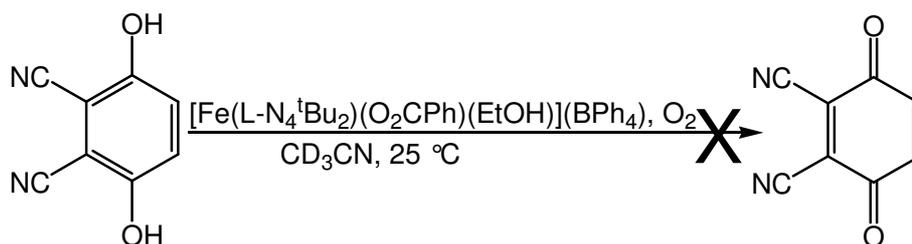


Abbildung 2.96 Katalysierte Reaktion von 2,3-Dicyanohydrochinon mit Sauerstoff

Mit 2,3-Dicyanohydrobenzochinon in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) konnte keine Reaktion beobachtet werden.

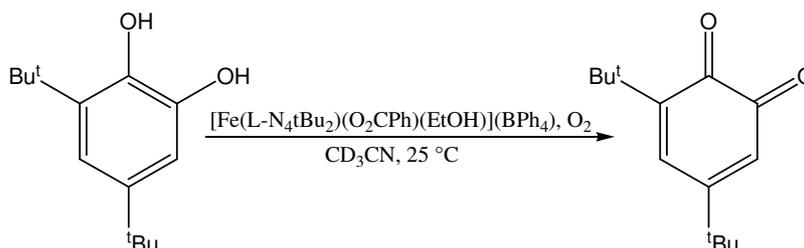
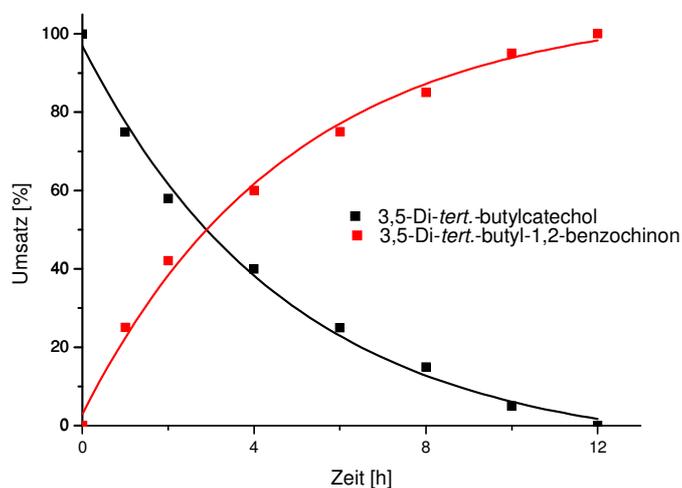
Die Reaktion mit 3,5-Di-tert.-butylcatechol

Abbildung 2.97 Katalysierte Reaktion von 3,5-Di-tert.-butylcatechol mit Sauerstoff

Innerhalb von 12 Stunden wird das 3,5-Di-tert.-butylcatechol vollständig zum 3,5-Di-tert.-butyl-1,2-benzoquinon oxidiert.

Abbildung 2.98: Verlauf der Reaktion von 3,5-Di-tert.-butylcatechol in CD_3CN

Das 3,5-Di-tert.-butyl-1,2-benzoquinon kann durch ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden:

2,4-Di-tert.-butyl-o-Chinon δ [ppm]1.23 s, 9H, ^tBu 1.27 s, 9H, ^tBu

6.17 d, 1H, 5-H

7.03 d, 1H, 3-H

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann für die Reaktion des 3,5-Di-tert.-butylcatecholes mit $k = 7.61 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden.

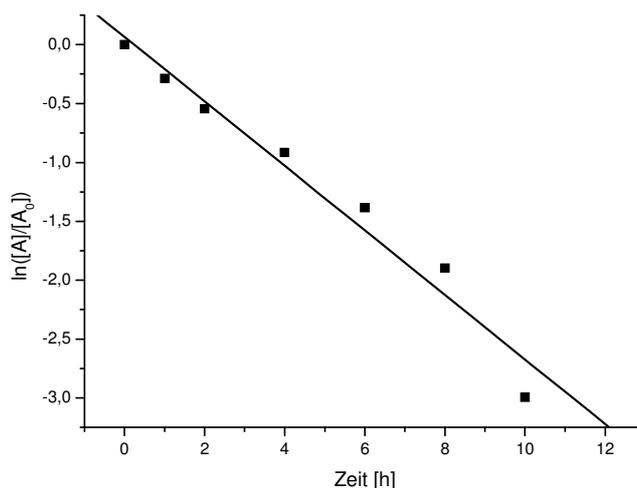
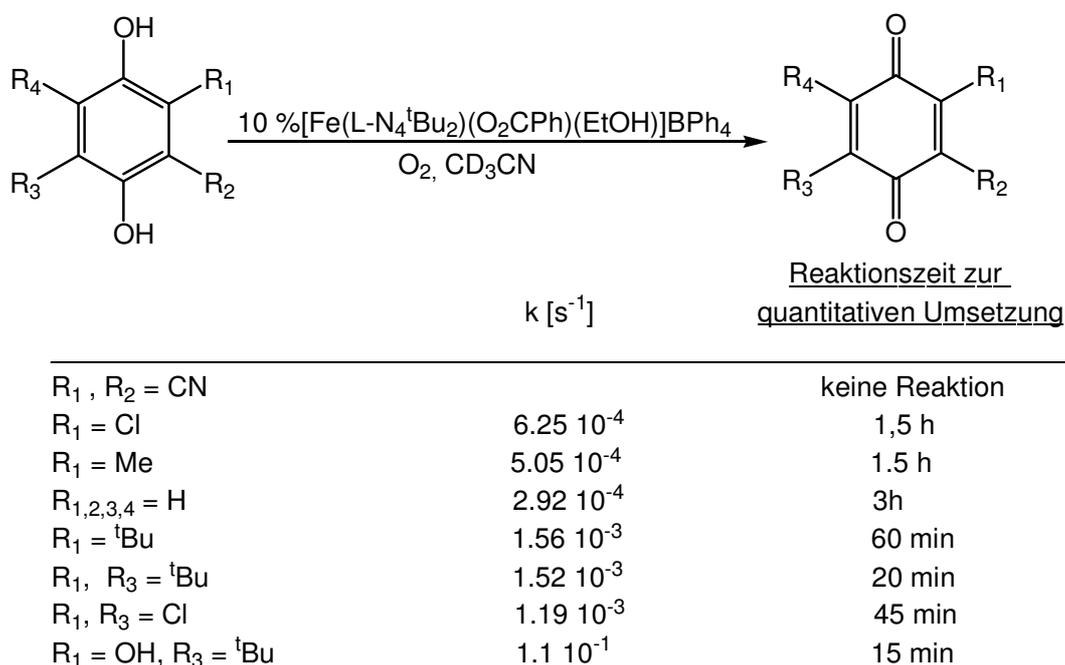


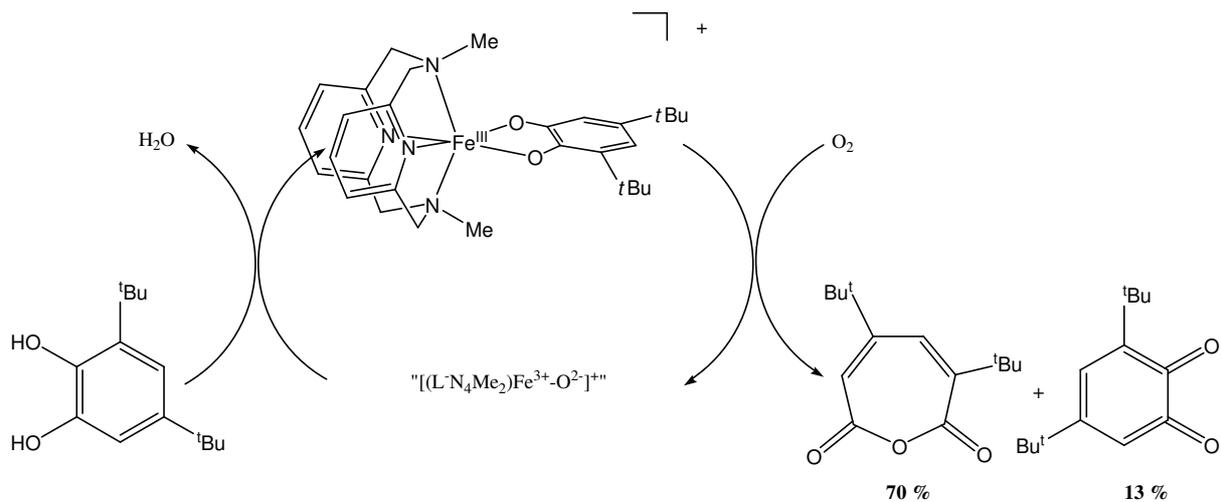
Abb. 2.99: Bestimmung von k für die Reaktion von 3,5-Di-tert.-butylcatechol

Zusammenfassung

Es lässt sich feststellen, dass mit Hilfe des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) eine Vielzahl von Hydrobenzochinonen zu den entsprechenden Benzochinonen durch Sauerstoff oxidiert werden können. Werden die hier beschriebenen Oxidationen ohne die Hilfe von **1** durchgeführt, so beobachtet man innerhalb der hier diskutierten Zeiten Umsätze, die unterhalb von zehn Prozent liegen. Es hat sich gezeigt, dass Substituenten, die die Elektronendichte am Aromaten erhöhen, förderlich für die Reaktionsgeschwindigkeit sind, während solche, die die Elektronendichte erniedrigen, einen negativen Einfluss auf die Reaktivität ausüben.



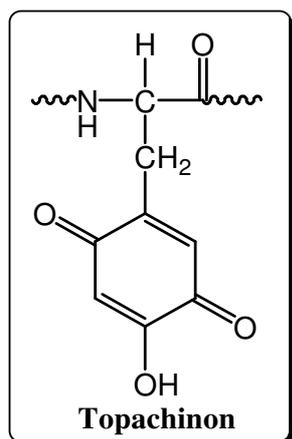
In der Reaktion mit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**), molekularem Sauerstoff und 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol konnte gezeigt werden, dass als einziges Produkt das 3,5-Di-*tert.*-butyl-1,2-benzochinon gebildet wird. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu den Ergebnissen von Krüger et al. ^[81], die unter Verwendung des Makrozyklus $\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2$, anstelle von $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$, ein Modellsystem für die intradiolspaltende Catechol-Dioxygenasen vorstellen konnten. Dabei wird das 3,5-Di-*tert.*-butyl-1,2-benzochinon nur als Nebenprodukt gebildet, während das Hauptprodukt, 3,5-Di-*tert.*-butyl-1-oxacyclohepta-3,5-dien-2,7-dion, das Ergebnis einer Intradiolspaltung ist:



2.9 Oxidation von Aminen durch Benzochinone

2.9.1 Modellsystem für Topachinon abhängige Aminoxidasen: Oxidation von Benzylamin durch Topachinonderivate

Seit 1990 Topachinon zum ersten Mal als Cofaktor des aktiven Zentrums in der Aminoxidase



von Rinderserum entdeckt wurde^[38], konnte auch die Topachinon-Abhängigkeit kupferhaltiger Aminoxidasen von Säugetieren, Pflanzen und Mikroorganismen nachgewiesen werden^[39,40]. Diese Enzyme katalysieren die Oxidation von primären Aminen zu ihren entsprechenden Aldehyden einhergehend mit einer Zwei-Elektronen-Reduktion von molekularem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid.

Die Arbeitsgruppe um *Judith P. Klinman* untersuchte verschiedene substituierte 2-Hydroxy-p-benzochinone sowie o-Chinone dahingehend, ob sich diese als Modellverbindungen des Topachinons in dessen Funktion als Cofaktor der Aminoxidase eignen. *Klinman* fand heraus, dass sich p-Benzochinone wesentlich besser eignen als o-Benzochinone, die nur sehr geringe Turnover-Numbers aufweisen. Unter den 2-Hydroxy-p-hydrobenzochinonen wiesen diejenigen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in der C₅-Position die besten Ergebnisse auf. Des Weiteren konnte *Klinman* feststellen, dass für eine optimale katalytische Aktivität der p-Benzochinone ein Hydroxy-Substituent in der *ortho*-Position wichtig ist^[41].

In einer typischen Reaktion wurde zu einer 50 mM Lösung von Benzylamin in Acetonitril eine katalytische Menge (1%) des zu untersuchenden p-Benzochinons hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter eine reine Sauerstoffatmosphäre gebracht und bei Raumtemperatur gerührt. Der Sauerstoff dient dabei als Oxidationsmittel für das in der Reaktion gebildete Hydrochinon.

Als Reaktionsprodukt beobachtet man nicht den Benzaldehyden, sondern das N-Benzylidenbenzylamin. Dies entsteht aus der Reaktion zwischen dem sich bildenden Benzaldehyd und dem noch nicht umgesetzten Benzylamin.

Mit dem 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-p-benzochinon konnte *Klinman* die besten Ergebnisse erzielen. In dieser Reaktion wurde in einem Zeitraum von 40 Stunden 70 Prozent des Benzylamines oxidiert (*Abbildung 2.100*).

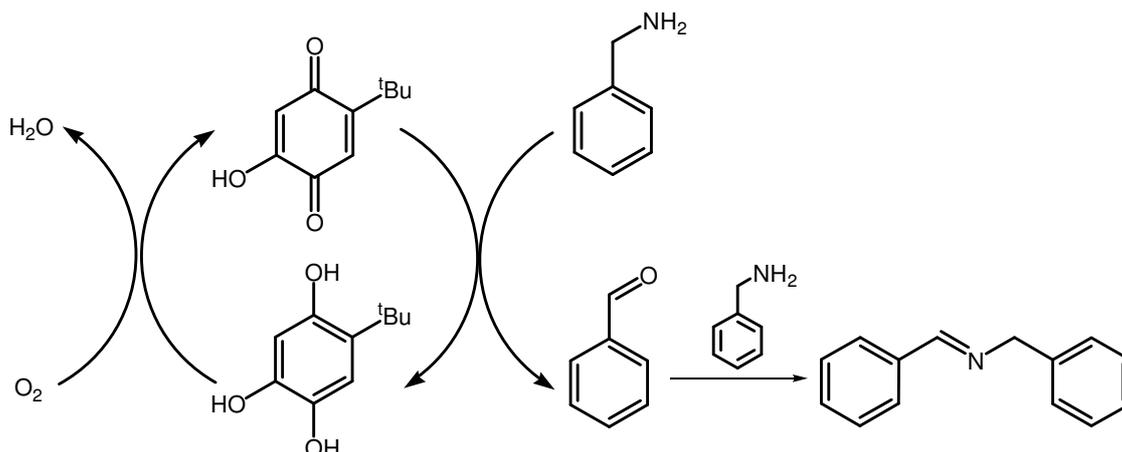
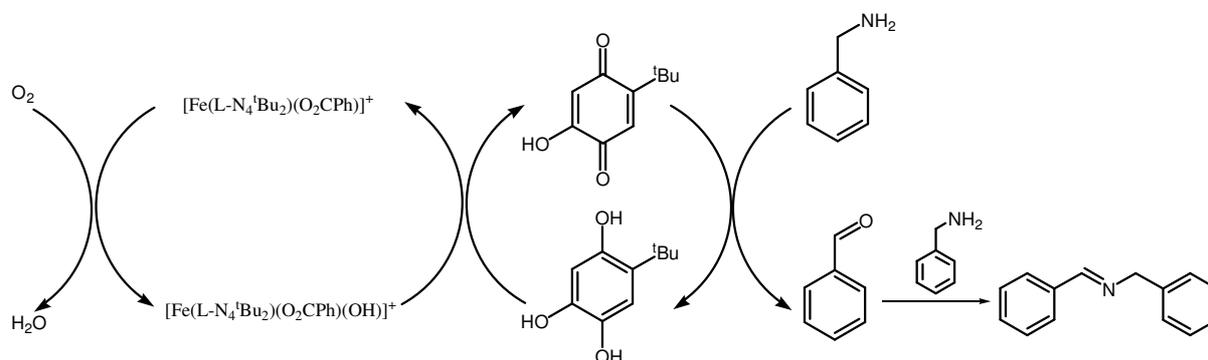


Abbildung 2.100: Katalysezyklus des 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-benzochinon

In dieser Arbeit soll nun die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Ausbeute des in *Abbildung 2.100* gezeigten Katalysezykluses Einfluss zu nehmen, indem die Oxidation des 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon zum entsprechenden Chinon nicht mehr alleine durch molekularen Sauerstoff, sondern durch den Einsatz der Katalysatorvorstufe $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) und molekularen Sauerstoffes erfolgt:



Wie bereits im oberen Teil dieser Arbeit besprochen, kann durch den Einsatz des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) und molekularem Sauerstoff das 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon um ein vielfaches schneller zu 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-benzochinon oxidiert werden, als durch molekularen Sauerstoff alleine.

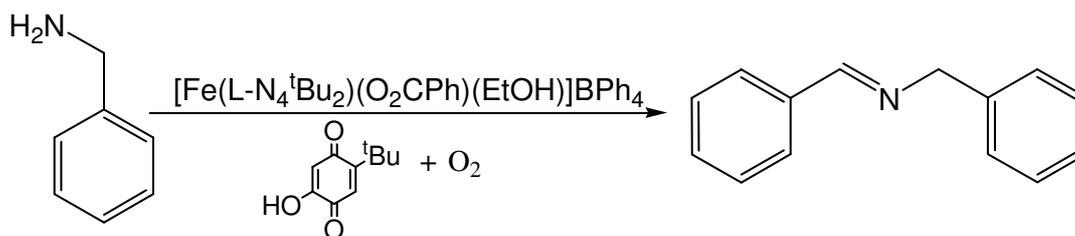


Abbildung 2.101: Reaktionsschema der Eisen unterstützten Benzylaminoxidation

In Acetonitril wird ein Äquivalent $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) zusammen mit fünf Äquivalenten 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-*p*-benzochinon und fünfhundert Äquivalenten Benzylamin gelöst (Abbildung 2.101). Der Ansatz wird unter eine reine Sauerstoffatmosphäre gebracht und bei konstanten 25 °C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt:

N-Benzylidenbenzylamin (Lit.^[41]) δ [ppm]

4.80 (4.77) s, 2H, $-\text{CH}_2$

7.37~7.49 (7.32~7.35) m, 8H, H-Ar

7.79 (7.77) m, 2H, H-Ar

8.49b (8.46) s, 1H $-\text{HCPH}$

Innerhalb von vierzig Stunden wird eine Ausbeute an N-Benzylidenbenzylamin von etwa siebenzig Prozent erzielt. Dies bedeutet, dass im Vergleich mit den Ergebnissen der Gruppe *Klinman* keine Verbesserung hinsichtlich der Ausbeute oder der Geschwindigkeit der Reaktion erreicht werden konnte.

Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Oxidation des 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-*p*-hydrobenzochinon hin zum 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-*p*-benzochinon nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus der Benzylaminoxidation durch das Topachinonderivat 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-*p*-benzochinon ist.

Eine weitere Frage, die sich nun stellt, ist, ob durch den Einsatz von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) auch unsubstituiertes *p*-Benzochinon oder andere substituierte *p*-Benzochinone, die unter anderem bisher uninteressant waren, da die Oxidation der entsprechenden *p*-Hydrobenzochinone durch molekularen Sauerstoff unverhältnismäßig lange dauert, zur Oxidation von Benzylamin im Rahmen des Modellsystems für topachinonabhängige Aminoxidasen eingesetzt werden können.

2.9.2 Oxidation von Benzylamin durch p-Benzochinone

Wie bereits in dieser Arbeit gezeigt wurde, kann eine Vielzahl von p-Hydrobenzochinonen in sehr kurzer Zeit durch den Einsatz des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) und molekularem Sauerstoff zu den entsprechenden p-Benzochinonen oxidiert werden. In der Folge soll nun aufgezeigt werden, wie dies bei der Oxidation von Benzylamin genutzt werden kann.

Oxidation von Benzylamin durch p-Benzochinon

Bei einer Umsetzung von p-Benzochinon in Acetonitril, ohne Anwesenheit des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**), kommt es zur Bildung eines roten Niederschlages. Bei diesem Niederschlag handelt es sich um 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon.

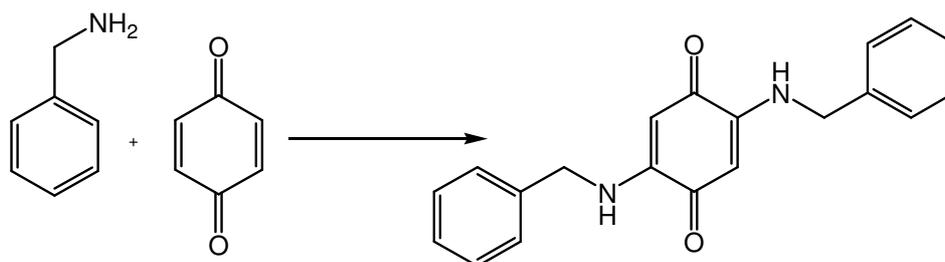


Abbildung 2.102: Bildung des 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon

Die Bildung des 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon stellt eine Konkurrenzreaktion zur Oxidation des Benzylamines durch das p-Benzochinon dar. Der nukleophile Charakter des Amines führt zu einem Angriff der Aminogruppe an der C₂-Position des p-Benzochinones^[42,43] und so zur Bildung des 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinones. Bei der oben beschriebenen Umsetzung wird nahezu nur das 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon beobachtet, während das Oxidationsprodukt, N-Benzylidenbenzylamin, nur in Spuren vorhanden ist. Das 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden:

2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon δ[ppm]

4.36 d, 4H, CH₂

5.18 s, 2H, 3,6-H

7.29 m, 10H, H-Ar

8.30 t, 2H, H-N

Es ist nun zu klären, ob durch den Einsatz von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) die Bildung des N-Benzylidenbenzylamines, also die Oxidationsreaktion des Benzylamines, zur primären Reaktion werden kann.

In Acetonitril wird ein Äquivalent $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**), fünf Äquivalente p-Benzochinon und fünfzig Äquivalente Benzylamin gelöst. Die Reaktionsmischung wird unter eine reine Sauerstoffatmosphäre gebracht und bei konstanten 25 °C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 2.103).

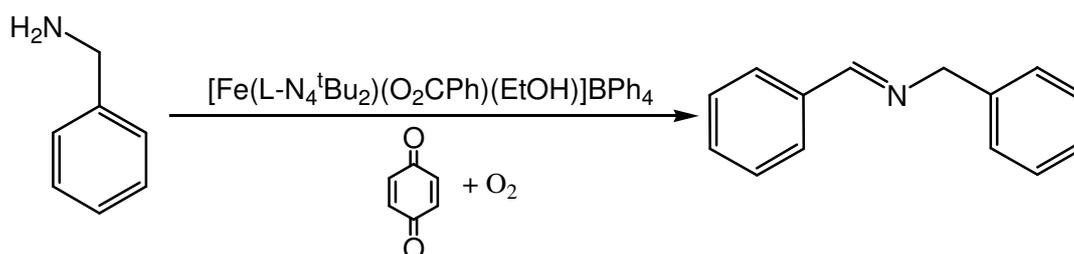


Abbildung 2.103: Oxidation durch p-Benzochinon

Innerhalb von vierzig Stunden wird das Benzylamin vollständig umgesetzt, dabei entstehen siebzig Prozent N-Benzylidenbenzylamin.

Als Nebenprodukt in dieser Reaktion wird auch die Bildung von 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon beobachtet.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Oxidation des Benzylamines keinesfalls durch freies Chinon erfolgt, sondern durch Chinon, das in einer nicht näher geklärten Form an den Eisen-Komplex gebunden ist.

Um den Einfluss der Konkurrenzreaktion etwas zurückzudrängen, wird zu Reaktionsbeginn nicht das p-Benzochinon eingesetzt, sondern das p-Hydrobenzochinon, welches keinen nukleophilen Angriff durch Benzylamin erlaubt.

Unter dieser Voraussetzung erreicht man mit der oben geschilderten Versuchsdurchführung innerhalb von vierzig Stunden einen deutlichen Anstieg der Ausbeute von 16 Prozent auf 86 Prozent an N-Benzylidenbenzylamin.

Aufgrund dieser Erkenntnis werden bei den weiteren Oxidationsversuchen mit verschiedenen substituierten p-Benzochinonen die entsprechenden Hydrochinone zu Beginn der Reaktion eingesetzt.

Oxidation von Benzylamin durch substituierte p-Hydrobenzochinone

Bei allen in der Folge besprochenen Reaktionen werden in Acetonitril ein Äquivalent $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**), fünf Äquivalente des zu untersuchenden p-Hydrobenzochinones und fünfzig Äquivalente Benzylamin gelöst. Der Reaktionsansatz wird anschließend unter eine reine Sauerstoffatmosphäre gebracht und bei konstanten 25 °C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde dabei durch ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Ebenso erfolgt die Produktanalyse und Ausbeutebestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie. In *Abbildung 2.104* sind die Ergebnisse der Studie zusammengefasst.

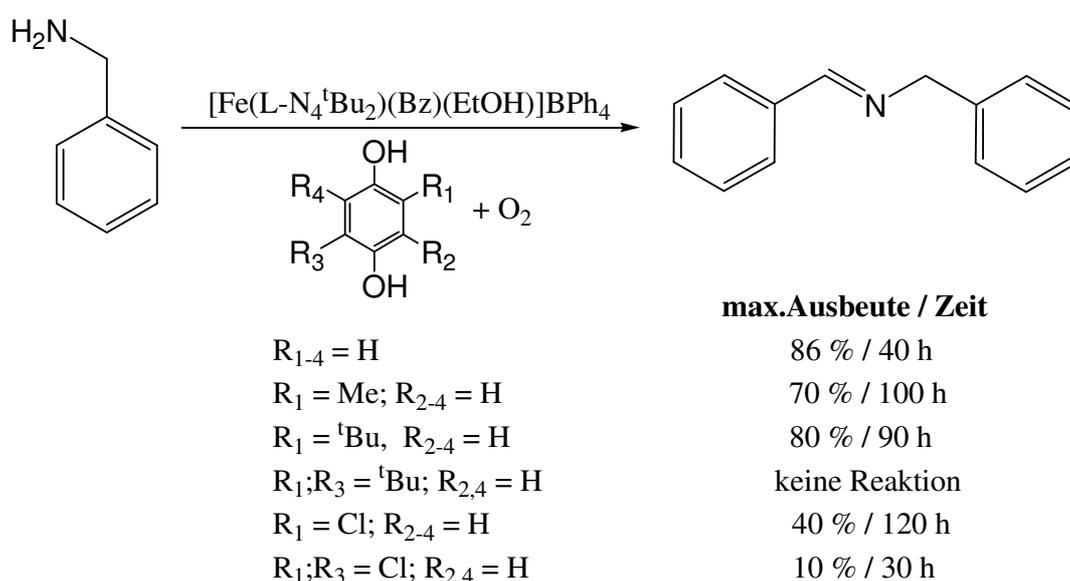


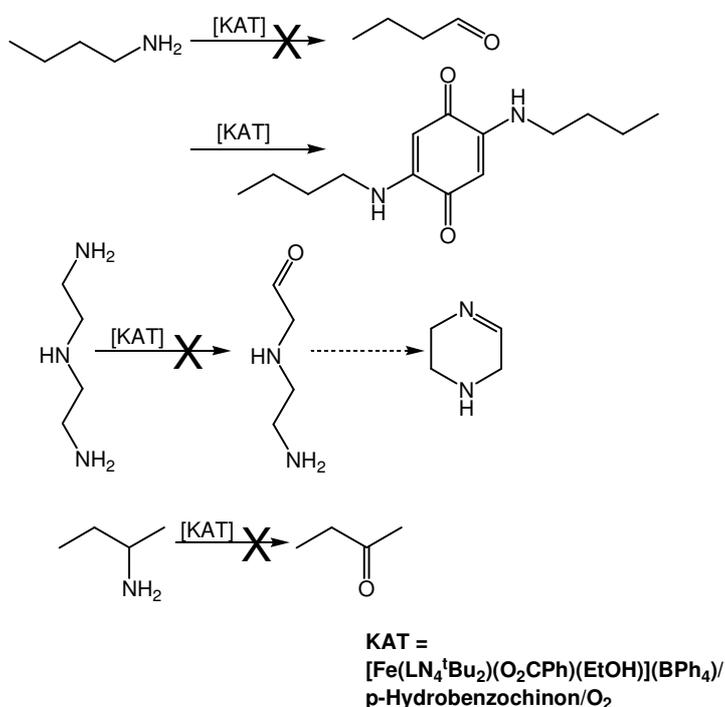
Abbildung 2.104 Reaktionsschema zur Oxidation von Benzylamin

Durch das Einführen von Substituenten in die 2- bzw. 5-Position der Hydrochinone sollte die Bildung von 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon weiter unterdrückt werden und die Ausbeute an N-Benzylidenbenzylamin weiter gesteigert werden. Aber wie aus *Abbildung 2.104* zu ersehen ist, konnte dieses Ziel nicht erreicht werden. Mit monoalkylierten p-Hydrobenzochinonen, die Ausbeuten von siebenzig bzw. achtzig Prozent liefern, können noch sehr gute Ergebnisse erzielt werden, während mit 2,5-Di-alkylsubstituierten Hydrobenzochinonen gar keine Reaktion mehr beobachtet werden kann. Das Einführen von Chlorsubstituenten liefert zwar noch die gewünschte Umsetzung, aber die Ausbeuten sind mit vierzig bzw. zehn Prozent wesentlich geringer. Hier führt die Substitution des Chlors durch Benzylamin zur Bildung des Hauptproduktes 2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon, während die Oxidation von Benzylamin nur noch eine Nebenreaktion darstellt.

2.9.3 Oxidation weiterer aliphatischer Amine durch *p*-Benzochinon

Die Erfolge in der Oxidation von Benzylamin durch Sauerstoff mit Hilfe von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) in *p*-Benzochinon-Reaktionslösungen werfen die Frage auf, ob neben Benzylamin auch andere aliphatische Amine durch den Katalysator oxidiert werden können.

Die experimentelle Vorgehensweise ist dabei analog zur Oxidation des Benzylamins. Eine Lösung von einem Äquivalent $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**), fünf Äquivalenten *p*-Hydrobenzochinon und fünfzig Äquivalenten des zu untersuchenden Amines in Acetonitril wird bei 25 °C gerührt. Die Verlaufskontrolle der Reaktion sowie die Produktanalyse erfolgen durch ^1H -NMR-Spektroskopie.



In der Reaktion mit dem 1-Aminobutan kann keine Oxidation zum Butyraldehyd festgestellt werden. Der nukleophile Charakter des Amines ist wesentlich stärker ausgeprägt als die oxidative Wirkung des Chinones ^[42,43]. So ist das einzige Produkt, das während dieser Umsetzung entsteht, das 2,5-Bis(butylamino)-*p*-benzochinon, welches durch sein ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden kann:

2,5-Bis(butylamino)-p-benzochinon δ [ppm]

0.95 t, 6H, CH₃
1.63 m, 8H, CH₂
3.19 d, 4H, CH₂
5.27 s, 2H, 3,6-H

Ebenso in der Reaktion mit N-(2-Aminoethyl)ethan-1,2-diamin kann keine Oxidation zum 2-(2-Aminoethylamino)acetaldehyd oder zu dessen Kondensationsprodukt, dem 1,2,3,6-Tetrahydropyrazin beobachtet werden. Auch der Versuch 2-Aminobutan zu 2-Butanon zu oxidieren ist erfolglos.

2.9.4 Zusammenfassung

Es ist nicht gelungen durch die Verwendung von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) als Katalysator für Oxidation des 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-p-hydrobenzochinon zum 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-p-benzochinon eine Erhöhung der Ausbeute oder der Reaktionsgeschwindigkeit verglichen zum von *Klinman* vorgestellten Modellsystem für die Reaktion von topachinon-abhängigen Aminoxidasen zu erzielen. Dies deutet darauf hin, dass der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Modellsystem nicht die Oxidation des Hydrochinones, sondern eher die Oxidation des Benzylamines ist. Durch diese Studie kann weiterhin gezeigt werden, dass durch den Einsatz von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) auch andere Chinone in der Lage sind Benzylamin zu Benzaldehyd zu oxidieren. Hier hilft der Komplex **1** die Regeneration des Chinons durch Sauerstoff zu beschleunigen und die Nebenreaktion der nukleophilen Addition des Benzylamins an den Ring zu unterdrücken. Somit stehen weitere Modellsysteme für die Chinon-abhängigen Aminoxidasen zur Verfügung. Die Unterdrückung der Nebenreaktion könnte darauf hinweisen, dass die Oxidation des Benzylamines nicht über das freie Chinon, sondern über einen Eisen-Chinon-Komplex erfolgt.

Auch konnte gezeigt werden, dass es nicht zwingend nötig ist, wie von *Klinman* postuliert, dass die Chinone an der C₂-Position eine Hydroxy-Funktion besitzen müssen, um höhere Ausbeuten bei der Oxidation von Benzylamin zu erzielen. Vielmehr ist zu vermuten, dass die Hydroxy-Funktion keine direkte Rolle in der Oxidation des Benzylamines durch die

p-Benzochinone spielt, sondern eher dafür sorgt, dass eine Konkurrenzreaktion zur Oxidation, die nukleophile Addition des Benzylamins, verhindert wird.

3. Struktur- und Reaktionschemie von α -Ketocarboxylatkomplexen

In diesem Kapitel sollen zunächst die Synthese, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der beiden α -Ketocarboxylatkomplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) diskutiert sowie ihre Reaktion gegenüber molekularem Sauerstoff näher untersucht werden. Des Weiteren soll herausgefunden werden, ob sich die beiden Komplexe zur stöchiometrischen bzw. katalytischen Oxidation verschiedener Verbindungen eignen.

3.1 Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**)

Synthese

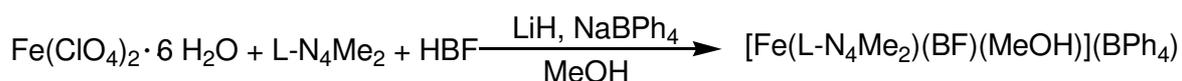


Abbildung 3.1: Herstellung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$

Unter einer Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von Eisen(II)-perchlorat in Methanol eine Lösung aus LiH, Benzoylameisensäure und L-N₄Me₂ in Methanol gegeben. Die resultierende braune Lösung wird langsam im Wasserbad bis zum Siedepunkt erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in die nunmehr gelbe Lösung Natriumtetraphenylborat gelöst in Methanol hinzugegeben, wobei sich sofort ein hellgelber Niederschlag bildet. Die Suspension wird erneut im Wasserbad zum Sieden erhitzt, bis der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen der Lösung bis zu 5 °C fallen gelbe nadelförmige Kristalle aus. Werden diese in einem Stickstoffstrom oder im Vakuum getrocknet, verändert sich die Farbe von gelb nach grün.

Die Elementaranalyse der Kristalle stimmt mit der Beschreibung der kristallinen Substanz als $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) überein.

Im ESI-Massenspektrum kann das Hauptsignal mit einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 529$ eindeutig aufgrund des Vergleiches zwischen der experimentellen und errechneten Isotopenverteilung dem Komplexkation $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})]^+$ (**8b**) zugeordnet werden. Dabei handelt es sich um das Komplexkation von **8** ohne den Methanol-Liganden. Das Spektrum

enthält noch weitere Signale von allerdings deutlich geringerer Intensität als **8b** (Intensität: 100%). Das Signal mit der zweitgrößten Intensität (25 %) wird bei einem m/z -Verhältnis von 269 detektiert. Dieses Signal ist dem freien protonierten Liganden $L-N_4Me_2$ zuzuordnen.

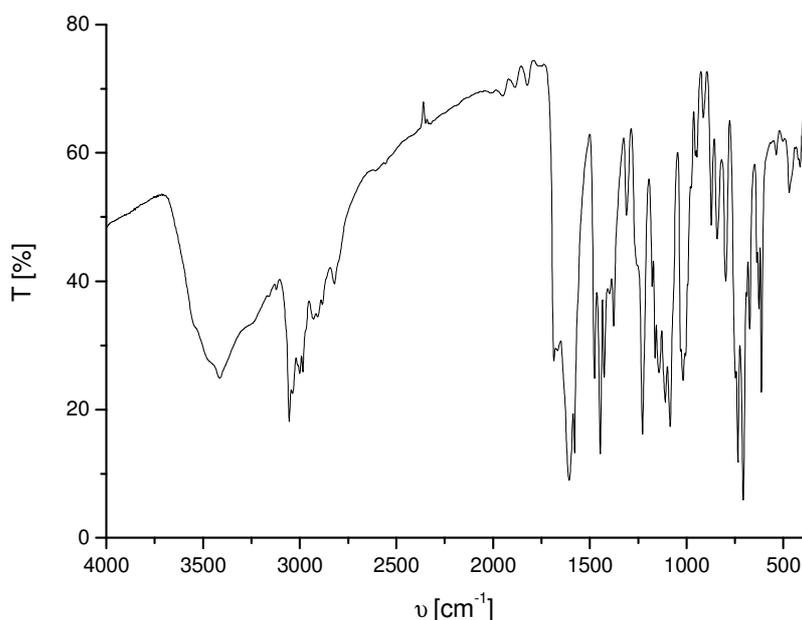
Eine magnetische Suszeptibilitätsmessung weist den Komplex **8** als einen *high-spin* Eisen(II)-Komplex aus mit einem magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.45 \mu_B$.

Für einen *high-spin* Eisen(II)-Komplex spricht auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Das Auftreten von verbreiterten Signalen in einem Bereich von $\delta = -11.5$ bis -65 ppm weist auf eine paramagnetische Spezies in der Probe hin.

IR-spektroskopische Eigenschaften

Das IR-Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) als KBr-Pressling ist in *Abbildung 3.2* gezeigt. Ein Vergleich der IR-Signale mit denen des bereits bekannten Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**) (*Tabelle 3.1*) bestätigt die Koordination des Makrozyklus $L-N_4Me_2$ an das Metallzentrum.

Die C-O-Valenzschwingung des Methanols kann bei 1083 cm^{-1} detektiert werden ^[19]. Der Fingerprintbereich weist bei 735 und 707 cm^{-1} die zwei charakteristischen Banden des Tetraphenylboratanions auf.



*Abbildung 3.2: IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**)*

[Fe(L-N ₄ Me ₂)Cl ₂ ·H ₂ O (9) [cm ⁻¹]	[Fe(L-N ₄ Me ₂)(BF)(MeOH)](BPh ₄) (8) [cm ⁻¹]
2973	2999
2909	2928
2816	2820
1597	1607
1582	1579
1474	1475
1447	1446
1380	1376
1215	-
1166	1163
1155	-
1107	1109
1082	1083
1020	1018
1013	-
957	946
875	871
796	796

Tabelle 3.1 Vergleich der IR-Daten vom gebundenen Makrozyklus L-N₄Me₂ in 8 und 9

Die Bande bei 1685 cm⁻¹ (1685 – 1665) ^[82] stammt von der typischen Carbonylschwingung des Ketocarboxylat-Liganden. Bei 1579 cm⁻¹ und 1227 cm⁻¹ werden zwei Banden detektiert, bei denen es sich möglicherweise um die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe des einzähnig gebundenen Benzoylformiat-Liganden handelt. Diese befinden sich im typischen Bereich für die Streckschwingungen einzähnig gebundener Carboxylat-Liganden ^[20].

Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) werden durch langsames Abkühlen einer methanolischen Lösung erhalten. Die *Abbildung 3.3* zeigt die Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 3.2* zusammengestellt.

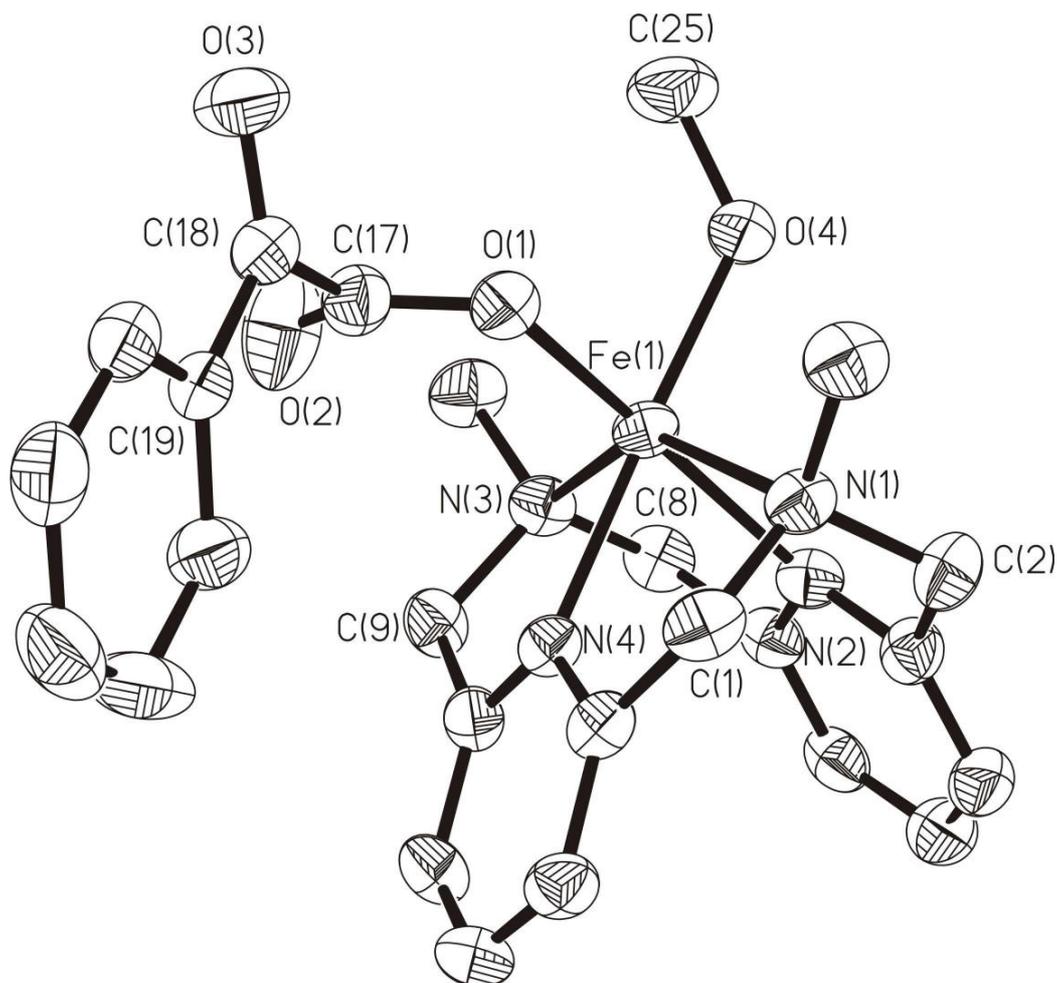


Abbildung 3.3: Perspektivische Ansicht von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})]^+$ im Kristall

- Ausgewählte Bindungslängen von **8** in [Å]

Fe(1)-O(1)	2.066(2)	Fe(1)-O(4)	2.083(2)
Fe(1)-N(4)	2.113(2)	Fe(1)-N(2)	2.162(2)
Fe(1)-N(3)	2.278(2)	Fe(1)-N(1)	2.286(2)
O(1)-C(17)	1.251(3)	O(2)-C(17)	1.224(3)
O(3)-C(18)	1.217(2)	C(17)-C(18)	1.521(3)

- Ausgewählte Bindungswinkel von **8** in [°]

O(1)-Fe(1)-O(4)	91.33(6)	O(1)-Fe(1)-N(4)	93.16(6)
O(4)-Fe(1)-N(4)	175.07(6)	O(1)-Fe(1)-N(2)	162.60(6)
O(4)-Fe(1)-N(3)	98.57(6)	N(4)-Fe(1)-N(3)	77.53(6)
O(4)-Fe(1)-N(1)	104.81(6)	N(4)-Fe(1)-N(1)	77.48(6)
N(3)-Fe(1)-N(1)	145.60(5)	C(2)-N(1)-C(1)	111.41(2)
C(9)-N(3)-C(8)	111.43(2)		

Im Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) liegt das *high-spin* Eisen(II)-Ion in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre, welche gebildet wird aus den Donoratomen des vierzählig koordinierenden Diazapyridinophan-Liganden, des einzählig bindenden Benzoylformiatanions und des Methanol-Liganden. Der Diazapyridinophan-Ligand ist entlang der Aminstickstoffatom-Aminstickstoffatom-Achse gefaltet und dirigiert den Methanol- und den Benzoylformiat-Liganden zu den beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Die beiden Methylgruppen des Diazapyridinophan-Liganden befinden sich oberhalb und unterhalb der Dreiecksfläche O(1)-Fe(1)-O(4). Die unterschiedlichen Bindungslängen Fe-N_{Py} und Fe-N_{Amin} rühren von geringen sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen der Aminstickstoffatome und den beiden *cis*-ständigen Liganden. Diese sterischen Wechselwirkungen führen auch zu einer leichten Verdrillung des Ligandenrückgrates. Deutlich wird dies durch den Winkel zwischen den Ebenen der beiden Pyridinringe und der Ebene, die durch die Atome Fe(1)-N(2)-C(5)-N(4)-C(12) definiert wird. Im nicht verzerrten Fall beträgt dieser Winkel 90°. Im Komplexkation **8a** beträgt er 87.3° bzw. 87.8°.

Das Eisen(II)-Ion befindet sich mit einer Abweichung von 0.1195 Å in der Ebene, die durch die beiden Pyridinstickstoffatome und die Sauerstoffatome O(1) und O(4) aufgespannt wird. Das Kohlenstoff-Atom C(25) des Methanol-Liganden weicht aus dieser Ebene mit 0.6678 Å ab. Zu der Ebene steht der Phenylrest des α -Ketocarboxylates in einem Winkel von 32°.

Verglichen mit dem Dichloroisen(II)-Komplex **9** sind die mittleren Fe-N_{Amin}-Bindungslängen mit 2.282 ± 0.004 Å um 0.016 Å geringfügig kleiner, wie auch die Fe-N_{Py}-Bindungslängen mit 2.113 und 2.162 Å kleiner sind als die analogen Bindungen im Komplex **9** mit 2.177 Å. Dies beruht auf der Tatsache, dass im Dichloroisen(II)-Komplex zwei negative Ladungen dem Eisen(II)-Ion gegenüberstehen, während im Eisen(II)-Komplex **8** nur eine negative Ladung dem Eisen(II)-Ion gegenübersteht. Im Vergleich zu Komplex **8** führt im

Komplex **9** die Kompensation der positiven Ladung am Metallion durch zwei negative Liganden zu einer Bindungsverlängerung des Eisenionens zum neutralen Makrozyklus. Der Unterschied der Bindungslängen der beiden Fe-N_{Py}-Bindungen von 0.049 Å ist auf den *trans*-Einfluss zurückzuführen. Die stärker koordinierende Carboxylatgruppe steht *trans* zur längeren Fe(1)-N(2)-Bindung, während der schwächer koordinierende Methanol-Ligand *trans* zur kürzeren Fe(1)-N(4)-Bindung steht.

Der Benzoylformiat-Ligand koordiniert nur über seine Carboxylatfunktion einzähnig an das Eisen(II)-Zentrum. Die C-O-Bindungslängen innerhalb der Carboxylatgruppe weisen mit 1.251 Å und 1.224 Å deutlich auf eine C-O-Einfach- und eine C-O-Doppelbindung hin. Die Carbonylkohlenstoffatom-Sauerstoffatom-Bindung ist dabei mit 1.217 Å geringfügig kürzer als die C-O-Doppelbindung der Carboxylatgruppe (1.224 Å). Zur Carboxylatgruppe steht die Carbonylgruppe als auch der Phenylring des Benzoylformiat-Liganden senkrecht.

Vergleicht man den Komplex **8** mit dem Komplex [Fe(TPA)(BF)(MeOH)](ClO₄)·2MeOH der Arbeitsgruppe *Que*^[14] stellt man große Ähnlichkeiten fest. Auch hier ist der Benzoylformiat-Ligand einzähnig über die Carboxylatgruppe an das Eisen(II)-Ion gebunden. Auch steht hier, wie in **8**, die Carbonylgruppe als auch der Phenylring des Benzoylformiat-Liganden senkrecht zur Carboxylatgruppe. Ein deutlicher Unterschied liegt in der Fe-O-Bindung zum Benzoylformiat-Liganden, die mit 2.014 Å deutlich kürzer ist als die analoge Bindung in **8** mit 2.066 Å. Grund hierfür könnten sterische Wechselwirkungen des Benzoylformiat-Liganden mit den Methylsubstituenten der Aminstickstoffatome in **8** sein. Ähnliche Wechselwirkungen fehlen im Komplex der Gruppe *Que* vollständig.

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Das Elektronenanregungsspektrum des Komplexes [Fe(L-N₄Me₂)(BF)(MeOH)](BPh₄) (**8**) in Acetonitril ist in *Abbildung 3.4* gezeigt.

Die Bande bei 1146 nm und die Schulter bei 754 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von 5.00 bzw. 13.0 l·mol⁻¹·cm⁻¹ sind aufgrund der kleinen molaren Extinktionskoeffizienten d-d-Übergängen des Eisen(II)-Ions zuzuordnen. Das Auftreten von zwei Banden bei ca. 800 – 1200 nm ist typisch für verzerrte oktaedrische high-spin Eisen(II)-Komplexe^[1]. Durch die Verzerrung der Oktaederumgebung wird der ⁵E_g-Term in einen ⁵B_{1g}- und ⁵A_{1g}-Term aufgespalten, was zu zwei d-d-Übergängen in der Elektronenanregung führt.

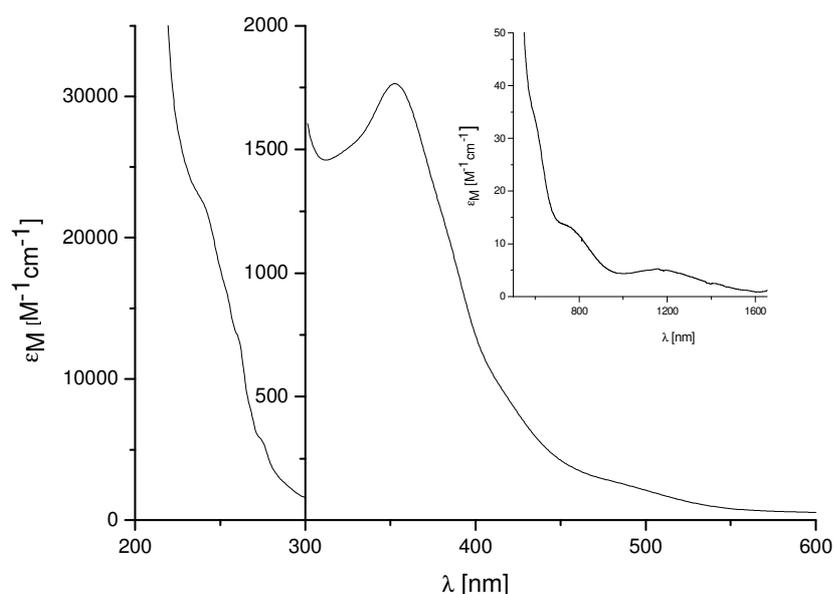


Abbildung 3.4: Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (8)

Die Bande bei 353 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $1770 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ kann möglicherweise einem MLCT-Übergang zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem Benzoylformiat-Liganden zugeordnet werden. Auch für den vergleichbaren Komplex $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{MeOH}$ wird mit einer Bande bei 385 nm und einem molaren Extinktionskoeffizienten von $2400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ein solcher Übergang detektiert^[14].

Für die Schulter bei 482 nm und einem molaren Extinktionskoeffizienten von $155 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ liegt allerdings keine gesicherte Erkenntnis vor. Denkbar wäre, dass es sich hierbei um einen zweiten Übergang des Benzoylformiat-Liganden handeln könnte, wie er für diesen Bereich zu erwarten wäre, wenn der Ligand zweizählig gebunden ist^[14]. Dies würde dann bedeuten, dass der Benzoylformiat-Ligand in Lösung zu einem kleinen Teil in einer zweizähligen Bindungsweise vorliegt.

Die Banden (238, 260, 274 nm) bei höheren Energien ($5780, 13000, 23000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) stellen möglicherweise Charge-Transfer-Übergänge vom Eisen(II)-Ion zum Diazapyridinophan-Liganden dar^[34]. Ebenso möglich ist eine Zuordnung zu intramolekularen $n \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi - \pi^*$ -Übergängen. Diese Übergänge finden sich auch bei anderen Eisen-Komplexen mit Diazapyridinophan-Liganden.

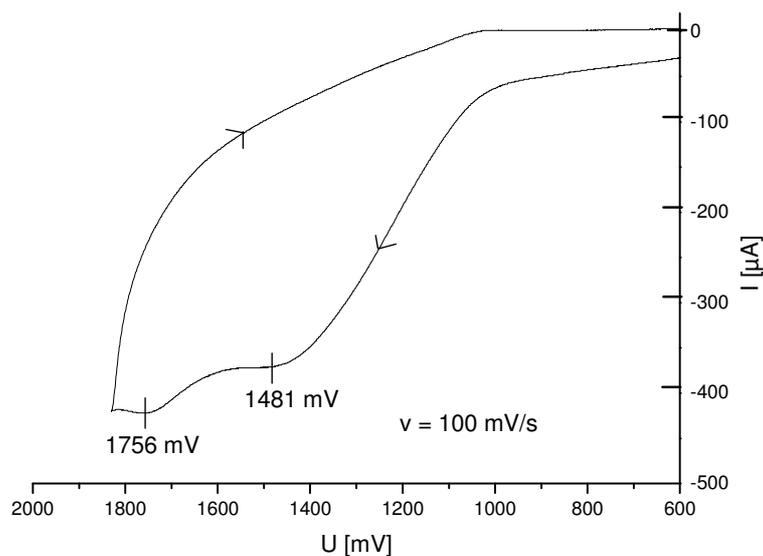
Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Abbildung 3.5: Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (8) in MeCN

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (8) zeigt zwei irreversible Oxidationen bei Peakpotentialen von 1481 mV und 1756 mV. Eine Oxidation des Tetraphenylboratanions bei etwa 900 mV wird nicht beobachtet.

Auf der Reduktionsseite kann für den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (8) eine irreversible Reduktion bei -1285 mV vs. SCE beobachtet werden.

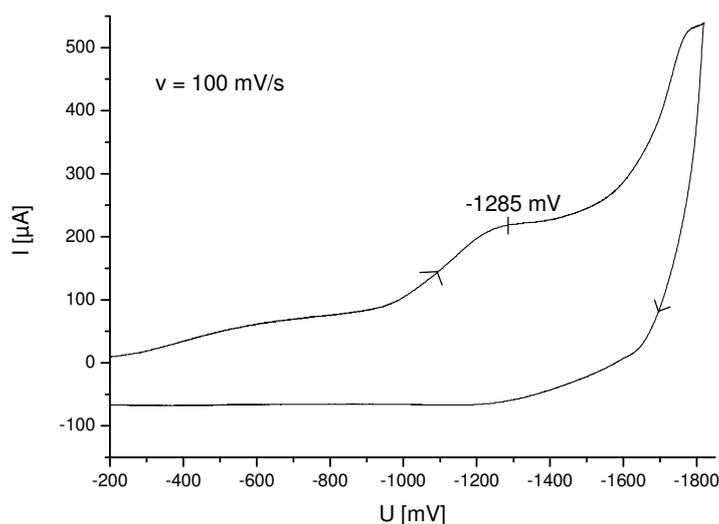


Abbildung 3.6: Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (8) in MeCN

Reaktion mit Sauerstoff

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) kristallisiert in Form von gelben nadelförmigen Kristallen aus. An Luft gelagert werden sie innerhalb weniger Stunden grün.

In Acetonitril entstehen mit den Kristallen von **8** gelbe Lösungen. Unter Einwirkung von Sauerstoff wird diese Lösung innerhalb von einer Stunde braun.

Eine 0.5 mM Lösung von **8** in Acetonitril wurde ESI-massenspektrometrisch untersucht. Die erste Messung erfolgt noch unter einer Stickstoffatmosphäre. Der Molekülionenpeak von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})]^+$ wird dabei bei einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 473$ detektiert. Die experimentell beobachtete Isotopenverteilung stimmt mit der berechneten überein. Anschließend wird die Stickstoffatmosphäre durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ersetzt. Innerhalb von drei Stunden lässt sich eine nahezu quantitative Reaktion des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) zu den beiden Eisen(III)-Verbindungen $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF}))_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ (**10a**) und $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\text{BF})(\text{O}_2\text{CPh})(\mu\text{-O})]^{2+}$ (**11a**) im ESI-Spektrum detektieren (Abbildung 3.7).

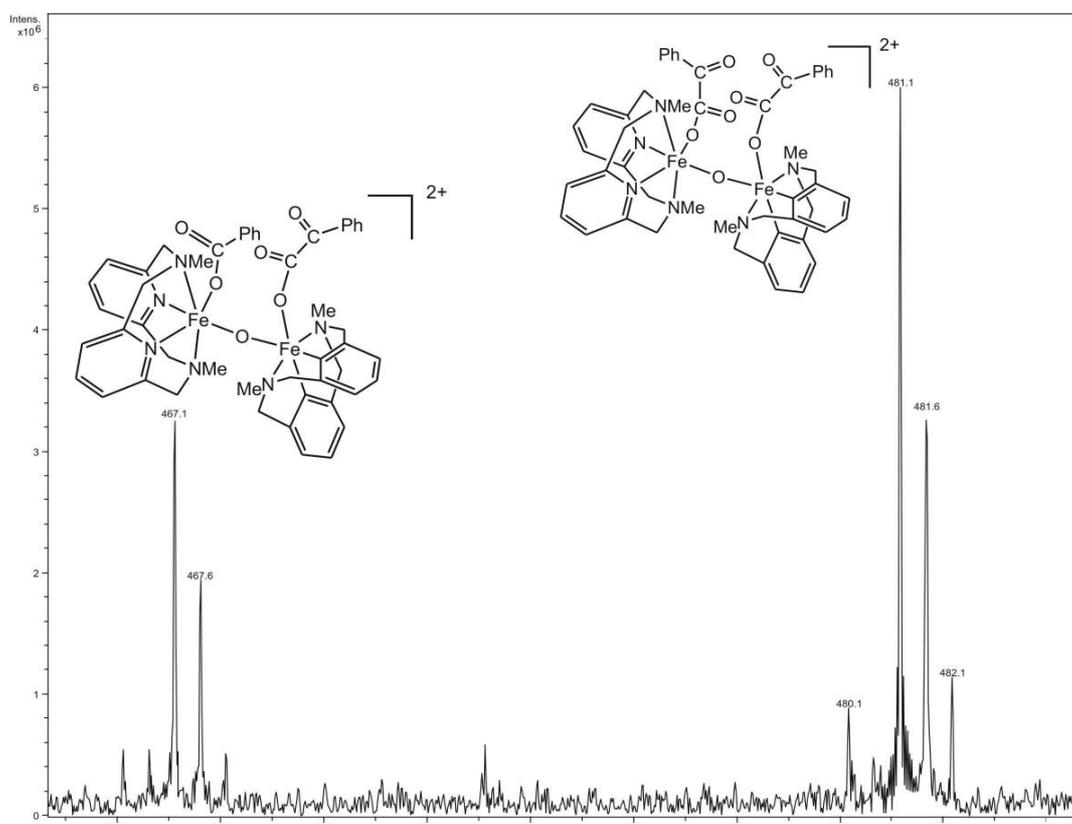


Abbildung 3.7: ESI-Spektrum von $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF}))_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ (**10a**) und $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\text{BF})(\text{O}_2\text{CPh})(\mu\text{-O})]^{2+}$ (**11a**)

Dabei erscheint **10a** mit einer relativen Intensität von 64 % und einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 481$ und **11a** mit einer relativen Intensität von 36 % und einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 467$. Auch hier stimmt das experimentelle Spektrum mit den berechneten Spektren für beide Verbindungen überein. Das Verhältnis der beiden Spezies zueinander sowie die relativen Intensitäten bleiben auch über einen Zeitraum von 24 Stunden konstant, so dass eine Reaktion von **10a** zu **11a** oder eine weitere Decarboxylierung von **11a**, zumindest für diesen Zeitraum, ausgeschlossen werden kann.

3.2 Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$

Synthese

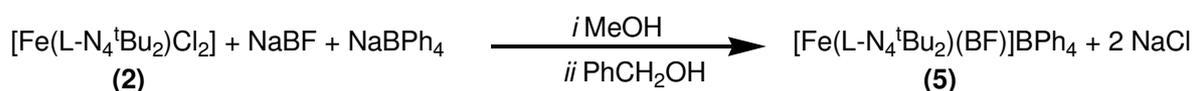


Abbildung 3.8: Darstellung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$

Die Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) erfolgt durch die äquimolare Umsetzung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (**2**) mit deprotonierter Benzoylameisensäure in einer methanolischen Lösung. Bereits während der Zugabe des Carboxylates zum Komplex **2** stellt sich ein Farbwechsel von gelb nach grün ein.

Zur vollständigen Komplexbildung wird der Ansatz erwärmt, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht über 60 °C liegt, da sonst eine Isolierung von **5** nicht gelingt. Ursache hierfür ist vermutlich eine Decarboxylierung der Benzoylameisensäure. Im Anschluss wird eine Lösung von Natriumtetraphenylborat in Methanol hinzugefügt.

Beim Einengen des Lösungsmittelsvolumens erhält man zunächst einen gelb-grünen Rückstand, der nach vollständiger Entfernung des Methanols blau wird. Nach der Aufarbeitung werden durch eine Etherdiffusion in Benzylalkohol analysenreine, blaue plättchenförmige Kristalle in einer Ausbeute von 42 Prozent erhalten.

Die Elementaranalyse dieser Kristalle stimmt mit der Zusammensetzung von Verbindung **5** als $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ überein.

Im ESI-Massenspektrum können die beiden Hauptsignale eindeutig zugeordnet werden. Das Signal bei $m/z = 557$ wird dem Molekülionenpeak des Komplexes (**5**) $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) zugeordnet. Die Zuordnung wird durch das berechnete Spektrum hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung und der daraus resultierenden

Isotopenverteilung unterstützt. Das zweite Signal mit einer Intensität von etwa 10 Prozent des Hauptsignals wird bei einem m/z -Verhältnis von 353 detektiert und dem freien protonierten Liganden $L-N_4^tBu_2$ zugeordnet.

Die magnetische Messung hat ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.11 \mu_B$ ergeben. Dies spricht für das Vorliegen eines *high-spin* Eisen(II)-Komplexes.

Das 1H -NMR-Spektrum des Komplexes **5** weist im Bereich von $\delta = -9,49 - 70$ ppm mehrere, zum Teil verbreiterte Signale auf. Dies ist bedingt durch die Anwesenheit der paramagnetischen *high-spin* Eisen(II)-Verbindung **5**.

IR- spektroskopische Eigenschaften

In *Abbildung 3.9* ist das IR-Spektrum des Komplexes $[Fe(L-N_4^tBu_2)(BF)](BPh_4)$ (**5**) als KBr-Pressling gezeigt.

Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des bereits bekannten Komplexes $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (**2**) bestätigt die Koordination des Makrozyklus $L-N_4^tBu_2$ an das Metallzentrum. Die Daten sind in *Tabelle 3.3* vergleichend gegenübergestellt.

Im Bereich von $1949 - 1823 \text{ cm}^{-1}$ ($2000 - 1600$) sind die Banden der Ober- und Kombinationsschwingungen von Aromaten, wenn auch nur schwach, sichtbar. Der Fingerprintbereich weist bei 733 und 705 cm^{-1} die zwei charakteristischen Banden des Tetraphenylboratanions auf.

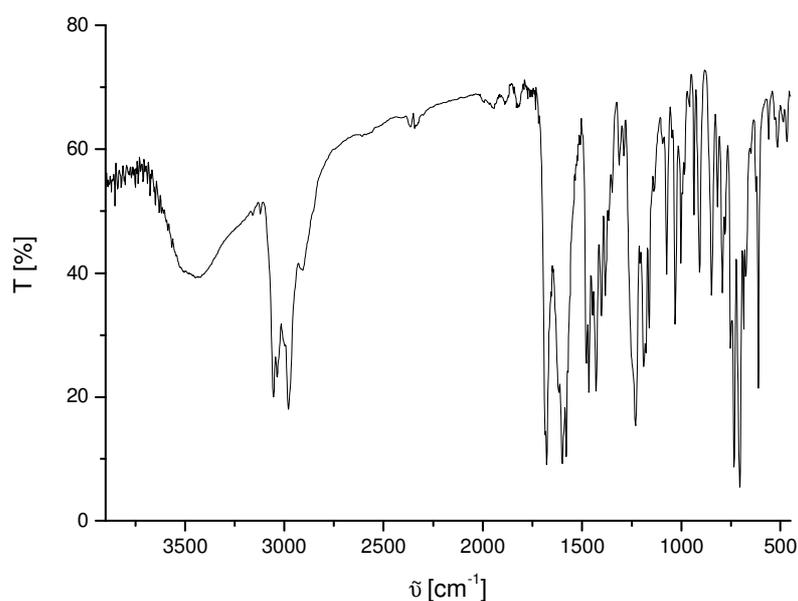


Abbildung: 3.9: IR-Spektrum des Komplexes $[Fe(L-N_4^tBu_2)(BF)](BPh_4)$ (**5**)

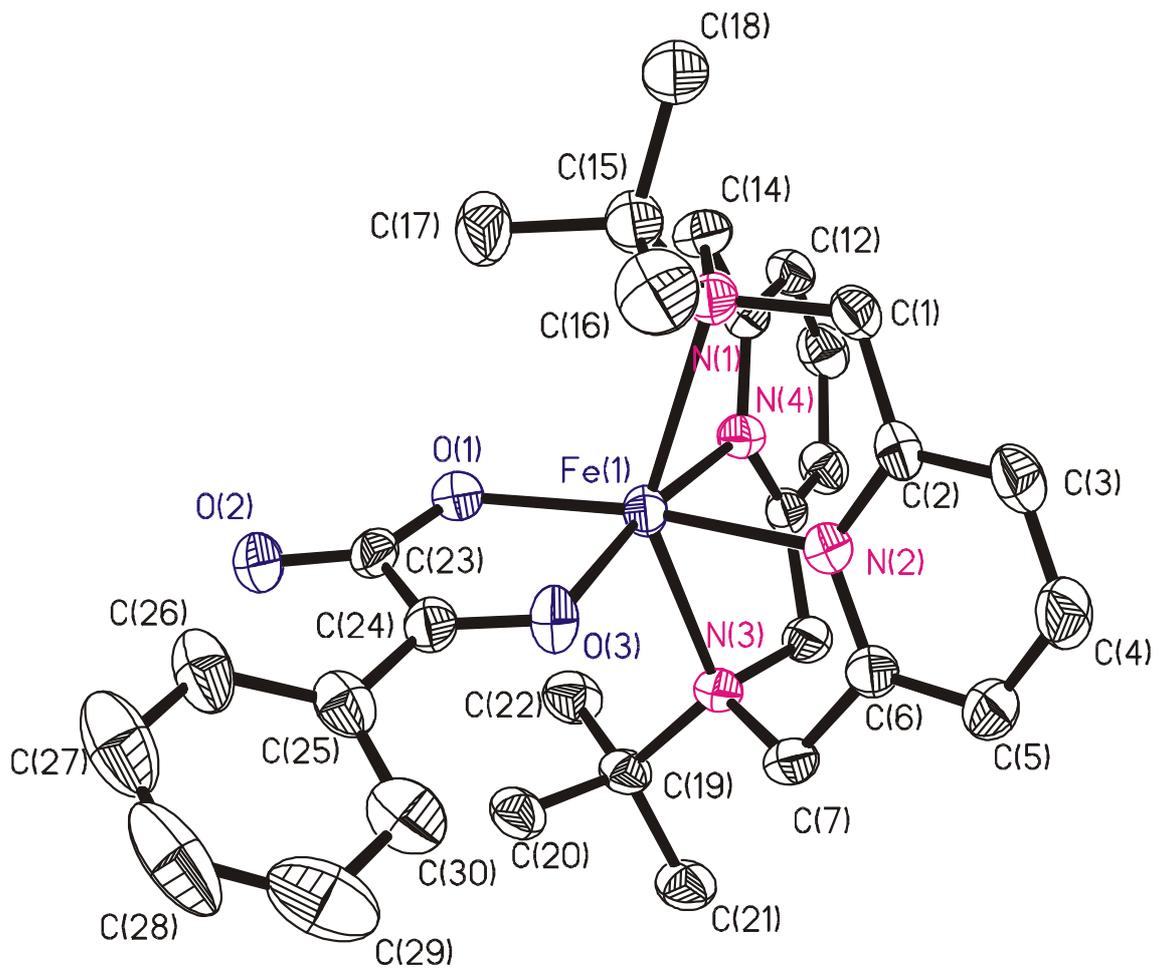
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂] [cm ⁻¹]	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(BF)](BPh ₄) [cm ⁻¹]
3055	3054
2980	2979
1601	1599
1580	1579
1477	1478
1465	1465
1431	1428
1404	1402
1388	1383
1192	1189
1162	1161
1032	1031
748	747
737	733
723	
706	705
678	685
612	611

Tabelle 3.3: Vergleich der IR-Daten des gebundenen Makrozyklus L-N₄^tBu₂ in 2 und 5

Die Bande bei 1677 cm⁻¹ (1685 – 1665) ^[74,83] stammt von einer typischen Carbonylschwingung, die dem Ketocarboxylat-Liganden zuzuordnen ist. Im Vergleich zum Komplex **8** ist diese Schwingung etwas zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Dies ist bedingt durch die zweizählige Bindungsweise des Ketocarboxylat-Liganden in **5**. Dieser koordiniert im Vergleich zum Komplex **8** nun auch über seine Carbonylfunktion an das Eisen(II)-Ion, was zu einer Schwächung der C-O-Bindung führt. Bei 1595 cm⁻¹ und bei 1230 cm⁻¹ werden zwei Banden detektiert, bei denen es sich möglicherweise um die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung einer einzählige gebundenen Carboxylatgruppe handelt. Dieser Bereich ist typisch für die Streckschwingungen einzählige gebundener Carboxylat-Liganden ^[20].

Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) werden durch eine Etherdiffusion in eine Komplexlösung in Benzylalkohol erhalten. Die *Abbildung 3.10* zeigt die Molekülstruktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in *Tabelle 3.4* zusammengestellt.



*Abbildung 3.10: Perspektivische Darstellung von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**)*

Ausgewählte Bindungslängen von **5** in [Å]

Fe(1) – O(1)	2,000(1)	Fe(1) – N(1)	2,394(1)
Fe(1) – N(4)	2,060(1)	O(1) – C(23)	1,258(2)
Fe(1) – N(2)	2,076(1)	O(2) – C(23)	1,226(2)
Fe(1) – O(3)	2,201 (1)	O(3) – C(24)	1,226(2)
Fe(1) – N(3)	2,343(1)	C(24) – C(25)	1,457(3)

▪ Ausgewählte Bindungswinkel von **5** in [°]

O(1)-Fe(1)-N(4)	109,90(5)	N(3)-Fe(1)-N(1)	142,62(5)
O(1)-Fe(1)-N(2)	163,30(5)	C(23)-O(1)-Fe(1)	119,92(11)
N(4)-Fe(1)-N(2)	86,74(5)	C(24)-O(3)-Fe(1)	113,58(11)
O(1)-Fe(1)-O(3)	76,42(5)	N(2)-Fe(1)-O(3)	87,11(5)
N(4)-Fe(1)-O(3)	172,21(5)		

Die Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) zeigt ein Eisen(II)-Ion in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre, gebildet aus den Donoratomen des vierzählig koordinierenden Diazapyridinophan-Liganden und des zweizählig koordinierenden α -Ketocarboxylatanions. Der Diazapyridinophan-Ligand ist entlang der Aminstickstoffatom-Aminstickstoffatom-Achse gefaltet und dirigiert den α -Ketocarboxylat-Liganden zu den beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Die beiden *tert*-Butylgruppen des Diazapyridinophan-Liganden befinden sich oberhalb bzw. unterhalb der Dreiecksfläche O(1)-Fe(1)-O(3). Die unterschiedlichen Bindungslängen Fe-N_{Py} und Fe-N_{Amin} rühren von sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen der Aminstickstoffatome und des α -Ketocarboxylat-Liganden her. Aufgrund dieser Wechselwirkungen kommt es auch zu einer starken Verdrillung des Ligandenrückgrates. Deutlich wird dies durch den Winkel zwischen den Ebenen der beiden Pyridinringe und der Ebene, die durch die Atome Fe(1)-N(2)-C(4)-N(4)-C(11) definiert wird. Der Winkel beträgt im Komplexkation **5a** 101.3 ° bzw. 79.3°. Im Gegensatz dazu beträgt der Winkel im nahezu nicht verdrillten Komplexkation **8a** 87.3(7)°

Das Eisen(II)-Ion befindet sich mit einer Abweichung von 0.0248 Å in der Ebene, die durch die beiden Pyridinstickstoffatome und die Sauerstoffatome O(1) und O(3) aufgespannt wird.

Innerhalb dieser Ebene liegen auch die Carboxylat- und die Carbonylfunktion des Ketocarboxylat-Liganden. Dessen Phenylring steht zu dieser Ebene um 26.9° verdreht.

Verglichen mit dem Eisen(II)benzoato-Komplex **1** ist die Fe-N_{Amin}-Bindungslänge mit $2,368 \pm 0,025 \text{ \AA}$ um $0,044 \text{ \AA}$ kleiner, wie auch die Fe-N_{Py}-Bindungslänge mit $2,068 \pm 0,008 \text{ \AA}$ um $0,077 \text{ \AA}$ kleiner ist als die analogen Bindungen im Komplex **1**. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache, dass die Carbonylfunktion im Komplex **5** als Ligand schwächer ist, als der Ethanol-Ligand im Komplex **1**. Die Kompensation der positiven Ladung am Metallion führt daher im Komplex **5** zu einer Bindungsverkürzung zu den neutralen Donoratomen des makrozyklischen Liganden.

Der Unterschied in der Bindungslänge um $0,0162 \text{ \AA}$ der beiden Fe-N_{Py}-Bindungen ist auf *trans*-Effekte zurückzuführen. Die stärker koordinierende Carboxylatgruppe steht *trans* zur längeren Fe(1)-N(2)-Bindung, während die schwächer koordinierende Carbonyl-Gruppe *trans* zur kürzeren Fe(1)-N(4)-Bindung steht.

Das α -Ketocarboxylat koordiniert über seine Carboxyl- und Keto-Funktion an das Eisen(II)-Zentrum. Die Bindungslängen im α -Ketocarboxylat-Ligand weisen darauf hin, dass nur eine der beiden möglichen Resonanzgrenzstrukturen der Carboxylat-Gruppe vorliegt. Die C-O-Bindungslängen innerhalb der Carboxylatgruppe weisen mit $1,258 \text{ \AA}$ und $1,226 \text{ \AA}$ deutlich auf eine C-O-Einfach und eine C-O-Doppelbindung hin. Die Carboxylatfunktion ist über eine Einfachbindung (C(23)-C(24) = $1,557 \text{ \AA}$) mit der α -Carbonylgruppe verbunden ^[23,84].

Mit einer Bindungslänge von $2,000 \text{ \AA}$ ist die Fe-O-Bindung zur Carboxylatfunktion um $0,201 \text{ \AA}$ kürzer als diejenige zur α -Carbonylfunktion. Verglichen mit dem Komplex **8** ist die Fe-O-Bindung der Carboxylatfunktion im Komplex **5** um $0,067 \text{ \AA}$ kürzer. Der Unterschied lässt sich auf die unterschiedliche Bindungsweise des α -Ketocarboxylates in den beiden Komplexen zurückführen. Während im Komplex **8** der α -Ketocarboxylat-Ligand einzähnig an das Eisen(II)-Zentrum gebunden ist, ist dieser im Komplex **5** zweizähnig über seine Carboxylat- und Carbonylfunktion an das Eisen(II)-Ion gebunden.

Vergleicht man den Komplex **5** mit dem Komplex [Fe(6TLA)(BF)](ClO₄) der Arbeitsgruppe *Que*, in dem ebenfalls ein Eisen(II)-Ion in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung vorliegt, gebildet aus vier Stickstoffdonoratomen und einem zweifach koordinierenden Benzoylformiat-Liganden, können nahezu identische Bindungslängen beobachtet werden ^[14].

Die O(2)-C(23)-Bindungslänge ist mit $1,226(2) \text{ \AA}$ genau so groß wie die O(3)-C(24)-Bindungslänge, obwohl hierbei eine Bindung zum Eisenzentrum besteht, was auf eine eher schwache Fe-O-Bindung hindeutet. Die C-O-Bindungslänge der Carbonylgruppe ist dennoch

leicht größer als die analoge Bindung im Komplex **8**, da dort keine Bindung zwischen der Carbonylgruppe und dem Eisen(II)-Ion besteht.

UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Das in *Abbildung 3.11* gezeigte Elektronenanregungsspektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) wurde in Acetonitril aufgenommen.

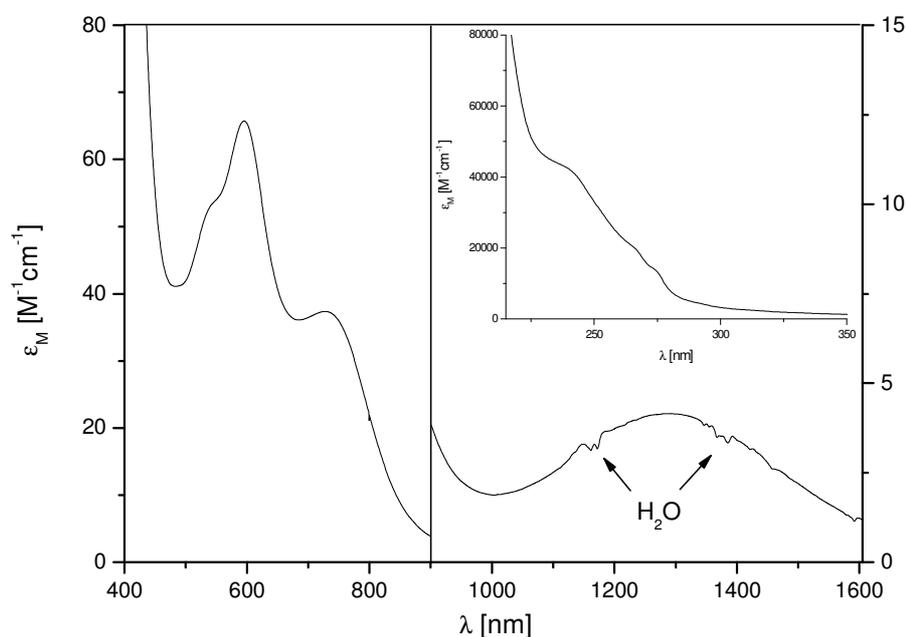


Abbildung 3.11: Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ in MeCN

Die blau-violette Farbe des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) findet ihren Ausdruck in der Absorptionsbande bei 596 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $65.0 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und der Schulter bei 537 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $53.0 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. *Chiou* und *Que* beobachteten im Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-6\text{TLA})(\text{BF})](\text{ClO}_4)$, einem Eisen(II)-Komplex mit einem ähnlich zweizählig gebundenen Ketocarboxylatliganden, analoge Absorptionsbanden. Die Autoren synthetisierten eine Reihe verwandter Komplexe mit verschiedenen, ringsubstituierten Benzoylformiatliganden. Sie beobachteten eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu niedrigeren Energien, je stärker elektronenziehend diese Ringsubstituenten waren. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, dass es sich bei diesen Absorptionsbanden um Charge-Transfer-Banden vom Eisen(II)-Ion zum

Ketocarbonsäureliganden handelt, sogenannte MLCT-Banden ^[5]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den vorliegenden Banden ebenso um MLCT-Banden zwischen dem Eisen(II)-Ion und der α -Ketocarbonsäure handelt. Im Unterschied zum blau-violetten Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) gibt es mit einer Bande bei 353 nm nur einen MLCT-Übergang im gelben Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**), der dem Benzoylameisensäure-Liganden zugeordnet werden kann. Dieser Unterschied ist in der Tatsache begründet, dass im Komplex **8** der Benzoylameisensäure-Ligand nur einzähnig an das Eisen(II)-Ion gebunden ist.

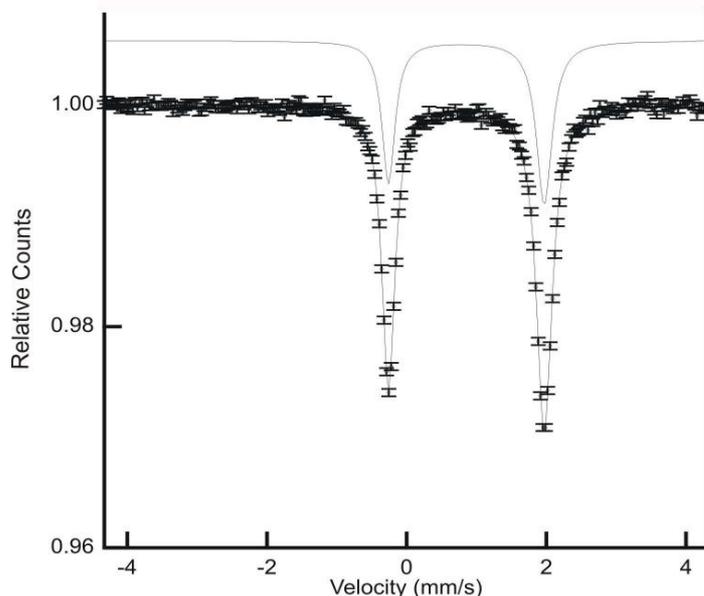
Bei den beiden Banden bei 1294 nm und 730 nm handelt es sich aufgrund der kleinen molaren Extinktionskoeffizienten um d-d-Übergänge des Eisen(II)-Ions. Das Auftreten von zwei Banden bei ca. 800 – 1200 nm ist typisch für verzerrt oktaedrische high-spin Eisen(II)-Komplexe ^[1]. Durch die Verzerrung der Oktaederumgebung wird der ${}^5\text{E}_g$ -Term (idealisierte O_h -Symmetrie) in einen ${}^5\text{B}_{1g}$ - und ${}^5\text{A}_{1g}$ -Term (idealisierte D_{4h} -Symmetrie) aufgespalten, was zu zwei d-d-Übergängen in der Elektronenanregung führt.

Die Banden (283, 274 und 238 nm) bei höheren Energien ($6180, 13500, 42900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) stellen möglicherweise Charge-Transfer-Übergänge vom Eisen(II)-Ion zum Diazapyridinophanliganden dar ^[34]. Ebenso möglich ist eine Zuordnung zu intramolekularen $n \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi-\pi^*$ -Übergängen. Diese Übergänge finden sich auch bei anderen Eisen-Komplexen mit Diazapyridinophan-Liganden wieder.

Die Resultate aus der UV/Vis-Spektroskopie liefern auch eine Erklärung für die Farbwechsel, die während der Synthese von **5** beobachtet werden können. Beim Einengen der gelben methanolischen Lösung von **5** erhält man zunächst einen gelb-grünen Rückstand, der nach vollständiger Entfernung des Methanols blau wird. Dies lässt sich durch eine Änderung der Koordinationsweise des Ketocarboxylat-Liganden erklären. Im gelb-grünen Komplex ist das α -Ketocarboxylatanion nur einzähnig über die Carboxylatfunktion an das Eisen(II)-Ion gebunden, während zusätzlich noch ein Wassermolekül an das Eisen(II)-Ion koordiniert ist. Im Vakuum wird auch das koordinierte Wassermolekül entfernt und der Ketocarboxylat-Ligand wird nun zweizähnig über Carboxylat- und Carbonylfunktion an das Eisen(II)-Ion gebunden. Dass es sich um ein Wassermolekül und nicht um ein Methanolmolekül handelt, das die freie Bindungsstelle in Lösung einnimmt, konnte dadurch gezeigt werden, dass bei der Synthese in wasserfreiem Methanol auch in Lösung die blaue Farbe (Hinweis auf die zweizählige Bindungsweise des Ketocarboxylates) vorliegt. Durch die Zugabe von Wasser schlägt die Farbe von blau nach gelb-grün um (Hinweis auf die einzählige Bindungsweise des Ketocarboxylates).

Mössbauerspektroskopie

In *Abbildung 3.12* ist das bei Raumtemperatur gemessene Mössbauerspektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) gezeigt.



*Abbildung 3.12: Mössbauerspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**)*

Das Mössbauerspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) zeigt bei Raumtemperatur ein Dublett mit einer Isomerenverschiebung von $\delta_{\text{IS}} = 0.97 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{\text{Q}} = 2.23 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Isomerenverschiebung von $\delta_{\text{IS}} = 0.97 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ liegt in einem Bereich, der typischerweise für high-spin Fe(II)-Verbindungen zu erwarten ist ($\delta_{\text{IS}} = 0.5$ bis $1.5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Der Wert für die Quadrupolaufspaltung ist deutlich geringer, als er für die Eisen(II)-Benzoat-Komplexe des Makrozyklus $\text{L-N}_4\text{R}_2$ gefunden wird. Bei den Komplexen $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2))_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2](\text{BPh}_4)$, $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2](\text{BPh}_4)$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ werden Quadrupolaufspaltungen von $\Delta E_{\text{Q}} = 2.91$, 3.08 und $2.43 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ gefunden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) weist eine irreversible Reduktion bei $E = -1059$ mV vs. SCE auf.

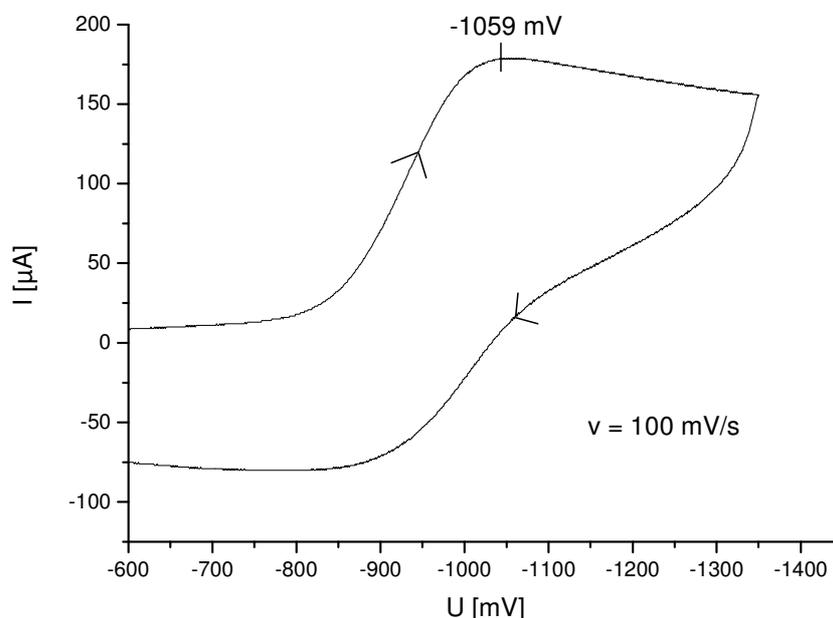


Abbildung 3.13 Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) in MeCN

Zusätzlich zeigt der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) noch eine irreversible Reduktion bei $E = -1640$ mV vs. SCE.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) zeigt auf der Oxidationsseite bei $E_{1/2} = 1192$ mV vs. SCE möglicherweise eine reversible Oxidation. Eine genauere Analyse nach der Methode von Nicholson ist aber nicht möglich, da unmittelbar vor der Oxidation von **5** bei 1031 mV eine irreversible Oxidation des Tetraphenylborataniones auftritt; dadurch wird eine weitere Auswertung verhindert.

Die beobachtete Reduktion bei $E = -1640$ V, sowie die Oxidation bei 1192 mV sind der Redoxchemie des bereits zuvor beschriebenen Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ (**14a**) zuzuordnen. Die elektrochemischen Eigenschaften von **5** zeigen, dass der Benzoylformiat-Komplex in Lösung zu einem geringen Teil im Gleichgewicht mit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ steht.

Reaktivität gegenüber Sauerstoff

Die Komplexverbindung $\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) kristallisiert in Form von tiefblauen Kristallen. An Luft gelagert kann auch nach mehreren Tagen keine Veränderung festgestellt werden. Die Kristalle ergeben in Acetonitril zunächst eine blaue Lösung, welche sich an Luft schnell grün bis gelb verfärbt. Unter einer Stickstoffatmosphäre bleibt die blaue Lösung erhalten.

Der Komplex $\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril gelöst. Diese Atmosphäre wurde anschließend durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ausgetauscht und die Reaktion bei 20 °C mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.

Der Verlauf der Reaktion ist in *Abbildung 3.14* wiedergegeben. Es ist zu beobachten, dass die beiden für den im Komplex gebundenen Benzoylformiat-Liganden typischen Absorptionsbanden bei 584 nm und 544 nm abnehmen und schließlich nach vier Tagen fast verschwunden sind ^[5] (*Ausschnitt A*; gemessen alle 14h). An deren Stelle kann im Spektrum (*Ausschnitt B*, gemessen alle 6h) die Bildung einer Bande bei 623 nm beobachten werden, die nach zwei Tagen ihr Maximum erreicht hat. Bei der gleichen Wellenlänge kann eine für den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) charakteristische Bande beobachtet werden.

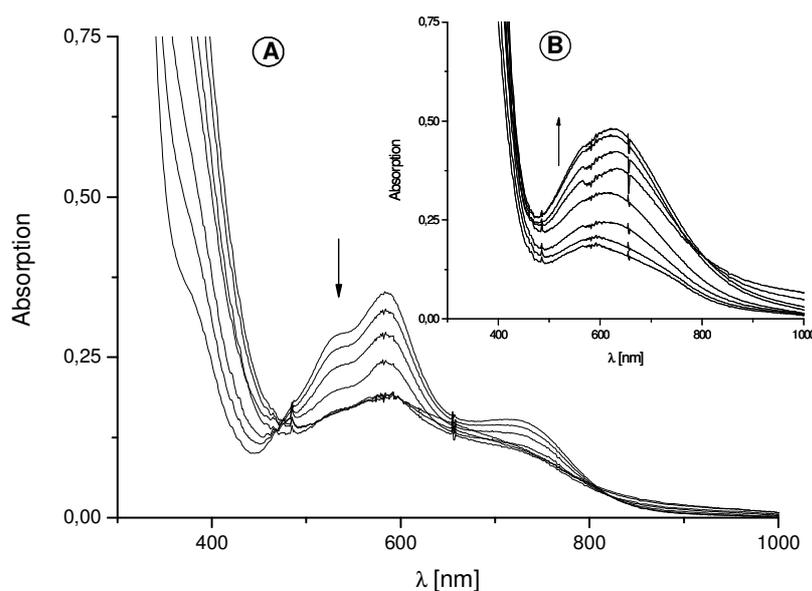


Abbildung 3.14: UV-Vis-Spektren der Reaktion von 5 mit O₂ in MeCN

Es ist nicht gelungen, aus Acetonitril die entstandene Spezies zu isolieren. Erst der Wechsel zu Benzylalkohol führte zu analysenreinen, grünen plättchenförmigen Kristallen mit einer Ausbeute von 65 Prozent. Bei der Verbindung handelt es sich um den bereits zuvor beschriebenen Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**).

ESI-massenspektrometrische Untersuchungen

Um mehr Informationen über die Reaktivität des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) gegenüber Sauerstoff zu erhalten, wurden auch hier ESI-massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde der Komplex **5** zunächst unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril gelöst und vermessen. Es wird ein Signal erhalten bei einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 557$. Dies entspricht dem Molekülionenpeak $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**). Zum Start der Reaktion wurde die Stickstoffatmosphäre durch eine Sauerstoffatmosphäre ausgetauscht. Bereits nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten (*Abbildung 3.15*) ist eine neue Spezies mit einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 574$ zu erkennen.

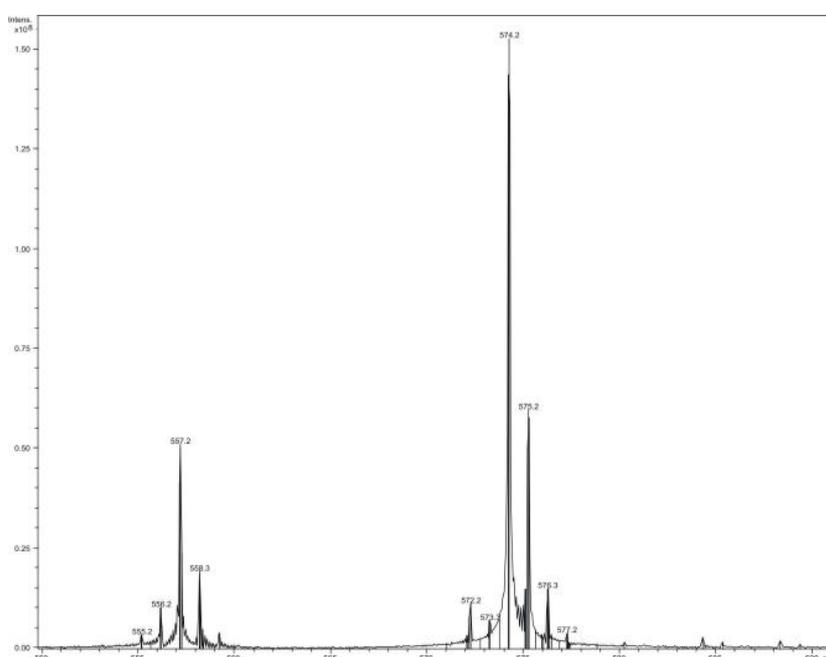
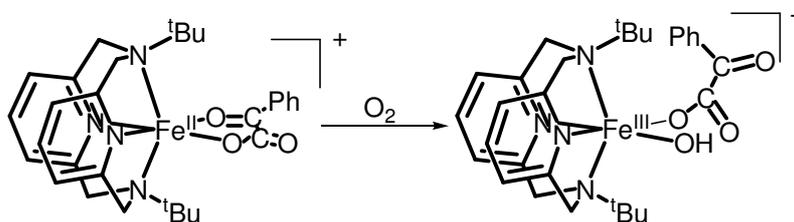


Abbildung 3.15: ESI-Spektrum nach $\frac{1}{2}$ h O_2 -Einwirkung

Hierbei handelt es sich um das Molekülion $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**). Auch hier liegt eine gute Übereinstimmung des berechneten Spektrums mit dem experimentell erhaltenen

Spektrum vor. Es findet also auch beim Komplex **5a** analog zur Reaktion im Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) zunächst die Bildung einer Hydroxospezies statt:



Bereits nach einer Stunde findet man im Spektrum Signale bei einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 529$ und $m/z = 546$. Diese entsprechen den Molekülionenpeaks von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**). Im Verlauf von 48 Stunden wird das Signal bei $m/z = 557$ völlig abgebaut, anschließend verringert sich das Signal bei $m/z = 574$, bis auch dieses nach etwa sechzig Stunden verschwunden ist. Übrig bleiben zunächst nur die Signale bei $m/z = 529$ und $m/z = 546$. Aber auch das Signal bei $m/z = 529$ verschwindet fast völlig in den nächsten Stunden und es bleibt nur noch das Signal bei $m/z = 546$ übrig.

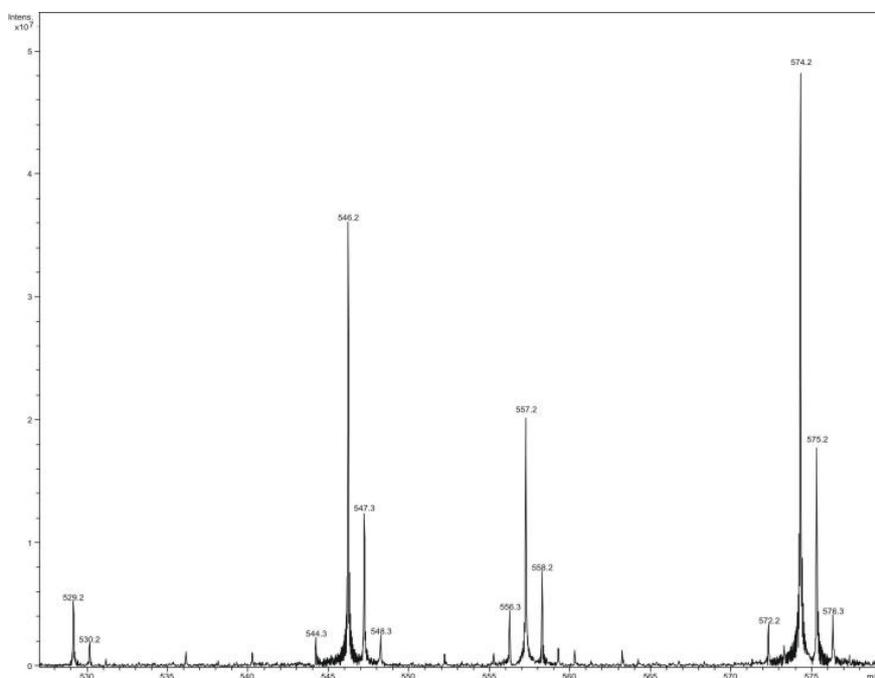
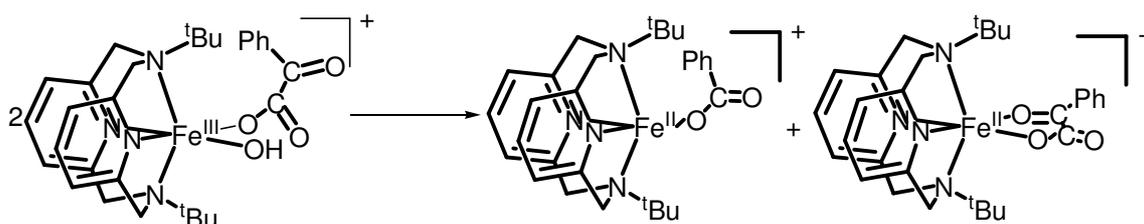


Abbildung 3.16 ESI-Spektrum nach 24 h O_2 -Einwirkung

In dieser Arbeit wurde bereits dargelegt, dass während der ESI-Messung in der Gasphase aus **3a** der Komplex **1b** gebildet wird. Nun muss hier die Frage gestellt werden, ob **1b** in der obigen Reaktion eine in der Lösung existierende Spezies, oder erst bei der Aufnahme des Spektrums in der Gasphase der ESI entstanden ist. Vergleiche der relativen Intensitäten bei gleichen Cap Exits zwischen **1b** und **3a** zum einen in den Reinspektren von **3a** und zum anderen bei der obigen Reaktion zeigen, dass in den Reinspektren die relative Intensität von **1b** wesentlich geringer ist, als die während der Reaktion von **5** mit Sauerstoff beobachtete. Daraus ergibt sich, dass **1b** eine in Lösung existierende Spezies in der oben beschriebenen Reaktion darstellt.

Diese Resultate legen die Vermutung nahe, dass aus dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) gebildet wird. Möglich wäre dies durch eine Reaktion zweier Moleküle **7a** miteinander. Bei dieser Reaktion würde dann zum einen der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) und zum anderen der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) entstehen:



Bei dieser Reaktion würde es sich nicht um eine durch Sauerstoff, sondern um eine durch Elektronentransfer vermittelte oxidative Decarboxylierung handeln.

Um zu zeigen, dass zwei Moleküle $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) ohne Mithilfe von Sauerstoff in der Lage sind, miteinander in der oben dargestellten Weise zu reagieren, wurde gezielt die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) untersucht. Es ist zwar nicht gelungen **7a** in einer kristallinen Form zu isolieren, aber der Komplex kann *in situ* hergestellt werden. Dies geschieht, indem der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) unter Stickstoff in Acetonitril mit freier Benzoylameisensäure umgesetzt wird. Mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie wird die *in situ* Bildung von **7a** mit dem charakteristischen Signal bei einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 574$ erfolgreich nachgewiesen. Beobachtet man nun die Lösung durch ESI-Massenspektrometrie weiter, kann die unmittelbare Umsetzung des Molekülionenpeaks von **7a** zu den beiden Komplexen $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) und $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) detektiert werden.

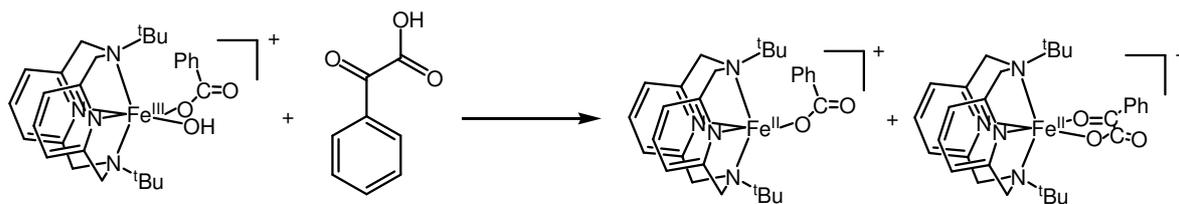


Abbildung 3.17: Reaktion von **1a** mit Benzoylameisensäure unter N_2

Aus diesen Beobachtungen heraus, kann man den in *Abbildung 3.18* gezeigten folgenden Reaktionsmechanismus ableiten.

Nachdem aus $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) zuerst der Hydroxokomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) gebildet wird, reagieren zwei Einheiten von **7a** zu je einem Molekül $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**). Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) reagiert dann, wie bereits oben beschreiben, weiter und bildet unter Sauerstoffeinwirkung mit dem im Acetonitril vorhandenen Wasser den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**).

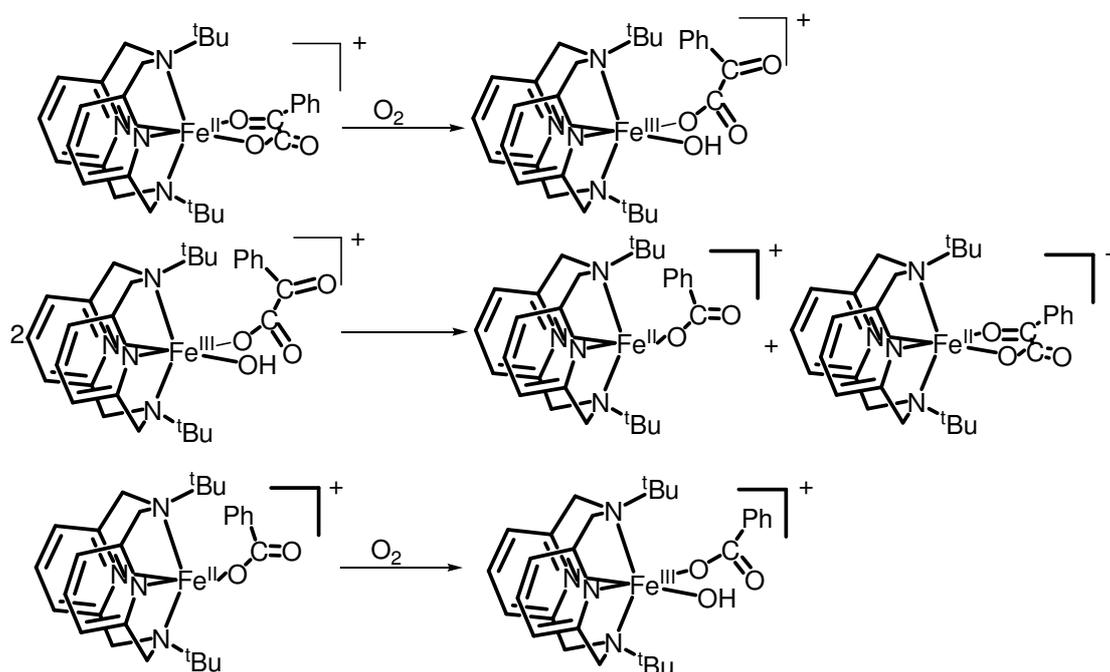


Abbildung 3.18 Reaktionsmechanismus von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**)

Dieser Mechanismus erklärt die oben beschriebenen Beobachtungen, steht aber im scheinbaren Widerspruch dazu, dass es im Verlaufe der Arbeit gelungen ist, den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**) als Reaktionsprodukt des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) mit molekularem Sauerstoff aus Benzylalkohol zu isolieren

(Abbildung 3.19), was zunächst den postulierten Mechanismus stützt. Allerdings beträgt die Ausbeute an isolierter Substanz 60 Prozent. Wird jedoch der oben erörterte Mechanismus zu Grunde gelegt, dürfte die Ausbeute an **6** im günstigsten Falle maximal 50 Prozent betragen.

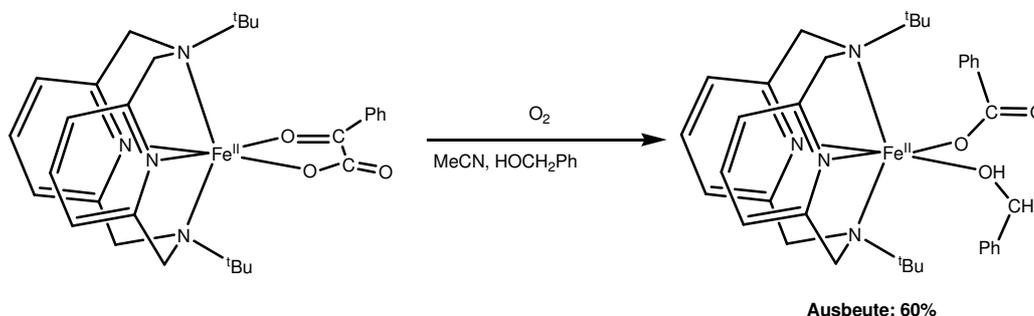


Abbildung 3.19: Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (5**) mit Sauerstoff**

Diese höhere Ausbeute lässt sich durch die Tatsache erklären, dass zum Kristallisieren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**) Benzylalkohol verwendet wurde. Eine Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) mit Benzylalkohol führte zum Ergebnis, dass der Komplex **3** in der Lage ist, Benzylalkohol zu oxidieren und dabei selbst zum Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**) reduziert wird.

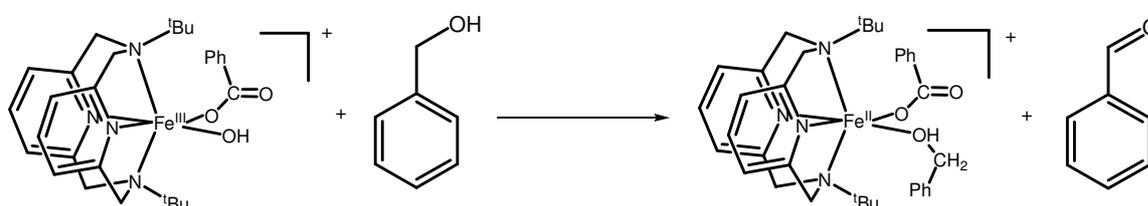


Abbildung 3.20: Oxidation von Benzylalkohol

In einem Versuchsansatz wurden 0.01 mmol des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) und 0.1 mmol Benzylalkohol in Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter eine reine Sauerstoffatmosphäre gebracht und bei einer konstanten Temperatur von 25°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es konnte eine katalytische Oxidation des Benzylalkohols zum Benzaldehyd beobachtet werden. Obwohl diese Reaktion sehr langsam verläuft (15 % Aldehyd in 11 Tagen) reicht es aus, um die erhaltene Ausbeute der isolierten Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**) zu erklären.

Parallel dazu wurde ESI-massenspektrometrisch untersucht, ob eine Reduktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**) in Benzylalkohol stattfindet. Bereits nach wenigen Stunden ist im Spektrum mit einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 529$ der

Molekülionenpeak der Eisen(II)-Verbindung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) zu erkennen. Somit steht die Ausbeute an isoliertem $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**) in der Tat nicht im Widerspruch zum vorgestellten Mechanismus.

Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) gegenüber Sauerstoff wurde auch in einer mit $^{18}\text{O}_2$ angereicherten Atmosphäre durchgeführt und ESI-massenspektrometrisch untersucht. Auch hier bildet sich zuerst der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**), der mit einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 574$ detektiert wird. Es liegt demzufolge keine Isotopenverschiebung vor und es ist davon auszugehen, dass der Hydroxoligand nicht aus der Reaktion mit molekularem Sauerstoff hervorgegangen ist, sondern aus dem Wasser des Lösungsmittels stammt. Gestützt wird dies durch die Tatsache, dass eine Reaktion in absolutierten Lösungsmitteln unterbleibt.

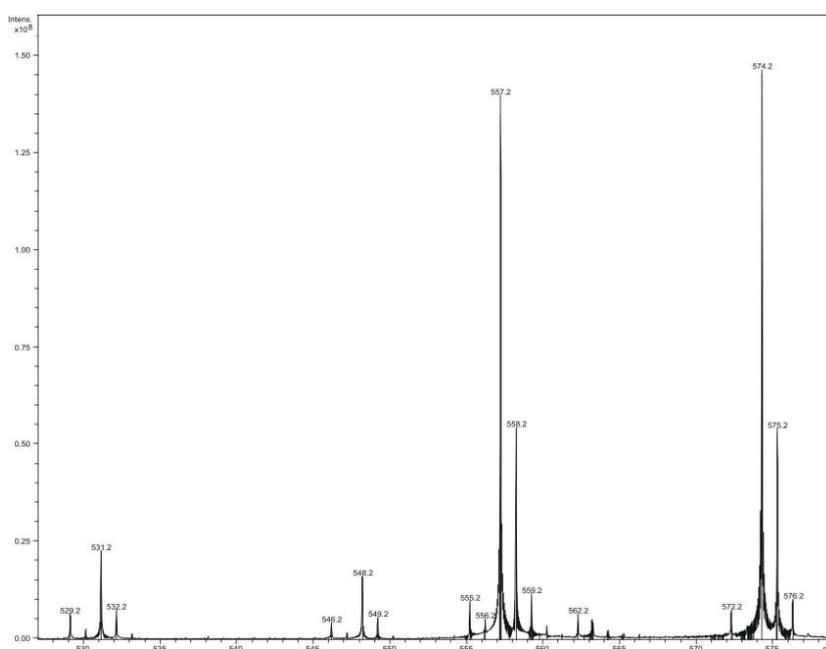


Abbildung 3.21: ESI-Spektrum nach 4 h $^{18}\text{O}_2$ -Einwirkung

In der Folge detektiert man zwei Signale bei einem Massen-Ladungsverhältnis von $m/z = 529$ und $m/z = 546$, die den beiden bereits bekannten Folgeprodukten des Komplexes **7a** den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) zuzuordnen sind. Allerdings findet man auch zwei Signale bei Massen-Ladungsverhältnissen von $m/z = 531$ und $m/z = 548$. Diese entsprechen den beiden Verbindungen **1b** und **3a** jeweils mit einem Isotopenshift von zwei. Dies spricht also deutlich für eine Einlagerung von $^{18}\text{O}_2$ in den beiden Spezies.

Das Verhältnis von nicht angereicherten Isotopen zu angereicherten Isotopen ist für **1b** und **3a** nahezu identisch, so dass davon auszugehen ist, dass das angereicherte Signal von **3a** aus dem angereicherten Signal von **1b** hervorgegangen ist. Das Vorliegen von **1b** und **3a** mit als auch ohne eine ^{18}O -Einlagerung sowie das Vorliegen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**3a**) ohne Isotopenanreicherung lassen nur den Schluss zu, dass zusätzlich zu dem oben postulierten Mechanismus eine parallel verlaufende oxidative Decarboxylierung von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) mit Hilfe von Sauerstoff stattfinden muss. Anhand der Intensitätenverteilung lässt sich ermitteln, dass die oxidative Decarboxylierung von **5** mit Hilfe von Sauerstoff die untergeordnete Rolle spielt und unter 25 Prozent liegt. Als Reaktionspartner kämen nur Acetonitril oder Wasser in Betracht. Aber für beide Fälle ist es nicht gelungen entsprechende Oxidationsprodukte (Succinonitril bzw. Wasserstoffperoxid) nachzuweisen.

Zusammenfassung

Vergleicht man die beiden α -Ketocarboxylatkomplexe $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) und $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})(\text{MeOH})](\text{BPh}_4)$ (**8**) in ihrer Reaktion mit molekularem Sauerstoff miteinander, so lässt sich feststellen, dass das Einführen von sperrigeren Substituenten an den Aminstickstoffen des Makrozyklus dazu führt, dass im Komplex **5** die Ausbildung einer μ -Oxo-verbrückten Spezies unterbleibt, wie sie noch für den Komplex **8** beobachtet wird. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass für den Komplex **8** nach der Bildung einer μ -Oxo-Brücke in den resultierenden Verbindungen **10a** und **11a** keine Decarboxylierung des α -Ketocarboxylat-Liganden beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu können für den Komplex **5** zwei unterschiedliche Mechanismen einer oxidativen Decarboxylierung beobachtet werden. Einmal vermittelt durch einen Elektronentransfer zwischen zwei Eisen(III)-Zentren und zum anderen vermittelt durch molekularen Sauerstoff.

Reaktivität gegenüber Phenolen am Beispiel von 2,4-Di-tert.-butylphenol

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse haben gezeigt, dass $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) in der Reaktion mit molekularem Sauerstoff zunächst zum Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) reagiert. Von diesem wiederum sind zwei Moleküle in der Lage miteinander zu den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) zu reagieren. Der Komplex **1b** setzt sich mit Sauerstoff weiter zur Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) um. Die ^{18}O -Studie hatte gezeigt, dass in einem kleineren Teil der gebildeten Verbindungen **1b** und **3a** ^{18}O eingebaut ist. Die Tatsache, dass bei **7a** keine entsprechende Anreicherung beobachtet werden kann, lässt nur den Schluss zu, dass ein Teil des Komplexes **5** durch molekularen Sauerstoff oxidativ decarboxyliert wird. Diese Beobachtungen lassen drei mechanistische Möglichkeiten über die Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) gegenüber von Phenolen zu.

Zum Einen besteht die Möglichkeit, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) zunächst in Lösung zur Eisen(II)-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1a**) reagiert. Aus **1a** geht dann der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) hervor, der in der bereits diskutierten Weise mit den Phenolen reagieren würde.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) in der Lage ist, eine zu dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) analoge Reaktion gegenüber den Phenolen durchzuführen (Abbildung 3.22).

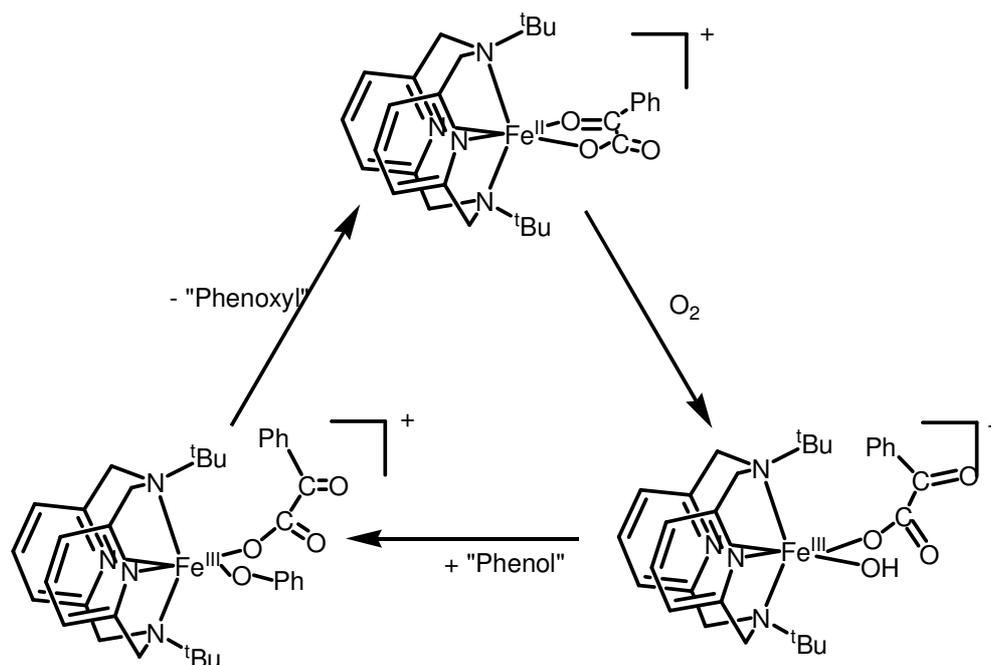


Abbildung 3.22: Möglicher Reaktionsmechanismus gegenüber Phenolen

In diesem Fall würde zunächst aus $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) gebildet werden. **7a** wäre dann in der Lage das entsprechende Phenol zu deprotonieren und ein Phenoxylradikal zu bilden, was die Koordinationssphäre des Eisen verlässt und zurückbleiben würde der Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**).

Die Ergebnisse der ^{18}O -Studie eröffnen eine dritte Möglichkeit, die darin besteht, dass ein geringer Anteil des Phenols möglicherweise nach dem Mechanismus oxidiert wird, wie er von der Gruppe *Que* für die α -ketosäureabhängige Phenoloxidation postuliert wird. Dieser bereits in der Einleitung vorgestellte Mechanismus diskutiert als reaktive Spezies nicht eine Eisen(III)-Hydroxo-, sondern eine Eisen(IV)-Oxo-Verbindung.

Stöchiometrisch geführter Reaktionsverlauf

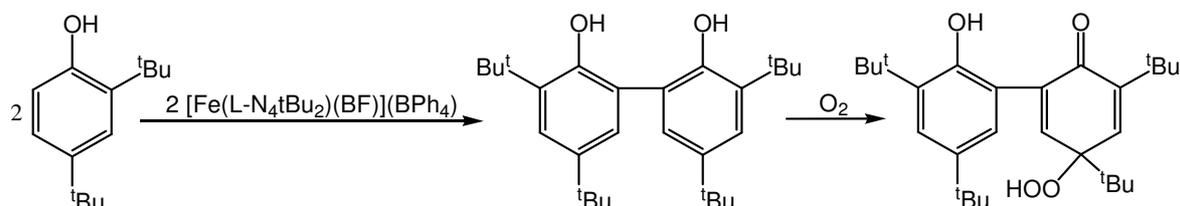


Abbildung 3.23: Reaktionsschema von 2,4-Di-tert.-butylphenol

Äquimolare Mengen von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) und 2,4-Di-tert.-butylphenol werden unter einer Stickstoffatmosphäre in deuteriertem Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Atmosphäre durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ausgetauscht und der Ansatz bei konstanten 25 °C gerührt.

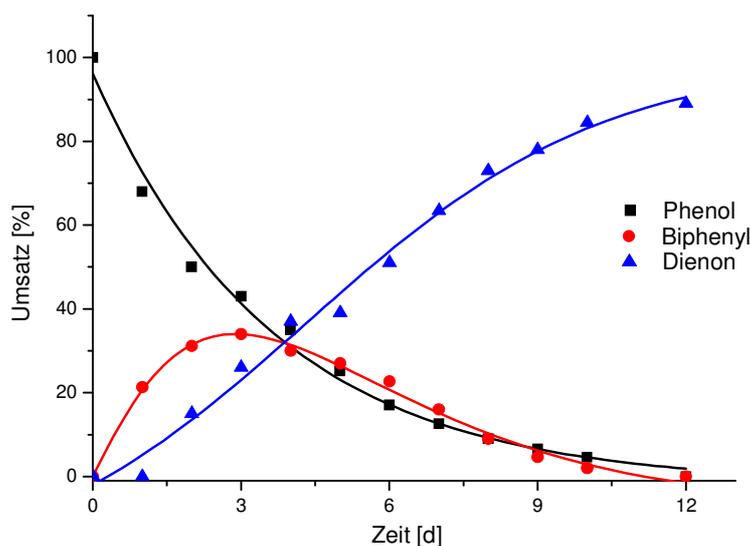


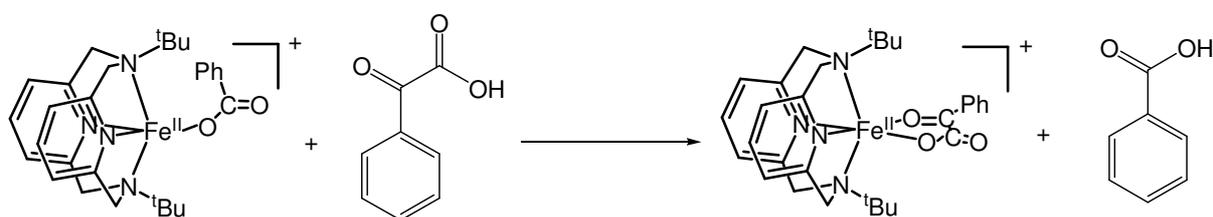
Abbildung 3.24: Verlauf der Reaktion von 2,4-Di-tert.-butylphenol

Die Verfolgung des Verlaufes der Reaktion und die Bestimmung der Stoffmengen der Edukte bzw. Produkte erfolgen mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Tagen ist das 2,4-Di-*tert.*-butylphenol vollständig umgesetzt. Dabei beträgt die Geschwindigkeitskonstante $7.17 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Durch diesen Versuch kann gezeigt werden, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) in der Lage ist, eine stöchiometrische Oxidation von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol durchzuführen. In einem zweiten Experiment gilt es nun zu klären, ob die Reaktion mit 2,4-Di-*tert.*-butylphenol nur stöchiometrisch möglich ist, oder ob die Reaktion auch unter katalytischen Bedingungen durchgeführt werden kann.

Katalytisch geführter Reaktionsverlauf

Zu diesem Zweck wird ein zehnfacher Überschuss an 2,4-Di-*tert.*-butylphenol zusammen mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) in deuteriertem Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Dazu gibt man noch zusätzlich zehn Äquivalente an freier Benzoylameisensäure, die in der Lage ist, den eventuell entstehenden Benzoat-Liganden zu ersetzen und den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) zu regenerieren. Dass freie Benzoylameisensäure in der Lage ist, den Benzoat-Liganden in **1** zu verdrängen, konnte mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie erfolgreich nachgewiesen werden. Eine Lösung von **1** wurde mit freier Benzoylameisensäure versetzt und ESI-massenspektrometrisch beobachtet. Das erhaltene Spektrum liefert ein Signal bei $m/z = 557$. Dies stammt von dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**):



Die Reaktionsmischung wird unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt.

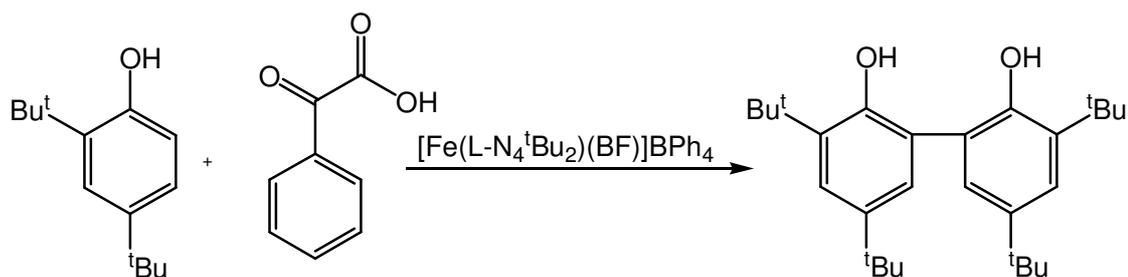


Abbildung 3.25 Reaktionsschema von 2,4-Di-tert.-butylphenol für die katalytische Umsetzung

Innerhalb von zwölf Tagen werden sechzig Prozent des 2,4-Di-tert.-butylphenols umgesetzt. Dies entspricht einer Turnover-Number von 6 für den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt für die Umsetzung des Phenoles $1.04 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Somit ist es also möglich, mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) eine, wenn auch sehr langsam verlaufende, katalytische Phenoloxidation durchzuführen.

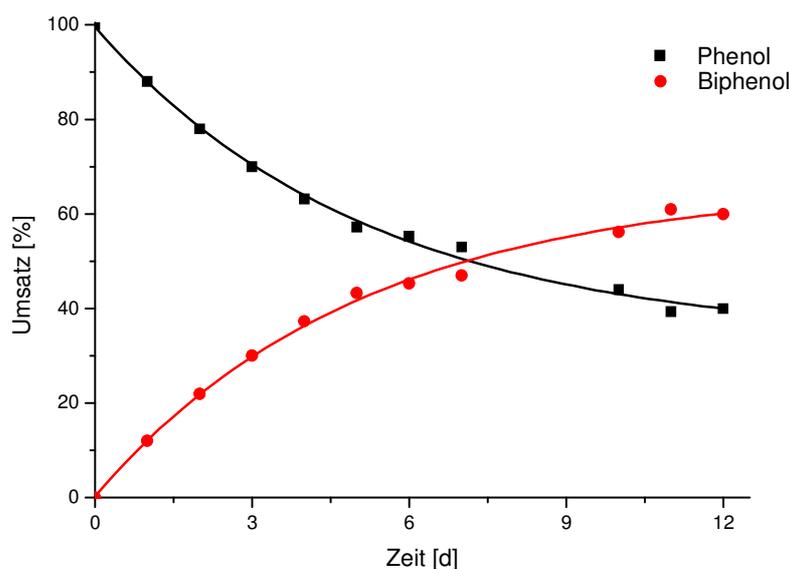


Abbildung 3.26: Verlauf der Reaktion von 2,4-Di-tert.-butylphenol als katalytischer Ansatz

Die Reaktion verläuft im Vergleich zum stöchiometrischen Ansatz etwa um den Faktor 70 langsamer, erwartet hätte man einen Faktor 10. Erklärbar ist diese Hemmung möglicherweise dadurch, dass der intermediär auftretende Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) zum Teil mit der freien Benzoylameisensäure zum Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})_2]^+$ reagiert. Eine solche Reaktion von **7a** konnte durch ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Als Oxidationsprodukt wird hier nur das Biphenyldiol beobachtet, was durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden kann.

Wie bereits beschrieben, ist auch der Eisen(II)-Benzoat-Komplex **1** ebenfalls in der Lage die Oxidation von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol mit gleichem Produktbild zu katalysieren. In dieser Reaktion beträgt die Geschwindigkeitskonstante $k = 2.05 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Damit verläuft die Oxidation von 2,4-Di-*tert.*-butylphenol durch den Einsatz von **1** doppelt so schnell wie durch den Einsatz von **5**.

Reaktivität gegenüber weiteren Substraten

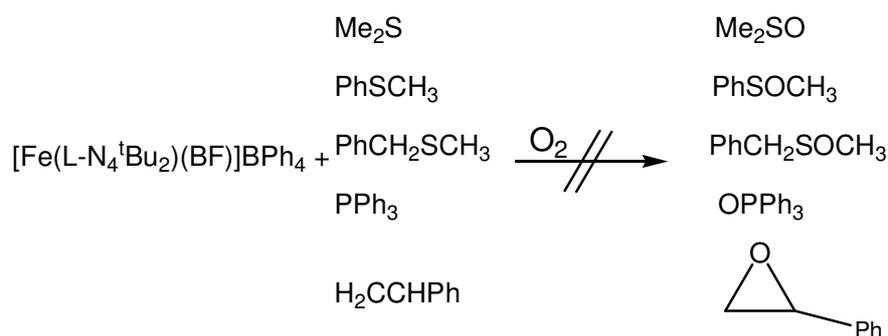


Abbildung 3.27: Oxidationsversuche mit Hilfe von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**)

Neben 2,4-Di-*tert.*-butylphenol wurden verschiedene Sulfide, Triphenylphosphan und Styrol dahingehend getestet, ob sie in Gegenwart des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) mit Hilfe von molekularem Sauerstoff oxidiert werden können. Dazu wurden Umsetzungen mit stöchiometrischen und katalytischen Mengen an $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) durchgeführt. Aber wie in *Abbildung 3.27* zusammengefasst, konnte bei keiner weiteren Substanz eine Oxidation beobachtet werden.

Mechanistische Aspekte

Im Rahmen der Möglichkeiten der vorliegenden Arbeit konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden, welcher bzw. welche der drei vorgeschlagenen Mechanismen der Reaktion von **5** mit Sauerstoff gegenüber von Phenolen tatsächlich zu Grunde liegt.

In der Frage, ob $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) oder auch $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) eine katalytische Spezies der Reaktion darstellt, ist die zweite Möglichkeit zu favorisieren.

Wäre für den Fall des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) in der Reaktion gegenüber den Phenolen die eigentlich katalytische aktive Spezies die Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**), so müsste die Zugabe eines Überschusses an freier Benzoylameisensäure zu einer Startverzögerung der Reaktion führen. Die freie Benzoylameisensäure würde in dem intermediär gebildeten Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) den Benzoat-Liganden unmittelbar austauschen und es läge wiederum der Ausgangskomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) vor, der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) könnte erst gebildet werden, wenn die gesamte freie Benzoylameisensäure aufgebraucht wäre. Da eine solche Verzögerung in der Reaktion aber nicht zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) die aktive Spezies in dieser Reaktion darstellt.

Die Möglichkeit der Anwesenheit einer Eisen(IV)-Oxo-Verbindung als eine reaktive Spezies wird durch die experimentelle Befunde der Phenolreaktionen weder bestätigt noch verneint. Die Tatsache, dass keine weiteren Substanzen neben 2,4-Di-*tert.*-butylphenol oxidiert werden konnten, die theoretisch durch eine Eisen(IV)-Oxo-Verbindung hätten oxidiert werden müssen, kann nicht als schlüssiger Beweis einer Abwesenheit einer solchen Verbindung gewertet werden. Wie bereits erwähnt wurde, spielt die oxidative Decarboxylierung durch Sauerstoff die untergeordnete Rolle. Dadurch könnte die Konzentration einer möglichen Eisen(IV)-Oxo-Verbindung zu gering gewesen sein um nachweisbare Oxidationen durchzuführen.

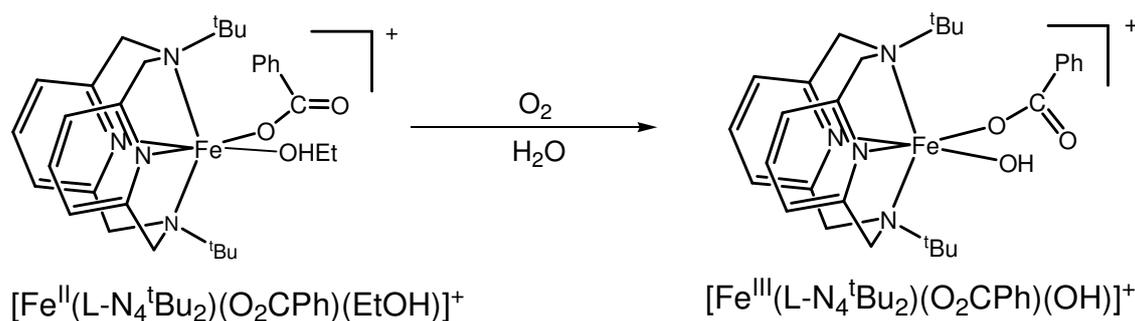
Schlussfolgerung

Es ist wahrscheinlich davon auszugehen, dass die Phenoloxidation in Gegenwart des Eisen(II)-Benzoat- aber auch des Eisen(II)-Ketocarboxylat-Komplexes über einen Eisen(III)-Hydroxo-Komplex erfolgt. Diese Erkenntnis stellt auch die Möglichkeit in den Raum, dass in den von *Que at al.* beschriebenen Systemen die Phenoloxidation über eine Eisen(III)-Hydroxo-Verbindung und nicht, wie postuliert, zwingend über eine Eisen(IV)-Oxo-Spezies erfolgt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wird die Reaktionschemie von Eisen(II)-Carboxylat-Komplexen mit dem sterisch aufwendigen Diazapyridinophanmakrozyklus $L-N_4^tBu_2$ als Liganden und molekularem Sauerstoff untersucht. Als Carboxylat-Liganden dienen dabei Benzoat und Benzoylformiat. Bisherige Studien von Eisen(II)-Benzoat-Komplexen mit den sterisch weniger anspruchsvolleren Diazapyridinophan-Liganden $L-N_4H_2$ und $L-N_4Me_2$ zeigten, dass mit dem Liganden $L-N_4H_2$ ein zweikerniger bis(μ -benzoato)-verbrückter Dieisen(II)-Komplex isoliert werden konnte, der recht schnell mit molekularem Sauerstoff zu einem Dieisen(III)-Komplex mit einer linearen μ -Oxobrücke reagiert. Führt man statt der Wasserstoffatome sterisch etwas anspruchsvollere Methylsubstituenten in den Makrozyklus ein, so lässt sich immer noch ein bis(μ -benzoato)-verbrückter Dieisen(II)-Komplex herstellen. Wird dieser Komplex mit Sauerstoff umgesetzt, so entsteht ein μ -Oxo-Dieisen(III)-Komplex, in dem aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen die beiden makrozyklischen Ligandeneinheiten um 110° zueinander verdrillt sind.

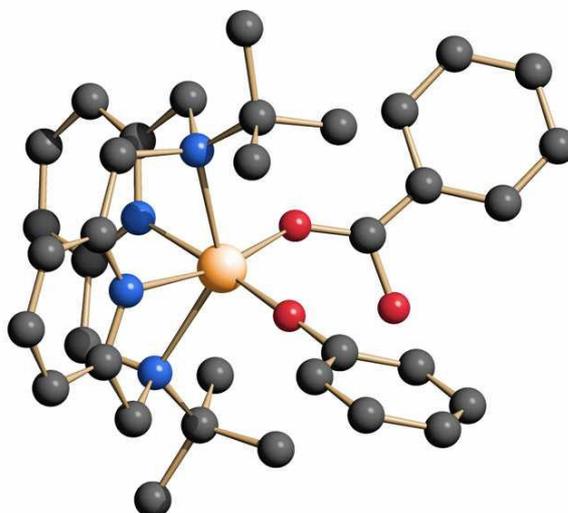
Mit der Synthese des Komplexes $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**) gelang die Isolierung eines Eisen(II)-Benzoat-Komplexes mit dem makrozyklischen Liganden $L-N_4^tBu_2$. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei **1** um einen oktaedrischen Komplex handelt, in dem der Makrozyklus vierzählig an das Eisen(II)-Ion gebunden und dabei entlang der Aminstickstoffatom-Aminstickstoffatom-Achse gefaltet ist. Der Benzoat- und der Ethanol-Ligand befinden sich an den beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Die sterischen Eigenschaften des makrozyklischen Liganden $L-N_4^tBu_2$ verhindern in der Reaktion des Komplexes $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**) mit molekularem Sauerstoff die Bildung einer μ -Oxo-verbrückten Dieisen(III)-Spezies, stattdessen entsteht in nicht wasserfreiem Acetonitril zunächst der Eisen(III)-Komplex $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OH)](BPh_4)$ (**3**):



Dieser Komplex konnte analysenrein isoliert und charakterisiert werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass der Makrozyklus in **3** völlig analog zu dem in **1** koordiniert ist. Bei dem Komplex **3** handelt es sich um einen der wenigen Vertreter von terminalen Eisen(III)-Hydroxid-Komplexen. Er zeigt große Ähnlichkeiten zu den Modellkomplexen für die Lipoxygenase-1. Zukünftige Projekte könnten sich daher mit der Frage beschäftigen, ob neben den strukturellen Ähnlichkeiten auch auf Seiten der Reaktivität Gemeinsamkeiten bestehen und sich **3** als Modellkomplex für die Lipoxygenase-1 eignet.

Der Eisen(III)-Komplex **3** reagiert überraschenderweise in einem Zeitraum von zwei Wochen mit Sauerstoff. Es bildet sich in Acetonitril eine intensiv violett gefärbte Spezies mit einer starken Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum bei 560 nm, während für **3** keine nennenswerten Absorptionsbanden vorhanden sind. Leider ist es nicht gelungen, diese chromophore Verbindung zu isolieren oder massenspektrometrisch zu erfassen. Allerdings gibt es Hinweise darauf, dass es sich bei dieser Verbindung um einen Eisen(III)-Phenolat-Komplex handeln könnte, welcher, wie auch gezeigt werden konnte, massenspektrometrisch schwer zu erfassen wäre. Daher ist von großem Interesse, wenn es gelingen würde, diese Verbindung zu isolieren und zu charakterisieren, da eine Reaktion eines Eisen(III)-Komplexes mit molekularem Sauerstoff sehr ungewöhnlich ist. Ebenso von Interesse ist es daher auch, den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Ziel dieser Arbeit war nicht nur die Reaktion von Eisen(II)-Carboxylat-Komplexen mit Sauerstoff zu untersuchen, sondern auch die Reaktivität dieser Komplexe mit Sauerstoff in Gegenwart von oxidierbaren Verbindungen zu überprüfen. Es konnte gezeigt werden, dass der Komplex **1** mit elektronenarmen Phenolen in Anwesenheit von Sauerstoff stabile Eisen(III)-Phenolat-Komplexe bildet. Für den Fall des unsubstituierten Phenoles ist es gelungen, den Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) zu isolieren:

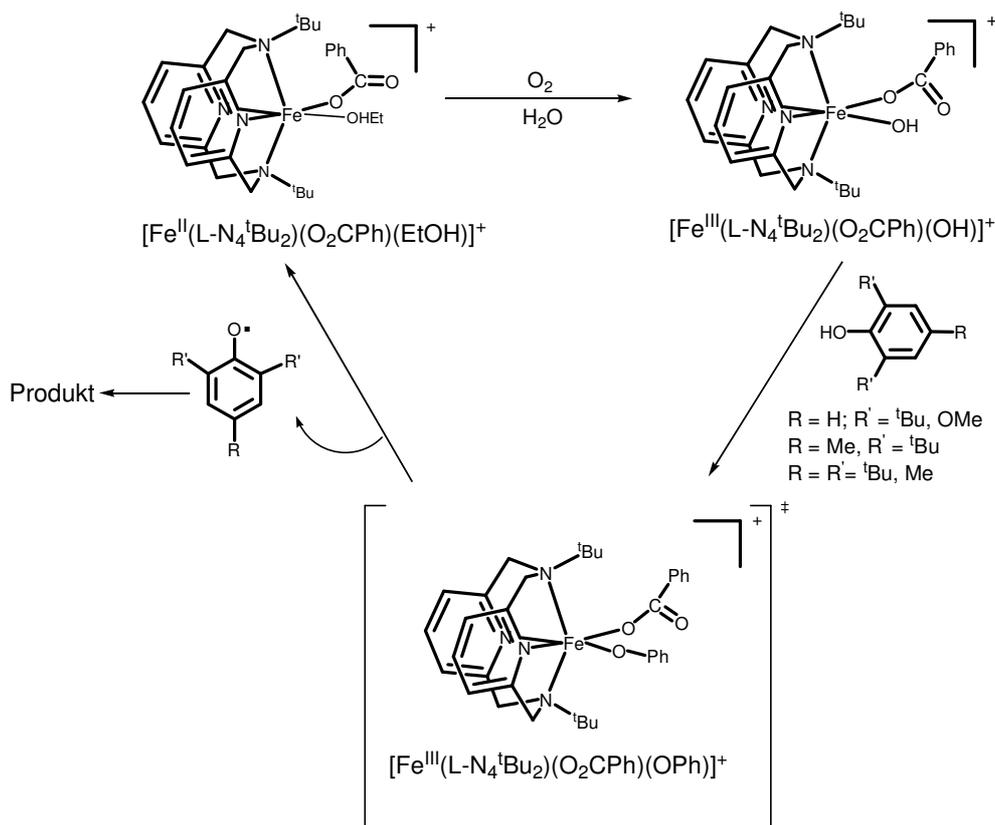


$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]^+$ (**4a**)

Da es sich bei den isolierten Kristallen um Mischkristalle handelt, ist die Qualität der Röntgenstrukturanalyse nicht sehr befriedigend. Die Daten zeigen aber deutlich den Makrozyklus L-N₄^tBu₂ in der bereits beschriebenen Koordination, sowie an den *cis*-ständigen Positionen einen Benzoat- bzw. Phenolat-Liganden. Auffallend ist die lineare Eisen(III)-Phenolat-Bindung, die in vergleichbaren Komplexen stets gewinkelt vorliegt. Daher ist es erforderlich, Kristalle zu isolieren, die eine bessere Röntgenstrukturanalyse ermöglichen, um abzuklären, ob diese lineare Eisen(III)-Phenolat-Bindung nicht nur der schlechten Kristallqualität geschuldet ist. Der Komplex **4** zeigt im UV/Vis-Spektrum eine intensive CT-Bande bei 552 nm vergleichbar dem Folgeprodukt der Reaktion von **3** mit Sauerstoff. Auch werden hier die dort bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der massenspektrometrischen Analyse deutlich, da sich während der Messung der Phenolat-Ligand in Form eines Phenoxyradikales abspaltet und so der Komplex **4** ESI-massenspektrometrisch kaum zu erfassen ist.

In der Reaktion von **1** mit elektronenreichen Phenolen in Anwesenheit von Sauerstoff sind die sich bildenden Eisen(III)-Phenolat-Komplexe nicht stabil. Stattdessen beobachtet man katalytische Umsetzungen der eingesetzten Phenole. Bei den Produkten handelt es sich um die jeweils typischen Kopplungsprodukte der entsprechenden Phenoxyradikale. Es konnte gezeigt werden, dass unter Sauerstoffausschluss zwischen **1** und den Phenolen keine Reaktion zu beobachten ist, während zwischen **3** und den Phenolen eine stöchiometrische Umsetzung erfolgt. Am Eisenzentrum kommt es währenddessen zu einer Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) und es entsteht der Eisen(II)-Benzoat-Komplex.

Durch diese Beobachtungen wird deutlich, dass der Eisen(III)-Hydroxo-Komplex **3a** die aktive Spezies in der katalytischen Umsetzung von elektronenreichen Phenolen mit dem Komplex [Fe(L-N₄^tBu₂)(O₂CPh)(EtOH)](BPh₄) (**1**) unter einer Sauerstoffatmosphäre darstellt, so dass ein entsprechender Mechanismus formuliert werden kann:

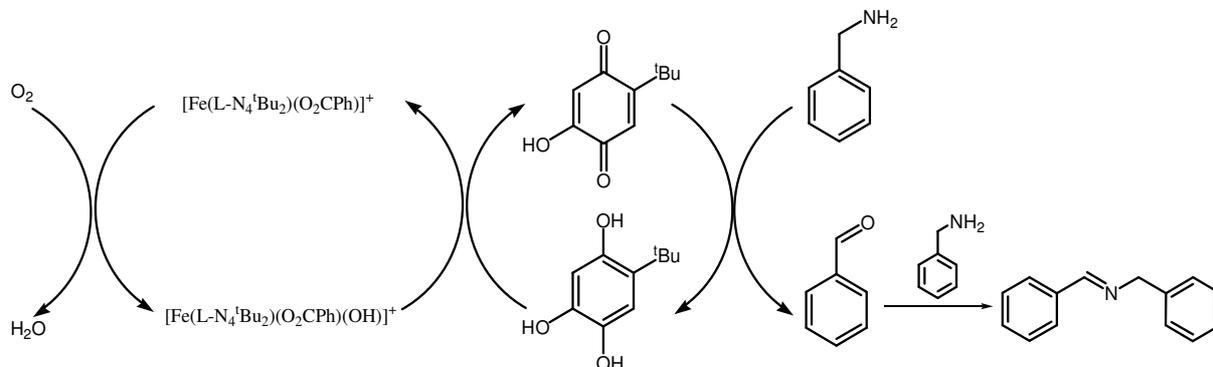


Neben den Phenolen gelang es auch eine Reihe von p-Hydrobenzochinonen katalytisch mit Sauerstoff zu den jeweiligen Chinonen zu oxidieren. Dabei wurde deutlich, dass Substituenten die die Elektronendichte am Aromaten erhöhen, förderlich für die Reaktionsgeschwindigkeit sind, während solche, die die Elektronendichte erniedrigen, die Reaktion verlangsamen.

Mit dem 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-p-benzochinon stellt *Klinman* eine Modellverbindung für den Cofaktor Topachinon von Aminoxidasen vor. Das Chinon oxidiert dabei Benzylamin und wird selbst zum Hydrochinon reduziert. In dem Modell von *Klinman* erfolgt die Regeneration des Chinones, die Oxidation des Hydrochinones, durch molekularen Sauerstoff. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass wenn die Oxidation von 2-Hydroxy-5-*tert.*-butyl-p-benzochinon unter Verwendung von **1** und Sauerstoff stattfindet, diese bedeutend schneller verläuft, als durch molekularen Sauerstoff alleine. Dies warf die Frage auf, ob durch die Verwendung von **1**, in dem von *Klinman* vorgestellten System, eine Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Steigerung der Ausbeute erzielt werden kann.

Es ist zwar nicht gelungen, eine Erhöhung der Ausbeute oder der Reaktionsgeschwindigkeit im Rahmen des von *Klinman* vorgestellten Modellsystemes zu erzielen, jedoch konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von **1** auch andere Chinone in der Lage sind, Benzylamin zu Benzaldehyd in höheren Ausbeuten zu oxidieren. Hier hilft der Komplex **1** die Regeneration des Chinones durch Sauerstoff zu beschleunigen und eine störende Nebenreaktion zu

unterdrücken. Bei dieser Nebenreaktion handelt es sich um eine nukleophile Addition von Benzylamin an das Aromatensystem des Chinones. Für die meisten Chinone stellt diese Addition die Hauptreaktion in der Umsetzung mit Benzylamin dar und daher waren diese Chinone bisher uninteressant für die Aminoxidation.

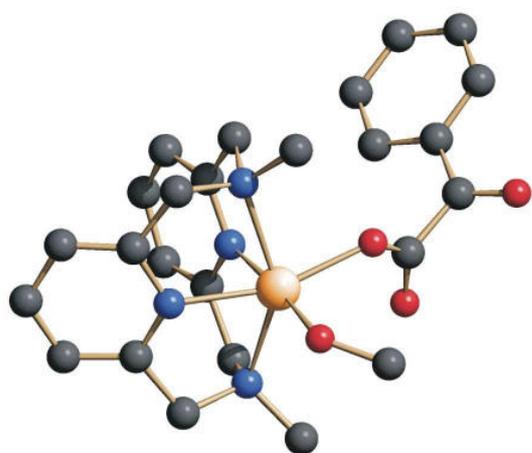
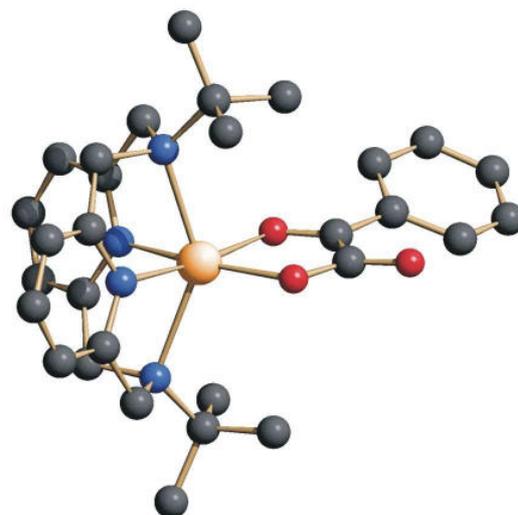


Die Unterdrückung der Nebenreaktion könnte darauf hinweisen, dass die Oxidation des Benzylamins nicht über das freie Chinon, sondern über einen Eisen-Chinon-Komplex erfolgt. Somit stehen weitere Chinone als Modellsysteme für die topachinonabhängigen Aminoxidasen zur Verfügung. Leider sind die Ergebnisse bisher nur auf die Oxidation von Benzylamin anwendbar, da es nicht gelungen ist, andere aliphatische Amine zu oxidieren. Es bleibt die Frage nach der Struktur des postulierten Eisen-Chinon-Komplexes sowie nach dem Mechanismus der durch ihn katalysierten Oxidation zu klären.

Neben dem Benzoat-Ligand ist auch der α -Ketocarboxylat-Ligand in dieser Arbeit von Interesse. In der Natur gehören α -ketosäureabhängige Enzyme zu einer Gruppe von eisen(II)haltigen Metalloproteinen die ein breit gefächertes Spektrum von Reaktionen im Metabolismus katalysieren. Dazu gehört unter anderem auch die posttranslationale Hydroxylierung der Aminosäuren Prolin und Lysin in der Kollagensynthese. Die Hydroxylierung erfolgt an nicht aktivierten C-H-Bindungen von organischen Substraten unter Mithilfe von molekularem Sauerstoff. Als Cofaktor benötigen diese Enzyme eine α -Keto-carbonsäure, die während der Katalyse oxidativ decarboxyliert wird. Bei den meisten Hydroxylasen fungiert als Cofaktor die α -Keto-Glutarsäure, wobei diese durch die oxidative Decarboxylierung in die Bernsteinsäure umgewandelt wird. Bei diesen eisenhaltigen sauerstoffaktivierenden Enzymen werden häufig katalytisch aktive einkernige Eisenzentren gefunden. Für die Aktivierung von Sauerstoff müssen die Eisenionen in der zweiwertigen Oxidationsstufe vorliegen und es müssen leicht verfügbare Koordinationsstellen am Eisen(II)-Ion vorhanden sein. Ein entscheidender Aspekt der Sauerstoffaktivierung ist die Bildung einer Ferrylkationspezies $Fe(IV)=O^{2+}$ oder anderer redoxaktiver Spezies. Bisher liegen noch recht

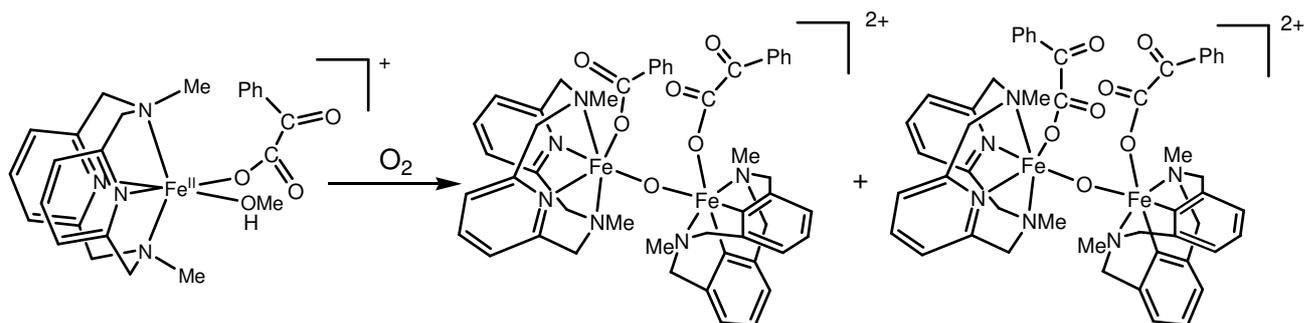
wenige Modelle vor, die eine ähnliche Reaktionsweise wie das Eisen(II)-Zentrum in α -ketosäureabhängigen Enzymen vorweisen. Dabei handelt es sich um einkernige oktaedrische Eisen(II)-Komplexe mit Benzoylformiat als α -Ketocarboxylat. Alle bisherigen Modelluntersuchungen zeigen keine katalytische Aktivität. Hauptsächlich Grund dafür ist die letztendliche Ausbildung einer μ -oxo-Eisen(III)-Spezies, die den Endpunkt der metallvermittelten Oxidation darstellt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von α -Ketocarboxylat-Komplexen. Es sollte versucht werden, sowohl mit dem Makrozyklus $L-N_4^tBu_2$ als auch mit dem Makrozyklus $L-N_4Me_2$ Eisen(II)-Ketocarboxylat-Komplexe zu synthetisieren. Die Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff sollte eingehender untersucht und die unterschiedlichen Einflüsse der Aminstickstoffsubstituenten der Makrozyklen auf die Ausbildung von μ -oxo-Eisen(III)-Spezies verdeutlicht werden.

Mit der Synthese der beiden Komplexe $[Fe(L-N_4Me_2)(BF)(MeOH)](BPh_4)$ (**8**) und $[Fe(L-N_4^tBu_2)(BF)](BPh_4)$ (**5**) gelang die analysenreine Herstellung und Charakterisierung zweier Eisen(II)- α -Ketocarboxylat-Komplexe mit dem Makrozyklus $L-N_4R_2$:

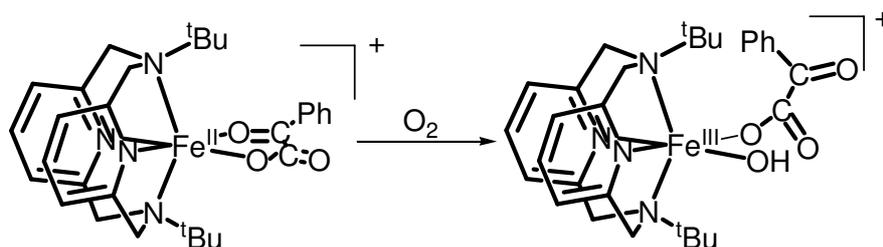
 $[Fe(L-N_4Me_2)(BF)(MeOH)]^+$  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(BF)]^+$

In beiden Fällen zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, dass der Makrozyklus in der wie bereits für **1** beschriebenen Art und Weise koordiniert ist. Im Falle des Komplexes **8** koordiniert der Benzoylformiat-Ligand einzähnig über seine Carboxylatfunktion an das Eisen(II)-Ion, während er im Komplex **5** zweizähnig über die Carboxylat- und Carbonylfunktion koordiniert. Durch das UV/Vis-Spektrum von **5** konnte gezeigt werden, dass in Lösung, je nach Art des Lösungsmittels, im Komplex **5** ein Gleichgewicht zwischen der ein- und zweizähnigen Bindungsweise des Benzoylformiat-Liganden vorliegt. Die

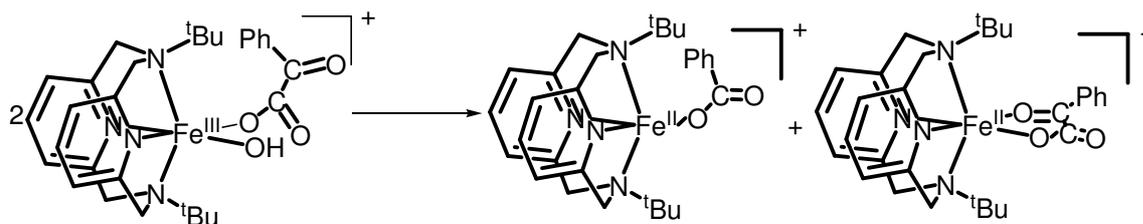
Reaktion der beiden Komplexe mit molekularem Sauerstoff hat deutliche Unterschiede ergeben. Das Einführen von sperrigeren Substituenten an den Aminstickstoffatomen des Makrozyklus führt dazu, dass im Komplex **5** die Ausbildung einer μ -Oxo-verbrückten Spezies unterbleibt, wie sie für den Komplex **8** mit der Bildung der beiden Komplexe $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF}))_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ (**10a**) und $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))_2(\text{BF})(\text{O}_2\text{CPh})(\mu\text{-O})]^{2+}$ (**11a**) beobachtet werden kann:



Dabei stellt **10a** das Hauptprodukt der Reaktion dar. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass für den Komplex **8** nach der Bildung der μ -Oxo-Brücke in den resultierenden Verbindungen **10a** und **11a** keine Decarboxylierung des Benzoylformiat-Liganden mehr beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu findet im Komplex **5** eine quantitative Decarboxylierung statt. Für diese können sogar zwei unterschiedliche Mechanismen aufgezeigt werden. Zum Einen findet beim Komplex **5** analog zur Reaktion im Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) zunächst die Bildung einer Hydroxospezies mit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) statt, wie durch massenspektrometrische Untersuchungen bewiesen wurde:

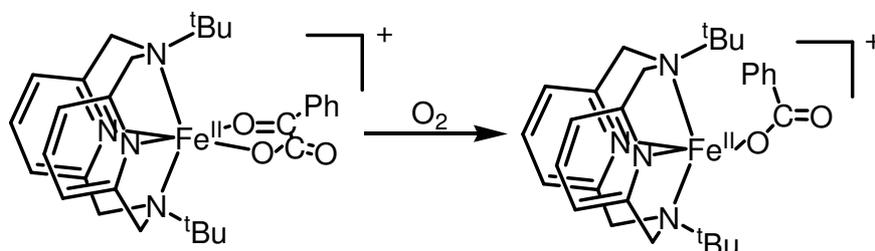


Eine unter Sauerstoffausschluss durchgeführte Reaktion ergab, dass zwei Moleküle von **7a** in der Lage sind, miteinander zu den beiden Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$ (**5a**) zu reagieren:



Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine oxidative Decarboxylierung vermittelt durch einen Elektronentransfer zwischen zwei Eisen(III)-Zentren.

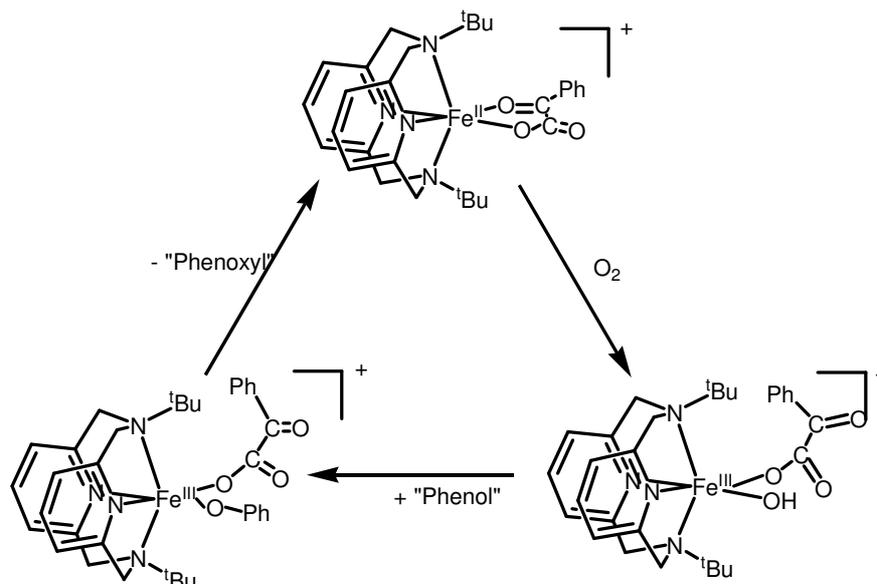
In einer mit ^{18}O angereicherten Sauerstoffatmosphäre beobachtet man ebenfalls eine oxidative Decarboxylierung von **5**, bei der es zur direkten Bildung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1b**) aus dem Komplex **5** kommt:



Deutlich wird dies durch einen ^{18}O -Einbau in **1b**. Bei dieser durch Sauerstoff vermittelten oxidativen Decarboxylierung handelt es sich somit um eine Oxygenierungsreaktion.

Auch unter einer Sauerstoffatmosphäre findet die durch eine Elektronentransferreaktion vermittelte oxidative Decarboxylierung statt. Mit einem Anteil von über 75 Prozent ist dieser Reaktionspfad auch der dominierende.

Für den Komplex **5** konnte eine stöchiometrische wie auch katalytische Oxidation von Phenolen beobachtet werden. Allerdings war es nicht möglich den Mechanismus dieser Reaktion eindeutig zu bestimmen. Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) mit molekularem Sauerstoff lässt drei mechanistische Möglichkeiten über die Reaktivität von **5** gegenüber von Phenolen zu. Zum Einen besteht die Möglichkeit, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) zunächst in Lösung zur Eisen(II)-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$ (**1a**) reagiert. Aus **1a** geht dann der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) hervor, der die reaktive Spezies der Reaktion darstellt. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})(\text{OH})]^+$ (**7a**) in der Lage ist, eine zu dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})]^+$ (**3a**) analoge Reaktion gegenüber den Phenolen durchzuführen:



Die dritte Möglichkeit besteht darin, dass ein geringer Anteil des Phenoles möglicherweise nach dem Mechanismus oxidiert wird, wie er von der Gruppe *Que* für die α -ketosäureabhängige Phenoloxidation postuliert wird. In diesem Mechanismus wird als reaktive Spezies nicht eine Eisen(III)-Hydroxo-, sondern eine Eisen(IV)-Oxo-Verbindung diskutiert. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die aktive Spezies, in Analogie zur Reaktionsweise des Komplexes **1**, eine Eisen(III)-Hydroxo-Verbindung. Bedingt durch die beobachtete oxidative Decarboxylierung mit Hilfe von molekularem Sauerstoff und der damit einhergehenden Oxygenierungsreaktion kann allerdings auch der Weg über eine Eisen(IV)-Spezies nicht völlig ausgeschlossen werden, auch wenn es nicht gelungen ist, Verbindungen wie Styrol oder Phosphine auf diesem Weg zu oxidieren. Die Konzentration einer möglichen Eisen(IV)-Oxo-Verbindung könnte zu gering gewesen sein, um nachweisbare Oxidationen durchzuführen. Zur weiteren Aufklärung und besserem Verständnis sind an dieser Stelle noch weitere Studien, die die Konzentrationsverhältnisse besser berücksichtigen, durchzuführen.

Mit der vorliegenden Arbeit kann die Bedeutung der sterischen Kontrolle innerhalb des Diazapyridinophan-Liganden auf die Reaktivität von Carboxylat-Komplexen mit molekularem Sauerstoff verdeutlicht werden.

Weiterhin kann ein fundierter und ausführlicher Mechanismus der katalytischen Phenoloxidation durch ein Eisen(III)-Zentrum und molekularen Sauerstoff präsentiert werden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse eröffnen auch die Möglichkeit, dass in den von *Que et al.* beschriebenen Systemen die Phenoloxidation ebenfalls über eine Eisen(III)-Hydroxo-Verbindung und nicht, wie postuliert, zwingend über eine Eisen(IV)-Oxo-Spezies erfolgt.

5. Experimenteller Teil

5.1 Analysenmethoden und –geräte

Die CHN-Elementaranalysen wurden von der Abteilung für organische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Analyzer EA 2400 CHN der Firma Perkin-Elmer bestimmt.

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte als KBr-Pressling an einem FT/IR-6100A-Spektrometer der Firma Jasco. Nur die intensivsten Banden werden angegeben.

Die ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren wurden an den FT-NMR-Geräten DPX 200 und 400 der Firma Bruker in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel bei 298 K aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in der δ - Skala in ppm. Als interner Standard wurden die Signale der deuterierten Lösungsmittel verwendet. Die Signalaufspaltungen werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett.

Die ESR-Versuche wurden mit einem X-Band ESR-Spektrometer Eleksys 580 der Firma Bruker durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm WinSim.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an dem Gerät APEX III ESI-FT-ICR-MS der Firma Bruker in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Niedner-Schattenburg, Abteilung für Physikalische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt.

Die Elektronenanregungsspektren wurden mit einem Varian Cary 5000 UV-Spektrometer aufgenommen. Die Durchführung zeitaufgelöster UV/Vis-Messungen erfolgte mit einem Dioden-Array Spektrometer von Hewlett-Packard Typ 8435.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. G. Wolmershäuser und Herrn Dr. H. Kelm durchgeführt. Die Daten wurden an den Geräten Stoe IPDS und OXFORD DIFFRACTION Gemini S Ultra gesammelt. Zur Lösung der Datensätze wurde das Programm SIR92 (Giacovazza et al., 1993) verwendet. Die Verfeinerungen erfolgten mittels des Programmes SHELXL-97 (Sheldrick, 1990).

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in 0.2 molaren TBAP-Lösungen in Acetonitril an einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 A der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung benutzt. Als Arbeits- und Gegenelektrode fungierte ein Platinblech bzw. -netz, während eine gesättigte Kalomelektrode als Referenzelektrode diente. Eine cyclovoltammetrisch untersuchte Redoxreaktion wurde nur dann als elektrochemisch reversibel angegeben, wenn die

Peakseparierung und die Stromstärkeverhältnisse bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten nicht wesentlich von denjenigen des analog gemessenen Redoxsystems Ferrocen/Ferrocenium abwichen. Das Verhältnis $i_{\text{ox}}/i_{\text{red}}$ wurde nach der Nicholson Methode bestimmt ^[85].

Die Gaschromatographie wurde durchgeführt an dem Gerät der Firma Agilent Technologie Typ 6890 N Network GC System mit der Säule HP-5MS 0.25 mm x 30m x 0.25 μm . Die dazugehörigen Massenspektren wurden an dem Gerät der Firma Agilent Technologie vom Typ 5973 Network Mass Selective Detector aufgenommen.

5.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturstellen synthetisiert:

	Literatur
N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan; L-N ₄ Me ₂	42
N,N'-Di-tert-Butylmethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan; L-N ₄ ^t Bu ₂	42
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂]	13

Alle übrigen Verbindungen waren bereits im Labor vorrätig oder wurden käuflich von den Firmen Aldrich, Merck oder Acros bezogen.

5.3 Versuchsbeschreibungen

Die nachfolgenden Versuche wurden, sofern nicht anders angegeben, mit Hilfe der Septen- und Kanülentechnik unter einer Intergasatmosphäre (Stickstoff 5.0) in mehrfach evakuierten und mit Stickstoff gespülten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardmethoden (mehrere Evakuierungs- und Begasungszyklen) von gelöstem Sauerstoff befreit.

Die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte am Ölpumpenvakuum bei einer Pumpenvakuumleistung von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Für die Umsetzungen mit Sauerstoff wurde reiner Sauerstoff der Firma Messer verwendet.

Synthese von $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (1**)**

Der Komplex $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (**2**) (239.4 mg, 0.5 mmol) wird in Methanol (30 ml) gelöst. Anschließend wird die gelbe Lösung mit einer Lösung von Natriumbenzoat (72 mg, 0.5 mmol) in Methanol (10 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird mehrmals zum Sieden erhitzt und anschließend mit einer Lösung Natriumtetraphenylborat (171.2 mg, 0.5 mmol) in Methanol (10 ml) versetzt.

Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird der gelbe Rückstand in Acetonitril (10 ml) aufgenommen und das ausfallende Natriumchlorid abfiltriert.

Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet und der gelb-grüne Rückstand aus Ethanol (30 ml) umkristallisiert. Es entstehen sehr kleine gelbe Kristalle. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abdekantiert, und die Kristalle erneut in der Hitze in Ethanol in Lösung gebracht. Danach wird der Ansatz direkt heiß filtriert und langsam im warmen Wasserbad auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Das analysenreine Produkt entsteht in Form von gelben Kristallen.

Ansatz: 239.4 mg (0.5 mmol) $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$ (**2**)
72 mg (0.5 mmol) Natriumbenzoat
171.2 mg (0.5 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 0.26 g (0.29 mmol) $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**)
≡ 58 % bezogen auf (**2**)

MW ($C_{55}H_{63}N_4BFeO_3$) = 894.79 g/mol

Charakterisierung

Elementaranalyse: ber.: C: 73.83 % H: 7.10 % N: 6.26 %
gef.: C: 73.80 % H: 6.98 % N: 6.51 %

ESI-MS: m/z = 529 (I = 100%) $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)]^+$
m/z = 353 (I = 14%) $[L-N_4^tBu_2-H]^+$

$\mu_{\text{eff}} = 5.05 \mu_B$

IR (KBr): 3054, 2979, 1600, 1579, 1465, 1429, 1403, 1385, 1260, 1190, 1161, 1075, 1030, 936, 910, 849, 789, 734, 705, 673, 612, 560 cm^{-1}

Elektronenanregungsspektrum:

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 1314 (2.25), 595 (\text{sh}, 16.49), 294 (\text{sh}, 5421), 273 (\text{sh}, 10747), 256 (\text{sh}, 15257) \text{ nm } [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$

*Synthese von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**)*

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**) (87.7 mg, 0.1 mmol) wird in Acetonitril (10 – 15 ml) gelöst. Der Reaktionsansatz wird unter eine reine Sauerstoffatmosphäre gebracht, in dem das Reaktionsgefäß mehrmals evakuiert und mit reinem Sauerstoff belüftet wird. Anschließend wird die Lösung für fünf Tage bei 20 °C gerührt. Das Acetonitril wird im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Benzylalkohol (5 – 10 ml) aufgenommen. Eine Diffusion von Diethylether in die Benzylalkohol-Lösung lieferte grüne blättchenförmige Kristalle.

Ansatz: 87.7 mg (0.1 mmol) $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**)

Ausbeute: 58.3 mg (0.06 mmol) $\equiv 60 \%$ $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**6**)
bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**)

MW ($\text{C}_{60}\text{H}_{65}\text{BFeN}_4\text{O}_3$) = 956.86 g/mol

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph}-\text{Me}\}_4)$ (6a**)**

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) (89 mg, 0.1 mmol) wird unter einer Stickstoffatmosphäre in Benzylalkohol (15 ml) gelöst. Dazu gibt man ein Äquivalent Natriumtetra-p-tolylborat (39.8 mg, 0.1 mmol) gelöst in Benzylalkohol (5 ml). Die Reaktionsmischung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Eine Diffusion von Diethylether in diese Lösung ergibt grüne blättchenförmige Kristalle.

Ansatz: 89 mg (0.1 mmol) $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**)
39.8 mg (0.1 mmol) Natriumtetra-p-tolylborat

Ausbeute: 95.5 mg (0.093 mmol) \equiv 93 % $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PhCH}_2\text{OH})](\text{B}\{\text{Ph}-\text{Me}\}_4)$ (**6a**) bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**)

MW ($\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{BFeN}_4\text{O}_3$) = 1027 g/mol

Charakterisierung:

Elementaranalyse: ber.: C:75.89 % H: 7.26 % N: 5.53 %
gef.: C:75.90 % H: 7.26 % N: 5.59 %

$\mu_{\text{eff}} = 5.01 \mu_{\text{B}}$

IR (KBr): 3413, 3051, 3019, 2976, 2913, 2859, 1598, 1578, 1551, 1492, 1463, 1450, 1434, 1402, 1388, 1249, 1188, 1159, 1074, 1024, 935, 911, 848, 830, 798, 768, 718, 691, 674, 556, 479, 454 cm^{-1}

ESI-MS: $m/z = 529$ $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$

Elektronenanregungsspektrum:

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 1292$ (2.7), 588 (sh, 21), 292 (sh, 11847), 280 (sh, 19758), 270 (sh, 25251) $[\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$

Synthese von $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OH)](BPh_4)$ (3**)**

Der Komplex $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**) (222.5 mg, 0.25 mmol) wird in Acetonitril (15 ml) unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre gelöst. Es entsteht eine gelbe Lösung. Diese wird für zwei Stunden bei 25 °C im Wasserbad gerührt. Dabei findet ein Farbumschlag von gelb nach braun statt. Eine Diffusion mit Diethylether liefert den Komplex **3** zunächst als braunen öligen Niederschlag. Wird dieser mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet, erhält man einen braunen pulverigen Rückstand. Der Rückstand wird erneut in Acetonitril aufgenommen. Durch Diffusion von Diethylether erhält man den Komplex **3** als analysenreine, braune nadelförmige Kristalle.

Ansatz: 222.5 mg (0.25 mmol) $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**)
262 mg (1 mmol) 2,4,6-Tri-*tert.*-butylphenol

Ausbeute: 86.6 mg (0.1 mmol) $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OH)](BPh_4)$ (**3**) \equiv 40 % bezogen auf $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**)

MW ($C_{53}H_{58}BF_4FeN_4O_3$) = 865.69 g/mol

Charakterisierung

Elementaranalyse: ber.: C: 73.53 % H: 6.75 % N: 6.47 %
gef.: C: 73.47 % H: 6.78 % N: 6.57 %

$\mu_{\text{eff}} = 5.95 \mu_B$

IR (KBr): 3414, 3052, 2979, 1602, 1578, 1468, 1428, 1403, 1381, 1327, 1299, 1261, 1211, 1181, 1162, 1130, 1069, 1029 938, 904, 846, 793, 777, 734, 705, 612, 446 cm^{-1}

ESI-MS: $m/z = 546 [Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OH)]^+$
 $m/z = 529 [Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)]^+$
 $m/z = 353 [L-N_4^tBu_2-H]^+$

Elektronenanregungsspektrum:

Acetonitril: $\lambda_{\max}(\epsilon_M) = 291$ (sh, 9521), 274 (sh, 17577), 265 (sh, 20564), 224 (sh, 62207)
nm [$M^{-1}cm^{-1}$]

Synthese von $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OPh)](BPh_4)$ (4**)**

Route A:

Der Komplex $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**) (222.5 mg, 0.25 mmol) wird zusammen mit einem zehnfachen Überschuss an Phenol (235 mg, 2.5 mmol) in Acetonitril gelöst und fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht sofort eine intensiv violette Lösung. Eine Diffusion mit Diethylether liefert zunächst einen violetten öligen Rückstand. Dieser wird mit Diethylether gewaschen und erneut in Acetonitril aufgenommen. Der Komplex $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OPh)](BPh_4)$ (**4**) wird durch eine erneute Diffusion mit Diethylether als dünne, violette, kristalline Blättchen erhalten.

Ansatz: 222.5 mg (0.25 mmol) $Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**)
235 mg (2.5 mmol) Phenol

Ausbeute: 200 mg (0.21 mmol) $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OPh)](BPh_4)$ (**4**) \equiv 85 % bezogen auf $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(EtOH)](BPh_4)$ (**1**)

Route B:

Der Komplex $[Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OH)](BPh_4)$ (**3**) (216.4 mg, 0.25 mmol) wird zusammen mit einem Äquivalent Phenol (23.5 mg, 0.25 mmol) in Acetonitril (10 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei erfolgt ein Farbwechsel von braun nach tief violett. Nach einer Etherdiffusion wird der Komplex **4** als analysenreine, violette blättchenförmige Kristalle erhalten.

Ansatz: 216.4 mg (0.25 mmol) $Fe(L-N_4^tBu_2)(O_2CPh)(OH)](BPh_4)$ (**3**)
23.5 mg (0.25 mmol) Phenol

Ausbeute: 224 mg (0.24 mmol) $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})](\text{BPh}_4)$ (**4**) \equiv 85 % bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OH})](\text{BPh}_4)$ (**3**)

MW ($\text{C}_{59}\text{H}_{72}\text{BFeN}_4\text{O}_3$) = 951.90 g/mol

Charakterisierung

Elementaranalyse: ber.: C: 75.24 % H: 6.64 % N: 5.95 %
gef.: C: 75.18 % H: 6.77 % N: 6.02 %

$\mu_{\text{eff}} = 6.02 \mu_{\text{B}}$

ESI-MS: $m/z = 622$ $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{OPh})]^+$
 $m/z = 529$ $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})]^+$
 $m/z = 353$ $[\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2\text{-H}]^+$

IR (KBr) 3416, 3053, 2980, 1644, 1602, 1581, 1477, 1428, 1405, 1381, 1313, 1296, 1279, 1161, 1088, 1030, 939, 905, 877, 847, 750, 734, 706, 625, 611 cm^{-1}

Elektronenanregungsspektrum:

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 267$ (35574), 273 (sh, 35019), 324 (sh, 8222), 552 (4563) nm $[\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**)

In Methanol (30 ml) wird der Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (**2**) (239.4 mg, 0.5 mmol) gelöst. Die gelbe Lösung wird mit einer Lösung von Benzoylformiat (75 mg, 0.5 mmol) in Methanol (10 ml), die zuvor mit einer 1M methanolischen Natriumhydroxidlösung (0.6 ml, 0.6 mmol) deprotoniert wird, versetzt. Man beobachtet einen Farbumschlag nach grün. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde bei 52 °C Wasserbadtemperatur gerührt und nochmals

eine Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend wird Natriumtetraphenylborat (171 mg, 0.5 mmol) in Methanol (10 ml) gelöst und zum Reaktionsansatz hinzugefügt. Im Vakuum wird das Methanol entfernt. Man erhält zunächst einen grünen Rückstand, der nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels blau wird. Der Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen und das ausfallende Natriumchlorid abfiltriert. Die klare, grüne Lösung wird am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und zurück bleibt ein grüner Feststoff. Dieser wird in Isopropylalkohol (30 - 40 ml) suspendiert und solange zum Sieden erhitzt, bis eine Verfärbung nach violett eintritt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abdekantiert und der pulverförmige Rückstand kurz am Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Rückstand in Benzylalkohol (15 ml) gelöst. Durch eine Etherdiffusion in die blaue Lösung bilden sich nach drei Tagen dunkelblaue Kristalle, die mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet werden.

Ansatz: 239.4 mg (0.5 mmol) $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (**2**)
75 mg (0.5 mmol) Benzoylameisensäure
171 mg (0.5 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 0.19 g (0.21 mmol) $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})](\text{BPh}_4)$ (**5**)
 $\equiv 43 \%$ bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (**2**)

MW ($\text{C}_{54}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{BFeO}_3$) = 876.73 g/mol

Charakterisierung

Elementaranalyse	ber.: C: 73.98 %	H: 6.55 %	N: 6.39 %
	gef.: C: 73.56 %	H: 6.74 %	N: 6.41 %

$\mu_{\text{eff}} = 5.11 \mu_{\text{B}}$

ESI-MS: $m/z = 557$ $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{BF})]^+$
 $m/z = 353$ $[\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2-\text{H}]^+$

IR (KBr): 3054, 2979, 1677, 1599, 1579, 1478, 1465, 1428, 1402, 1383, 1312, 1230, 1189, 1161, 1073, 1031, 1001, 935, 907, 847, 792, 733, 705, 685, 611, 559, 514, 469 cm^{-1}

Elektronenanregungsspektrum:

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 1294 (4.14), 730 (37), 596 (65), 537 (\text{sh}, 53), 283 (\text{sh}, 6181), 274 (\text{sh}, 13499), 238 (\text{sh}, 42911) \text{ nm } [M^{-1}\text{cm}^{-1}]$

Synthese von [Fe(L-N₄Me₂)(BF)(MeOH)](BPh₄) (8)

Eisen(II)-perchlorat (141 mg, 0.5 mmol) wird in Methanol (10 ml) gelöst. Dazu wird eine Lösung aus Lithiumhydrid (4 – 6 mg, 0.6 – 0.8 mmol), Benzoylameisensäure (75 mg, 0.5 mmol) und L-N₄Me₂ (134.7 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) gegeben. Es entsteht eine braune Lösung, die zum Sieden erhitzt wird (hierbei sind beim Erhitzen mit dem Fön lokal auftretende hohe Temperaturen zu vermeiden). Beim anschließenden Abkühlen findet ein Farbwechsel von braun nach gelb statt. Ist die Lösung abgekühlt, wird eine Lösung von Natriumtetraphenylborat (171 mg, 0.5 mmol) in Methanol (5 ml) zur Reaktionsmischung gegeben. Es bildet sich sofort ein hellgelber Niederschlag. Die Suspension wird erneut vorsichtig bis zum Siedepunkt erhitzt, bis der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen ist. Beim langsamen Abkühlen der Lösung bis zu fünf Grad fallen analysenreine, gelbe nadelförmige Kristalle aus. Diese werden mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet, dabei ändert sich die Farbe von gelb nach dunkelgrün.

Ansatz: 141 mg (0.5 mmol) Eisen(II)perchlorat
4 – 6 mg (0.6 – 0.8 mmol) Lithiumhydrid
75 mg (0.5 mmol) Benzoylameisensäure
134.7 mg (0.5 mmol) L-N₄Me₂
171 mg (0.5 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 177.3 mg [Fe(L-N₄Me₂)(BF)(MeOH)](BPh₄) (**8**)
≡ 43 % bezogen auf Eisen(II)perchlorat

MW (C₄₉H₄₉BFeN₄O₄) = 824.61 g/mol

Charakterisierung

Elementaranalyse: ber.: C: 71.37 % H: 5.99 % N 6.79 %
gef.: C 71.12 % H 5.74 % N 6.91 %

$$\mu_{\text{eff}} = 5.45 \mu_{\text{B}}$$

ESI-MS: $m/z = 473$ $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BF})]^+$
 $m/z = 269$ $[\text{L-N}_4\text{Me}_2\text{-H}]^+$

IR (KBr): 3413, 3054, 2999, 2983, 2928, 2820, 1685, 1607, 1579, 1475, 1446, 1426,
1376, 1310, 1227, 1177, 1162, 1142, 1109, 1083, 1018, 871, 841, 796, 747,
734, 706, 625, 612 cm^{-1}

Elektronenanregungsspektrum

Acetonitril: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 1146$ (5), 754 (sh, 12), 594 (sh, 34), 353 (1765), 274 (sh, 5776), 260
(sh, 13027), 238 (sh, 22966) nm $[\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$

Synthese von $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CPh}))_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{MeCN}$ (12) nach Krüger^[33]

Der Ligand L-N₄Me₂ (268 mg, 1 mmol) wird zusammen mit Eisen(II)-perchlorat (363 mg, 1 mmol) in Ethanol (40 ml) gelöst und mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Zur entstandenen dunkelgelben Lösung wird Natriumbenzoat (114 mg, 1 mmol) als Feststoff hinzugefügt und das Gemisch solange erhitzt, bis die Lösung fast klar ist. Anschließend wird die noch heiße Lösung über Celite filtriert. Zum Filtrat wird Natriumtetraphenylborat (0.52 g, 1.5 mmol) im Überschuss als Feststoff hinzugegeben. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Das gelbe Pulver wird abgetrennt und in Acetonitril (15 ml) umkristallisiert. Durch Lagerung bei 5 °C bilden sich gelb-orange nadelförmige Kristalle.

Ansatz: 268 mg (1 mmol) L-N₄Me₂
363 mg (1 mmol) Eisen(II)-perchlorat
144 mg (1 mmol) Natriumbenzoat
0.52 g (1.5 mmol) Natriumtetraphenylborat

Ausbeute: 789.5 mg (0.49 mmol) [(Fe(L-N₄Me₂)(μ-O₂CPh))₂](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**12**)
≡ 49 % bezogen auf Eisen(II)-perchlorat

MW (C₉₈H₉₆B₂Fe₂N₁₀O₄) = 1622.22 g/mol

Charakterisierung

Elementaranalyse: ber.: C: 73.06 % H: 6.01 % N: 8.69 %
gef.: C: 73.48 % H: 5.99 % N: 8.72 %

Synthese von [(Fe(L-N₄Me₂)(O₂CPh))₂(μ-O)](BPh₄)₂ (**13**) nach Krüger^[33]

Die Synthese erfolgt wie für den Komplex [(Fe(L-N₄Me₂)(μ-O₂CPh))₂](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**12**) beschrieben. Das gelbe Pulver wird allerdings unter Luft in Acetonitril (15 ml) gelöst und für zehn Minuten gerührt. Es findet ein Farbwechsel von gelb nach braun statt. Die Lösung wird anschließend bei 5 °C gelagert und man erhält braune nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 540.8 mg (0.35 mmol) [(Fe(L-N₄Me₂)(O₂CPh))₂(μ-O)](BPh₄)₂ (**13**)
≡ 35 % bezogen auf Eisen(II)-perchlorat

MW (C₉₄H₉₀B₂Fe₂N₈O₅) = 1545.11 g/mol

Charakterisierung

Elementaranalyse: ber.: C: 73.07 % H: 5.87 % N: 7.25 %
ges.: C: 73.25 % H: 5.84 % N: 7.18 %

Reaktivitätsstudien

a) Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) mit substituierten Phenolen

Generelle Vorschrift:

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{EtOH})](\text{BPh}_4)$ (**1**) (8.9 mg, 0.01 mmol) wird zusammen mit dem entsprechenden Phenol (0.1 mmol) in deuteriertem Acetonitril (3 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Zum Start der Reaktion wird diese durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ersetzt, indem das Gefäß mehrmals mit reinem Sauerstoff durchflutet wird. Während der gesamten Reaktionszeit wird der Ansatz mit Hilfe eines Wasserbades auf 25 °C gehalten. Der Reaktionsverlauf wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie überwacht. Die Analyse der Produkte erfolgt durch ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektroskopie und, wenn möglich, durch eine GC-MS-Analyse. Die Ausbeuten werden durch Auswiegen der Feststoffe, und bei gelösten Produkten durch Integration der ^1H -NMR-Spektren bestimmt. Zur besseren Ausbeutebestimmung wurden Versuche mit einer fünffachen Ansatzgröße durchgeführt.

Umsetzung mit 2,4-Di-tert.-butylphenol

Ansatz: 20.6 mg (0.1 mmol) 2,4-Di-tert.-butylphenol

Ausbeute: 100 % 2,4 Di-tert.-butyl-6-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-4-hydroperoxycyclohexa-2,5-dienon

Charakterisierung

^1H -NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2,2'-Biphenyldiol: $\delta = 1.34$ ppm (s, 9H), 1.46 ppm (s, 9H) (Aromatensignale konnten aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet werden)

Dienon: $\delta = 1.23$ ppm (s, 9H), 1.28 ppm (s, 9H), 1.38 ppm (s, 9H), 1.47 ppm (s, 9H), 5.65 ppm (s, 1H), 6.52 (s, 9H), 7.23 ppm (s, 1H), 7.41 ppm (s, 1H)

GC-MS-Messung:

2,2'-Biphenyl: 30 min; $m/z = 411$

Umsetzung mit 2,6-Di-tert-butylphenol

Ansatz: 20.8 mg (0.1 mmol) 2,6-Di-tert.-butylphenol

Ausbeute:

3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-diphenochinon: fest: 80.7 mg \equiv 79 %
gelöst: 10%
2,6-Di-tert.-butylbenzochinon gelöst: 4 %

Charakterisierung

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-diphenochinon: δ = 7.85 ppm (s, 4H), 1.38 ppm (s, 36H)
2,6-Di-tert.-butylbenzochinon: δ = 6.51 ppm (s, 2H), 1.29 ppm (s, 18H)

¹³C-NMR-Spektroskopie (Chloroform, 600 MHz)

3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-diphenochinon: δ = 186.48, 150.53, 136.17, 125.98, 36.02, 29.61 ppm

GC-MS-Messung:

3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-diphenochinon: 16,23 min, m/z = 410

Umsetzung mit 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol

Ansatz: 26.2 mg (0.1 mmol) 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol

Ausbeute: 2,6-Di-tert.-butylbenzochinon fest: 29.7 mg \equiv 54 %
gelöst: 18 %

Charakterisierung

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2,6-Di-tert.-butylbenzochinon: δ = 6.51 ppm (s, 2H), 1.29 ppm (s, 18H)

GC-MS-Messung:

2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon: 10.31 min, m/z = 220

Umsetzung mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol

Ansatz: 20.4 mg (0.1 mmol) 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol

Ausbeute:

3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd fest: 70.9 mg \equiv 65 %

gelöst: 10 %

2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon gelöst: 15 %

Charakterisierung

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinonmethid: δ = 7.13 ppm (s, 2H), 5.95 ppm (s, 2H), 1.29 ppm (s, 18H)

3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd: δ = 9.87 ppm (s, 1H), 7.77 ppm (s, 2H), 1.48 ppm (s, 18H)

2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon: δ = 6.60 ppm (s, 2H), 1.23 ppm (s, 9H)

GC-MS-Messung:

2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinonmethid: 10.42 min, m/z = 218

3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd: 12.29 min, m/z = 234

2,6-Di-*tert.*-butylbenzochinon 10.32 min, m/z = 220

Charakterisierung

¹H-NMR-Spektroskopie (Chloroform, 600 MHz):

3,3',5,5'-Tetramethylstilbenchinon: $\delta = 7.53$ ppm (s, 2H), 7.22 ppm (s, 2H), 7.01 ppm (s, 2H), 2.01 ppm (s, 6H), 1.96 (s, 6H)

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2,6-Dimethylbenzochinon: $\delta = 6.36$ ppm (s, 2H)

3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd: $\delta = 9.79$ ppm (s, 1H)

¹³C-NMR-Spektroskopie (Chloroform, 600 MHz):

3,3',5,5'-Tetramethylstilbenchinon: $\delta = 187.18, 137.84, 137.62, 137.46, 136.42, 133.69, 128.48, 16.70, 16.18$ ppm

GC-MS-Messung:

3,3',5,5'-Tetramethylstilbenchinon: 16.72 min, m/z = 268

2,6-Dimethylbenzochinon: 5.85 min, m/z = 136

3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd: 10.32 min, m/z = 149

Umsetzung mit 4-Methoxyphenol

Ansatz: 12.4 mg (0.1 mmol) 4-Methoxyphenol

Ausbeute: Konnte nicht bestimmt werden, da eine Zuordnung der NMR-Signale nicht möglich war

Charakterisierung

GC-MS-Messung:

4,4'-Dimethoxy-2,2'-biphenyldiol:	27,6 min, m/z = 246
3,4-Dimethoxyphenol:	13.4 min, m/z = 154
Unbekannte Verbindung:	27.2 min, m/z = 242

Umsetzung mit 2,6-Dimethoxyphenol

Ansatz: 15.4 mg (0.1 mmol) 2,6-Dimethoxyphenol

Ausbeute:

2,6-Dimethoxybenzochinon:	gelöst: 27 %
3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinon:	fest: 30.4 mg \equiv 20 %

*Charakterisierung*¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2,6-Dimethoxybenzochinon: δ = 3.86 ppm (s, 6H), 7.61 ppm (s, 2H)

¹H-NMR-Spektroskopie (Dimethylsulfoxid, 400 MHz):

3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinon: δ = 4.0 ppm (s, 12H), 6.94 ppm (s, 4H)

GC-MS-Messung:

2,6-Dimethoxybenzochinon:	9.06 Minuten; m/z = 168
3,5,3',5'-Tetramethoxy-4,4'-diphenochinon:	13.37 Minuten; m/z = 306
Unbekanntes Produkt:	13.36 Minuten; m/z = 256

Umsetzung mit 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol

Ansatz: 16.8 mg (0.1 mmol) 2,6-Dimethoxy-4-methylphenol

Ausbeute:

3,3',5,5'-Tetramethylstilbenchinon fest: 19.2 mg \equiv 90 %

2,6-Dimethoxybenzochinon: gelöst: 1.5 %

Charakterisierung

¹H-NMR-Spektroskopie (Dimethylsulfoxid, 400 MHz):

3,3',5,5'-Tetramethylstilbenchinon: $\delta = 7.79$ ppm (s, 2H), 7.20 ppm (s, 2H), 6.78 ppm (s, 2H), 3.85 ppm (s, 3H), 3.79 ppm (s, 3H)

2,6-Dimethoxybenzochinon: $\delta = 5.88$ ppm (s, 2H)

b) *Umsetzung von [Fe(L-N₄^tBu₂)(O₂CPh)(EtOH)](BPh₄) (1) mit p-Hydrobenzochinonen*

Generelle Vorschrift:

Der Komplex [Fe(L-N₄^tBu₂)(O₂CPh)(EtOH)](BPh₄) (**1**) (8.9 mg, 0.01 mmol) wird zusammen mit dem entsprechenden p-Hydrobenzochinon (0.1 mmol) in deuteriertem Acetonitril (3 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Zum Start der Reaktion wird diese durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ersetzt, indem das Gefäß mehrmals mit reinem Sauerstoff gespült wird. Während der gesamten Reaktionszeit wird der Ansatz mit Hilfe eines Wasserbades auf 25 °C gehalten. Die Produktanalyse erfolgt durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

Umsetzung mit p-Hydrobenzochinon

Ansatz: 11.01 mg (0.1mmol) p-Hydrobenzochinon

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

p-Benzochinon: δ = 6.8 ppm (s, 4H)

Umsetzung mit 2-Methyl-p-hydrobenzochinon

Ansatz: 12.41 mg (0.1 mmol) 2-Methyl-p-hydrobenzochinon

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2-Methyl-p-benzochinon: δ = 2.02 ppm (d, 3H), 6.65 ppm (m, 1H), 6.73 ppm (dd, 1H),
6.79 ppm (brS, 1H)

Umsetzung mit 2-tert.-Butylhydrobenzochinon

Ansatz: 16.62 mg (0.1 mmol) 2-tert.-Butylhydrobenzochinon

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2-tert.-Butylbenzochinon: $\delta = 1.29$ ppm (s, 9H), 6.60 ppm (s, 1H), 6.71 ppm (s, 2H)

Umsetzung mit 2,5-Di-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

Ansatz: 22.23 mg (0.1 mmol) 2,5-Di-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2,5-Di-tert.-butyl-p-benzochinon: $\delta = 1.27$ ppm (s, 18H), 6.50 ppm (s, 2H)

Umsetzung mit 2-Chlor-p-hydrobenzochinon

Ansatz: 14.5 mg (0.1 mmol) 2-Chlor-p-hydrobenzochinon

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2-Chlor-p-benzochinon: $\delta = 6.85$ ppm (dd, 1H), 6.96 ppm (d, 1H), 7.10 ppm (d, 1H)

Umsetzung mit 2,5-Dichlor-p-hydrobenzochinon

Ansatz: 17.9 mg (0.1 mmol) 2,5-Dichlor-p-hydrobenzochinon

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2,5-Dichlor-p-benzochinon: $\delta = 7.29$ ppm (s, 2H)

Umsetzung mit 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

Ansatz: 18.22 mg (0.1 mmol) 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-benzochinon: $\delta = 1.30$ ppm (s, 9H), 5.96 ppm (s, 1H), 6.60 ppm (s, 1H)

Synthese von 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon

1,2,4-Benzotriol (2.5 g, 19.8 mmol) wird in einem Gemisch von *tert*-Butanol (5ml) und Eisessig (5 ml) gelöst. Dazu wird konzentrierte Schwefelsäure (3 ml) im Laufe von 10 – 15 Minuten hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird dabei im Eisbad gerührt, um zu verhindern, dass die Temperatur über 25 °C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Die entstandene braune Suspension wird mit einer gesättigten Natriumchloridlösung (15 ml) verrührt und dreimal mit einem 1:1-Gemisch Toluol-Ether extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird eingedampft und über Kieselgel chromatographisch mit Hexan aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Hexanes wird das Produkt als braunes, sehr zähflüssiges Öl erhalten.

Ansatz: 2.5 g (19.9 mmol) 1,2,4-Benzotriol
5 ml *tert*-Butanol
5 ml Eisessig

Ausbeute: 1.55 g (8.5 mmol) 2-Hydroxy-5-tert.-butyl-p-hydrobenzochinon
≡ 43 % bezogen auf 1,2,4-Benzotriol

Charakterisierung

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

$\delta = 1.33$ ppm (s, 9H), 6.32 ppm (s, 1H), 6.72 ppm (s, 1H)

c) *Umsetzung von [Fe(L-N^tBu₂)(O₂CPh)(EtOH)](BPh₄) (1) mit Benzylamin und p-Hydrobenzochinonen*

Generelle Vorschrift:

In deuteriertem Acetonitril (4 ml) wird ein Äquivalent [Fe(L-N^tBu₂)(O₂CPh)(EtOH)](BPh₄) (**1**) (8.9 mg, 0.01 mmol) zusammen mit jeweils fünf Äquivalenten des entsprechenden p-Hydrobenzochinons (0.05 mmol) und fünfhundert Äquivalenten Benzylamin (55 µl, 0.5 mmol) gelöst und unter eine Sauerstoffatmosphäre gebracht. Der Ansatz wird im Wasserbad bei 25 °C gerührt und ¹H-NMR-spektroskopisch überwacht.

Ansatz: 5.5 mg (0.05 mmol) p-Hydrobenzochinon

Charakterisierung

¹H-NMR-Spektroskopie (Acetonitril, 400 MHz):

N-Benzylidenbenzylamin:	δ = 4.80 ppm (s, 2H), 7.37 – 7.49 ppm (m, 8H), 7.79 (m, 2H), 8.49 ppm (s, 1H)
2,5-Bis(benzylamino)-p-benzochinon:	4.36 ppm (d 4H), 5.18 ppm (s, 2H), 7.29 ppm (m, 10H), 8.30 ppm (t, 2H)

Analog dazu wurde die Reaktion ebenfalls mit den folgenden Hydrochinonen durchgeführt:

9.11 mg (0.05 mmol) 2-Hydroxo-5-*tert.*-butyl-p-hydrobenzochinon

6.2 mg (0.05 mmol) 2-Methyl-p-hydrobenzochinon

8.3 mg (0.05 mmol) 2-*tert.*-Butyl-p-hydrobenzochinon

11.12 mg (0.05 mmol) 2,5-Di-*tert.*-butyl-p-hydrobenzochinon

7.2 mg (0.05 mmol) 2-Chlor-p-hydrobenzochinon

8.95 mg (0.05 mmol) 2,5-Dichlor-p-hydrobenzochinon

e) Umsetzung von $[(Fe(L-N_4Me_2)(\mu-O_2CPh))_2](BPh_4)_2 \cdot 2 MeCN$ (**12**) und $[(Fe(L-N_4Me_2)(Bz))_2(\mu-O)](BPh_4)_2$ (**13**) mit 2,6-Di-*tert.*-butylphenol

Die beiden Verbindungen $[(Fe(L-N_4Me_2)(\mu-Bz))_2](BPh_4)_2 \cdot 2 MeCN$ (16.2 mg, 0.01 mmol) und $[(Fe(L-N_4Me_2)(Bz))_2(\mu-O)](BPh_4)_2$ (15.45 mg, 0.01 mmol) werden unter einer Stickstoffatmosphäre jeweils in deuteriertem Acetonitril (4 ml) mit zehn Äquivalenten 2,6-Di-*tert.*-butylphenol (20.6 mg, 0.1 mmol) gelöst. Anschließend wird die Stickstoffatmosphäre durch eine reine Sauerstoffatmosphäre ersetzt. Die Reaktionstemperatur wird mit Hilfe eines Wasserbades konstant auf 25 °C gehalten. Der Verlauf der Reaktion wird durch 1H -NMR-Spektroskopie verfolgt.

Ansatz: 16.2 mg (0.01 mmol) $[(Fe(L-N_4Me_2)(\mu-O_2CPh))_2](BPh_4)_2 \cdot 2 MeCN$
15.5 mg (0.01 mmol) $[(Fe(L-N_4Me_2)(O_2CPh))_2(\mu-O)](BPh_4)_2$
20.6 mg (0.1 mmol) 2,6-Di-*tert.*-butylphenol

6. Literatur

1. E.I. Solomon, T.C. Brunold, M.I. Davis, J.N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A.J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou *J.Chem.Rev.* **2000**, *100*, 235
2. H.M. Hanauske-Abel, V.J. Günzler *Theor.Biol.* **1982**, *94*, 421
3. K.I. Kivirikko, R. Myllylä, T. Pihlajaniemi in *Post-Translational Modifications of Proteins*, Harding J.J., Gabbie, M.J.C., Eds.; CRC Press: BocaRaton, Fl, **1992**; pp 1-51
4. J.E. Baldwin, R.M. Adlington, N.P. Crouch, C.J. Schofield, N.J. Turner, R.T. Aplin *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9881
5. Y.-M. Chiou, L. Que *JACS* **1992**, *114*, 7567
6. R. Myllylä, D.D. Kaska, K.I. Kivirikko *Biochem.J.* **1989**, *263*, 609
7. F.C. Bradley, C. Lindstedt, J.D. Lipscomb, L. Que, A.L. Roe, M. Rundgren *J.Biol.Chem.* **1986**, *261*, 11693
8. L.D. Thornburg, J. Stuble *JACS* **1988**, *111*, 7632
9. Tuderman et al. *Eur.J.Biochem.* **1977**, *80*, 341
10. L. Bankel, G. Lindstedt, S. Lindstedt *J.Biol.Chem.* **1972**, *247*, 6128
11. L. Que, R.Y.N. Ho *Chem.Rev.* **1996**, *96*, 2607
12. K. Valegard, A.C.T. Vanschellinga, M.D. Lloyd, T. Hara, S. Ramaswamy, A. Perrakis, A. Thompson, H.J. Lee, J.E. Baldwin, C.J. Schofield, J. Hajdu, I. Andersson *Nature* **1998**, *394*, 805
13. M. Costas, M.P. Mehn, M.P. Jensen, L. Que *Chem.Rev.* **2004**, *104*, 939
14. Y.-M. Chiou, L. Que *JACS* **1995**, *117*, 3999
15. Hikichi, S. ; Ojihara, T. ; Fujisawa, K. ; Kitajima, N. ; Akita, M. ; Moro-oka, Y. *Inorg.Chem.* **1997**, *36*, 4539
16. Hegg, E.L. ; Ho, R.Y.N.; Que, L., Jr. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, *121*, 1972
17. Y.-M. Chiou, L. Que *Inorg.Chem.* **1995**, *34*, 3270
18. Christian Rauber, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, 2003
19. Hesse, Maier, Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Thieme **2002**
20. Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, 5th Edition, Wiley & Sons, New York, **1997**
21. M.R. Bukowski, H.L. Halfen, T. van den Berg, J.A. Halfen, L. Que *Angew.Chem., Int.Ed.* **2005**, *44*, 584

22. S. Menage, L. Que *Inorg.Chem.* **1990**, 29, 4293
23. E.K. Brechin, M.J. Knapp, J.C. Huffman,, D.N. Hendrickson, G. Christou *Inorg.Chim.Acta* **2000**, 297, 389
24. S. Ogo, S. Wada, Y. Watanabe, M. Iwase, A. Wada, M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga *Angew.Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2102
25. Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101 Aufl., de Gruyter, **1995**
26. A.S. Batsanow, O.S. Manole, Y.T. Struchkov, G.P. Zol'nikova, D.N. Kravtsov *Russ.Chem.Bull.* **1993**, 395
27. R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Zsolnai *Chem.Ber.* **1988**, 121, 1557
28. F.W.B. Einstein, A.C. Willis *Inorg.Chem.* **1978**,17,3040
29. W.R. Scheidt, D.K. Geiger, Y.J. Lee, P. Gans, J.-C. Marchon *Inorg.Chem.* **1992**, 31, 2660
30. P. Gans, G. Buisson, E. Duee, J.-R. Regnard, J.-C. Marchon *Chem.Commun.* **1979**, 393
31. S. Taktak, S.V. Kryator, E.V. Rybak-Akimova *Inorg.Chem.* **2004**, 43, 7196
32. B.J. O'Keefe, L.E. Breyfogle, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman *JACS* **2002**, 124, 4384
33. H.-J. Krueger 2,11,-Diaza[3.3](2,6)Pyridinophane- A unique class of ligands (Habilitation) Hamburg, **1997**
34. A.S. Borovik, V. Papaelfthymiou, L.F. Taylor, O.P. Anderson, L. Que *JACS*, **1989**, 111, 6183
35. G.J. Halder, S.M. Neville, C.J. Kepert *Cryst.Eng.Comm.* **2005**, 7, 266
36. P. Kanaman, Y. Yamada, A. Onoda, T. Okamura, S. Adachi, H. Yamamoto, N. Keyama *Inorg.Chim.Acta* **2005**, 358, 331
37. Flarg et al. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 597, 196
38. S.M. Janes, D.Mu, D. Wemmer, A.J. Smith, S.Kaur, D. Maltby, A. Burlingame, J.P. Klinman *Science* **1990**, 248, 981
39. S.M. Janes, M.M. Paleic, C.H. Scaman, A.J. Smidy, D. Brown, E.Dooley, M.Mure, J.P. Klinman *Biochemistry* **1992**, 31, 12147
40. D.Mu, S.M. Janes, A.J. Smith, D.E. Brown, D.M. Dooley, J.P. Klinman *J.Biol.Chem.* **1992**, 267, 7979
41. M.Mure, J.P. Klinman *JACS*, **1995**, 117, 8698
42. R. OH, E. Pinker, P.Kajtna *Mh.Chem.* **1979**, 110, 51
43. R. OH, E. Pinker, P.Kajtna *Mh.Chem.* **1980**, 111, 813
44. J.S. Nimik, H.S. Mosher *J.Org.Chem.* **1981**, 46, 211

45. C.E. MacBeth, A.P. Golombek, V.G. Young Jr., C. Yang, K. Kuczera, M.P. Hendrich, A.S. Boranik *Science* **2000**, 289, 938
46. S. Ogo, S. Wada, Y. Watanabe, M. Iwase, A. Wada, M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga *Angew.Chem.Int.Ed.* **1998**, 37, 2102
47. S. Ogo, R. Yamahara, M. Roach, T. Suenobu, M. Aki, T. Ogura, T. Kitagawa, H. Masuda, S. Fukuzumi, Y. Watanabe *Inorg.Chem.* **2002**, 41, 5513
48. E.C. Wilkinson, Y. Dong, L. Que *JACS* **1994**, 116, 8394
49. J. Burger, P. Klufers *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1997**, 623, 1547
50. Menger, Carnahan *JOC* **1985**, 50, 3927
51. B. Feringa, H. Wijnberg *Bioorg.Chem.* **1978**, 7, 397
52. T. Kametani, K. Fukumoto *Synthesis* **1972**, 657
53. H. Musso *Angew.Chem.* **1963**, 75, 965
54. Hayes, Turner, Waters *J.Chem.Soc.* **1956**, 2823
55. A.S. Hay, H.S. Blanchard, G.F. Endres, J.W. Eustance *JACS* **1959**, 81, 6335
56. A.S. Hay *J.Polym.Sci.* **1962**, 58, 581
57. H. Finkbeiner, A.S. Hay, H.S. Blanchard, J.W. Eustance *J.Org.Chem.* **1966**, 31, 549
58. G.F. Endres, A.S. Hay, J.W. Eustance *J.Org.Chem.* **1963**, 28, 1300
59. W. Brenner, Ger.Patent 2, **1972**, 221, 624 to Hoffmann - La Roche
60. E.M. Kosower, A.S. Wu *J.Org.Chem.* **1963**, 28, 633
61. H.M. van Dort, H.J. Geursen *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas* **1967**, 520, 86
62. L.H. Vogt, J.G. Wirth, H.L. Finkbeiner *J.Org.Chem.* **1969**, 34, 273
63. D.L. Tomaja, L.H. Vogt, J.G. Wirth *J.Org.Chem.* **1970**, 35, 2029
64. Kurosawa et al.; *J.Che.Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1919
65. Cook, English, Wilson; *JOC* **1958**, 23, 755
66. Joshi et al.; *TL* **1994** (35), 28, 5083
67. M. Matsumoto, K. Kuroda *TL*, **1981**, 22, 4437
68. A. Nishinaga, K. Watanabe, T. Matsuura *TL*, **1974**, 1291
69. M.P. Byrn, C.J. Curtis, Y. Hsiou, S.I. Khan, P.A. Sawin, S.K. Tendick, A. Terzis, C.E. Strause *JACS* **1993**, 115, 9480
70. J. W. Pyrz, A.L. Roe, L.J. Stern, L. Que *JACS*, **1985**, 107, 614
71. R.H. Heistand, R.B. Lauffer, E. Fikrig, L. Que *JACS* **1982**, 104 2789
72. H. Nishino, H. Satoh, M. Yamashita, K. Kurosawa, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1919
73. J. Knaudt et al. *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 86

74. J. Zhou, A. Rieker *J.Chem.Soc. Perkin Trans.* **1997**, 2, 931
75. K. Omura *J.Org.Chem.* **1998**, 63, 10031
76. D. McGrath, C. Shanahan, *J.Org.Chem.* **2005**, 70, 1054
77. W. Baik, H.J. Lee, J.M. Jang, S. Koo, B.H. Kim *JOC* **2000**, 65, 108
78. V. Balogh, M. Fétizon, M. Goefier *J.Org.Chem.* **1971**, 36, 1339
79. K. Mukai et al. *Bull.Chem.Soc.JPN.* **1967**, 40, 2731
80. K.H. Hausser et al. *Mol.Phys.* **1965**, 10, 253
81. Krüger, H.-J. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928
82. W.E. Cleland, D.A. Holtman, M. Sabat, J.A. Ibers, G.C. DeFotis, B.A. Averill *JACS*, **1983**, 105, 6021
83. J.E. Boldwin, R.M. Adlington, N.P. Crouch, C.J. Schofield, N.J. Turner, R.T. Aplin *Tetrahedron* **1991**, 47, 9881
84. C. Faulmann, S. Dorbes, B.G. de Bonneval, G. Molnár, A. Bousseksou, C. Gomez-Garcia, E. Coronado, L.Valade *Eur.J.Inorg.Chem.* **2005**, 3261
85. S. Perkarki, R. Adams, *Techniques of Chemistry, PartII A, Elektrochemical Methods*, A. Weissberger, B. Possiter, Eds. Wiley & Sons: New York, **1971**, 542

7. Anhang

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1.

Summenformel	C ₅₅ H ₆₃ BFeN ₄ O ₃	
Molmasse	894.75	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 13.2248(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.5454(5)$ Å	$\beta = 100.211(2)^\circ$
	$c = 16.7435(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4695.22(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.266 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.370 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.33 x 0.12 x 0.11 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.45 bis 27.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24700	
Unabhängige Reflexe	9932 (Rint = 0.0657)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.9604 und 0.8876	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	9932 / 0 / 585	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0966	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1136, wR2 = 0.1163	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0472P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.941	
Größtes Maximum und Minimum	0.774 und -0.316 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen und O-H) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe}; p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 1.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	-2991(1)	3324(1)	1826(1)	22(1)
N(1)	-1640(2)	3019(1)	1094(1)	23(1)
N(2)	-1914(2)	4078(1)	2046(1)	24(1)
N(3)	-3385(2)	3777(1)	3041(1)	23(1)
N(4)	-1801(2)	2967(1)	2750(1)	21(1)
C(1)	-1099(2)	3615(1)	1018(2)	34(1)
C(2)	-1049(2)	4029(1)	1739(2)	24(1)
C(3)	-163(2)	4352(1)	2070(2)	30(1)
C(4)	-169(2)	4708(1)	2755(2)	34(1)
C(5)	-1041(2)	4728(1)	3097(2)	30(1)
C(6)	-1913(2)	4404(1)	2732(2)	25(1)
C(7)	-2886(2)	4398(1)	3068(2)	35(1)
C(8)	-2810(2)	3386(1)	3699(2)	31(1)
C(9)	-1824(2)	3118(1)	3519(2)	23(1)
C(10)	-995(2)	3016(1)	4129(2)	32(1)
C(11)	-120(2)	2765(2)	3929(2)	37(1)
C(12)	-74(2)	2636(1)	3127(2)	30(1)
C(13)	-936(2)	2744(1)	2544(2)	22(1)
C(14)	-948(2)	2609(1)	1659(2)	32(1)
C(15)	-1931(2)	2717(1)	259(2)	28(1)
C(16)	-985(2)	2541(2)	-100(2)	42(1)
C(17)	-2616(2)	3160(1)	-314(2)	30(1)
C(18)	-2561(2)	2126(1)	332(2)	38(1)
C(19)	-4509(2)	3845(1)	3147(2)	29(1)
C(20)	-5072(2)	4306(1)	2529(2)	33(1)
C(21)	-5050(2)	3217(1)	2993(2)	40(1)
C(22)	-4596(2)	4058(2)	4009(2)	39(1)
O(1)	-5231(2)	2813(1)	715(1)	39(1)

O(2)	-4200(1)	3632(1)	1015(1)	28(1)
C(23)	-5029(2)	3371(1)	675(2)	26(1)
C(24)	-5836(2)	3790(1)	194(2)	31(1)
C(25)	-5785(2)	4424(2)	255(2)	45(1)
C(26)	-6541(3)	4801(2)	-178(3)	59(1)
C(27)	-7353(2)	4530(2)	-699(2)	51(1)
C(28)	-7415(2)	3903(2)	-756(2)	44(1)
C(29)	-6672(2)	3526(2)	-310(2)	35(1)
O(3)	-3728(1)	2460(1)	1779(1)	36(1)
C(30)	-3651(2)	1930(1)	2289(2)	39(1)
C(31)	-4024(3)	1351(1)	1847(2)	50(1)
B(1)	-2857(2)	3860(2)	-3034(2)	25(1)
C(32)	-2037(2)	4024(1)	-2198(2)	28(1)
C(33)	-1109(2)	3706(1)	-1982(2)	34(1)
C(34)	-368(2)	3877(2)	-1319(2)	45(1)
C(35)	-535(3)	4375(2)	-850(2)	46(1)
C(36)	-1432(2)	4703(2)	-1042(2)	40(1)
C(37)	-2167(2)	4530(1)	-1709(2)	35(1)
C(38)	-4050(2)	3990(1)	-2939(2)	27(1)
C(39)	-4405(2)	3920(1)	-2208(2)	35(1)
C(40)	-5430(2)	3966(1)	-2140(2)	46(1)
C(41)	-6155(2)	4092(1)	-2824(2)	45(1)
C(42)	-5849(2)	4163(1)	-3555(2)	42(1)
C(43)	-4819(2)	4113(1)	-3616(2)	36(1)
C(44)	-2474(2)	4312(1)	-3705(2)	27(1)
C(45)	-2782(2)	4930(2)	-3792(2)	37(1)
C(46)	-2378(3)	5349(2)	-4278(2)	43(1)
C(47)	-1634(2)	5157(2)	-4712(2)	41(1)
C(48)	-1309(2)	4555(2)	-4644(2)	38(1)
C(49)	-1727(2)	4142(2)	-4152(2)	31(1)
C(50)	-2862(2)	3121(1)	-3274(2)	26(1)
C(51)	-3152(2)	2924(2)	-4083(2)	34(1)
C(52)	-3265(2)	2307(2)	-4295(2)	40(1)
C(53)	-3087(2)	1848(2)	-3722(2)	46(1)
C(54)	-2817(2)	2017(2)	-2920(2)	41(1)
C(55)	-2704(2)	2640(1)	-2706(2)	35(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 1.

Fe(1)-O(2)	2.0176(16)	O(1)-C(23)	1.236(3)
Fe(1)-O(3)	2.0967(18)	O(2)-C(23)	1.273(3)
Fe(1)-N(4)	2.1438(19)	C(23)-C(24)	1.515(4)
Fe(1)-N(2)	2.148(2)	C(24)-C(25)	1.371(4)
Fe(1)-N(3)	2.395(2)	C(24)-C(29)	1.388(4)
Fe(1)-N(1)	2.430(2)	C(25)-C(26)	1.387(4)
N(1)-C(14)	1.486(3)	C(26)-C(27)	1.387(5)
N(1)-C(1)	1.486(3)	C(27)-C(28)	1.355(5)
N(1)-C(15)	1.528(3)	C(28)-C(29)	1.385(4)
N(2)-C(2)	1.339(4)	O(3)-C(30)	1.418(3)
N(2)-C(6)	1.346(3)	C(30)-C(31)	1.490(4)
N(3)-C(8)	1.485(3)	B(1)-C(44)	1.634(4)
N(3)-C(7)	1.487(3)	B(1)-C(38)	1.637(4)
N(3)-C(19)	1.536(3)	B(1)-C(50)	1.642(4)
N(4)-C(9)	1.333(3)	B(1)-C(32)	1.650(4)
N(4)-C(13)	1.341(3)	C(32)-C(37)	1.391(4)
C(1)-C(2)	1.492(4)	C(32)-C(33)	1.397(4)
C(2)-C(3)	1.392(4)	C(33)-C(34)	1.394(4)
C(3)-C(4)	1.382(4)	C(34)-C(35)	1.371(5)
C(4)-C(5)	1.376(4)	C(35)-C(36)	1.370(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(36)-C(37)	1.395(4)
C(5)-C(6)	1.393(4)	C(38)-C(39)	1.395(4)
C(6)-C(7)	1.492(4)	C(38)-C(43)	1.407(4)
C(8)-C(9)	1.505(4)	C(39)-C(40)	1.384(4)
C(9)-C(10)	1.378(3)	C(40)-C(41)	1.384(5)
C(10)-C(11)	1.372(4)	C(41)-C(42)	1.363(5)
C(11)-C(12)	1.383(4)	C(42)-C(43)	1.389(4)
C(12)-C(13)	1.384(3)	C(44)-C(45)	1.391(4)
C(13)-C(14)	1.507(4)	C(44)-C(49)	1.391(4)
C(15)-C(16)	1.529(4)	C(45)-C(46)	1.385(4)
C(15)-C(17)	1.531(3)	C(46)-C(47)	1.385(5)
C(15)-C(18)	1.538(4)	C(47)-C(48)	1.364(4)
C(19)-C(20)	1.528(4)	C(48)-C(49)	1.392(4)
C(19)-C(21)	1.532(4)	C(50)-C(55)	1.398(4)
C(19)-C(22)	1.538(4)	C(50)-C(51)	1.406(4)

C(51)-C(52)	1.377(4)	C(53)-C(54)	1.376(5)
C(52)-C(53)	1.370(5)	C(54)-C(55)	1.389(4)
O(2)-Fe(1)-O(3)	87.67(7)	N(1)-C(1)-C(2)	113.5(2)
O(2)-Fe(1)-N(4)	174.99(9)	N(2)-C(2)-C(3)	121.6(3)
O(3)-Fe(1)-N(4)	89.15(7)	N(2)-C(2)-C(1)	116.1(2)
O(2)-Fe(1)-N(2)	106.79(8)	C(3)-C(2)-C(1)	122.3(3)
O(3)-Fe(1)-N(2)	165.32(7)	C(4)-C(3)-C(2)	118.7(3)
N(4)-Fe(1)-N(2)	76.59(8)	C(5)-C(4)-C(3)	119.4(2)
O(2)-Fe(1)-N(3)	99.89(7)	C(4)-C(5)-C(6)	119.6(3)
O(3)-Fe(1)-N(3)	102.98(8)	N(2)-C(6)-C(5)	120.7(3)
N(4)-Fe(1)-N(3)	77.06(8)	N(2)-C(6)-C(7)	116.5(2)
N(2)-Fe(1)-N(3)	77.47(8)	C(5)-C(6)-C(7)	122.8(3)
O(2)-Fe(1)-N(1)	108.37(8)	N(3)-C(7)-C(6)	113.8(2)
O(3)-Fe(1)-N(1)	96.88(8)	N(3)-C(8)-C(9)	114.6(2)
N(4)-Fe(1)-N(1)	75.86(8)	N(4)-C(9)-C(10)	121.7(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	76.48(8)	N(4)-C(9)-C(8)	117.1(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	145.95(7)	C(10)-C(9)-C(8)	121.1(3)
C(14)-N(1)-C(1)	108.5(2)	C(11)-C(10)-C(9)	118.5(3)
C(14)-N(1)-C(15)	110.8(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.0(2)
C(1)-N(1)-C(15)	109.7(2)	C(11)-C(12)-C(13)	118.6(3)
C(14)-N(1)-Fe(1)	105.32(17)	N(4)-C(13)-C(12)	120.9(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	102.59(15)	N(4)-C(13)-C(14)	117.5(2)
C(15)-N(1)-Fe(1)	119.20(14)	C(12)-C(13)-C(14)	121.6(3)
C(2)-N(2)-C(6)	119.8(2)	N(1)-C(14)-C(13)	114.1(2)
C(2)-N(2)-Fe(1)	117.38(18)	N(1)-C(15)-C(16)	112.0(2)
C(6)-N(2)-Fe(1)	116.18(18)	N(1)-C(15)-C(17)	109.4(2)
C(8)-N(3)-C(7)	108.7(2)	C(16)-C(15)-C(17)	110.0(3)
C(8)-N(3)-C(19)	110.3(2)	N(1)-C(15)-C(18)	109.4(2)
C(7)-N(3)-C(19)	110.1(2)	C(16)-C(15)-C(18)	108.6(3)
C(8)-N(3)-Fe(1)	103.83(16)	C(17)-C(15)-C(18)	107.3(2)
C(7)-N(3)-Fe(1)	103.34(17)	C(20)-C(19)-C(21)	107.7(2)
C(19)-N(3)-Fe(1)	119.88(14)	C(20)-C(19)-N(3)	110.4(2)
C(9)-N(4)-C(13)	120.2(2)	C(21)-C(19)-N(3)	109.2(2)
C(9)-N(4)-Fe(1)	117.99(17)	C(20)-C(19)-C(22)	109.5(2)
C(13)-N(4)-Fe(1)	119.56(17)	C(21)-C(19)-C(22)	108.1(3)

N(3)-C(19)-C(22)	111.8(2)	C(42)-C(43)-C(38)	122.3(3)
C(23)-O(2)-Fe(1)	132.32(18)	C(45)-C(44)-C(49)	114.7(3)
O(1)-C(23)-O(2)	125.6(2)	C(45)-C(44)-B(1)	121.4(3)
O(1)-C(23)-C(24)	118.0(2)	C(49)-C(44)-B(1)	123.3(3)
O(2)-C(23)-C(24)	116.4(3)	C(46)-C(45)-C(44)	123.3(3)
C(25)-C(24)-C(29)	118.5(3)	C(45)-C(46)-C(47)	119.9(3)
C(25)-C(24)-C(23)	122.2(2)	C(48)-C(47)-C(46)	118.8(3)
C(29)-C(24)-C(23)	119.3(3)	C(47)-C(48)-C(49)	120.3(3)
C(24)-C(25)-C(26)	121.5(3)	C(44)-C(49)-C(48)	123.0(3)
C(27)-C(26)-C(25)	119.2(3)	C(55)-C(50)-C(51)	114.5(3)
C(28)-C(27)-C(26)	119.6(3)	C(55)-C(50)-B(1)	123.9(2)
C(27)-C(28)-C(29)	121.2(3)	C(51)-C(50)-B(1)	121.2(2)
C(28)-C(29)-C(24)	120.0(3)	C(52)-C(51)-C(50)	122.6(3)
C(30)-O(3)-Fe(1)	135.14(16)	C(53)-C(52)-C(51)	121.2(3)
O(3)-C(30)-C(31)	113.1(3)	C(52)-C(53)-C(54)	118.4(3)
C(44)-B(1)-C(38)	112.7(2)	C(53)-C(54)-C(55)	120.4(3)
C(44)-B(1)-C(50)	113.4(2)	C(54)-C(55)-C(50)	122.9(3)
C(38)-B(1)-C(50)	103.2(2)		
C(44)-B(1)-C(32)	102.6(2)		
C(38)-B(1)-C(32)	112.4(2)		
C(50)-B(1)-C(32)	112.9(2)		
C(37)-C(32)-C(33)	115.3(2)		
C(37)-C(32)-B(1)	122.4(2)		
C(33)-C(32)-B(1)	121.9(3)		
C(34)-C(33)-C(32)	122.5(3)		
C(35)-C(34)-C(33)	120.1(3)		
C(36)-C(35)-C(34)	119.4(3)		
C(35)-C(36)-C(37)	120.1(3)		
C(32)-C(37)-C(36)	122.7(3)		
C(39)-C(38)-C(43)	114.8(3)		
C(39)-C(38)-B(1)	123.1(2)		
C(43)-C(38)-B(1)	121.7(3)		
C(40)-C(39)-C(38)	123.5(3)		
C(41)-C(40)-C(39)	119.3(3)		
C(42)-C(41)-C(40)	119.6(3)		
C(41)-C(42)-C(43)	120.6(3)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 1.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	21(1)	28(1)	17(1)	0(1)	2(1)	0(1)
N(1)	23(1)	30(1)	15(1)	0(1)	3(1)	1(1)
N(2)	27(1)	25(1)	20(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
N(3)	23(1)	31(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
N(4)	19(1)	27(1)	18(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(1)	38(2)	41(2)	24(2)	-6(2)	14(1)	-10(1)
C(2)	31(2)	23(2)	20(2)	3(1)	7(1)	-3(1)
C(3)	27(2)	32(2)	34(2)	4(1)	10(1)	-4(1)
C(4)	33(2)	30(2)	38(2)	-1(2)	2(1)	-11(1)
C(5)	38(2)	25(2)	28(2)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(6)	32(2)	22(2)	22(2)	0(1)	8(1)	3(1)
C(7)	32(2)	39(2)	36(2)	-11(2)	14(1)	-3(1)
C(8)	25(1)	46(2)	21(2)	0(2)	4(1)	6(1)
C(9)	26(1)	27(2)	16(1)	4(1)	4(1)	0(1)
C(10)	32(2)	46(2)	16(1)	2(1)	-1(1)	4(1)
C(11)	28(2)	52(2)	26(2)	1(2)	-6(1)	7(1)
C(12)	22(2)	41(2)	26(2)	1(1)	2(1)	10(1)
C(13)	29(2)	18(1)	19(1)	1(1)	7(1)	2(1)
C(14)	30(2)	43(2)	22(2)	-3(1)	3(1)	10(1)
C(15)	31(2)	38(2)	17(1)	-7(1)	5(1)	3(1)
C(16)	41(2)	60(2)	26(2)	-16(2)	6(1)	12(2)
C(17)	35(2)	39(2)	16(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(18)	45(2)	36(2)	29(2)	-6(2)	-7(1)	-3(1)
C(19)	25(2)	43(2)	21(2)	2(1)	7(1)	7(1)
C(20)	30(2)	45(2)	25(2)	-4(2)	5(1)	8(1)
C(21)	30(2)	48(2)	44(2)	-1(2)	13(1)	-1(1)
C(22)	40(2)	57(2)	22(2)	2(2)	10(1)	12(2)
O(1)	39(1)	43(1)	31(1)	-1(1)	-4(1)	-4(1)
O(2)	27(1)	36(1)	21(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(23)	29(2)	33(2)	18(1)	2(1)	6(1)	-4(1)
C(24)	27(2)	40(2)	25(2)	5(2)	4(1)	-3(1)
C(25)	38(2)	48(2)	45(2)	13(2)	-2(2)	-3(2)
C(26)	50(2)	49(2)	73(3)	7(2)	-2(2)	10(2)

C(27)	37(2)	70(3)	44(2)	17(2)	0(2)	13(2)
C(28)	26(2)	71(3)	35(2)	5(2)	2(1)	4(2)
C(29)	30(2)	45(2)	30(2)	1(2)	3(1)	1(1)
O(3)	29(1)	33(1)	42(1)	4(1)	-2(1)	-2(1)
C(30)	42(2)	29(2)	47(2)	15(2)	10(2)	0(1)
C(31)	51(2)	34(2)	67(3)	3(2)	13(2)	-7(2)
B(1)	24(2)	33(2)	17(2)	2(2)	6(1)	2(1)
C(32)	30(2)	38(2)	18(1)	1(1)	11(1)	-3(1)
C(33)	30(2)	52(2)	21(2)	-3(2)	8(1)	-3(1)
C(34)	28(2)	75(2)	30(2)	3(2)	1(1)	-2(2)
C(35)	42(2)	67(2)	26(2)	2(2)	-1(1)	-24(2)
C(36)	57(2)	37(2)	26(2)	-3(2)	11(1)	-16(2)
C(37)	39(2)	40(2)	26(2)	4(2)	8(1)	-3(1)
C(38)	31(2)	21(2)	31(2)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(39)	35(2)	38(2)	35(2)	6(2)	14(1)	6(1)
C(40)	44(2)	38(2)	64(3)	12(2)	32(2)	7(2)
C(41)	30(2)	31(2)	77(3)	-8(2)	22(2)	1(1)
C(42)	30(2)	35(2)	57(2)	-10(2)	-4(2)	2(1)
C(43)	31(2)	41(2)	33(2)	-10(2)	0(1)	5(1)
C(44)	27(2)	39(2)	14(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C(45)	40(2)	50(2)	24(2)	9(2)	12(1)	5(2)
C(46)	53(2)	40(2)	37(2)	7(2)	11(2)	2(2)
C(47)	49(2)	53(2)	22(2)	7(2)	8(1)	-13(2)
C(48)	32(2)	59(2)	22(2)	-4(2)	8(1)	-9(2)
C(49)	26(2)	47(2)	20(2)	-1(1)	4(1)	1(1)
C(50)	22(1)	38(2)	20(2)	4(1)	3(1)	4(1)
C(51)	29(2)	47(2)	24(2)	-6(2)	2(1)	4(1)
C(52)	33(2)	47(2)	38(2)	-13(2)	8(1)	1(2)
C(53)	34(2)	45(2)	63(3)	-12(2)	16(2)	0(2)
C(54)	34(2)	41(2)	51(2)	9(2)	14(1)	4(1)
C(55)	29(2)	47(2)	29(2)	-2(2)	8(1)	4(1)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 1.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1455	3838	531	40
H(1B)	-391	3525	935	40
H(3)	435	4328	1829	36
H(4)	424	4938	2989	41
H(5)	-1049	4960	3578	36
H(7A)	-2737	4541	3638	42
H(7B)	-3375	4695	2757	42
H(8A)	-3260	3041	3809	37
H(8B)	-2651	3640	4199	37
H(10)	-1028	3118	4675	38
H(11)	455	2679	4342	44
H(12)	537	2476	2980	36
H(14A)	-240	2652	1549	39
H(14B)	-1163	2173	1548	39
H(16A)	-559	2910	-127	63
H(16B)	-1203	2373	-648	63
H(16C)	-586	2227	244	63
H(17A)	-3130	3344	-30	45
H(17B)	-2962	2930	-789	45
H(17C)	-2193	3489	-488	45
H(18A)	-2145	1831	696	57
H(18B)	-2764	1938	-205	57
H(18C)	-3178	2234	552	57
H(20A)	-4863	4239	2003	50
H(20B)	-4897	4730	2714	50
H(20C)	-5815	4243	2475	50
H(21A)	-5771	3259	3053	60
H(21B)	-4710	2913	3387	60
H(21C)	-5015	3076	2442	60
H(22A)	-5318	4138	4037	59
H(22B)	-4196	4439	4140	59
H(22C)	-4328	3732	4398	59
H(25)	-5220	4610	601	53

H(26)	-6502	5239	-118	70
H(27)	-7863	4782	-1014	61
H(28)	-7977	3719	-1107	53
H(29)	-6735	3088	-350	43
H(3A)	-4326	2484	1511	54
H(30A)	-4055	2003	2725	47
H(30B)	-2924	1873	2549	47
H(31A)	-4752	1397	1608	75
H(31B)	-3941	1001	2227	75
H(31C)	-3626	1274	1417	75
H(33)	-977	3360	-2300	40
H(34)	254	3647	-1192	54
H(35)	-33	4491	-395	55
H(36)	-1554	5050	-721	48
H(37)	-2782	4766	-1834	41
H(39)	-3918	3837	-1732	42
H(40)	-5635	3912	-1628	55
H(41)	-6860	4128	-2785	53
H(42)	-6345	4247	-4026	50
H(43)	-4627	4164	-4132	43
H(45)	-3296	5071	-3504	45
H(46)	-2610	5767	-4314	51
H(47)	-1355	5439	-5050	49
H(48)	-795	4418	-4934	45
H(49)	-1491	3725	-4121	37
H(51)	-3276	3228	-4499	40
H(52)	-3469	2197	-4850	47
H(53)	-3149	1423	-3873	56
H(54)	-2706	1707	-2511	49
H(55)	-2512	2743	-2148	42

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6.

Summenformel	C ₆₄ H ₇₃ BF _e N ₄ O ₃	
Molmasse	1012.92	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	a = 14.2556(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.9381(3) Å	$\beta = 98.469(2)^\circ$
	c = 30.4871(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5561.7(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.210 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.320 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.35 x 0.24 x 0.12 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.79 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47048	
Unabhängige Reflexe	15972 (R _{int} = 0.0632)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9626 und 0.8961	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	15972 / 19 / 725	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0475, wR ₂ = 0.0854	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1115, wR ₂ = 0.1055	
Wichtungsschema	w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.0419P)^2$] mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
GooF (alle Daten)	0.945	
Größtes Maximum und Minimum	0.406 und -0.310 eÅ ⁻³	

Das koordinierte Benzoat-Ion ist fehlgeordnet (50:50). Das Wasserstoffatom am koordinierten Benzylalkoholmolekül ist frei verfeinert mit einem Temperaturfaktor von 1.2 versehen.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR₂ und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R₁ basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2 σ (F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.**Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 6.**U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2317(1)	1822(1)	5870(1)	23(1)
N(1)	1238(1)	1056(1)	6281(1)	25(1)
N(2)	2086(1)	2920(1)	6346(1)	23(1)
N(3)	3759(1)	2802(1)	5972(1)	26(1)
N(4)	3219(1)	1132(1)	6387(1)	25(1)
C(1)	645(1)	1963(2)	6369(1)	30(1)
C(2)	1247(1)	2906(2)	6495(1)	26(1)
C(3)	998(1)	3702(2)	6757(1)	32(1)
C(4)	1629(1)	4501(2)	6867(1)	34(1)
C(5)	2522(1)	4469(2)	6737(1)	30(1)
C(6)	2732(1)	3649(1)	6479(1)	23(1)
C(7)	3722(1)	3445(2)	6376(1)	27(1)
C(8)	4489(1)	1982(2)	6081(1)	31(1)
C(9)	4160(1)	1176(2)	6385(1)	28(1)
C(10)	4765(1)	531(2)	6652(1)	37(1)
C(11)	4384(1)	-143(2)	6927(1)	44(1)
C(12)	3424(1)	-139(2)	6948(1)	39(1)
C(13)	2853(1)	528(2)	6675(1)	28(1)
C(14)	1822(1)	724(2)	6708(1)	29(1)
C(15)	3930(1)	3468(2)	5581(1)	32(1)
C(16)	3869(1)	2802(2)	5165(1)	38(1)
C(17)	4903(1)	4003(2)	5656(1)	49(1)
C(18)	3154(1)	4284(2)	5506(1)	40(1)
C(19)	638(1)	160(2)	6068(1)	31(1)
C(20)	1278(1)	-779(2)	6050(1)	38(1)
C(21)	235(1)	439(2)	5593(1)	40(1)
C(22)	-178(1)	-116(2)	6326(1)	44(1)
O(1)	1666(1)	1517(1)	4756(1)	45(1)
O(2)	1454(1)	2434(1)	5354(1)	32(1)
C(23)	1290(1)	2242(2)	4941(1)	34(1)
C(24)	576(9)	2958(12)	4685(4)	30(3)
C(25)	480(10)	2939(14)	4223(4)	39(3)

C(26)	-118(11)	3623(15)	3963(4)	61(4)
C(27)	-626(8)	4316(8)	4171(3)	73(3)
C(28)	-551(6)	4347(6)	4628(3)	70(2)
C(29)	79(6)	3715(5)	4885(3)	47(2)
C(24A)	632(11)	2870(14)	4631(5)	45(4)
C(25A)	640(12)	2913(14)	4180(5)	45(3)
C(26A)	-67(12)	3450(14)	3924(4)	60(4)
C(27A)	-785(7)	3925(8)	4099(3)	61(3)
C(28A)	-805(5)	3861(6)	4549(3)	70(2)
C(29A)	-112(7)	3320(6)	4810(3)	52(2)
O(3)	2644(1)	653(1)	5417(1)	36(1)
C(30)	3399(1)	-48(2)	5392(1)	49(1)
C(31)	3100(1)	-1082(2)	5192(1)	35(1)
C(32)	3735(2)	-1875(2)	5244(1)	50(1)
C(33)	3510(2)	-2826(2)	5059(1)	66(1)
C(34)	2652(2)	-2994(2)	4809(1)	65(1)
C(35)	2030(2)	-2210(2)	4751(1)	75(1)
C(36)	2240(2)	-1248(2)	4942(1)	60(1)
B(1)	2254(1)	7139(2)	7825(1)	26(1)
C(37)	2408(1)	8222(2)	8100(1)	27(1)
C(38)	3212(1)	8853(2)	8123(1)	34(1)
C(39)	3383(2)	9666(2)	8422(1)	42(1)
C(40)	2761(2)	9901(2)	8714(1)	44(1)
C(41)	1937(1)	9321(2)	8685(1)	41(1)
C(42)	1774(1)	8512(2)	8386(1)	35(1)
C(43)	2964(2)	10746(2)	9058(1)	63(1)
C(44)	2615(1)	6194(2)	8177(1)	26(1)
C(45)	2818(1)	6338(2)	8635(1)	39(1)
C(46)	3090(2)	5538(2)	8928(1)	51(1)
C(47)	3181(1)	4543(2)	8783(1)	43(1)
C(48)	3004(1)	4375(2)	8330(1)	37(1)
C(49)	2742(1)	5188(2)	8038(1)	30(1)
C(50)	3444(2)	3670(2)	9105(1)	68(1)
C(51)	1120(1)	7002(1)	7629(1)	24(1)
C(52)	612(1)	6087(2)	7632(1)	26(1)
C(53)	-343(1)	6004(2)	7450(1)	31(1)
C(54)	-841(1)	6848(2)	7263(1)	31(1)

C(55)	-356(1)	7768(2)	7251(1)	33(1)
C(56)	598(1)	7838(2)	7426(1)	31(1)
C(57)	-1888(1)	6771(2)	7088(1)	50(1)
C(58)	2875(1)	7103(1)	7410(1)	28(1)
C(59)	2498(1)	7206(2)	6965(1)	33(1)
C(60)	3055(2)	7184(2)	6626(1)	44(1)
C(61)	4025(2)	7057(2)	6717(1)	50(1)
C(62)	4418(2)	6944(2)	7153(1)	52(1)
C(63)	3859(1)	6965(2)	7491(1)	42(1)
C(64)	4643(2)	7068(2)	6354(1)	86(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 6.

Fe(1)-O(2)	2.0106(12)	C(10)-C(11)	1.377(3)
Fe(1)-N(4)	2.0828(14)	C(11)-C(12)	1.379(3)
Fe(1)-N(2)	2.0909(15)	C(12)-C(13)	1.378(3)
Fe(1)-O(3)	2.1450(14)	C(13)-C(14)	1.509(2)
Fe(1)-N(1)	2.3428(14)	C(15)-C(18)	1.523(3)
Fe(1)-N(3)	2.3962(14)	C(15)-C(16)	1.525(3)
N(1)-C(1)	1.493(2)	C(15)-C(17)	1.536(3)
N(1)-C(14)	1.500(2)	C(19)-C(21)	1.521(3)
N(1)-C(19)	1.528(2)	C(19)-C(20)	1.526(3)
N(2)-C(6)	1.339(2)	C(19)-C(22)	1.539(3)
N(2)-C(2)	1.341(2)	O(1)-C(23)	1.254(3)
N(3)-C(8)	1.489(2)	O(2)-C(23)	1.274(2)
N(3)-C(7)	1.494(2)	C(23)-C(24A)	1.473(10)
N(3)-C(15)	1.519(2)	C(23)-C(24)	1.506(8)
N(4)-C(13)	1.338(2)	C(24)-C(25)	1.395(10)
N(4)-C(9)	1.343(2)	C(24)-C(29)	1.401(11)
C(1)-C(2)	1.509(3)	C(25)-C(26)	1.391(10)
C(2)-C(3)	1.380(3)	C(26)-C(27)	1.365(12)
C(3)-C(4)	1.379(3)	C(27)-C(28)	1.382(10)
C(4)-C(5)	1.389(3)	C(28)-C(29)	1.371(8)
C(5)-C(6)	1.379(3)	C(24A)-C(25A)	1.380(10)
C(6)-C(7)	1.513(2)	C(24A)-C(29A)	1.389(11)
C(8)-C(9)	1.513(3)	C(25A)-C(26A)	1.368(11)
C(9)-C(10)	1.378(3)	C(26A)-C(27A)	1.368(11)

C(27A)-C(28A)	1.378(10)	C(44)-C(49)	1.389(3)
C(28A)-C(29A)	1.366(9)	C(44)-C(45)	1.397(3)
O(3)-C(30)	1.418(2)	C(45)-C(46)	1.385(3)
O(3)-H(03)	0.97(3)	C(46)-C(47)	1.373(3)
C(30)-C(31)	1.504(3)	C(47)-C(48)	1.385(3)
C(31)-C(36)	1.362(3)	C(47)-C(50)	1.507(3)
C(31)-C(32)	1.363(3)	C(48)-C(49)	1.393(3)
C(32)-C(33)	1.371(3)	C(51)-C(52)	1.389(2)
C(33)-C(34)	1.360(4)	C(51)-C(56)	1.404(2)
C(34)-C(35)	1.342(4)	C(52)-C(53)	1.397(2)
C(35)-C(36)	1.386(4)	C(53)-C(54)	1.380(3)
B(1)-C(37)	1.631(3)	C(54)-C(55)	1.380(3)
B(1)-C(58)	1.647(3)	C(54)-C(57)	1.512(2)
B(1)-C(51)	1.648(3)	C(55)-C(56)	1.389(2)
B(1)-C(44)	1.658(3)	C(58)-C(59)	1.392(3)
C(37)-C(42)	1.397(3)	C(58)-C(63)	1.400(2)
C(37)-C(38)	1.400(3)	C(59)-C(60)	1.393(3)
C(38)-C(39)	1.391(3)	C(60)-C(61)	1.380(3)
C(39)-C(40)	1.378(3)	C(61)-C(62)	1.373(3)
C(40)-C(41)	1.386(3)	C(61)-C(64)	1.512(3)
C(40)-C(43)	1.512(3)	C(62)-C(63)	1.392(3)
C(41)-C(42)	1.384(3)		
O(2)-Fe(1)-N(4)	177.49(6)	N(1)-Fe(1)-N(3)	140.63(5)
O(2)-Fe(1)-N(2)	97.71(5)	C(1)-N(1)-C(14)	109.05(14)
N(4)-Fe(1)-N(2)	84.78(6)	C(1)-N(1)-C(19)	112.07(13)
O(2)-Fe(1)-O(3)	86.58(5)	C(14)-N(1)-C(19)	110.97(14)
N(4)-Fe(1)-O(3)	90.93(6)	C(1)-N(1)-Fe(1)	101.31(10)
N(2)-Fe(1)-O(3)	175.60(5)	C(14)-N(1)-Fe(1)	105.12(9)
O(2)-Fe(1)-N(1)	102.18(5)	C(19)-N(1)-Fe(1)	117.60(11)
N(4)-Fe(1)-N(1)	78.14(5)	C(6)-N(2)-C(2)	121.04(15)
N(2)-Fe(1)-N(1)	74.54(5)	C(6)-N(2)-Fe(1)	121.11(11)
O(3)-Fe(1)-N(1)	105.56(6)	C(2)-N(2)-Fe(1)	117.74(12)
O(2)-Fe(1)-N(3)	107.90(5)	C(8)-N(3)-C(7)	108.70(13)
N(4)-Fe(1)-N(3)	72.92(5)	C(8)-N(3)-C(15)	113.08(13)
N(2)-Fe(1)-N(3)	76.75(5)	C(7)-N(3)-C(15)	111.07(15)
O(3)-Fe(1)-N(3)	101.09(5)	C(8)-N(3)-Fe(1)	102.13(11)

C(7)-N(3)-Fe(1)	105.53(9)	C(20)-C(19)-C(22)	109.51(17)
C(15)-N(3)-Fe(1)	115.65(10)	N(1)-C(19)-C(22)	112.06(16)
C(13)-N(4)-C(9)	121.02(16)	C(23)-O(2)-Fe(1)	134.43(13)
C(13)-N(4)-Fe(1)	119.31(11)	O(1)-C(23)-O(2)	124.25(18)
C(9)-N(4)-Fe(1)	118.89(12)	O(1)-C(23)-C(24A)	113.5(6)
N(1)-C(1)-C(2)	111.46(13)	O(2)-C(23)-C(24A)	122.2(7)
N(2)-C(2)-C(3)	120.23(17)	O(1)-C(23)-C(24)	121.9(6)
N(2)-C(2)-C(1)	115.25(16)	O(2)-C(23)-C(24)	113.9(6)
C(3)-C(2)-C(1)	124.49(16)	C(25)-C(24)-C(29)	118.1(8)
C(4)-C(3)-C(2)	119.12(17)	C(25)-C(24)-C(23)	118.1(9)
C(3)-C(4)-C(5)	120.00(18)	C(29)-C(24)-C(23)	123.5(9)
C(6)-C(5)-C(4)	118.14(17)	C(26)-C(25)-C(24)	121.6(10)
N(2)-C(6)-C(5)	121.07(15)	C(27)-C(26)-C(25)	118.5(10)
N(2)-C(6)-C(7)	115.86(15)	C(26)-C(27)-C(28)	121.2(9)
C(5)-C(6)-C(7)	122.68(16)	C(29)-C(28)-C(27)	120.4(9)
N(3)-C(7)-C(6)	114.54(14)	C(28)-C(29)-C(24)	119.9(8)
N(3)-C(8)-C(9)	111.00(13)	C(25A)-C(24A)-C(29A)	119.5(9)
N(4)-C(9)-C(10)	120.67(18)	C(25A)-C(24A)-C(23)	124.3(11)
N(4)-C(9)-C(8)	115.62(15)	C(29A)-C(24A)-C(23)	115.6(10)
C(10)-C(9)-C(8)	123.70(16)	C(26A)-C(25A)-C(24A)	118.3(11)
C(11)-C(10)-C(9)	118.39(18)	C(27A)-C(26A)-C(25A)	122.5(11)
C(10)-C(11)-C(12)	120.53(19)	C(26A)-C(27A)-C(28A)	119.1(9)
C(13)-C(12)-C(11)	118.6(2)	C(29A)-C(28A)-C(27A)	119.4(8)
N(4)-C(13)-C(12)	120.51(17)	C(28A)-C(29A)-C(24A)	121.0(8)
N(4)-C(13)-C(14)	115.09(16)	C(30)-O(3)-Fe(1)	136.51(12)
C(12)-C(13)-C(14)	124.07(17)	C(30)-O(3)-H(03)	114.1(15)
N(1)-C(14)-C(13)	114.31(14)	Fe(1)-O(3)-H(03)	104.8(16)
N(3)-C(15)-C(18)	108.36(14)	O(3)-C(30)-C(31)	114.75(17)
N(3)-C(15)-C(16)	109.57(16)	C(36)-C(31)-C(32)	118.3(2)
C(18)-C(15)-C(16)	108.33(16)	C(36)-C(31)-C(30)	123.1(2)
N(3)-C(15)-C(17)	112.62(15)	C(32)-C(31)-C(30)	118.59(19)
C(18)-C(15)-C(17)	109.24(18)	C(31)-C(32)-C(33)	121.1(2)
C(16)-C(15)-C(17)	108.63(16)	C(34)-C(33)-C(32)	120.7(2)
C(21)-C(19)-C(20)	107.44(17)	C(35)-C(34)-C(33)	118.4(3)
C(21)-C(19)-N(1)	109.61(16)	C(34)-C(35)-C(36)	121.7(2)
C(20)-C(19)-N(1)	108.57(14)	C(31)-C(36)-C(35)	119.8(2)
C(21)-C(19)-C(22)	109.53(15)	C(37)-B(1)-C(58)	111.86(15)

C(37)-B(1)-C(51)	109.22(14)	C(63)-C(58)-B(1)	120.49(16)
C(58)-B(1)-C(51)	109.22(15)	C(58)-C(59)-C(60)	122.80(19)
C(37)-B(1)-C(44)	107.13(15)	C(61)-C(60)-C(59)	121.1(2)
C(58)-B(1)-C(44)	108.96(14)	C(62)-C(61)-C(60)	117.54(19)
C(51)-B(1)-C(44)	110.44(15)	C(62)-C(61)-C(64)	120.7(2)
C(42)-C(37)-C(38)	114.34(18)	C(60)-C(61)-C(64)	121.7(2)
C(42)-C(37)-B(1)	120.10(16)	C(61)-C(62)-C(63)	121.2(2)
C(38)-C(37)-B(1)	125.00(16)	C(62)-C(63)-C(58)	122.7(2)
C(39)-C(38)-C(37)	122.51(19)		
C(40)-C(39)-C(38)	121.51(19)		
C(39)-C(40)-C(41)	117.29(19)		
C(39)-C(40)-C(43)	122.1(2)		
C(41)-C(40)-C(43)	120.6(2)		
C(42)-C(41)-C(40)	120.7(2)		
C(41)-C(42)-C(37)	123.51(19)		
C(49)-C(44)-C(45)	114.39(18)		
C(49)-C(44)-B(1)	122.35(16)		
C(45)-C(44)-B(1)	123.26(18)		
C(46)-C(45)-C(44)	122.9(2)		
C(47)-C(46)-C(45)	121.6(2)		
C(46)-C(47)-C(48)	117.1(2)		
C(46)-C(47)-C(50)	121.3(2)		
C(48)-C(47)-C(50)	121.6(2)		
C(47)-C(48)-C(49)	120.8(2)		
C(44)-C(49)-C(48)	123.16(19)		
C(52)-C(51)-C(56)	114.64(16)		
C(52)-C(51)-B(1)	125.02(16)		
C(56)-C(51)-B(1)	120.30(16)		
C(51)-C(52)-C(53)	122.76(17)		
C(54)-C(53)-C(52)	121.09(18)		
C(55)-C(54)-C(53)	117.64(16)		
C(55)-C(54)-C(57)	121.37(19)		
C(53)-C(54)-C(57)	120.98(19)		
C(54)-C(55)-C(56)	120.81(19)		
C(55)-C(56)-C(51)	123.02(19)		
C(59)-C(58)-C(63)	114.63(17)		
C(59)-C(58)-B(1)	124.89(16)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 6.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe(1)	22(1)	26(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
N(1)	22(1)	26(1)	26(1)	2(1)	0(1)	-3(1)
N(2)	23(1)	25(1)	22(1)	1(1)	3(1)	0(1)
N(3)	24(1)	31(1)	23(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
N(4)	23(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(1)	21(1)	34(1)	35(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
C(2)	25(1)	33(1)	20(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C(3)	28(1)	40(1)	27(1)	-4(1)	4(1)	3(1)
C(4)	40(1)	37(1)	25(1)	-7(1)	5(1)	9(1)
C(5)	36(1)	26(1)	25(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
C(6)	25(1)	25(1)	19(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(7)	29(1)	28(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-7(1)
C(8)	20(1)	38(1)	34(1)	-5(1)	4(1)	1(1)
C(9)	24(1)	30(1)	28(1)	-9(1)	-1(1)	2(1)
C(10)	29(1)	35(1)	45(1)	-7(1)	-8(1)	7(1)
C(11)	41(1)	35(1)	50(1)	4(1)	-18(1)	7(1)
C(12)	44(1)	31(1)	37(1)	8(1)	-9(1)	-4(1)
C(13)	31(1)	24(1)	26(1)	1(1)	-4(1)	-3(1)
C(14)	32(1)	29(1)	25(1)	6(1)	1(1)	-5(1)
C(15)	32(1)	36(1)	29(1)	2(1)	7(1)	-11(1)
C(16)	38(1)	47(1)	30(1)	1(1)	8(1)	-8(1)
C(17)	47(1)	60(2)	42(1)	-2(1)	13(1)	-27(1)
C(18)	53(1)	31(1)	34(1)	6(1)	7(1)	-7(1)
C(19)	26(1)	33(1)	33(1)	-2(1)	1(1)	-11(1)
C(20)	41(1)	30(1)	42(1)	-3(1)	4(1)	-7(1)
C(21)	36(1)	40(1)	41(1)	0(1)	-6(1)	-8(1)
C(22)	38(1)	45(1)	53(1)	-4(1)	12(1)	-18(1)
O(1)	49(1)	49(1)	34(1)	-4(1)	-1(1)	2(1)
O(2)	33(1)	36(1)	25(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(23)	28(1)	39(1)	33(1)	8(1)	-1(1)	-7(1)
C(24)	21(4)	48(7)	21(4)	20(4)	0(3)	-7(4)
C(25)	43(5)	44(5)	24(4)	13(3)	-8(3)	-12(4)
C(26)	54(7)	55(6)	62(8)	31(6)	-33(5)	-2(5)
C(27)	63(6)	68(7)	74(6)	33(5)	-33(4)	-4(5)
C(28)	61(5)	64(6)	82(6)	31(5)	-1(4)	14(4)

C(29)	47(4)	45(5)	43(4)	5(3)	-6(3)	18(4)
C(24A)	46(6)	52(6)	35(5)	2(4)	0(4)	-4(5)
C(25A)	40(4)	51(6)	41(5)	1(4)	1(3)	-23(4)
C(26A)	74(8)	68(8)	35(5)	13(4)	0(4)	-29(6)
C(27A)	45(4)	72(7)	58(5)	32(5)	-15(3)	-6(5)
C(28A)	50(4)	88(7)	71(5)	27(5)	10(3)	17(4)
C(29A)	60(5)	57(5)	35(4)	8(4)	1(3)	10(4)
O(3)	37(1)	36(1)	35(1)	-8(1)	3(1)	10(1)
C(30)	41(1)	47(2)	56(2)	-13(1)	-1(1)	9(1)
C(31)	37(1)	39(1)	29(1)	-3(1)	6(1)	3(1)
C(32)	39(1)	45(2)	66(2)	-9(1)	3(1)	8(1)
C(33)	58(2)	43(2)	97(2)	-9(2)	10(2)	12(1)
C(34)	77(2)	39(2)	77(2)	-16(1)	8(2)	-1(1)
C(35)	62(2)	56(2)	95(2)	-20(2)	-23(2)	3(2)
C(36)	54(1)	42(2)	77(2)	-16(1)	-14(1)	11(1)
B(1)	24(1)	26(1)	28(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(37)	26(1)	25(1)	30(1)	4(1)	0(1)	1(1)
C(38)	33(1)	37(1)	31(1)	3(1)	-1(1)	-5(1)
C(39)	42(1)	35(1)	43(1)	1(1)	-8(1)	-8(1)
C(40)	50(1)	33(1)	42(1)	-7(1)	-16(1)	3(1)
C(41)	43(1)	39(1)	40(1)	-9(1)	2(1)	12(1)
C(42)	30(1)	33(1)	43(1)	-5(1)	2(1)	1(1)
C(43)	78(2)	49(2)	57(2)	-18(1)	-9(1)	2(1)
C(44)	19(1)	30(1)	30(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(45)	49(1)	42(1)	29(1)	2(1)	10(1)	13(1)
C(46)	63(1)	63(2)	27(1)	15(1)	13(1)	22(1)
C(47)	34(1)	51(2)	46(1)	24(1)	14(1)	9(1)
C(48)	25(1)	27(1)	59(2)	9(1)	2(1)	-2(1)
C(49)	24(1)	32(1)	32(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(50)	66(2)	72(2)	72(2)	44(2)	26(1)	28(2)
C(51)	26(1)	23(1)	22(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(52)	27(1)	26(1)	28(1)	3(1)	8(1)	4(1)
C(53)	29(1)	30(1)	34(1)	-3(1)	7(1)	-5(1)
C(54)	27(1)	37(1)	28(1)	-6(1)	0(1)	2(1)
C(55)	35(1)	30(1)	32(1)	0(1)	-4(1)	6(1)
C(56)	33(1)	26(1)	33(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(57)	34(1)	54(2)	57(2)	2(1)	-12(1)	-3(1)
C(58)	32(1)	19(1)	32(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C(59)	42(1)	25(1)	34(1)	1(1)	10(1)	3(1)

C(60)	71(2)	32(1)	33(1)	4(1)	20(1)	4(1)
C(61)	68(2)	34(1)	57(2)	14(1)	40(1)	13(1)
C(62)	39(1)	49(2)	73(2)	20(1)	29(1)	13(1)
C(63)	34(1)	47(1)	46(1)	16(1)	13(1)	9(1)
C(64)	102(2)	84(2)	89(2)	34(2)	70(2)	33(2)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 6.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	280	1792	6612	36
H(1B)	187	2115	6100	36
H(3)	401	3699	6860	38
H(4)	1453	5073	7032	41
H(5)	2975	4997	6823	36
H(7A)	4033	4117	6337	33
H(7B)	4093	3095	6634	33
H(8A)	5086	2298	6228	37
H(8B)	4619	1647	5804	37
H(10)	5429	551	6646	45
H(11)	4786	-615	7105	53
H(12)	3163	-586	7145	47
H(14A)	1545	84	6813	35
H(14B)	1783	1266	6934	35
H(16A)	4378	2287	5204	57
H(16B)	3934	3240	4910	57
H(16C)	3253	2450	5115	57
H(17A)	4945	4450	5918	73
H(17B)	4979	4421	5396	73
H(17C)	5404	3479	5703	73
H(18A)	2532	3948	5477	59
H(18B)	3209	4669	5234	59
H(18C)	3222	4762	5758	59
H(20A)	1829	-585	5911	56
H(20B)	924	-1329	5877	56
H(20C)	1492	-1028	6352	56
H(21A)	-136	1078	5591	60
H(21B)	-175	-122	5461	60
H(21C)	756	541	5420	60

H(22A)	78	-248	6637	67
H(22B)	-504	-736	6197	67
H(22C)	-628	461	6308	67
H(25)	831	2448	4082	46
H(26)	-171	3607	3649	73
H(27)	-1038	4786	3998	87
H(28)	-937	4809	4765	84
H(29)	177	3791	5198	56
H(25A)	1124	2578	4049	54
H(26A)	-58	3495	3614	72
H(27A)	-1264	4294	3913	73
H(28A)	-1296	4189	4676	83
H(29A)	-140	3251	5118	62
H(30A)	3743	-161	5694	59
H(30B)	3848	273	5213	59
H(32)	4344	-1768	5411	60
H(33)	3959	-3372	5105	79
H(34)	2496	-3650	4679	77
H(35)	1430	-2316	4575	89
H(36)	1786	-707	4897	72
H(03)	2307(17)	860(20)	5130(9)	72
H(38)	3658	8720	7927	41
H(39)	3941	10069	8426	50
H(41)	1480	9480	8872	49
H(42)	1199	8134	8375	43
H(43A)	3447	10507	9299	95
H(43B)	2381	10915	9177	95
H(43C)	3195	11362	8920	95
H(45)	2767	7014	8751	47
H(46)	3218	5681	9237	61
H(48)	3062	3697	8217	45
H(49)	2646	5048	7728	36
H(50A)	2923	3547	9276	102
H(50B)	4019	3853	9307	102
H(50C)	3559	3042	8941	102
H(52)	928	5492	7763	31
H(53)	-655	5356	7455	37
H(55)	-678	8361	7121	40
H(56)	913	8480	7407	37

H(57A)	-2248	7187	7274	75
H(57B)	-2090	6047	7094	75
H(57C)	-2005	7028	6782	75
H(59)	1832	7295	6888	39
H(60)	2762	7258	6327	53
H(62)	5084	6849	7226	62
H(63)	4158	6882	7789	50
H(64A)	4369	6610	6113	129
H(64B)	5281	6828	6474	129
H(64C)	4679	7774	6241	129

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3.

Summenformel	C ₅₃ H ₅₈ BFeN ₄ O ₃	
Molmasse	865.69	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 11.3146(5)$ Å	$\alpha = 91.558(4)^\circ$
	$b = 13.8863(6)$ Å	$\beta = 109.061(6)^\circ$
	$c = 15.4807(9)$ Å	$\gamma = 101.765(5)^\circ$
Zellvolumen	2239.05(19) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.284 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.386 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.32 x 0.31 x 0.12 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.66 bis 31.50°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	33818	
Unabhängige Reflexe	14085 (Rint = 0.0388)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.89324 und 0.85431	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	14085 / 0 / 568	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0991	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0784, wR2 = 0.1130	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.051P)^2 + 0.1827P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.051	
Größtes Maximum und Minimum	0.322 und -0.498 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Das Wasserstoffatom an O(3) wurde einer Differenzelektronen-Darstellung entnommen. Alle anderen Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für ihre Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 3.
 U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	1204 (1)	1912 (1)	1215 (1)	24 (1)
O (1)	180 (1)	2622 (1)	1679 (1)	30 (1)
O (2)	-1853 (1)	1832 (1)	949 (1)	40 (1)
O (3)	-64 (1)	968 (1)	329 (1)	35 (1)
N (1)	2603 (1)	1426 (1)	819 (1)	24 (1)
N (2)	2029 (1)	901 (1)	2287 (1)	26 (1)
N (3)	2809 (1)	2883 (1)	2161 (1)	27 (1)
N (4)	1833 (1)	3178 (1)	392 (1)	27 (1)
C (1)	2196 (2)	90 (1)	1710 (1)	28 (1)
C (2)	2716 (2)	502 (1)	978 (1)	25 (1)
C (3)	3230 (2)	-14 (1)	464 (1)	30 (1)
C (4)	3603 (2)	448 (1)	-214 (1)	34 (1)
C (5)	3543 (2)	1425 (1)	-338 (1)	30 (1)
C (6)	3043 (2)	1906 (1)	207 (1)	26 (1)
C (7)	2995 (2)	2982 (1)	220 (1)	29 (1)
C (8)	2219 (2)	4062 (1)	1083 (1)	32 (1)
C (9)	3031 (2)	3841 (1)	2013 (1)	30 (1)
C (10)	3954 (2)	4531 (1)	2669 (1)	38 (1)
C (11)	4643 (2)	4219 (1)	3490 (1)	41 (1)
C (12)	4442 (2)	3223 (1)	3619 (1)	36 (1)
C (13)	3519 (2)	2563 (1)	2917 (1)	28 (1)
C (14)	3331 (2)	1454 (1)	2894 (1)	30 (1)
C (15)	1183 (2)	506 (1)	2861 (1)	29 (1)
C (16)	1650 (2)	-336 (1)	3397 (1)	40 (1)
C (17)	-208 (2)	135 (1)	2231 (1)	35 (1)
C (18)	1237 (2)	1360 (1)	3529 (1)	37 (1)
C (19)	834 (2)	3327 (1)	-514 (1)	31 (1)
C (20)	616 (2)	2463 (1)	-1223 (1)	38 (1)
C (21)	1271 (2)	4296 (1)	-886 (1)	41 (1)
C (22)	-437 (2)	3320 (2)	-369 (2)	43 (1)
C (23)	-1045 (2)	2497 (1)	1494 (1)	31 (1)
C (24)	-1451 (2)	3239 (1)	1995 (1)	33 (1)
C (25)	-2740 (2)	3194 (2)	1813 (1)	41 (1)
C (26)	-3130 (2)	3863 (2)	2294 (2)	53 (1)
C (27)	-2235 (3)	4574 (2)	2939 (2)	56 (1)
C (28)	-944 (2)	4630 (2)	3117 (1)	50 (1)
C (29)	-545 (2)	3961 (1)	2649 (1)	38 (1)
B (1)	5963 (2)	-2087 (1)	3301 (1)	25 (1)
C (30)	6562 (2)	-907 (1)	3250 (1)	26 (1)
C (31)	6037 (2)	-366 (1)	2526 (1)	32 (1)
C (32)	6510 (2)	648 (1)	2541 (1)	39 (1)
C (33)	7520 (2)	1161 (1)	3274 (1)	37 (1)
C (34)	8075 (2)	655 (1)	4006 (1)	33 (1)
C (35)	7589 (2)	-356 (1)	3984 (1)	30 (1)
C (36)	4860 (2)	-2151 (1)	3789 (1)	28 (1)
C (37)	4927 (2)	-1431 (1)	4464 (1)	29 (1)
C (38)	4035 (2)	-1498 (1)	4915 (1)	32 (1)
C (39)	3020 (2)	-2310 (1)	4703 (1)	40 (1)
C (40)	2903 (2)	-3035 (2)	4038 (2)	54 (1)
C (41)	3807 (2)	-2946 (1)	3590 (2)	49 (1)
C (42)	7127 (2)	-2585 (1)	3913 (1)	28 (1)
C (43)	8318 (2)	-2402 (1)	3777 (1)	35 (1)
C (44)	9313 (2)	-2824 (2)	4244 (2)	48 (1)
C (45)	9157 (2)	-3471 (2)	4885 (2)	57 (1)
C (46)	8007 (3)	-3681 (2)	5036 (1)	52 (1)
C (47)	7003 (2)	-3251 (1)	4553 (1)	38 (1)
C (48)	5330 (2)	-2708 (1)	2274 (1)	24 (1)
C (49)	5842 (2)	-3449 (1)	1990 (1)	25 (1)
C (50)	5285 (2)	-3980 (1)	1121 (1)	29 (1)
C (51)	4227 (2)	-3763 (1)	488 (1)	33 (1)
C (52)	3679 (2)	-3040 (1)	736 (1)	34 (1)
C (53)	4215 (2)	-2546 (1)	1619 (1)	30 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 3.

Fe(1)–O(3)	1.8725(13)	C(23)–C(24)	1.503(2)
Fe(1)–O(1)	1.9499(11)	C(24)–C(25)	1.380(3)
Fe(1)–N(1)	2.0939(12)	C(24)–C(29)	1.388(3)
Fe(1)–N(3)	2.1019(14)	C(25)–C(26)	1.398(3)
Fe(1)–N(2)	2.2903(13)	C(26)–C(27)	1.370(3)
Fe(1)–N(4)	2.3285(13)	C(27)–C(28)	1.380(3)
O(1)–C(23)	1.294(2)	C(28)–C(29)	1.393(2)
O(2)–C(23)	1.229(2)	B(1)–C(42)	1.644(2)
N(1)–C(2)	1.3356(19)	B(1)–C(36)	1.646(2)
N(1)–C(6)	1.3401(19)	B(1)–C(48)	1.648(2)
N(2)–C(14)	1.497(2)	B(1)–C(30)	1.655(2)
N(2)–C(1)	1.4984(19)	C(30)–C(35)	1.397(2)
N(2)–C(15)	1.5416(19)	C(30)–C(31)	1.403(2)
N(3)–C(13)	1.331(2)	C(31)–C(32)	1.396(2)
N(3)–C(9)	1.3440(19)	C(32)–C(33)	1.370(3)
N(4)–C(7)	1.4971(19)	C(33)–C(34)	1.390(3)
N(4)–C(8)	1.499(2)	C(34)–C(35)	1.396(2)
N(4)–C(19)	1.538(2)	C(36)–C(41)	1.393(2)
C(1)–C(2)	1.513(2)	C(36)–C(37)	1.399(2)
C(2)–C(3)	1.388(2)	C(37)–C(38)	1.393(2)
C(3)–C(4)	1.380(2)	C(38)–C(39)	1.379(3)
C(4)–C(5)	1.388(2)	C(39)–C(40)	1.376(3)
C(5)–C(6)	1.383(2)	C(40)–C(41)	1.399(2)
C(6)–C(7)	1.507(2)	C(42)–C(47)	1.394(2)
C(8)–C(9)	1.511(3)	C(42)–C(43)	1.404(2)
C(9)–C(10)	1.374(2)	C(43)–C(44)	1.377(3)
C(10)–C(11)	1.389(3)	C(44)–C(45)	1.386(3)
C(11)–C(12)	1.385(3)	C(45)–C(46)	1.371(3)
C(12)–C(13)	1.388(2)	C(46)–C(47)	1.398(3)
C(13)–C(14)	1.509(2)	C(48)–C(53)	1.401(2)
C(15)–C(17)	1.527(3)	C(48)–C(49)	1.404(2)
C(15)–C(18)	1.530(2)	C(49)–C(50)	1.398(2)
C(15)–C(16)	1.534(2)	C(50)–C(51)	1.372(3)
C(19)–C(22)	1.525(2)	C(51)–C(52)	1.388(2)
C(19)–C(20)	1.527(2)	C(52)–C(53)	1.394(2)
C(19)–C(21)	1.531(2)		
O(3)–Fe(1)–O(1)	101.98(5)	C(7)–N(4)–C(19)	110.09(12)
O(3)–Fe(1)–N(1)	89.20(5)	C(8)–N(4)–C(19)	111.38(12)
O(1)–Fe(1)–N(1)	167.86(5)	C(7)–N(4)–Fe(1)	106.30(9)
O(3)–Fe(1)–N(3)	172.15(5)	C(8)–N(4)–Fe(1)	101.50(9)
O(1)–Fe(1)–N(3)	85.87(5)	C(19)–N(4)–Fe(1)	117.43(9)
N(1)–Fe(1)–N(3)	82.99(5)	N(2)–C(1)–C(2)	110.96(12)
O(3)–Fe(1)–N(2)	99.81(5)	N(1)–C(2)–C(3)	120.17(14)
O(1)–Fe(1)–N(2)	108.27(5)	N(1)–C(2)–C(1)	114.66(12)
N(1)–Fe(1)–N(2)	73.95(5)	C(3)–C(2)–C(1)	125.12(14)
N(3)–Fe(1)–N(2)	77.26(5)	C(4)–C(3)–C(2)	118.34(14)
O(3)–Fe(1)–N(4)	105.09(5)	C(3)–C(4)–C(5)	120.74(14)
O(1)–Fe(1)–N(4)	94.85(4)	C(6)–C(5)–C(4)	118.11(15)
N(1)–Fe(1)–N(4)	77.46(5)	N(1)–C(6)–C(5)	120.34(14)
N(3)–Fe(1)–N(4)	74.09(5)	N(1)–C(6)–C(7)	114.09(12)
N(2)–Fe(1)–N(4)	141.48(5)	C(5)–C(6)–C(7)	125.51(14)
C(23)–O(1)–Fe(1)	132.19(11)	N(4)–C(7)–C(6)	113.22(12)
C(2)–N(1)–C(6)	122.04(13)	N(4)–C(8)–C(9)	110.58(12)
C(2)–N(1)–Fe(1)	116.08(10)	N(3)–C(9)–C(10)	120.45(17)
C(6)–N(1)–Fe(1)	118.88(10)	N(3)–C(9)–C(8)	114.57(15)
C(14)–N(2)–C(1)	108.14(12)	C(10)–C(9)–C(8)	124.96(15)
C(14)–N(2)–C(15)	110.76(12)	C(9)–C(10)–C(11)	118.69(16)
C(1)–N(2)–C(15)	112.33(11)	C(12)–C(11)–C(10)	120.28(17)
C(14)–N(2)–Fe(1)	107.85(9)	C(11)–C(12)–C(13)	117.98(18)
C(1)–N(2)–Fe(1)	102.29(9)	N(3)–C(13)–C(12)	120.86(15)
C(15)–N(2)–Fe(1)	114.95(10)	N(3)–C(13)–C(14)	114.84(14)
C(13)–N(3)–C(9)	121.49(15)	C(12)–C(13)–C(14)	123.99(16)
C(13)–N(3)–Fe(1)	120.38(10)	N(2)–C(14)–C(13)	113.75(14)
C(9)–N(3)–Fe(1)	117.94(12)	C(17)–C(15)–C(18)	108.28(14)
C(7)–N(4)–C(8)	109.64(13)	C(17)–C(15)–C(16)	109.49(14)

C(18)–C(15)–C(16)	109.88 (14)
C(17)–C(15)–N(2)	109.72 (13)
C(18)–C(15)–N(2)	108.36 (12)
C(16)–C(15)–N(2)	111.06 (13)
C(22)–C(19)–C(20)	108.07 (16)
C(22)–C(19)–C(21)	109.32 (14)
C(20)–C(19)–C(21)	109.05 (14)
C(22)–C(19)–N(4)	109.68 (13)
C(20)–C(19)–N(4)	108.55 (13)
C(21)–C(19)–N(4)	112.08 (15)
O(2)–C(23)–O(1)	124.38 (15)
O(2)–C(23)–C(24)	120.32 (16)
O(1)–C(23)–C(24)	115.30 (15)
C(25)–C(24)–C(29)	119.63 (17)
C(25)–C(24)–C(23)	119.58 (18)
C(29)–C(24)–C(23)	120.79 (16)
C(24)–C(25)–C(26)	120.1 (2)
C(27)–C(26)–C(25)	120.2 (2)
C(26)–C(27)–C(28)	119.98 (19)
C(27)–C(28)–C(29)	120.3 (2)
C(24)–C(29)–C(28)	119.84 (19)
C(42)–B(1)–C(36)	110.36 (13)
C(42)–B(1)–C(48)	107.70 (12)
C(36)–B(1)–C(48)	109.81 (13)
C(42)–B(1)–C(30)	108.87 (13)
C(36)–B(1)–C(30)	108.30 (12)
C(48)–B(1)–C(30)	111.81 (13)
C(35)–C(30)–C(31)	115.02 (14)
C(35)–C(30)–B(1)	120.84 (14)
C(31)–C(30)–B(1)	123.94 (15)
C(32)–C(31)–C(30)	122.22 (17)
C(33)–C(32)–C(31)	120.98 (17)
C(32)–C(33)–C(34)	118.90 (16)
C(33)–C(34)–C(35)	119.53 (17)
C(34)–C(35)–C(30)	123.35 (16)
C(41)–C(36)–C(37)	114.29 (14)
C(41)–C(36)–B(1)	122.80 (14)
C(37)–C(36)–B(1)	122.87 (14)
C(38)–C(37)–C(36)	123.53 (15)
C(39)–C(38)–C(37)	119.90 (16)
C(40)–C(39)–C(38)	118.86 (16)
C(39)–C(40)–C(41)	120.13 (18)
C(36)–C(41)–C(40)	123.26 (17)
C(47)–C(42)–C(43)	115.10 (16)
C(47)–C(42)–B(1)	123.97 (15)
C(43)–C(42)–B(1)	120.84 (14)
C(44)–C(43)–C(42)	123.57 (18)
C(43)–C(44)–C(45)	119.5 (2)
C(46)–C(45)–C(44)	119.13 (19)
C(45)–C(46)–C(47)	120.7 (2)
C(42)–C(47)–C(46)	122.0 (2)
C(53)–C(48)–C(49)	114.72 (14)
C(53)–C(48)–B(1)	122.11 (13)
C(49)–C(48)–B(1)	123.17 (14)
C(50)–C(49)–C(48)	122.59 (15)
C(51)–C(50)–C(49)	120.53 (15)
C(50)–C(51)–C(52)	119.07 (16)
C(51)–C(52)–C(53)	119.66 (16)
C(52)–C(53)–C(48)	123.31 (15)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 3.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	29 (1)	20 (1)	31 (1)	3 (1)	18 (1)	7 (1)
O (1)	31 (1)	29 (1)	37 (1)	2 (1)	19 (1)	9 (1)
O (2)	37 (1)	38 (1)	43 (1)	0 (1)	14 (1)	7 (1)
O (3)	34 (1)	34 (1)	35 (1)	0 (1)	12 (1)	3 (1)
N (1)	26 (1)	23 (1)	28 (1)	1 (1)	13 (1)	6 (1)
N (2)	34 (1)	20 (1)	27 (1)	1 (1)	15 (1)	5 (1)
N (3)	33 (1)	19 (1)	35 (1)	2 (1)	20 (1)	4 (1)
N (4)	32 (1)	23 (1)	36 (1)	6 (1)	20 (1)	9 (1)
C (1)	37 (1)	20 (1)	30 (1)	1 (1)	16 (1)	7 (1)
C (2)	26 (1)	23 (1)	27 (1)	0 (1)	11 (1)	7 (1)
C (3)	33 (1)	28 (1)	34 (1)	1 (1)	13 (1)	13 (1)
C (4)	34 (1)	41 (1)	33 (1)	-1 (1)	16 (1)	18 (1)
C (5)	28 (1)	37 (1)	32 (1)	5 (1)	17 (1)	10 (1)
C (6)	22 (1)	27 (1)	30 (1)	3 (1)	13 (1)	5 (1)
C (7)	29 (1)	28 (1)	36 (1)	5 (1)	20 (1)	7 (1)
C (8)	44 (1)	19 (1)	43 (1)	5 (1)	25 (1)	8 (1)
C (9)	39 (1)	20 (1)	39 (1)	1 (1)	26 (1)	6 (1)
C (10)	50 (1)	21 (1)	51 (1)	-4 (1)	31 (1)	2 (1)
C (11)	44 (1)	32 (1)	43 (1)	-12 (1)	20 (1)	-5 (1)
C (12)	39 (1)	33 (1)	35 (1)	-4 (1)	16 (1)	2 (1)
C (13)	32 (1)	25 (1)	30 (1)	-1 (1)	16 (1)	4 (1)
C (14)	35 (1)	26 (1)	29 (1)	1 (1)	11 (1)	7 (1)
C (15)	41 (1)	22 (1)	29 (1)	3 (1)	20 (1)	3 (1)
C (16)	60 (1)	27 (1)	39 (1)	10 (1)	25 (1)	8 (1)
C (17)	40 (1)	27 (1)	42 (1)	2 (1)	23 (1)	2 (1)
C (18)	55 (1)	30 (1)	34 (1)	2 (1)	27 (1)	6 (1)
C (19)	33 (1)	31 (1)	36 (1)	11 (1)	18 (1)	10 (1)
C (20)	44 (1)	37 (1)	36 (1)	8 (1)	16 (1)	9 (1)
C (21)	50 (1)	35 (1)	49 (1)	18 (1)	25 (1)	16 (1)
C (22)	41 (1)	51 (1)	49 (1)	19 (1)	23 (1)	22 (1)
C (23)	40 (1)	30 (1)	32 (1)	10 (1)	20 (1)	14 (1)
C (24)	44 (1)	35 (1)	31 (1)	14 (1)	21 (1)	20 (1)
C (25)	43 (1)	53 (1)	40 (1)	18 (1)	23 (1)	26 (1)
C (26)	61 (1)	79 (2)	45 (1)	24 (1)	30 (1)	50 (1)
C (27)	86 (2)	69 (1)	38 (1)	16 (1)	31 (1)	56 (1)
C (28)	73 (2)	49 (1)	37 (1)	5 (1)	19 (1)	33 (1)
C (29)	48 (1)	38 (1)	34 (1)	6 (1)	14 (1)	22 (1)
B (1)	29 (1)	22 (1)	28 (1)	1 (1)	14 (1)	5 (1)
C (30)	30 (1)	25 (1)	31 (1)	2 (1)	17 (1)	7 (1)
C (31)	38 (1)	28 (1)	31 (1)	3 (1)	14 (1)	8 (1)
C (32)	59 (1)	29 (1)	37 (1)	10 (1)	24 (1)	13 (1)
C (33)	57 (1)	22 (1)	42 (1)	2 (1)	32 (1)	3 (1)
C (34)	39 (1)	30 (1)	34 (1)	-1 (1)	21 (1)	0 (1)
C (35)	36 (1)	27 (1)	30 (1)	4 (1)	18 (1)	6 (1)
C (36)	33 (1)	23 (1)	34 (1)	3 (1)	18 (1)	7 (1)
C (37)	33 (1)	25 (1)	33 (1)	2 (1)	16 (1)	8 (1)
C (38)	36 (1)	32 (1)	35 (1)	2 (1)	18 (1)	13 (1)
C (39)	37 (1)	44 (1)	48 (1)	1 (1)	26 (1)	10 (1)
C (40)	51 (1)	43 (1)	74 (2)	-14 (1)	43 (1)	-10 (1)
C (41)	58 (1)	32 (1)	65 (1)	-14 (1)	44 (1)	-5 (1)
C (42)	36 (1)	22 (1)	25 (1)	-3 (1)	9 (1)	7 (1)
C (43)	33 (1)	33 (1)	38 (1)	-1 (1)	9 (1)	10 (1)
C (44)	36 (1)	47 (1)	51 (1)	-11 (1)	-1 (1)	16 (1)
C (45)	65 (2)	51 (1)	41 (1)	-7 (1)	-11 (1)	35 (1)
C (46)	84 (2)	39 (1)	29 (1)	5 (1)	7 (1)	24 (1)
C (47)	58 (1)	28 (1)	28 (1)	0 (1)	14 (1)	11 (1)
C (48)	26 (1)	21 (1)	31 (1)	4 (1)	17 (1)	5 (1)
C (49)	26 (1)	22 (1)	30 (1)	4 (1)	14 (1)	6 (1)
C (50)	31 (1)	24 (1)	35 (1)	-1 (1)	19 (1)	1 (1)
C (51)	31 (1)	32 (1)	31 (1)	-4 (1)	12 (1)	-3 (1)
C (52)	23 (1)	38 (1)	36 (1)	3 (1)	7 (1)	3 (1)
C (53)	23 (1)	29 (1)	39 (1)	1 (1)	13 (1)	7 (1)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 3.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	-620 (2)	1113 (17)	310 (16)	42
H (1A)	1359	-380	1414	34
H (1B)	2795	-276	2106	34
H (3A)	3323	-668	576	37
H (4)	3905	92	-599	40
H (5)	3836	1753	-785	36
H (7A)	3773	3369	704	35
H (7B)	3004	3214	-378	35
H (8A)	1442	4247	1132	39
H (8B)	2711	4628	877	39
H (10)	4118	5209	2564	46
H (11)	5255	4689	3964	49
H (12)	4921	3000	4172	43
H (14A)	3986	1250	2680	36
H (14B)	3474	1266	3527	36
H (16A)	1154	-529	3803	60
H (16B)	2562	-112	3766	60
H (16C)	1535	-905	2965	60
H (17A)	-731	-157	2593	52
H (17B)	-249	-366	1758	52
H (17C)	-535	689	1939	52
H (18A)	1033	1924	3190	55
H (18B)	2100	1554	3988	55
H (18C)	611	1147	3839	55
H (20A)	464	1839	-954	57
H (20B)	1375	2520	-1407	57
H (20C)	-133	2477	-1762	57
H (21A)	642	4336	-1486	62
H (21B)	2108	4316	-952	62
H (21C)	1342	4855	-458	62
H (22A)	-1050	3469	-933	65
H (22B)	-299	3820	134	65
H (22C)	-779	2666	-214	65
H (25)	-3364	2708	1359	49
H (26)	-4018	3824	2173	64
H (27)	-2502	5029	3263	67
H (28)	-324	5127	3561	60
H (29)	344	3998	2776	46
H (31)	5335	-700	2008	38
H (32)	6126	986	2036	47
H (33)	7835	1850	3281	45
H (34)	8781	996	4519	40
H (35)	7975	-688	4494	35
H (37)	5619	-865	4623	34
H (38)	4126	-987	5367	38
H (39)	2411	-2367	5012	48
H (40)	2207	-3597	3882	64
H (41)	3696	-3453	3127	58
H (43)	8443	-1962	3339	42
H (44)	10102	-2674	4127	57
H (45)	9837	-3765	5215	68
H (46)	7892	-4123	5474	63
H (47)	6212	-3417	4664	45
H (49)	6597	-3595	2405	30
H (50)	5642	-4495	968	35
H (51)	3874	-4102	-113	39
H (52)	2944	-2883	307	41
H (53)	3803	-2076	1784	35

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4.

Summenformel	C _{117.75} H ₁₂₄ B ₂ Fe ₂ N ₈ O _{5.75}	
Molmasse	1876.57	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 15.127(2)$ Å	$\alpha = 87.680(11)^\circ$
	$b = 17.648(3)$ Å	$\beta = 82.379(11)^\circ$
	$c = 18.527(2)$ Å	$\gamma = 88.575(12)^\circ$
Zellvolumen	4897.3(12) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.273 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.854 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.32 x 0.28 x 0.21 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.43 bis 63.39°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	35731	
Unabhängige Reflexe	14984 (Rint = 0.0670)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.42882 und 0.32888	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	14984 / 1758 / 1363	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0667, wR2 = 0.1564	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1288, wR2 = 0.2003	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.048	
Größtes Maximum und Minimum	0.489 und -0.519 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Es handelt sich um einen Mischkristall, bei dem eines der beiden unabhängigen Kationen zu ca. 25% als Komplex mit 2 O-Ph-Liganden vorliegt. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 4.

$U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	3279 (1)	2358 (1)	5099 (1)	55 (1)
O (1)	3640 (2)	2308 (2)	5995 (1)	74 (1)
O (2)	4432 (1)	2424 (1)	4513 (1)	61 (1)
O (3)	5440 (2)	1693 (3)	5017 (2)	153 (2)
N (1)	1926 (2)	2455 (2)	5543 (1)	55 (1)
N (2)	2925 (2)	3626 (2)	4876 (1)	60 (1)
N (3)	2754 (2)	2405 (2)	4125 (1)	50 (1)
N (4)	2679 (2)	1171 (2)	5068 (1)	60 (1)
C (1)	1935 (2)	3704 (2)	5009 (2)	67 (1)
C (2)	3209 (2)	3695 (2)	4067 (2)	65 (1)
C (3)	2868 (2)	3035 (2)	3698 (2)	59 (1)
C (4)	2671 (2)	3065 (2)	2994 (2)	74 (1)
C (5)	2340 (3)	2420 (2)	2746 (2)	83 (1)
C (6)	2170 (2)	1786 (2)	3188 (2)	70 (1)
C (7)	2380 (2)	1806 (2)	3887 (2)	53 (1)
C (8)	2116 (2)	1197 (2)	4465 (2)	61 (1)
C (9)	2066 (2)	1121 (2)	5777 (2)	79 (1)
C (10)	1560 (2)	1857 (2)	5875 (2)	63 (1)
C (11)	720 (2)	1895 (3)	6308 (2)	84 (1)
C (12)	312 (3)	2598 (3)	6354 (2)	94 (2)
C (13)	686 (2)	3210 (3)	5958 (2)	82 (1)
C (14)	1508 (2)	3124 (2)	5539 (2)	61 (1)
C (15)	3309 (2)	477 (2)	4990 (2)	75 (1)
C (16)	3921 (3)	491 (2)	5582 (2)	94 (2)
C (17)	2834 (3)	-277 (2)	5063 (3)	103 (2)
C (18)	3870 (3)	553 (2)	4237 (2)	86 (1)
C (19)	3371 (2)	4217 (2)	5276 (2)	66 (1)
C (20)	2924 (3)	4198 (2)	6068 (2)	85 (1)
C (21)	3272 (3)	5010 (2)	4930 (2)	88 (1)
C (22)	4349 (2)	4023 (2)	5283 (2)	81 (1)
C (23)	3911 (3)	2268 (2)	6664 (2)	83 (1)
C (24)	4786 (3)	2088 (3)	6754 (2)	105 (2)
C (25)	5066 (3)	2042 (3)	7418 (2)	122 (2)
C (26)	4466 (3)	2161 (3)	8042 (3)	134 (2)
C (27)	3591 (3)	2336 (3)	7947 (2)	109 (2)
C (28)	3312 (3)	2392 (2)	7280 (2)	90 (1)
C (29)	5236 (3)	2335 (3)	4613 (2)	103 (2)
C (30)	5983 (3)	2722 (3)	4413 (3)	120 (2)
C (31)	6764 (2)	2615 (2)	4719 (2)	92 (1)
C (32)	7421 (4)	3073 (3)	4436 (3)	125 (2)
C (33)	7424 (3)	3610 (3)	3877 (3)	130 (2)
C (34)	6615 (3)	3645 (3)	3609 (3)	125 (2)
C (35)	5867 (3)	3251 (2)	3851 (2)	92 (2)
Fe (2)	6312 (1)	2513 (1)	906 (1)	52 (1)
O (4)	5773 (2)	3300 (1)	1448 (1)	64 (1)
O (6)	5362 (1)	1929 (1)	730 (1)	53 (1)
O (5)	4493 (6)	3225 (5)	1998 (6)	75 (3)
O (7)	4066 (3)	2349 (3)	1375 (2)	73 (2)
N (5)	7150 (2)	1713 (2)	340 (1)	49 (1)
N (6)	6649 (2)	3012 (2)	-253 (1)	52 (1)
N (7)	7524 (2)	3034 (2)	967 (1)	53 (1)
N (8)	6950 (2)	1873 (2)	1807 (1)	55 (1)
C (36)	6640 (2)	2336 (2)	-707 (2)	55 (1)
C (37)	7585 (2)	3308 (2)	-314 (2)	53 (1)
C (38)	7861 (2)	3484 (2)	408 (2)	56 (1)
C (39)	8450 (2)	4042 (2)	506 (2)	69 (1)
C (40)	8709 (2)	4092 (2)	1185 (2)	72 (1)
C (41)	8420 (2)	3585 (2)	1741 (2)	71 (1)
C (42)	7791 (2)	3063 (2)	1620 (2)	59 (1)
C (43)	7329 (2)	2507 (2)	2174 (2)	66 (1)
C (44)	7706 (2)	1394 (2)	1461 (2)	58 (1)
C (45)	7609 (2)	1194 (2)	698 (2)	50 (1)
C (46)	8011 (2)	585 (2)	339 (2)	59 (1)
C (47)	7957 (2)	530 (2)	-389 (2)	64 (1)
C (48)	7529 (2)	1080 (2)	-760 (2)	58 (1)

C(49)	7128(2)	1674(2)	-377(2)	47(1)
C(50)	6297(2)	1400(2)	2347(2)	68(1)
C(51)	6059(3)	704(2)	1959(2)	72(1)
C(52)	6695(3)	1167(2)	3035(2)	82(1)
C(53)	5443(2)	1860(2)	2554(2)	75(1)
C(54)	6016(2)	3644(2)	-503(2)	63(1)
C(55)	5050(2)	3407(2)	-276(2)	66(1)
C(56)	6163(2)	3773(2)	-1335(2)	65(1)
C(57)	6152(3)	4363(2)	-124(2)	72(1)
C(58)	5613(3)	3927(3)	1825(2)	59(1)
C(59)	4822(3)	4023(3)	2299(2)	60(1)
C(60)	4672(3)	4686(3)	2677(2)	63(2)
C(61)	5264(3)	5260(3)	2598(3)	73(2)
C(62)	6055(3)	5170(3)	2124(3)	80(2)
C(63)	6227(3)	4510(3)	1766(3)	72(2)
C(64)	5183(9)	3565(9)	1823(8)	63(4)
C(65)	5262(7)	4298(7)	2113(7)	61(4)
C(66)	4558(10)	4636(7)	2566(9)	76(5)
C(67)	4606(8)	5373(7)	2808(7)	75(4)
C(68)	5332(8)	5800(8)	2593(7)	81(5)
C(69)	6012(9)	5471(6)	2114(7)	65(4)
C(70)	5979(8)	4762(6)	1836(8)	66(4)
C(71)	4508(5)	2010(4)	869(3)	60(2)
C(72)	4052(4)	1596(4)	329(3)	56(2)
C(73)	3171(4)	1768(4)	328(4)	58(2)
C(74)	2706(5)	1436(5)	-232(4)	89(3)
C(75)	3190(5)	957(5)	-669(5)	96(3)
C(76)	4088(5)	796(5)	-656(4)	93(3)
C(77)	4533(5)	1126(4)	-128(4)	69(2)
C(78)	4573(5)	1678(4)	518(4)	63(2)
C(79)	3782(4)	2045(4)	763(4)	58(2)
C(80)	2929(6)	1865(5)	552(5)	89(3)
C(81)	2962(6)	1316(5)	66(5)	91(3)
C(82)	3738(5)	929(5)	-182(5)	89(3)
C(83)	4551(6)	1092(5)	72(5)	98(3)
B(1)	9079(3)	4826(3)	-2371(2)	64(1)
C(84)	8418(2)	5266(2)	-1717(2)	60(1)
C(85)	8740(3)	5599(2)	-1141(2)	87(1)
C(86)	8196(2)	6034(2)	-641(2)	78(1)
C(87)	7334(2)	6138(2)	-691(2)	69(1)
C(88)	6985(2)	5825(2)	-1242(2)	67(1)
C(89)	7525(2)	5394(2)	-1737(2)	60(1)
C(90)	8514(2)	4132(2)	-2668(2)	60(1)
C(91)	7924(3)	4257(2)	-3188(2)	87(1)
C(92)	7416(3)	3694(2)	-3417(2)	96(2)
C(93)	7487(3)	2969(2)	-3140(2)	78(1)
C(94)	8037(2)	2812(2)	-2625(2)	63(1)
C(95)	8542(2)	3392(2)	-2392(2)	59(1)
C(96)	9954(2)	4460(2)	-2052(2)	58(1)
C(97)	10812(2)	4470(2)	-2422(2)	67(1)
C(98)	11546(3)	4146(2)	-2150(2)	84(1)
C(99)	11450(3)	3799(2)	-1467(2)	84(1)
C(100)	10609(3)	3768(2)	-1076(2)	78(1)
C(101)	9890(2)	4088(2)	-1361(2)	74(1)
C(102)	9399(2)	5444(2)	-3010(2)	59(1)
C(103)	9507(2)	6216(2)	-2894(2)	73(1)
C(104)	9849(3)	6729(2)	-3417(2)	80(1)
C(105)	10130(2)	6521(2)	-4117(2)	73(1)
C(106)	10043(3)	5778(2)	-4264(2)	81(1)
C(107)	9670(3)	5252(2)	-3739(2)	72(1)
B(2)	10378(2)	321(2)	2345(2)	51(1)
C(108)	9935(2)	689(2)	3107(2)	48(1)
C(109)	10199(2)	520(2)	3792(2)	61(1)
C(110)	9806(2)	840(2)	4434(2)	68(1)
C(111)	9112(2)	1349(2)	4421(2)	69(1)
C(112)	8816(2)	1532(2)	3755(2)	64(1)
C(113)	9222(2)	1210(2)	3130(2)	60(1)
C(114)	11433(2)	90(2)	2366(2)	51(1)
C(115)	11692(2)	-519(2)	2819(2)	59(1)
C(116)	12583(2)	-703(2)	2869(2)	72(1)
C(117)	13248(2)	-295(2)	2466(2)	70(1)

C (118)	13021 (2)	287 (2)	2006 (2)	64 (1)
C (119)	12137 (2)	463 (2)	1959 (2)	58 (1)
C (120)	10299 (2)	925 (2)	1659 (2)	51 (1)
C (121)	10438 (2)	1709 (2)	1716 (2)	64 (1)
C (122)	10400 (3)	2221 (2)	1136 (2)	75 (1)
C (123)	10231 (3)	1982 (2)	471 (2)	71 (1)
C (124)	10100 (2)	1232 (2)	388 (2)	68 (1)
C (125)	10133 (2)	714 (2)	972 (2)	54 (1)
C (126)	9805 (2)	-430 (2)	2202 (2)	48 (1)
C (127)	8881 (2)	-433 (2)	2339 (2)	59 (1)
C (128)	8370 (2)	-1014 (2)	2157 (2)	70 (1)
C (129)	8788 (2)	-1653 (2)	1826 (2)	68 (1)
C (130)	9693 (2)	-1680 (2)	1689 (2)	61 (1)
C (131)	10183 (2)	-1080 (2)	1873 (2)	56 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 4.

Fe (1)–O (1)	1.813 (2)	C (17)–H (17C)	0.9800
Fe (1)–O (2)	1.931 (2)	C (18)–H (18A)	0.9800
Fe (1)–N (3)	2.064 (2)	C (18)–H (18B)	0.9800
Fe (1)–N (1)	2.109 (2)	C (18)–H (18C)	0.9800
Fe (1)–N (4)	2.308 (3)	C (19)–C (22)	1.512 (5)
Fe (1)–N (2)	2.321 (3)	C (19)–C (21)	1.527 (5)
O (1)–C (23)	1.355 (4)	C (19)–C (20)	1.532 (5)
O (2)–C (29)	1.259 (5)	C (20)–H (20A)	0.9800
O (3)–C (29)	1.384 (6)	C (20)–H (20B)	0.9800
N (1)–C (10)	1.298 (4)	C (20)–H (20C)	0.9800
N (1)–C (14)	1.325 (4)	C (21)–H (21A)	0.9800
N (2)–C (1)	1.490 (4)	C (21)–H (21B)	0.9800
N (2)–C (2)	1.505 (4)	C (21)–H (21C)	0.9800
N (2)–C (19)	1.524 (4)	C (22)–H (22A)	0.9800
N (3)–C (7)	1.328 (4)	C (22)–H (22B)	0.9800
N (3)–C (3)	1.340 (4)	C (22)–H (22C)	0.9800
N (4)–C (8)	1.491 (4)	C (23)–C (28)	1.381 (5)
N (4)–C (9)	1.506 (4)	C (23)–C (24)	1.383 (5)
N (4)–C (15)	1.533 (4)	C (24)–C (25)	1.351 (6)
C (1)–C (14)	1.487 (5)	C (24)–H (24)	0.9500
C (1)–H (1A)	0.9900	C (25)–C (26)	1.392 (6)
C (1)–H (1B)	0.9900	C (25)–H (25)	0.9500
C (2)–C (3)	1.509 (5)	C (26)–C (27)	1.384 (6)
C (2)–H (2A)	0.9900	C (26)–H (26)	0.9500
C (2)–H (2B)	0.9900	C (27)–C (28)	1.358 (5)
C (3)–C (4)	1.375 (5)	C (27)–H (27)	0.9500
C (4)–C (5)	1.374 (6)	C (28)–H (28)	0.9500
C (4)–H (4)	0.9500	C (29)–C (30)	1.337 (6)
C (5)–C (6)	1.369 (5)	C (30)–C (31)	1.383 (6)
C (5)–H (5)	0.9500	C (30)–C (35)	1.396 (6)
C (6)–C (7)	1.376 (4)	C (31)–C (32)	1.336 (6)
C (6)–H (6)	0.9500	C (31)–H (31)	0.9500
C (7)–C (8)	1.508 (4)	C (32)–C (33)	1.375 (6)
C (8)–H (8A)	0.9900	C (32)–H (32)	0.9500
C (8)–H (8B)	0.9900	C (33)–C (34)	1.380 (6)
C (9)–C (10)	1.496 (5)	C (33)–H (33)	0.9500
C (9)–H (9A)	0.9900	C (34)–C (35)	1.357 (6)
C (9)–H (9B)	0.9900	C (34)–H (34)	0.9500
C (10)–C (11)	1.412 (5)	C (35)–H (35)	0.9500
C (11)–C (12)	1.373 (6)	Fe (2)–O (4)	1.856 (2)
C (11)–H (11)	0.9500	Fe (2)–O (6)	1.859 (2)
C (12)–C (13)	1.372 (6)	Fe (2)–N (7)	2.091 (3)
C (12)–H (12)	0.9500	Fe (2)–N (5)	2.092 (2)
C (13)–C (14)	1.385 (5)	Fe (2)–N (8)	2.284 (3)
C (13)–H (13)	0.9500	Fe (2)–N (6)	2.286 (3)
C (15)–C (17)	1.521 (6)	O (4)–C (64)	1.157 (13)
C (15)–C (16)	1.528 (6)	O (4)–C (58)	1.332 (5)
C (15)–C (18)	1.537 (5)	O (6)–C (71)	1.289 (7)
C (16)–H (16A)	0.9800	O (6)–C (78)	1.394 (8)
C (16)–H (16B)	0.9800	O (5)–C (64)	1.216 (16)
C (16)–H (16C)	0.9800	O (7)–C (71)	1.242 (8)
C (17)–H (17A)	0.9800	N (5)–C (49)	1.337 (4)
C (17)–H (17B)	0.9800	N (5)–C (45)	1.343 (4)

N(6)–C(36)	1.489(4)	C(65)–C(66)	1.403(14)
N(6)–C(37)	1.510(4)	C(66)–C(67)	1.399(15)
N(6)–C(54)	1.548(4)	C(66)–H(66)	0.9500
N(7)–C(42)	1.328(4)	C(67)–C(68)	1.354(14)
N(7)–C(38)	1.333(4)	C(67)–H(67)	0.9500
N(8)–C(44)	1.494(4)	C(68)–C(69)	1.399(13)
N(8)–C(43)	1.496(4)	C(68)–H(68)	0.9500
N(8)–C(50)	1.545(4)	C(69)–C(70)	1.375(13)
C(36)–C(49)	1.517(4)	C(69)–H(69)	0.9500
C(36)–H(36A)	0.9900	C(70)–H(70)	0.9500
C(36)–H(36B)	0.9900	C(71)–C(72)	1.509(9)
C(37)–C(38)	1.498(4)	C(72)–C(77)	1.341(8)
C(37)–H(37A)	0.9900	C(72)–C(73)	1.359(8)
C(37)–H(37B)	0.9900	C(73)–C(74)	1.476(10)
C(38)–C(39)	1.378(5)	C(73)–H(73)	0.9500
C(39)–C(40)	1.373(5)	C(74)–C(75)	1.331(11)
C(39)–H(39)	0.9500	C(74)–H(74)	0.9500
C(40)–C(41)	1.370(5)	C(75)–C(76)	1.383(10)
C(40)–H(40)	0.9500	C(75)–H(75)	0.9500
C(41)–C(42)	1.386(5)	C(76)–C(77)	1.412(9)
C(41)–H(41)	0.9500	C(76)–H(76)	0.9500
C(42)–C(43)	1.505(5)	C(77)–H(77)	0.9500
C(43)–H(43A)	0.9900	C(78)–C(83)	1.354(10)
C(43)–H(43B)	0.9900	C(78)–C(79)	1.377(9)
C(44)–C(45)	1.498(4)	C(79)–C(80)	1.444(10)
C(44)–H(44A)	0.9900	C(79)–H(79)	0.9500
C(44)–H(44B)	0.9900	C(80)–C(81)	1.344(12)
C(45)–C(46)	1.373(4)	C(80)–H(80)	0.9500
C(46)–C(47)	1.369(5)	C(81)–C(82)	1.377(10)
C(46)–H(46)	0.9500	C(81)–H(81)	0.9500
C(47)–C(48)	1.369(5)	C(82)–C(83)	1.414(11)
C(47)–H(47)	0.9500	C(82)–H(82)	0.9500
C(48)–C(49)	1.372(4)	C(83)–H(83)	0.9500
C(48)–H(48)	0.9500	B(1)–C(102)	1.611(5)
C(50)–C(53)	1.521(5)	B(1)–C(96)	1.629(5)
C(50)–C(52)	1.519(5)	B(1)–C(90)	1.662(6)
C(50)–C(51)	1.522(5)	B(1)–C(84)	1.668(5)
C(51)–H(51A)	0.9800	C(84)–C(89)	1.370(5)
C(51)–H(51B)	0.9800	C(84)–C(85)	1.387(5)
C(51)–H(51C)	0.9800	C(85)–C(86)	1.397(5)
C(52)–H(52A)	0.9800	C(85)–H(85)	0.9500
C(52)–H(52B)	0.9800	C(86)–C(87)	1.328(5)
C(52)–H(52C)	0.9800	C(86)–H(86)	0.9500
C(53)–H(53A)	0.9800	C(87)–C(88)	1.351(5)
C(53)–H(53B)	0.9800	C(87)–H(87)	0.9500
C(53)–H(53C)	0.9800	C(88)–C(89)	1.384(5)
C(54)–C(57)	1.507(5)	C(88)–H(88)	0.9500
C(54)–C(55)	1.529(4)	C(89)–H(89)	0.9500
C(54)–C(56)	1.537(4)	C(90)–C(95)	1.384(5)
C(55)–H(55A)	0.9800	C(90)–C(91)	1.405(5)
C(55)–H(55B)	0.9800	C(91)–C(92)	1.385(6)
C(55)–H(55C)	0.9800	C(91)–H(91)	0.9500
C(56)–H(56A)	0.9800	C(92)–C(93)	1.367(5)
C(56)–H(56B)	0.9800	C(92)–H(92)	0.9500
C(56)–H(56C)	0.9800	C(93)–C(94)	1.363(5)
C(57)–H(57A)	0.9800	C(93)–H(93)	0.9500
C(57)–H(57B)	0.9800	C(94)–C(95)	1.407(5)
C(57)–H(57C)	0.9800	C(94)–H(94)	0.9500
C(58)–C(63)	1.395(6)	C(95)–H(95)	0.9500
C(58)–C(59)	1.398(6)	C(96)–C(97)	1.385(5)
C(59)–C(60)	1.387(6)	C(96)–C(101)	1.408(5)
C(59)–H(59)	0.9500	C(97)–C(98)	1.381(5)
C(60)–C(61)	1.358(7)	C(97)–H(97)	0.9500
C(60)–H(60)	0.9500	C(98)–C(99)	1.374(5)
C(61)–C(62)	1.396(6)	C(98)–H(98)	0.9500
C(61)–H(61)	0.9500	C(99)–C(100)	1.379(5)
C(62)–C(63)	1.367(7)	C(99)–H(99)	0.9500
C(62)–H(62)	0.9500	C(100)–C(101)	1.371(5)
C(63)–H(63)	0.9500	C(100)–H(100)	0.9500
C(64)–C(65)	1.434(19)	C(101)–H(101)	0.9500
C(65)–C(70)	1.404(13)	C(102)–C(103)	1.404(5)

C(102)–C(107)	1.412(5)	C(116)–C(117)	1.371(5)
C(103)–C(104)	1.358(5)	C(116)–H(116)	0.9500
C(103)–H(103)	0.9500	C(117)–C(118)	1.375(5)
C(104)–C(105)	1.373(5)	C(117)–H(117)	0.9500
C(104)–H(104)	0.9500	C(118)–C(119)	1.378(5)
C(105)–C(106)	1.362(5)	C(118)–H(118)	0.9500
C(105)–H(105)	0.9500	C(119)–H(119)	0.9500
C(106)–C(107)	1.391(5)	C(120)–C(125)	1.395(4)
C(106)–H(106)	0.9500	C(120)–C(121)	1.415(5)
C(107)–H(107)	0.9500	C(121)–C(122)	1.382(5)
B(2)–C(108)	1.633(5)	C(121)–H(121)	0.9500
B(2)–C(120)	1.640(5)	C(122)–C(123)	1.374(5)
B(2)–C(114)	1.642(5)	C(122)–H(122)	0.9500
B(2)–C(126)	1.649(5)	C(123)–C(124)	1.362(5)
C(108)–C(113)	1.397(4)	C(123)–H(123)	0.9500
C(108)–C(109)	1.399(4)	C(124)–C(125)	1.394(4)
C(109)–C(110)	1.391(5)	C(124)–H(124)	0.9500
C(109)–H(109)	0.9500	C(125)–H(125)	0.9500
C(110)–C(111)	1.367(5)	C(126)–C(127)	1.388(4)
C(110)–H(110)	0.9500	C(126)–C(131)	1.396(4)
C(111)–C(112)	1.390(5)	C(127)–C(128)	1.378(5)
C(111)–H(111)	0.9500	C(127)–H(127)	0.9500
C(112)–C(113)	1.374(4)	C(128)–C(129)	1.403(5)
C(112)–H(112)	0.9500	C(128)–H(128)	0.9500
C(113)–H(113)	0.9500	C(129)–C(130)	1.358(5)
C(114)–C(119)	1.384(4)	C(129)–H(129)	0.9500
C(114)–C(115)	1.417(4)	C(130)–C(131)	1.386(5)
C(115)–C(116)	1.393(5)	C(130)–H(130)	0.9500
C(115)–H(115)	0.9500	C(131)–H(131)	0.9500
O(1)–Fe(1)–O(2)	98.95(10)	N(2)–C(2)–C(3)	110.0(3)
O(1)–Fe(1)–N(3)	174.90(10)	N(2)–C(2)–H(2A)	109.7
O(2)–Fe(1)–N(3)	86.14(9)	C(3)–C(2)–H(2A)	109.7
O(1)–Fe(1)–N(1)	92.09(10)	N(2)–C(2)–H(2B)	109.7
O(2)–Fe(1)–N(1)	166.58(10)	C(3)–C(2)–H(2B)	109.7
N(3)–Fe(1)–N(1)	82.89(9)	H(2A)–C(2)–H(2B)	108.2
O(1)–Fe(1)–N(4)	100.72(11)	N(3)–C(3)–C(4)	121.9(3)
O(2)–Fe(1)–N(4)	111.71(10)	N(3)–C(3)–C(2)	113.8(3)
N(3)–Fe(1)–N(4)	77.08(10)	C(4)–C(3)–C(2)	124.3(3)
N(1)–Fe(1)–N(4)	73.29(10)	C(5)–C(4)–C(3)	117.1(4)
O(1)–Fe(1)–N(2)	105.65(11)	C(5)–C(4)–H(4)	121.5
O(2)–Fe(1)–N(2)	93.20(10)	C(3)–C(4)–H(4)	121.5
N(3)–Fe(1)–N(2)	74.05(10)	C(6)–C(5)–C(4)	121.8(3)
N(1)–Fe(1)–N(2)	76.39(10)	C(6)–C(5)–H(5)	119.1
N(4)–Fe(1)–N(2)	140.16(10)	C(4)–C(5)–H(5)	119.1
C(23)–O(1)–Fe(1)	179.7(3)	C(5)–C(6)–C(7)	117.3(4)
C(29)–O(2)–Fe(1)	136.8(3)	C(5)–C(6)–H(6)	121.3
C(10)–N(1)–C(14)	122.4(3)	C(7)–C(6)–H(6)	121.4
C(10)–N(1)–Fe(1)	117.2(2)	N(3)–C(7)–C(6)	122.0(3)
C(14)–N(1)–Fe(1)	120.1(2)	N(3)–C(7)–C(8)	114.6(3)
C(1)–N(2)–C(2)	108.1(3)	C(6)–C(7)–C(8)	123.1(3)
C(1)–N(2)–C(19)	111.4(3)	N(4)–C(8)–C(7)	113.3(3)
C(2)–N(2)–C(19)	111.2(3)	N(4)–C(8)–H(8A)	108.9
C(1)–N(2)–Fe(1)	107.0(2)	C(7)–C(8)–H(8A)	108.9
C(2)–N(2)–Fe(1)	100.38(19)	N(4)–C(8)–H(8B)	108.9
C(19)–N(2)–Fe(1)	117.9(2)	C(7)–C(8)–H(8B)	108.9
C(7)–N(3)–C(3)	119.7(3)	H(8A)–C(8)–H(8B)	107.7
C(7)–N(3)–Fe(1)	121.5(2)	C(10)–C(9)–N(4)	108.6(3)
C(3)–N(3)–Fe(1)	118.5(2)	C(10)–C(9)–H(9A)	110.0
C(8)–N(4)–C(9)	107.8(3)	N(4)–C(9)–H(9A)	110.0
C(8)–N(4)–C(15)	109.1(3)	C(10)–C(9)–H(9B)	110.0
C(9)–N(4)–C(15)	110.8(3)	N(4)–C(9)–H(9B)	110.0
C(8)–N(4)–Fe(1)	107.28(19)	H(9A)–C(9)–H(9B)	108.4
C(9)–N(4)–Fe(1)	102.3(2)	N(1)–C(10)–C(11)	121.7(4)
C(15)–N(4)–Fe(1)	118.9(2)	N(1)–C(10)–C(9)	117.1(3)
C(14)–C(1)–N(2)	113.4(3)	C(11)–C(10)–C(9)	121.2(3)
C(14)–C(1)–H(1A)	108.9	C(12)–C(11)–C(10)	116.2(4)
N(2)–C(1)–H(1A)	108.9	C(12)–C(11)–H(11)	121.9
C(14)–C(1)–H(1B)	108.9	C(10)–C(11)–H(11)	121.9
N(2)–C(1)–H(1B)	108.9	C(13)–C(12)–C(11)	120.7(4)
H(1A)–C(1)–H(1B)	107.7	C(13)–C(12)–H(12)	119.6

C(11)–C(12)–H(12)	119.6	C(27)–C(28)–H(28)	120.1
C(12)–C(13)–C(14)	119.4 (4)	C(23)–C(28)–H(28)	120.1
C(12)–C(13)–H(13)	120.3	O(2)–C(29)–C(30)	135.0 (5)
C(14)–C(13)–H(13)	120.3	O(2)–C(29)–O(3)	116.3 (4)
N(1)–C(14)–C(13)	119.1 (3)	C(30)–C(29)–O(3)	108.7 (4)
N(1)–C(14)–C(1)	115.4 (3)	C(29)–C(30)–C(31)	124.8 (5)
C(13)–C(14)–C(1)	125.1 (3)	C(29)–C(30)–C(35)	110.7 (5)
C(17)–C(15)–C(16)	108.2 (3)	C(31)–C(30)–C(35)	124.5 (5)
C(17)–C(15)–N(4)	114.0 (3)	C(32)–C(31)–C(30)	114.2 (5)
C(16)–C(15)–N(4)	108.2 (3)	C(32)–C(31)–H(31)	122.9
C(17)–C(15)–C(18)	109.6 (3)	C(30)–C(31)–H(31)	122.9
C(16)–C(15)–C(18)	109.4 (3)	C(31)–C(32)–C(33)	128.6 (5)
N(4)–C(15)–C(18)	107.2 (3)	C(31)–C(32)–H(32)	115.7
C(15)–C(16)–H(16A)	109.5	C(33)–C(32)–H(32)	115.7
C(15)–C(16)–H(16B)	109.5	C(32)–C(33)–C(34)	111.1 (5)
H(16A)–C(16)–H(16B)	109.5	C(32)–C(33)–H(33)	124.5
C(15)–C(16)–H(16C)	109.5	C(34)–C(33)–H(33)	124.5
H(16A)–C(16)–H(16C)	109.5	C(35)–C(34)–C(33)	128.2 (5)
H(16B)–C(16)–H(16C)	109.5	C(35)–C(34)–H(34)	115.9
C(15)–C(17)–H(17A)	109.5	C(33)–C(34)–H(34)	115.9
C(15)–C(17)–H(17B)	109.5	C(34)–C(35)–C(30)	113.2 (5)
H(17A)–C(17)–H(17B)	109.5	C(34)–C(35)–H(35)	123.4
C(15)–C(17)–H(17C)	109.5	C(30)–C(35)–H(35)	123.4
H(17A)–C(17)–H(17C)	109.5	O(4)–Fe(2)–O(6)	103.96 (10)
H(17B)–C(17)–H(17C)	109.5	O(4)–Fe(2)–N(7)	86.81 (10)
C(15)–C(18)–H(18A)	109.5	O(6)–Fe(2)–N(7)	169.13 (9)
C(15)–C(18)–H(18B)	109.5	O(4)–Fe(2)–N(5)	168.92 (11)
H(18A)–C(18)–H(18B)	109.5	O(6)–Fe(2)–N(5)	87.02 (10)
C(15)–C(18)–H(18C)	109.5	N(7)–Fe(2)–N(5)	82.25 (10)
H(18A)–C(18)–H(18C)	109.5	O(4)–Fe(2)–N(8)	98.54 (10)
H(18B)–C(18)–H(18C)	109.5	O(6)–Fe(2)–N(8)	105.94 (10)
C(22)–C(19)–N(2)	110.8 (3)	N(7)–Fe(2)–N(8)	73.32 (10)
C(22)–C(19)–C(21)	109.6 (3)	N(5)–Fe(2)–N(8)	76.72 (9)
N(2)–C(19)–C(21)	111.4 (3)	O(4)–Fe(2)–N(6)	105.51 (9)
C(22)–C(19)–C(20)	107.6 (3)	O(6)–Fe(2)–N(6)	97.03 (9)
N(2)–C(19)–C(20)	107.5 (3)	N(7)–Fe(2)–N(6)	78.37 (10)
C(21)–C(19)–C(20)	109.9 (3)	N(5)–Fe(2)–N(6)	73.99 (9)
C(19)–C(20)–H(20A)	109.5	N(8)–Fe(2)–N(6)	141.46 (9)
C(19)–C(20)–H(20B)	109.5	C(64)–O(4)–C(58)	42.9 (7)
H(20A)–C(20)–H(20B)	109.5	C(64)–O(4)–Fe(2)	152.1 (8)
C(19)–C(20)–H(20C)	109.5	C(58)–O(4)–Fe(2)	164.4 (3)
H(20A)–C(20)–H(20C)	109.5	C(71)–O(6)–C(78)	38.4 (4)
H(20B)–C(20)–H(20C)	109.5	C(71)–O(6)–Fe(2)	133.4 (4)
C(19)–C(21)–H(21A)	109.5	C(78)–O(6)–Fe(2)	164.4 (3)
C(19)–C(21)–H(21B)	109.5	C(49)–N(5)–C(45)	120.8 (3)
H(21A)–C(21)–H(21B)	109.5	C(49)–N(5)–Fe(2)	117.9 (2)
C(19)–C(21)–H(21C)	109.5	C(45)–N(5)–Fe(2)	120.83 (19)
H(21A)–C(21)–H(21C)	109.5	C(36)–N(6)–C(37)	109.8 (2)
H(21B)–C(21)–H(21C)	109.5	C(36)–N(6)–C(54)	110.6 (2)
C(19)–C(22)–H(22A)	109.5	C(37)–N(6)–C(54)	109.6 (2)
C(19)–C(22)–H(22B)	109.5	C(36)–N(6)–Fe(2)	102.75 (18)
H(22A)–C(22)–H(22B)	109.5	C(37)–N(6)–Fe(2)	106.83 (18)
C(19)–C(22)–H(22C)	109.5	C(54)–N(6)–Fe(2)	116.99 (17)
H(22A)–C(22)–H(22C)	109.5	C(42)–N(7)–C(38)	122.0 (3)
H(22B)–C(22)–H(22C)	109.5	C(42)–N(7)–Fe(2)	117.5 (2)
O(1)–C(23)–C(28)	120.6 (4)	C(38)–N(7)–Fe(2)	118.1 (2)
O(1)–C(23)–C(24)	121.4 (3)	C(44)–N(8)–C(43)	108.4 (3)
C(28)–C(23)–C(24)	118.0 (4)	C(44)–N(8)–C(50)	111.5 (3)
C(25)–C(24)–C(23)	122.2 (4)	C(43)–N(8)–C(50)	111.6 (2)
C(25)–C(24)–H(24)	118.9	C(44)–N(8)–Fe(2)	108.49 (17)
C(23)–C(24)–H(24)	118.9	C(43)–N(8)–Fe(2)	101.72 (19)
C(24)–C(25)–C(26)	120.2 (4)	C(50)–N(8)–Fe(2)	114.7 (2)
C(24)–C(25)–H(25)	119.9	N(6)–C(36)–C(49)	110.1 (3)
C(26)–C(25)–H(25)	119.9	N(6)–C(36)–H(36A)	109.6
C(27)–C(26)–C(25)	117.2 (4)	C(49)–C(36)–H(36A)	109.6
C(27)–C(26)–H(26)	121.4	N(6)–C(36)–H(36B)	109.6
C(25)–C(26)–H(26)	121.4	C(49)–C(36)–H(36B)	109.6
C(28)–C(27)–C(26)	122.5 (4)	H(36A)–C(36)–H(36B)	108.2
C(28)–C(27)–H(27)	118.7	C(38)–C(37)–N(6)	113.2 (2)
C(26)–C(27)–H(27)	118.7	C(38)–C(37)–H(37A)	108.9
C(27)–C(28)–C(23)	119.8 (4)	N(6)–C(37)–H(37A)	108.9

C(38)–C(37)–H(37B)	108.9	C(61)–C(62)–H(62)	120.0
N(6)–C(37)–H(37B)	108.9	C(62)–C(63)–C(58)	122.1(4)
H(37A)–C(37)–H(37B)	107.7	C(62)–C(63)–H(63)	119.0
N(7)–C(38)–C(39)	120.5(3)	C(58)–C(63)–H(63)	119.0
N(7)–C(38)–C(37)	115.3(3)	O(4)–C(64)–O(5)	121.4(14)
C(39)–C(38)–C(37)	124.2(3)	O(4)–C(64)–C(65)	120.2(12)
C(40)–C(39)–C(38)	117.9(3)	O(5)–C(64)–C(65)	118.4(12)
C(40)–C(39)–H(39)	121.1	C(70)–C(65)–C(66)	117.0(11)
C(38)–C(39)–H(39)	121.1	C(70)–C(65)–C(64)	120.2(11)
C(41)–C(40)–C(39)	121.2(4)	C(66)–C(65)–C(64)	121.6(11)
C(41)–C(40)–H(40)	119.4	C(67)–C(66)–C(65)	122.0(12)
C(39)–C(40)–H(40)	119.4	C(67)–C(66)–H(66)	119.0
C(40)–C(41)–C(42)	118.0(3)	C(65)–C(66)–H(66)	119.0
C(40)–C(41)–H(41)	121.0	C(68)–C(67)–C(66)	120.9(11)
C(42)–C(41)–H(41)	121.0	C(68)–C(67)–H(67)	119.5
N(7)–C(42)–C(41)	120.1(3)	C(66)–C(67)–H(67)	119.5
N(7)–C(42)–C(43)	113.5(3)	C(67)–C(68)–C(69)	116.5(12)
C(41)–C(42)–C(43)	126.4(3)	C(67)–C(68)–H(68)	121.7
N(8)–C(43)–C(42)	110.8(3)	C(69)–C(68)–H(68)	121.7
N(8)–C(43)–H(43A)	109.5	C(70)–C(69)–C(68)	124.7(12)
C(42)–C(43)–H(43A)	109.5	C(70)–C(69)–H(69)	117.7
N(8)–C(43)–H(43B)	109.5	C(68)–C(69)–H(69)	117.7
C(42)–C(43)–H(43B)	109.5	C(69)–C(70)–C(65)	118.2(11)
H(43A)–C(43)–H(43B)	108.1	C(69)–C(70)–H(70)	120.9
N(8)–C(44)–C(45)	113.3(3)	C(65)–C(70)–H(70)	120.9
N(8)–C(44)–H(44A)	108.9	O(7)–C(71)–O(6)	128.5(6)
C(45)–C(44)–H(44A)	108.9	O(7)–C(71)–C(72)	120.9(6)
N(8)–C(44)–H(44B)	108.9	O(6)–C(71)–C(72)	110.6(5)
C(45)–C(44)–H(44B)	108.9	C(77)–C(72)–C(73)	125.1(7)
H(44A)–C(44)–H(44B)	107.7	C(77)–C(72)–C(71)	119.3(6)
N(5)–C(45)–C(46)	120.0(3)	C(73)–C(72)–C(71)	115.5(6)
N(5)–C(45)–C(44)	114.1(3)	C(72)–C(73)–C(74)	118.1(6)
C(46)–C(45)–C(44)	125.6(3)	C(72)–C(73)–H(73)	120.9
C(47)–C(46)–C(45)	119.0(3)	C(74)–C(73)–H(73)	120.9
C(47)–C(46)–H(46)	120.5	C(75)–C(74)–C(73)	115.7(7)
C(45)–C(46)–H(46)	120.5	C(75)–C(74)–H(74)	122.1
C(46)–C(47)–C(48)	120.8(3)	C(73)–C(74)–H(74)	122.1
C(46)–C(47)–H(47)	119.6	C(74)–C(75)–C(76)	124.7(8)
C(48)–C(47)–H(47)	119.6	C(74)–C(75)–H(75)	117.7
C(47)–C(48)–C(49)	118.0(3)	C(76)–C(75)–H(75)	117.7
C(47)–C(48)–H(48)	121.0	C(75)–C(76)–C(77)	119.3(8)
C(49)–C(48)–H(48)	121.0	C(75)–C(76)–H(76)	120.4
N(5)–C(49)–C(48)	121.2(3)	C(77)–C(76)–H(76)	120.4
N(5)–C(49)–C(36)	114.0(3)	C(72)–C(77)–C(76)	116.9(7)
C(48)–C(49)–C(36)	124.7(3)	C(72)–C(77)–H(77)	121.5
C(53)–C(50)–C(52)	108.9(3)	C(76)–C(77)–H(77)	121.5
C(53)–C(50)–C(51)	108.0(3)	C(83)–C(78)–C(79)	118.4(7)
C(52)–C(50)–C(51)	110.5(3)	C(83)–C(78)–O(6)	122.6(7)
C(53)–C(50)–N(8)	109.6(3)	C(79)–C(78)–O(6)	119.0(6)
C(52)–C(50)–N(8)	111.9(3)	C(78)–C(79)–C(80)	124.2(7)
C(51)–C(50)–N(8)	107.8(3)	C(78)–C(79)–H(79)	117.9
C(57)–C(54)–C(55)	107.6(3)	C(80)–C(79)–H(79)	117.9
C(57)–C(54)–C(56)	111.1(3)	C(81)–C(80)–C(79)	114.5(7)
C(55)–C(54)–C(56)	108.3(3)	C(81)–C(80)–H(80)	122.8
C(57)–C(54)–N(6)	109.4(3)	C(79)–C(80)–H(80)	122.8
C(55)–C(54)–N(6)	109.0(3)	C(80)–C(81)–C(82)	122.9(9)
C(56)–C(54)–N(6)	111.3(3)	C(80)–C(81)–H(81)	118.5
O(4)–C(58)–C(63)	121.5(4)	C(82)–C(81)–H(81)	118.5
O(4)–C(58)–C(59)	121.1(4)	C(81)–C(82)–C(83)	120.8(8)
C(63)–C(58)–C(59)	117.4(4)	C(81)–C(82)–H(82)	119.6
C(60)–C(59)–C(58)	119.6(5)	C(83)–C(82)–H(82)	119.6
C(60)–C(59)–H(59)	120.2	C(78)–C(83)–C(82)	118.9(8)
C(58)–C(59)–H(59)	120.2	C(78)–C(83)–H(83)	120.6
C(61)–C(60)–C(59)	122.4(4)	C(82)–C(83)–H(83)	120.6
C(61)–C(60)–H(60)	118.8	C(102)–B(1)–C(96)	108.8(3)
C(59)–C(60)–H(60)	118.8	C(102)–B(1)–C(90)	112.0(3)
C(60)–C(61)–C(62)	118.4(5)	C(96)–B(1)–C(90)	108.8(3)
C(60)–C(61)–H(61)	120.8	C(102)–B(1)–C(84)	108.1(3)
C(62)–C(61)–H(61)	120.8	C(96)–B(1)–C(84)	110.4(3)
C(63)–C(62)–C(61)	120.0(5)	C(90)–B(1)–C(84)	108.7(3)
C(63)–C(62)–H(62)	120.0	C(89)–C(84)–C(85)	113.7(3)

C (89)–C (84)–B (1)	123.1 (3)	C (108)–B (2)–C (120)	110.2 (3)
C (85)–C (84)–B (1)	122.9 (3)	C (108)–B (2)–C (114)	111.2 (3)
C (84)–C (85)–C (86)	122.4 (4)	C (120)–B (2)–C (114)	109.0 (3)
C (84)–C (85)–H (85)	118.8	C (108)–B (2)–C (126)	108.8 (3)
C (86)–C (85)–H (85)	118.8	C (120)–B (2)–C (126)	106.9 (3)
C (87)–C (86)–C (85)	120.9 (4)	C (114)–B (2)–C (126)	110.6 (3)
C (87)–C (86)–H (86)	119.6	C (113)–C (108)–C (109)	113.1 (3)
C (85)–C (86)–H (86)	119.6	C (113)–C (108)–B (2)	121.5 (3)
C (86)–C (87)–C (88)	119.3 (4)	C (109)–C (108)–B (2)	125.3 (3)
C (86)–C (87)–H (87)	120.4	C (110)–C (109)–C (108)	124.1 (3)
C (88)–C (87)–H (87)	120.4	C (110)–C (109)–H (109)	118.0
C (87)–C (88)–C (89)	119.8 (3)	C (108)–C (109)–H (109)	118.0
C (87)–C (88)–H (88)	120.1	C (111)–C (110)–C (109)	120.1 (3)
C (89)–C (88)–H (88)	120.1	C (111)–C (110)–H (110)	119.9
C (84)–C (89)–C (88)	124.0 (3)	C (109)–C (110)–H (110)	119.9
C (84)–C (89)–H (89)	118.0	C (110)–C (111)–C (112)	118.2 (3)
C (88)–C (89)–H (89)	118.0	C (110)–C (111)–H (111)	120.9
C (95)–C (90)–C (91)	114.3 (3)	C (112)–C (111)–H (111)	120.9
C (95)–C (90)–B (1)	122.9 (3)	C (113)–C (112)–C (111)	120.3 (3)
C (91)–C (90)–B (1)	122.7 (3)	C (113)–C (112)–H (112)	119.9
C (92)–C (91)–C (90)	123.6 (4)	C (111)–C (112)–H (112)	119.9
C (92)–C (91)–H (91)	118.2	C (112)–C (113)–C (108)	124.2 (3)
C (90)–C (91)–H (91)	118.2	C (112)–C (113)–H (113)	117.9
C (93)–C (92)–C (91)	119.6 (4)	C (108)–C (113)–H (113)	117.9
C (93)–C (92)–H (92)	120.2	C (119)–C (114)–C (115)	114.4 (3)
C (91)–C (92)–H (92)	120.2	C (119)–C (114)–B (2)	124.2 (3)
C (94)–C (93)–C (92)	119.6 (4)	C (115)–C (114)–B (2)	121.4 (3)
C (94)–C (93)–H (93)	120.2	C (116)–C (115)–C (114)	122.4 (3)
C (92)–C (93)–H (93)	120.2	C (116)–C (115)–H (115)	118.8
C (93)–C (94)–C (95)	120.1 (3)	C (114)–C (115)–H (115)	118.8
C (93)–C (94)–H (94)	120.0	C (117)–C (116)–C (115)	120.2 (4)
C (95)–C (94)–H (94)	120.0	C (117)–C (116)–H (116)	119.9
C (90)–C (95)–C (94)	122.7 (3)	C (115)–C (116)–H (116)	119.9
C (90)–C (95)–H (95)	118.6	C (116)–C (117)–C (118)	119.1 (3)
C (94)–C (95)–H (95)	118.6	C (116)–C (117)–H (117)	120.5
C (97)–C (96)–C (101)	113.8 (3)	C (118)–C (117)–H (117)	120.5
C (97)–C (96)–B (1)	124.6 (3)	C (117)–C (118)–C (119)	120.3 (3)
C (101)–C (96)–B (1)	121.5 (3)	C (117)–C (118)–H (118)	119.9
C (98)–C (97)–C (96)	124.0 (3)	C (119)–C (118)–H (118)	119.9
C (98)–C (97)–H (97)	118.0	C (118)–C (119)–C (114)	123.7 (3)
C (96)–C (97)–H (97)	118.0	C (118)–C (119)–H (119)	118.2
C (99)–C (98)–C (97)	119.9 (4)	C (114)–C (119)–H (119)	118.2
C (99)–C (98)–H (98)	120.0	C (125)–C (120)–C (121)	114.7 (3)
C (97)–C (98)–H (98)	120.0	C (125)–C (120)–B (2)	123.7 (3)
C (98)–C (99)–C (100)	118.6 (4)	C (121)–C (120)–B (2)	121.5 (3)
C (98)–C (99)–H (99)	120.7	C (122)–C (121)–C (120)	122.2 (3)
C (100)–C (99)–H (99)	120.7	C (122)–C (121)–H (121)	118.9
C (101)–C (100)–C (99)	120.3 (4)	C (120)–C (121)–H (121)	118.9
C (101)–C (100)–H (100)	119.9	C (123)–C (122)–C (121)	120.7 (4)
C (99)–C (100)–H (100)	119.9	C (123)–C (122)–H (122)	119.6
C (100)–C (101)–C (96)	123.4 (3)	C (121)–C (122)–H (122)	119.6
C (100)–C (101)–H (101)	118.3	C (124)–C (123)–C (122)	119.3 (3)
C (96)–C (101)–H (101)	118.3	C (124)–C (123)–H (123)	120.3
C (103)–C (102)–C (107)	112.8 (3)	C (122)–C (123)–H (123)	120.3
C (103)–C (102)–B (1)	124.0 (3)	C (123)–C (124)–C (125)	120.2 (3)
C (107)–C (102)–B (1)	123.1 (3)	C (123)–C (124)–H (124)	119.9
C (104)–C (103)–C (102)	124.5 (4)	C (125)–C (124)–H (124)	119.9
C (104)–C (103)–H (103)	117.8	C (124)–C (125)–C (120)	123.0 (3)
C (102)–C (103)–H (103)	117.8	C (124)–C (125)–H (125)	118.5
C (103)–C (104)–C (105)	121.4 (4)	C (120)–C (125)–H (125)	118.5
C (103)–C (104)–H (104)	119.3	C (127)–C (126)–C (131)	113.9 (3)
C (105)–C (104)–H (104)	119.3	C (127)–C (126)–B (2)	121.8 (3)
C (106)–C (105)–C (104)	116.9 (4)	C (131)–C (126)–B (2)	124.0 (3)
C (106)–C (105)–H (105)	121.5	C (128)–C (127)–C (126)	123.8 (3)
C (104)–C (105)–H (105)	121.5	C (128)–C (127)–H (127)	118.1
C (105)–C (106)–C (107)	122.2 (4)	C (126)–C (127)–H (127)	118.1
C (105)–C (106)–H (106)	118.9	C (127)–C (128)–C (129)	119.6 (3)
C (107)–C (106)–H (106)	118.9	C (127)–C (128)–H (128)	120.2
C (106)–C (107)–C (102)	122.1 (4)	C (129)–C (128)–H (128)	120.2
C (106)–C (107)–H (107)	118.9	C (130)–C (129)–C (128)	118.7 (4)
C (102)–C (107)–H (107)	118.9	C (130)–C (129)–H (129)	120.7

C(128)-C(129)-H(129)	120.7
C(129)-C(130)-C(131)	119.9(3)
C(129)-C(130)-H(130)	120.0
C(131)-C(130)-H(130)	120.0
C(130)-C(131)-C(126)	124.0(3)
C(130)-C(131)-H(131)	118.0
C(126)-C(131)-H(131)	118.0

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 4

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	45 (1)	80 (1)	40 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-2 (1)
O (1)	77 (2)	113 (2)	36 (1)	-7 (1)	-16 (1)	8 (2)
O (2)	46 (1)	86 (2)	49 (1)	-3 (1)	3 (1)	-8 (1)
O (3)	114 (3)	213 (4)	126 (3)	-5 (3)	-4 (2)	46 (3)
N (1)	53 (2)	72 (2)	38 (1)	3 (1)	-1 (1)	-7 (1)
N (2)	57 (2)	74 (2)	51 (2)	-14 (1)	-3 (1)	-6 (2)
N (3)	50 (1)	61 (2)	37 (1)	-1 (1)	2 (1)	-13 (1)
N (4)	49 (2)	71 (2)	58 (2)	9 (2)	-2 (1)	2 (1)
C (1)	67 (2)	64 (2)	71 (2)	-12 (2)	-14 (2)	0 (2)
C (2)	70 (2)	71 (2)	53 (2)	-9 (2)	-4 (2)	-1 (2)
C (3)	56 (2)	80 (2)	42 (2)	-9 (2)	-7 (2)	-12 (2)
C (4)	74 (2)	88 (3)	56 (2)	11 (2)	0 (2)	-11 (2)
C (5)	98 (3)	110 (3)	40 (2)	-3 (2)	-4 (2)	-26 (3)
C (6)	73 (2)	81 (2)	58 (2)	-27 (2)	-2 (2)	-24 (2)
C (7)	44 (2)	72 (2)	47 (2)	-14 (2)	-12 (1)	-5 (2)
C (8)	52 (2)	62 (2)	68 (2)	1 (2)	-5 (2)	-10 (2)
C (9)	70 (2)	105 (3)	59 (2)	18 (2)	2 (2)	-11 (2)
C (10)	51 (2)	82 (3)	55 (2)	0 (2)	-5 (2)	1 (2)
C (11)	60 (2)	116 (3)	69 (2)	21 (2)	5 (2)	-1 (2)
C (12)	69 (2)	142 (4)	62 (2)	12 (3)	17 (2)	21 (3)
C (13)	70 (2)	108 (3)	66 (2)	-21 (2)	3 (2)	25 (2)
C (14)	54 (2)	75 (2)	54 (2)	-15 (2)	-6 (2)	9 (2)
C (15)	64 (2)	72 (2)	86 (3)	16 (2)	-4 (2)	9 (2)
C (16)	81 (3)	102 (3)	96 (3)	21 (3)	-10 (2)	26 (3)
C (17)	119 (4)	56 (3)	132 (4)	13 (3)	-12 (3)	4 (3)
C (18)	76 (2)	76 (3)	103 (3)	-19 (2)	0 (2)	17 (2)
C (19)	73 (2)	71 (2)	56 (2)	-26 (2)	-4 (2)	-16 (2)
C (20)	87 (3)	98 (3)	70 (2)	-30 (2)	-4 (2)	0 (2)
C (21)	105 (3)	76 (3)	83 (3)	-12 (2)	-12 (2)	-8 (3)
C (22)	74 (2)	94 (3)	79 (2)	-33 (2)	-6 (2)	-22 (2)
C (23)	81 (3)	91 (3)	75 (3)	-11 (2)	-5 (2)	-9 (2)
C (24)	69 (3)	155 (4)	92 (3)	12 (3)	-16 (2)	-1 (3)
C (25)	93 (3)	194 (5)	83 (3)	-9 (3)	-27 (3)	-23 (4)
C (26)	123 (4)	195 (5)	96 (3)	-1 (4)	-52 (3)	-40 (4)
C (27)	100 (3)	177 (5)	52 (2)	1 (3)	-14 (2)	-26 (3)
C (28)	92 (3)	108 (3)	67 (2)	-14 (2)	5 (2)	-20 (3)
C (29)	56 (2)	156 (4)	95 (3)	-58 (3)	13 (2)	-2 (3)
C (30)	85 (3)	134 (4)	142 (4)	-73 (3)	2 (3)	-7 (3)
C (31)	42 (2)	123 (3)	116 (3)	-63 (3)	-15 (2)	16 (2)
C (32)	167 (5)	96 (3)	101 (4)	-20 (3)	23 (3)	36 (3)
C (33)	108 (4)	138 (4)	142 (4)	-49 (4)	11 (3)	-1 (4)
C (34)	73 (3)	169 (4)	138 (4)	-91 (3)	-14 (3)	10 (3)
C (35)	136 (4)	79 (3)	58 (2)	-13 (2)	-9 (2)	19 (3)
Fe (2)	48 (1)	62 (1)	43 (1)	-2 (1)	3 (1)	-1 (1)
O (4)	71 (1)	58 (1)	55 (1)	-6 (1)	14 (1)	8 (1)
O (6)	40 (1)	63 (1)	55 (1)	4 (1)	0 (1)	-8 (1)
O (5)	75 (6)	44 (5)	97 (7)	-11 (5)	31 (6)	-16 (5)
O (7)	76 (3)	96 (4)	47 (3)	-22 (3)	-2 (2)	11 (3)
N (5)	46 (1)	61 (2)	42 (1)	-2 (1)	-4 (1)	-5 (1)
N (6)	47 (1)	57 (2)	51 (2)	-4 (1)	2 (1)	-1 (1)
N (7)	53 (2)	54 (2)	49 (2)	-8 (1)	3 (1)	-2 (1)
N (8)	61 (2)	67 (2)	37 (1)	-3 (1)	-3 (1)	4 (1)
C (36)	54 (2)	65 (2)	46 (2)	-1 (2)	-5 (2)	-7 (2)
C (37)	47 (2)	55 (2)	53 (2)	-5 (2)	6 (2)	-1 (2)
C (38)	54 (2)	56 (2)	53 (2)	-8 (2)	9 (2)	-8 (2)
C (39)	63 (2)	77 (2)	64 (2)	-19 (2)	11 (2)	-13 (2)
C (40)	55 (2)	83 (3)	78 (2)	-30 (2)	-1 (2)	-16 (2)
C (41)	67 (2)	87 (3)	62 (2)	-31 (2)	-16 (2)	3 (2)
C (42)	56 (2)	79 (2)	41 (2)	-16 (2)	-2 (2)	6 (2)
C (43)	80 (2)	76 (2)	41 (2)	-16 (2)	-10 (2)	7 (2)
C (44)	60 (2)	66 (2)	49 (2)	-4 (2)	-9 (2)	-3 (2)
C (45)	48 (2)	59 (2)	44 (2)	0 (2)	-4 (1)	-5 (2)

C(46)	57(2)	58(2)	60(2)	-2(2)	-5(2)	5(2)
C(47)	70(2)	68(2)	53(2)	-10(2)	-3(2)	8(2)
C(48)	59(2)	69(2)	45(2)	-12(2)	-2(2)	-6(2)
C(49)	39(2)	54(2)	48(2)	-6(2)	-4(1)	-14(2)
C(50)	73(2)	79(3)	48(2)	8(2)	-1(2)	-1(2)
C(51)	82(2)	65(2)	64(2)	10(2)	-1(2)	-9(2)
C(52)	94(3)	102(3)	46(2)	13(2)	-6(2)	9(3)
C(53)	77(2)	89(3)	53(2)	15(2)	9(2)	0(2)
C(54)	56(2)	70(2)	60(2)	6(2)	5(2)	7(2)
C(55)	49(2)	70(2)	73(2)	13(2)	3(2)	-2(2)
C(56)	66(2)	73(2)	55(2)	9(2)	-9(2)	-1(2)
C(57)	87(3)	65(2)	58(2)	0(2)	10(2)	7(2)
C(58)	51(2)	71(3)	49(2)	0(2)	7(2)	13(2)
C(59)	61(3)	79(3)	37(2)	-9(2)	3(2)	8(3)
C(60)	78(3)	70(3)	38(2)	2(2)	0(2)	7(3)
C(61)	90(3)	74(3)	55(3)	-2(3)	-18(3)	13(3)
C(62)	59(3)	89(4)	90(4)	-6(3)	-6(3)	6(3)
C(63)	48(3)	85(4)	80(3)	-5(3)	-2(2)	18(3)
C(64)	44(6)	72(8)	62(7)	21(7)	23(6)	-10(6)
C(65)	60(6)	65(7)	56(6)	7(6)	-11(6)	21(6)
C(66)	77(8)	86(9)	62(8)	-1(7)	2(7)	12(8)
C(67)	77(8)	89(8)	55(7)	19(7)	-8(7)	17(7)
C(68)	82(8)	100(10)	65(8)	6(8)	-30(7)	0(8)
C(69)	70(7)	67(8)	67(7)	4(7)	-39(6)	-12(7)
C(70)	57(7)	63(8)	76(8)	-4(7)	-4(7)	16(7)
C(71)	74(4)	70(4)	38(3)	-15(3)	-7(3)	-15(4)
C(72)	65(4)	58(4)	47(3)	-4(3)	-9(3)	-13(3)
C(73)	41(3)	63(4)	67(4)	15(4)	-3(3)	-15(3)
C(74)	86(5)	93(6)	91(6)	27(5)	-25(5)	-24(5)
C(75)	86(5)	101(6)	104(6)	15(5)	-28(5)	-32(5)
C(76)	110(6)	81(5)	91(5)	-22(5)	-16(5)	-31(5)
C(77)	78(5)	77(5)	55(4)	1(4)	-23(4)	-12(4)
C(78)	82(5)	63(4)	43(4)	-12(3)	-4(4)	-23(4)
C(79)	46(3)	64(4)	60(4)	3(4)	14(3)	-8(3)
C(80)	88(5)	77(5)	90(6)	3(5)	38(5)	-25(5)
C(81)	81(5)	86(6)	101(6)	29(5)	-4(5)	-9(5)
C(82)	102(6)	80(5)	87(5)	-22(5)	-19(5)	2(5)
C(83)	108(7)	85(6)	95(6)	-13(5)	17(5)	-10(6)
B(1)	62(2)	75(3)	54(2)	-13(2)	-4(2)	2(2)
C(84)	64(2)	61(2)	57(2)	0(2)	-9(2)	-21(2)
C(85)	68(2)	101(3)	91(3)	-43(2)	2(2)	-14(2)
C(86)	70(2)	97(3)	69(2)	-38(2)	3(2)	-17(2)
C(87)	65(2)	65(2)	69(2)	2(2)	15(2)	-10(2)
C(88)	64(2)	81(3)	52(2)	9(2)	2(2)	-3(2)
C(89)	65(2)	67(2)	49(2)	11(2)	-9(2)	-20(2)
C(90)	66(2)	50(2)	62(2)	-12(2)	-3(2)	-10(2)
C(91)	114(3)	64(2)	92(3)	3(2)	-42(2)	-9(2)
C(92)	117(3)	74(3)	107(3)	-9(3)	-48(3)	-14(3)
C(93)	86(3)	63(2)	90(3)	-13(2)	-23(2)	-10(2)
C(94)	68(2)	54(2)	64(2)	-9(2)	9(2)	-6(2)
C(95)	54(2)	71(2)	49(2)	-10(2)	5(2)	4(2)
C(96)	65(2)	52(2)	56(2)	-10(2)	6(2)	-22(2)
C(97)	68(2)	83(3)	51(2)	-18(2)	-9(2)	-11(2)
C(98)	66(2)	125(3)	61(2)	-23(2)	-4(2)	8(2)
C(99)	83(3)	89(3)	86(3)	-14(2)	-31(2)	7(2)
C(100)	84(3)	71(3)	80(3)	14(2)	-20(2)	-22(2)
C(101)	62(2)	93(3)	64(2)	8(2)	-2(2)	-17(2)
C(102)	64(2)	57(2)	58(2)	-13(2)	-10(2)	-12(2)
C(103)	78(2)	74(3)	64(2)	-9(2)	4(2)	-19(2)
C(104)	88(3)	61(2)	90(3)	-13(2)	1(2)	-23(2)
C(105)	79(2)	73(3)	68(2)	8(2)	-9(2)	-22(2)
C(106)	102(3)	85(3)	57(2)	1(2)	-13(2)	-16(2)
C(107)	102(3)	56(2)	57(2)	-7(2)	-6(2)	-6(2)
B(2)	54(2)	52(2)	49(2)	-2(2)	-13(2)	-12(2)
C(108)	51(2)	47(2)	48(2)	-4(2)	-10(1)	-4(2)
C(109)	56(2)	76(2)	53(2)	-12(2)	-7(2)	-3(2)
C(110)	59(2)	105(3)	42(2)	-3(2)	-8(2)	-13(2)
C(111)	62(2)	94(3)	53(2)	-18(2)	-2(2)	-15(2)
C(112)	67(2)	66(2)	60(2)	-16(2)	-5(2)	5(2)
C(113)	65(2)	69(2)	47(2)	-10(2)	-10(2)	2(2)
C(114)	71(2)	42(2)	42(2)	-8(1)	-12(2)	-6(2)

C(115)	59(2)	62(2)	59(2)	-8(2)	-9(2)	-4(2)
C(116)	69(2)	75(3)	75(2)	-6(2)	-22(2)	2(2)
C(117)	48(2)	79(3)	86(3)	-16(2)	-14(2)	-1(2)
C(118)	60(2)	62(2)	70(2)	-21(2)	0(2)	-19(2)
C(119)	63(2)	65(2)	47(2)	-15(2)	-1(2)	-5(2)
C(120)	55(2)	56(2)	40(2)	-4(2)	-2(1)	-4(2)
C(121)	83(2)	49(2)	63(2)	-5(2)	-16(2)	-20(2)
C(122)	96(3)	59(2)	71(2)	11(2)	-14(2)	-15(2)
C(123)	102(3)	58(2)	55(2)	10(2)	-19(2)	-21(2)
C(124)	84(2)	78(3)	42(2)	2(2)	-16(2)	-6(2)
C(125)	65(2)	57(2)	40(2)	-1(2)	-7(2)	-8(2)
C(126)	58(2)	49(2)	37(2)	4(1)	-14(1)	3(2)
C(127)	61(2)	58(2)	59(2)	-3(2)	-15(2)	-7(2)
C(128)	54(2)	74(2)	85(3)	5(2)	-19(2)	-7(2)
C(129)	77(2)	71(2)	60(2)	-6(2)	-16(2)	-13(2)
C(130)	67(2)	60(2)	56(2)	-12(2)	-9(2)	-10(2)
C(131)	62(2)	67(2)	38(2)	0(2)	-7(2)	-7(2)

Tabelle 5.**H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 4.**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1773	4215	5194	80
H(1B)	1694	3666	4541	80
H(2A)	3868	3704	3967	78
H(2B)	2970	4176	3870	78
H(4)	2760	3512	2692	88
H(5)	2226	2414	2254	100
H(6)	1916	1350	3020	84
H(8A)	1485	1285	4672	73
H(8B)	2158	698	4235	73
H(9A)	1646	700	5771	95
H(9B)	2417	1020	6187	95
H(11)	452	1458	6553	100
H(12)	-236	2662	6665	113
H(13)	383	3689	5972	99
H(16A)	3561	470	6062	141
H(16B)	4262	959	5524	141
H(16C)	4333	53	5539	141
H(17A)	3276	-694	5016	155
H(17B)	2449	-303	4679	155
H(17C)	2470	-322	5541	155
H(18A)	4298	127	4176	129
H(18B)	4193	1031	4198	129
H(18C)	3477	550	3857	129
H(20A)	2906	3673	6263	127
H(20B)	2314	4405	6088	127
H(20C)	3264	4504	6360	127
H(21A)	3520	5382	5222	131
H(21B)	2639	5129	4912	131
H(21C)	3593	5027	4435	131
H(22A)	4410	3529	5535	122
H(22B)	4623	4413	5537	122
H(22C)	4647	4000	4781	122
H(24)	5203	1993	6336	126
H(25)	5675	1929	7458	146
H(26)	4650	2123	8513	161
H(27)	3170	2421	8365	131
H(28)	2706	2517	7237	108
H(31)	6828	2247	5098	111
H(32)	7958	3020	4649	150
H(33)	7918	3918	3699	157
H(34)	6576	3986	3205	150
H(35)	5319	3329	3657	110
H(36A)	6932	2456	-1207	66
H(36B)	6016	2197	-736	66
H(37A)	8006	2926	-549	63

H(37B)	7626	3774	-631	63
H(39)	8671	4381	116	83
H(40)	9095	4485	1271	86
H(41)	8645	3590	2196	85
H(43A)	7760	2298	2491	79
H(43B)	6844	2772	2483	79
H(44A)	7748	921	1761	70
H(44B)	8269	1669	1457	70
H(46)	8321	207	593	71
H(47)	8221	104	-638	77
H(48)	7510	1053	-1269	69
H(51A)	5565	443	2256	107
H(51B)	6579	360	1886	107
H(51C)	5878	861	1486	107
H(52A)	6750	1616	3320	123
H(52B)	7286	934	2903	123
H(52C)	6306	801	3326	123
H(53A)	5053	1579	2931	113
H(53B)	5137	1952	2124	113
H(53C)	5590	2347	2741	113
H(55A)	4928	3368	257	98
H(55B)	4958	2913	-476	98
H(55C)	4646	3786	-463	98
H(56A)	5824	4225	-1471	97
H(56B)	5959	3331	-1566	97
H(56C)	6799	3844	-1500	97
H(57A)	5716	4750	-249	108
H(57B)	6757	4544	-280	108
H(57C)	6071	4262	405	108
H(59)	4390	3637	2361	72
H(60)	4137	4741	3004	75
H(61)	5142	5712	2858	87
H(62)	6473	5568	2051	96
H(63)	6783	4446	1467	86
H(66)	4032	4356	2713	92
H(67)	4123	5576	3127	90
H(68)	5377	6298	2760	97
H(69)	6534	5756	1969	78
H(70)	6428	4592	1467	79
H(73)	2864	2093	679	69
H(74)	2100	1555	-277	107
H(75)	2899	709	-1014	115
H(76)	4401	466	-999	111
H(77)	5146	1020	-97	83
H(79)	3799	2443	1091	70
H(80)	2388	2113	741	107
H(81)	2427	1190	-114	109
H(82)	3726	548	-529	106
H(83)	5073	795	-68	118
H(85)	9352	5529	-1085	104
H(86)	8446	6260	-259	94
H(87)	6966	6428	-344	82
H(88)	6370	5901	-1288	80
H(89)	7260	5175	-2114	72
H(91)	7872	4755	-3394	105
H(92)	7019	3812	-3765	115
H(93)	7155	2576	-3306	94
H(94)	8080	2311	-2424	76
H(95)	8918	3271	-2030	70
H(97)	10900	4713	-2892	80
H(98)	12116	4163	-2434	101
H(99)	11952	3586	-1270	100
H(100)	10528	3523	-606	93
H(101)	9320	4057	-1078	88
H(103)	9327	6391	-2418	87
H(104)	9896	7243	-3295	96
H(105)	10373	6878	-4483	88
H(106)	10244	5614	-4741	97
H(107)	9594	4747	-3876	86
H(109)	10676	164	3821	73
H(110)	10021	705	4881	82

H(111)	8838	1571	4855	83
H(112)	8332	1881	3732	77
H(113)	9003	1350	2685	72
H(115)	11242	-813	3099	71
H(116)	12731	-1111	3184	86
H(117)	13856	-414	2504	84
H(118)	13475	570	1719	77
H(119)	12003	863	1629	70
H(121)	10561	1889	2167	77
H(122)	10493	2744	1197	90
H(123)	10206	2337	75	85
H(124)	9986	1061	-70	81
H(125)	10038	194	900	65
H(127)	8583	-11	2573	70
H(128)	7737	-981	2254	84
H(129)	8446	-2060	1699	82
H(130)	9989	-2109	1468	73
H(131)	10814	-1114	1769	67

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5.

Summenformel	C ₅₄ H ₅₇ BFeN ₄ O ₃	
Molmasse	876.70	
Temperatur	193(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Φ-Oszillation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	a = 11.2409(7) Å	α = 102.649(9)°
	b = 14.0611(11) Å	β = 92.232(8)°
	c = 14.7791(11) Å	γ = 93.734(9)°
Zellvolumen	2271.0(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.282 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.381 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.44 x 0.40 x 0.32 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.79 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	24688	
Unabhängige Reflexe	8991 (Rint = 0.0884)	
Absorptionskorrektur	Analytical	
Max. und min. Transmission	0.90531 und 0.84344	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	8991 / 0 / 574	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0783	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0826	
Wichtungsschema	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0330P) ²] where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
Goof (alle Daten)	0.895	

Größtes Maximum und Minimum 0.280 und -0.297 eÅ⁻³

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle Goof's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F² > 2σ(F²) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden.

Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 5.
 U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	6750 (1)	1321 (1)	3860 (1)	27 (1)
N (1)	4727 (1)	1742 (1)	4011 (1)	32 (1)
N (2)	6541 (1)	2133 (1)	2856 (1)	29 (1)
N (3)	8136 (1)	763 (1)	2758 (1)	27 (1)
N (4)	5730 (1)	209 (1)	2968 (1)	28 (1)
O (1)	7188 (1)	906 (1)	5032 (1)	34 (1)
O (2)	8377 (1)	1208 (1)	6310 (1)	44 (1)
O (3)	7948 (1)	2552 (1)	4643 (1)	36 (1)
C (1)	4455 (2)	2152 (1)	3182 (1)	34 (1)
C (2)	5527 (2)	2560 (1)	2771 (1)	30 (1)
C (3)	5461 (2)	3248 (1)	2234 (1)	40 (1)
C (4)	6440 (2)	3430 (2)	1743 (1)	46 (1)
C (5)	7442 (2)	2916 (1)	1774 (1)	41 (1)
C (6)	7472 (2)	2269 (1)	2352 (1)	31 (1)
C (7)	8515 (2)	1671 (1)	2453 (1)	34 (1)
C (8)	7398 (2)	89 (1)	1982 (1)	31 (1)
C (9)	6250 (2)	-349 (1)	2261 (1)	27 (1)
C (10)	5671 (2)	-1208 (1)	1760 (1)	34 (1)
C (11)	4518 (2)	-1440 (1)	1960 (1)	38 (1)
C (12)	3949 (2)	-812 (1)	2622 (1)	35 (1)
C (13)	4594 (2)	14 (1)	3131 (1)	31 (1)
C (14)	4078 (2)	761 (1)	3883 (1)	38 (1)
C (15)	4395 (2)	2423 (2)	4901 (1)	42 (1)
C (16)	5008 (2)	3432 (2)	4941 (2)	60 (1)
C (17)	4860 (2)	2062 (2)	5742 (1)	59 (1)
C (18)	3049 (2)	2482 (2)	4958 (2)	57 (1)
C (19)	9207 (2)	256 (1)	3043 (1)	31 (1)
C (20)	9869 (2)	863 (1)	3916 (1)	37 (1)
C (21)	10101 (2)	82 (1)	2282 (1)	40 (1)
C (22)	8735 (2)	-709 (1)	3260 (1)	41 (1)
C (23)	7939 (2)	1427 (1)	5617 (1)	32 (1)
C (24)	8355 (2)	2419 (1)	5383 (1)	32 (1)
C (25)	9210 (2)	3136 (1)	5973 (1)	38 (1)
C (26)	9318 (2)	3236 (2)	6931 (1)	49 (1)
C (27)	10045 (3)	3972 (2)	7466 (2)	66 (1)
C (28)	10711 (3)	4589 (2)	7077 (2)	79 (1)
C (29)	10666 (3)	4488 (2)	6116 (2)	74 (1)
C (30)	9887 (2)	3768 (2)	5560 (2)	51 (1)
B (1)	1912 (2)	2948 (1)	418 (1)	24 (1)
C (31)	2270 (2)	1828 (1)	444 (1)	26 (1)
C (32)	1457 (2)	1028 (1)	419 (1)	32 (1)
C (33)	1822 (2)	101 (1)	444 (1)	38 (1)
C (34)	3003 (2)	-51 (1)	527 (1)	38 (1)
C (35)	3840 (2)	730 (1)	594 (1)	37 (1)
C (36)	3463 (2)	1641 (1)	543 (1)	31 (1)
C (37)	2167 (2)	3608 (1)	1479 (1)	26 (1)
C (38)	1747 (2)	3236 (1)	2223 (1)	39 (1)
C (39)	1850 (2)	3769 (2)	3130 (1)	51 (1)
C (40)	2406 (2)	4696 (2)	3343 (1)	55 (1)
C (41)	2821 (2)	5092 (2)	2633 (2)	50 (1)
C (42)	2687 (2)	4557 (1)	1720 (1)	36 (1)
C (43)	2760 (2)	3316 (1)	-349 (1)	26 (1)
C (44)	3943 (2)	3686 (1)	-153 (1)	32 (1)
C (45)	4665 (2)	3942 (1)	-816 (1)	40 (1)
C (46)	4218 (2)	3839 (1)	-1715 (2)	46 (1)
C (47)	3062 (2)	3467 (2)	-1943 (1)	45 (1)
C (48)	2350 (2)	3218 (1)	-1272 (1)	34 (1)
C (49)	518 (2)	3029 (1)	107 (1)	24 (1)
C (50)	-72 (2)	3872 (1)	448 (1)	27 (1)
C (51)	-1206 (2)	4017 (1)	126 (1)	33 (1)
C (52)	-1820 (2)	3299 (1)	-547 (1)	38 (1)
C (53)	-1286 (2)	2456 (1)	-898 (1)	40 (1)

C (54) -143 (2) 2334 (1) -585 (1) 32 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 5.

Fe (1)–O (1)	1.9999 (11)	C (23)–C (24)	1.557 (2)
Fe (1)–N (4)	2.0596 (14)	C (24)–C (25)	1.457 (3)
Fe (1)–N (2)	2.0758 (13)	C (25)–C (30)	1.388 (3)
Fe (1)–O (3)	2.2014 (13)	C (25)–C (26)	1.392 (3)
Fe (1)–N (3)	2.3431 (14)	C (26)–C (27)	1.358 (3)
Fe (1)–N (1)	2.3935 (16)	C (27)–C (28)	1.346 (4)
N (1)–C (14)	1.488 (2)	C (28)–C (29)	1.395 (4)
N (1)–C (1)	1.494 (2)	C (29)–C (30)	1.390 (3)
N (1)–C (15)	1.523 (2)	B (1)–C (49)	1.634 (3)
N (2)–C (2)	1.337 (2)	B (1)–C (37)	1.642 (2)
N (2)–C (6)	1.335 (2)	B (1)–C (43)	1.655 (2)
N (3)–C (7)	1.486 (2)	B (1)–C (31)	1.658 (2)
N (3)–C (8)	1.500 (2)	C (31)–C (36)	1.392 (3)
N (3)–C (19)	1.530 (2)	C (31)–C (32)	1.395 (2)
N (4)–C (13)	1.331 (2)	C (32)–C (33)	1.400 (2)
N (4)–C (9)	1.340 (2)	C (33)–C (34)	1.363 (3)
O (1)–C (23)	1.258 (2)	C (34)–C (35)	1.382 (3)
O (2)–C (23)	1.226 (2)	C (35)–C (36)	1.392 (2)
O (3)–C (24)	1.226 (2)	C (37)–C (42)	1.387 (2)
C (1)–C (2)	1.506 (3)	C (37)–C (38)	1.400 (2)
C (2)–C (3)	1.384 (2)	C (38)–C (39)	1.381 (3)
C (3)–C (4)	1.382 (3)	C (39)–C (40)	1.375 (3)
C (4)–C (5)	1.382 (3)	C (40)–C (41)	1.375 (3)
C (5)–C (6)	1.380 (2)	C (41)–C (42)	1.390 (3)
C (6)–C (7)	1.508 (3)	C (43)–C (48)	1.396 (2)
C (8)–C (9)	1.505 (2)	C (43)–C (44)	1.391 (3)
C (9)–C (10)	1.379 (2)	C (44)–C (45)	1.387 (2)
C (10)–C (11)	1.374 (3)	C (45)–C (46)	1.376 (3)
C (11)–C (12)	1.375 (3)	C (46)–C (47)	1.370 (3)
C (12)–C (13)	1.380 (3)	C (47)–C (48)	1.387 (3)
C (13)–C (14)	1.514 (3)	C (49)–C (54)	1.400 (2)
C (15)–C (16)	1.524 (3)	C (49)–C (50)	1.402 (2)
C (15)–C (17)	1.530 (3)	C (50)–C (51)	1.386 (3)
C (15)–C (18)	1.524 (3)	C (51)–C (52)	1.379 (3)
C (19)–C (20)	1.519 (3)	C (52)–C (53)	1.372 (3)
C (19)–C (22)	1.527 (2)	C (53)–C (54)	1.382 (3)
C (19)–C (21)	1.528 (3)		
O (1)–Fe (1)–N (4)	109.90 (5)	C (7)–N (3)–C (8)	108.85 (13)
O (1)–Fe (1)–N (2)	163.30 (5)	C (7)–N (3)–C (19)	111.71 (13)
N (4)–Fe (1)–N (2)	86.74 (5)	C (8)–N (3)–C (19)	110.20 (13)
O (1)–Fe (1)–O (3)	76.42 (5)	C (7)–N (3)–Fe (1)	101.96 (10)
N (4)–Fe (1)–O (3)	172.21 (5)	C (8)–N (3)–Fe (1)	104.11 (10)
N (2)–Fe (1)–O (3)	87.11 (5)	C (19)–N (3)–Fe (1)	119.27 (9)
O (1)–Fe (1)–N (3)	108.64 (5)	C (13)–N (4)–C (9)	120.91 (15)
N (4)–Fe (1)–N (3)	79.13 (5)	C (13)–N (4)–Fe (1)	120.07 (11)
N (2)–Fe (1)–N (3)	75.07 (5)	C (9)–N (4)–Fe (1)	118.88 (12)
O (3)–Fe (1)–N (3)	94.67 (5)	C (23)–O (1)–Fe (1)	119.92 (11)
O (1)–Fe (1)–N (1)	104.85 (5)	C (24)–O (3)–Fe (1)	113.58 (11)
N (4)–Fe (1)–N (1)	74.22 (6)	N (1)–C (1)–C (2)	115.09 (15)
N (2)–Fe (1)–N (1)	77.68 (5)	N (2)–C (2)–C (3)	120.35 (17)
O (3)–Fe (1)–N (1)	109.06 (5)	N (2)–C (2)–C (1)	116.03 (14)
N (3)–Fe (1)–N (1)	142.62 (5)	C (3)–C (2)–C (1)	123.12 (17)
C (14)–N (1)–C (1)	108.96 (15)	C (4)–C (3)–C (2)	118.22 (18)
C (14)–N (1)–C (15)	111.13 (14)	C (5)–C (4)–C (3)	120.46 (17)
C (1)–N (1)–C (15)	111.19 (14)	C (6)–C (5)–C (4)	118.48 (19)
C (14)–N (1)–Fe (1)	101.43 (11)	N (2)–C (6)–C (5)	120.36 (18)
C (1)–N (1)–Fe (1)	104.27 (10)	N (2)–C (6)–C (7)	116.02 (14)
C (15)–N (1)–Fe (1)	119.06 (12)	C (5)–C (6)–C (7)	123.61 (17)
C (2)–N (2)–C (6)	121.69 (14)	N (3)–C (7)–C (6)	111.47 (14)
C (2)–N (2)–Fe (1)	120.09 (11)	N (3)–C (8)–C (9)	114.98 (13)
C (6)–N (2)–Fe (1)	118.06 (12)	N (4)–C (9)–C (10)	120.59 (17)

N(4)–C(9)–C(8)	115.79 (14)	C(52)–C(53)–C(54)	120.23 (17)
C(10)–C(9)–C(8)	123.10 (15)	C(53)–C(54)–C(49)	123.33 (17)
C(11)–C(10)–C(9)	118.29 (17)		
C(12)–C(11)–C(10)	120.57 (17)		
C(11)–C(12)–C(13)	118.34 (18)		
N(4)–C(13)–C(12)	120.75 (17)		
N(4)–C(13)–C(14)	115.54 (16)		
C(12)–C(13)–C(14)	123.70 (18)		
N(1)–C(14)–C(13)	111.71 (14)		
C(16)–C(15)–N(1)	107.96 (16)		
C(16)–C(15)–C(17)	108.2 (2)		
N(1)–C(15)–C(17)	109.65 (15)		
C(16)–C(15)–C(18)	110.42 (18)		
N(1)–C(15)–C(18)	112.52 (17)		
C(17)–C(15)–C(18)	108.05 (17)		
C(20)–C(19)–C(22)	107.67 (14)		
C(20)–C(19)–N(3)	111.35 (14)		
C(22)–C(19)–N(3)	107.82 (14)		
C(20)–C(19)–C(21)	107.41 (16)		
C(22)–C(19)–C(21)	110.96 (15)		
N(3)–C(19)–C(21)	111.59 (14)		
O(2)–C(23)–O(1)	126.31 (17)		
O(2)–C(23)–C(24)	119.36 (17)		
O(1)–C(23)–C(24)	114.29 (14)		
O(3)–C(24)–C(25)	121.16 (16)		
O(3)–C(24)–C(23)	115.53 (16)		
C(25)–C(24)–C(23)	123.26 (15)		
C(30)–C(25)–C(26)	119.69 (19)		
C(30)–C(25)–C(24)	118.06 (17)		
C(26)–C(25)–C(24)	122.16 (19)		
C(27)–C(26)–C(25)	120.3 (2)		
C(28)–C(27)–C(26)	120.7 (2)		
C(27)–C(28)–C(29)	120.6 (2)		
C(30)–C(29)–C(28)	119.5 (3)		
C(25)–C(30)–C(29)	119.0 (2)		
C(49)–B(1)–C(37)	107.72 (14)		
C(49)–B(1)–C(43)	108.06 (13)		
C(37)–B(1)–C(43)	113.55 (14)		
C(49)–B(1)–C(31)	114.91 (13)		
C(37)–B(1)–C(31)	106.47 (12)		
C(43)–B(1)–C(31)	106.31 (13)		
C(36)–C(31)–C(32)	114.73 (15)		
C(36)–C(31)–B(1)	119.94 (15)		
C(32)–C(31)–B(1)	125.26 (16)		
C(31)–C(32)–C(33)	122.26 (19)		
C(34)–C(33)–C(32)	120.89 (18)		
C(33)–C(34)–C(35)	118.85 (17)		
C(34)–C(35)–C(36)	119.53 (19)		
C(35)–C(36)–C(31)	123.66 (17)		
C(42)–C(37)–C(38)	114.97 (16)		
C(42)–C(37)–B(1)	125.81 (15)		
C(38)–C(37)–B(1)	119.00 (15)		
C(39)–C(38)–C(37)	122.8 (2)		
C(40)–C(39)–C(38)	120.5 (2)		
C(41)–C(40)–C(39)	118.59 (19)		
C(40)–C(41)–C(42)	120.4 (2)		
C(37)–C(42)–C(41)	122.78 (18)		
C(48)–C(43)–C(44)	114.72 (15)		
C(48)–C(43)–B(1)	121.55 (16)		
C(44)–C(43)–B(1)	123.61 (15)		
C(45)–C(44)–C(43)	123.12 (18)		
C(46)–C(45)–C(44)	120.1 (2)		
C(47)–C(46)–C(45)	118.85 (17)		
C(46)–C(47)–C(48)	120.34 (19)		
C(47)–C(48)–C(43)	122.89 (19)		
C(54)–C(49)–C(50)	114.13 (16)		
C(54)–C(49)–B(1)	124.09 (15)		
C(50)–C(49)–B(1)	121.40 (14)		
C(51)–C(50)–C(49)	123.35 (16)		
C(52)–C(51)–C(50)	119.82 (17)		
C(53)–C(52)–C(51)	119.10 (19)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 5.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	29 (1)	30 (1)	23 (1)	6 (1)	-1 (1)	5 (1)
N (1)	32 (1)	38 (1)	27 (1)	7 (1)	5 (1)	12 (1)
N (2)	27 (1)	32 (1)	28 (1)	9 (1)	1 (1)	3 (1)
N (3)	23 (1)	30 (1)	29 (1)	7 (1)	3 (1)	3 (1)
N (4)	25 (1)	32 (1)	27 (1)	6 (1)	3 (1)	3 (1)
O (1)	28 (1)	42 (1)	32 (1)	12 (1)	3 (1)	3 (1)
O (2)	38 (1)	65 (1)	37 (1)	25 (1)	-2 (1)	9 (1)
O (3)	45 (1)	37 (1)	28 (1)	10 (1)	-5 (1)	3 (1)
C (1)	29 (1)	43 (1)	31 (1)	10 (1)	-1 (1)	11 (1)
C (2)	32 (1)	32 (1)	26 (1)	6 (1)	-6 (1)	6 (1)
C (3)	39 (1)	39 (1)	45 (1)	16 (1)	-9 (1)	7 (1)
C (4)	48 (2)	45 (1)	53 (1)	29 (1)	-6 (1)	0 (1)
C (5)	40 (1)	46 (1)	43 (1)	23 (1)	-1 (1)	-4 (1)
C (6)	29 (1)	32 (1)	32 (1)	10 (1)	-1 (1)	-3 (1)
C (7)	28 (1)	39 (1)	37 (1)	14 (1)	6 (1)	0 (1)
C (8)	29 (1)	38 (1)	25 (1)	2 (1)	3 (1)	2 (1)
C (9)	26 (1)	31 (1)	24 (1)	7 (1)	0 (1)	5 (1)
C (10)	35 (1)	34 (1)	32 (1)	2 (1)	-3 (1)	4 (1)
C (11)	36 (1)	35 (1)	41 (1)	6 (1)	-8 (1)	-4 (1)
C (12)	25 (1)	44 (1)	38 (1)	15 (1)	-3 (1)	-3 (1)
C (13)	27 (1)	38 (1)	30 (1)	14 (1)	3 (1)	3 (1)
C (14)	32 (1)	47 (1)	39 (1)	12 (1)	10 (1)	6 (1)
C (15)	43 (1)	53 (1)	30 (1)	5 (1)	5 (1)	23 (1)
C (16)	71 (2)	50 (1)	51 (1)	-9 (1)	5 (1)	17 (1)
C (17)	62 (2)	89 (2)	29 (1)	7 (1)	5 (1)	41 (1)
C (18)	51 (2)	85 (2)	41 (1)	14 (1)	14 (1)	38 (1)
C (19)	24 (1)	33 (1)	35 (1)	7 (1)	3 (1)	7 (1)
C (20)	27 (1)	45 (1)	37 (1)	5 (1)	1 (1)	10 (1)
C (21)	31 (1)	46 (1)	42 (1)	4 (1)	7 (1)	10 (1)
C (22)	35 (1)	37 (1)	54 (1)	16 (1)	2 (1)	8 (1)
C (23)	30 (1)	44 (1)	27 (1)	13 (1)	7 (1)	13 (1)
C (24)	31 (1)	40 (1)	26 (1)	5 (1)	5 (1)	12 (1)
C (25)	36 (1)	36 (1)	38 (1)	0 (1)	-3 (1)	13 (1)
C (26)	54 (2)	50 (1)	40 (1)	-2 (1)	-11 (1)	21 (1)
C (27)	73 (2)	50 (1)	64 (2)	-13 (1)	-29 (1)	22 (1)
C (28)	70 (2)	56 (2)	90 (2)	-21 (1)	-47 (2)	17 (1)
C (29)	50 (2)	47 (1)	119 (3)	9 (1)	-9 (2)	-2 (1)
C (30)	47 (2)	43 (1)	59 (1)	2 (1)	-4 (1)	5 (1)
B (1)	23 (1)	22 (1)	28 (1)	6 (1)	2 (1)	1 (1)
C (31)	27 (1)	27 (1)	23 (1)	5 (1)	3 (1)	5 (1)
C (32)	29 (1)	33 (1)	39 (1)	14 (1)	7 (1)	4 (1)
C (33)	46 (1)	31 (1)	42 (1)	17 (1)	9 (1)	1 (1)
C (34)	51 (2)	33 (1)	36 (1)	14 (1)	8 (1)	16 (1)
C (35)	33 (1)	42 (1)	39 (1)	10 (1)	1 (1)	15 (1)
C (36)	30 (1)	30 (1)	33 (1)	5 (1)	0 (1)	4 (1)
C (37)	18 (1)	31 (1)	30 (1)	5 (1)	-1 (1)	7 (1)
C (38)	44 (1)	42 (1)	34 (1)	12 (1)	5 (1)	16 (1)
C (39)	63 (2)	66 (1)	30 (1)	12 (1)	7 (1)	35 (1)
C (40)	51 (2)	75 (2)	33 (1)	-11 (1)	-9 (1)	32 (1)
C (41)	30 (1)	48 (1)	57 (1)	-19 (1)	-4 (1)	5 (1)
C (42)	28 (1)	35 (1)	40 (1)	-2 (1)	3 (1)	3 (1)
C (43)	27 (1)	20 (1)	30 (1)	5 (1)	5 (1)	4 (1)
C (44)	30 (1)	28 (1)	35 (1)	3 (1)	5 (1)	0 (1)
C (45)	31 (1)	32 (1)	53 (1)	2 (1)	15 (1)	-2 (1)
C (46)	52 (2)	40 (1)	52 (1)	17 (1)	28 (1)	6 (1)
C (47)	50 (2)	58 (1)	35 (1)	18 (1)	12 (1)	16 (1)
C (48)	31 (1)	39 (1)	33 (1)	9 (1)	3 (1)	7 (1)
C (49)	23 (1)	22 (1)	27 (1)	10 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (50)	26 (1)	26 (1)	30 (1)	7 (1)	2 (1)	0 (1)
C (51)	26 (1)	31 (1)	46 (1)	16 (1)	4 (1)	6 (1)
C (52)	25 (1)	42 (1)	51 (1)	21 (1)	-7 (1)	0 (1)
C (53)	38 (1)	30 (1)	48 (1)	10 (1)	-16 (1)	-6 (1)
C (54)	32 (1)	23 (1)	40 (1)	6 (1)	-5 (1)	1 (1)

Tabelle 5.

H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 5.

	x	y	z	U (eq)
H (1A)	3908	2677	3359	41
H (1B)	4029	1630	2696	41
H (3)	4761	3586	2202	48
H (4)	6424	3912	1383	55
H (5)	8095	3007	1404	50
H (7A)	8891	1496	1850	40
H (7B)	9118	2067	2913	40
H (8A)	7885	-449	1698	38
H (8B)	7207	454	1499	38
H (10)	6058	-1630	1289	41
H (11)	4111	-2039	1638	46
H (12)	3132	-943	2727	42
H (14A)	3226	807	3716	46
H (14B)	4125	542	4475	46
H (16A)	5860	3373	4843	90
H (16B)	4912	3857	5550	90
H (16C)	4648	3714	4455	90
H (17A)	5731	2056	5740	89
H (17B)	4507	1399	5712	89
H (17C)	4639	2499	6313	89
H (18A)	2884	2983	5504	86
H (18B)	2679	1848	5011	86
H (18C)	2720	2654	4396	86
H (20A)	9351	911	4440	55
H (20B)	10091	1520	3823	55
H (20C)	10591	551	4047	55
H (21A)	10524	706	2253	60
H (21B)	9676	-204	1683	60
H (21C)	10677	-367	2422	60
H (22A)	9389	-1005	3528	62
H (22B)	8406	-1154	2686	62
H (22C)	8108	-586	3704	62
H (26)	8880	2788	7213	59
H (27)	10085	4051	8122	80
H (28)	11216	5099	7461	94
H (29)	11164	4907	5844	89
H (30)	9818	3709	4907	61
H (32)	627	1116	383	39
H (33)	1239	-429	402	46
H (34)	3247	-683	538	46
H (35)	4666	645	675	45
H (36)	4054	2165	578	38
H (38)	1376	2591	2098	46
H (39)	1534	3492	3609	61
H (40)	2502	5056	3969	66
H (41)	3201	5734	2766	60
H (42)	2964	4854	1241	43
H (44)	4271	3767	463	38
H (45)	5469	4188	-648	47
H (46)	4703	4023	-2170	56
H (47)	2746	3379	-2564	55
H (48)	1548	2970	-1447	41
H (50)	326	4369	924	33
H (51)	-1558	4609	369	40
H (52)	-2603	3387	-764	45
H (53)	-1703	1954	-1359	47
H (54)	211	1750	-852	39

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8.

Summenformel	C ₅₁ H ₅₇ BFeN ₄ O ₆	
Molmasse	888.67	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 17.4863(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.5511(2)$ Å	$\beta = 112.197(3)^\circ$
	$c = 23.0370(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4681.29(19) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.261 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.375 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.30 x 0.06 x 0.04 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.46 bis 28.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	34177	
Unabhängige Reflexe	11049 (Rint = 0.0409)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9870 und 0.8957	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	11049 / 0 / 578	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0949	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0777, wR2 = 0.1175	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.06P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.037	
Größtes Maximum und Minimum	0.457 und -0.442 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Bis auf das H-Atom an O4 wurden alle Wasserstoffatome geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 8.
 U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	6208 (1)	7773 (1)	2541 (1)	29 (1)
O (1)	7353 (1)	7108 (1)	3029 (1)	40 (1)
O (2)	7967 (1)	8436 (1)	3662 (1)	70 (1)
O (3)	9125 (1)	6463 (1)	3799 (1)	54 (1)
O (4)	6484 (1)	7950 (1)	1742 (1)	42 (1)
N (1)	5685 (1)	6087 (1)	2471 (1)	32 (1)
N (2)	4889 (1)	7996 (1)	2083 (1)	32 (1)
N (3)	6023 (1)	9522 (1)	2716 (1)	34 (1)
N (4)	5854 (1)	7700 (1)	3322 (1)	29 (1)
C (1)	5727 (1)	5817 (2)	3108 (1)	35 (1)
C (2)	4823 (1)	6091 (2)	2011 (1)	39 (1)
C (3)	4402 (1)	7139 (2)	2013 (1)	34 (1)
C (4)	3583 (1)	7235 (2)	1938 (1)	41 (1)
C (5)	3261 (1)	8239 (2)	1934 (1)	45 (1)
C (6)	3770 (1)	9120 (2)	2030 (1)	39 (1)
C (7)	4588 (1)	8969 (2)	2113 (1)	34 (1)
C (8)	5210 (1)	9848 (2)	2244 (1)	38 (1)
C (9)	6036 (1)	9599 (2)	3366 (1)	37 (1)
C (10)	5719 (1)	8603 (2)	3575 (1)	32 (1)
C (11)	5342 (1)	8599 (2)	4003 (1)	40 (1)
C (12)	5092 (1)	7632 (2)	4166 (1)	42 (1)
C (13)	5208 (1)	6705 (2)	3886 (1)	36 (1)
C (14)	5579 (1)	6765 (2)	3455 (1)	31 (1)
C (15)	6166 (1)	5289 (2)	2273 (1)	41 (1)
C (16)	6664 (2)	10244 (2)	2664 (1)	46 (1)
C (17)	7900 (1)	7498 (2)	3505 (1)	38 (1)
C (18)	8520 (1)	6691 (2)	3913 (1)	36 (1)
C (19)	8370 (1)	6189 (2)	4449 (1)	32 (1)
C (20)	8873 (1)	5358 (2)	4771 (1)	39 (1)
C (21)	8771 (2)	4897 (2)	5277 (1)	50 (1)
C (22)	8146 (2)	5260 (2)	5456 (1)	58 (1)
C (23)	7639 (2)	6074 (2)	5142 (1)	59 (1)
C (24)	7742 (1)	6544 (2)	4630 (1)	43 (1)
C (25)	7266 (2)	8182 (2)	1708 (1)	57 (1)
B (1)	4406 (1)	2769 (2)	3531 (1)	26 (1)
C (26)	4376 (1)	2707 (1)	2804 (1)	27 (1)
C (27)	5077 (1)	2744 (1)	2650 (1)	32 (1)
C (28)	5031 (2)	2709 (2)	2031 (1)	39 (1)
C (29)	4278 (2)	2647 (2)	1543 (1)	45 (1)
C (30)	3572 (2)	2608 (2)	1674 (1)	44 (1)
C (31)	3619 (1)	2633 (2)	2293 (1)	36 (1)
C (32)	4065 (1)	3934 (1)	3653 (1)	25 (1)
C (33)	4211 (1)	4274 (2)	4266 (1)	29 (1)
C (34)	3878 (1)	5197 (2)	4400 (1)	36 (1)
C (35)	3386 (1)	5849 (2)	3921 (1)	39 (1)
C (36)	3249 (1)	5569 (2)	3310 (1)	36 (1)
C (37)	3585 (1)	4633 (2)	3183 (1)	28 (1)
C (38)	3823 (1)	1809 (2)	3638 (1)	33 (1)
C (39)	3498 (2)	1855 (2)	4105 (1)	42 (1)
C (40)	3049 (2)	1017 (2)	4216 (1)	56 (1)
C (41)	2909 (2)	102 (2)	3865 (1)	56 (1)
C (42)	3227 (2)	21 (2)	3407 (1)	52 (1)
C (43)	3677 (2)	855 (2)	3300 (1)	42 (1)
C (44)	5355 (1)	2601 (2)	4029 (1)	29 (1)
C (45)	5641 (2)	1668 (2)	4370 (1)	46 (1)
C (46)	6467 (2)	1522 (2)	4751 (1)	67 (1)
C (47)	7034 (2)	2302 (2)	4810 (1)	61 (1)
C (48)	6783 (1)	3249 (2)	4497 (1)	46 (1)
C (49)	5955 (1)	3384 (2)	4118 (1)	35 (1)
O (5)	6148 (2)	4886 (2)	487 (1)	87 (1)
C (50)	6375 (2)	4815 (3)	-39 (2)	95 (1)
O (6)	5647 (1)	6734 (1)	795 (1)	62 (1)

C (51) 5247 (3) 7304 (3) 233 (2) 103 (1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 8.

Fe (1)–O (1)	2.0658 (15)	C (23)–H (23)	0.9500
Fe (1)–O (4)	2.0831 (15)	C (24)–H (24)	0.9500
Fe (1)–N (4)	2.1128 (15)	C (25)–H (25A)	0.9800
Fe (1)–N (2)	2.1615 (17)	C (25)–H (25B)	0.9800
Fe (1)–N (3)	2.2776 (16)	C (25)–H (25C)	0.9800
Fe (1)–N (1)	2.2859 (16)	B (1)–C (44)	1.637 (3)
O (1)–C (17)	1.251 (3)	B (1)–C (32)	1.643 (3)
O (2)–C (17)	1.224 (3)	B (1)–C (26)	1.656 (3)
O (3)–C (18)	1.217 (2)	B (1)–C (38)	1.655 (3)
O (4)–C (25)	1.430 (2)	C (26)–C (27)	1.400 (2)
O (4)–H (04)	0.82 (3)	C (26)–C (31)	1.404 (3)
N (1)–C (2)	1.479 (3)	C (27)–C (28)	1.398 (3)
N (1)–C (1)	1.482 (3)	C (27)–H (27)	0.9500
N (1)–C (15)	1.485 (2)	C (28)–C (29)	1.373 (3)
N (2)–C (7)	1.341 (2)	C (28)–H (28)	0.9500
N (2)–C (3)	1.345 (2)	C (29)–C (30)	1.377 (3)
N (3)–C (16)	1.482 (2)	C (29)–H (29)	0.9500
N (3)–C (9)	1.492 (3)	C (30)–C (31)	1.398 (3)
N (3)–C (8)	1.483 (3)	C (30)–H (30)	0.9500
N (4)–C (10)	1.336 (2)	C (31)–H (31)	0.9500
N (4)–C (14)	1.348 (2)	C (32)–C (37)	1.400 (3)
C (1)–C (14)	1.510 (3)	C (32)–C (33)	1.405 (3)
C (1)–H (1A)	0.9900	C (33)–C (34)	1.383 (3)
C (1)–H (1B)	0.9900	C (33)–H (33)	0.9500
C (2)–C (3)	1.509 (3)	C (34)–C (35)	1.382 (3)
C (2)–H (2A)	0.9900	C (34)–H (34)	0.9500
C (2)–H (2B)	0.9900	C (35)–C (36)	1.381 (3)
C (3)–C (4)	1.380 (3)	C (35)–H (35)	0.9500
C (4)–C (5)	1.379 (3)	C (36)–C (37)	1.392 (3)
C (4)–H (4)	0.9500	C (36)–H (36)	0.9500
C (5)–C (6)	1.384 (3)	C (37)–H (37)	0.9500
C (5)–H (5)	0.9500	C (38)–C (39)	1.394 (3)
C (6)–C (7)	1.383 (3)	C (38)–C (43)	1.397 (3)
C (6)–H (6)	0.9500	C (39)–C (40)	1.393 (3)
C (7)–C (8)	1.498 (3)	C (39)–H (39)	0.9500
C (8)–H (8A)	0.9900	C (40)–C (41)	1.373 (3)
C (8)–H (8B)	0.9900	C (40)–H (40)	0.9500
C (9)–C (10)	1.518 (3)	C (41)–C (42)	1.370 (3)
C (9)–H (9A)	0.9900	C (41)–H (41)	0.9500
C (9)–H (9B)	0.9900	C (42)–C (43)	1.385 (3)
C (10)–C (11)	1.378 (3)	C (42)–H (42)	0.9500
C (11)–C (12)	1.388 (3)	C (43)–H (43)	0.9500
C (11)–H (11)	0.9500	C (44)–C (45)	1.393 (3)
C (12)–C (13)	1.381 (3)	C (44)–C (49)	1.395 (3)
C (12)–H (12)	0.9500	C (45)–C (46)	1.391 (4)
C (13)–C (14)	1.378 (3)	C (45)–H (45)	0.9500
C (13)–H (13)	0.9500	C (46)–C (47)	1.363 (4)
C (15)–H (15A)	0.9800	C (46)–H (46)	0.9500
C (15)–H (15B)	0.9800	C (47)–C (48)	1.374 (4)
C (15)–H (15C)	0.9800	C (47)–H (47)	0.9500
C (16)–H (16A)	0.9800	C (48)–C (49)	1.390 (3)
C (16)–H (16B)	0.9800	C (48)–H (48)	0.9500
C (16)–H (16C)	0.9800	C (49)–H (49)	0.9500
C (17)–C (18)	1.521 (3)	O (5)–C (50)	1.413 (3)
C (18)–C (19)	1.493 (3)	O (5)–H (5A)	0.8400
C (19)–C (20)	1.385 (3)	C (50)–H (50A)	0.9800
C (19)–C (24)	1.388 (3)	C (50)–H (50B)	0.9800
C (20)–C (21)	1.372 (3)	C (50)–H (50C)	0.9800
C (20)–H (20)	0.9500	O (6)–C (51)	1.411 (3)
C (21)–C (22)	1.383 (3)	O (6)–H (04)	1.81 (3)
C (21)–H (21)	0.9500	O (6)–H (6A)	0.8400
C (22)–C (23)	1.367 (4)	C (51)–H (51A)	0.9800
C (22)–H (22)	0.9500	C (51)–H (51B)	0.9800
C (23)–C (24)	1.390 (3)	C (51)–H (51C)	0.9800

O(1)-Fe(1)-O(4)	91.33 (6)	N(3)-C(9)-C(10)	113.32 (16)
O(1)-Fe(1)-N(4)	93.16 (6)	N(3)-C(9)-H(9A)	108.9
O(4)-Fe(1)-N(4)	175.07 (6)	C(10)-C(9)-H(9A)	108.9
O(1)-Fe(1)-N(2)	162.60 (6)	N(3)-C(9)-H(9B)	108.9
O(4)-Fe(1)-N(2)	96.58 (6)	C(10)-C(9)-H(9B)	108.9
N(4)-Fe(1)-N(2)	79.64 (6)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.7
O(1)-Fe(1)-N(3)	117.82 (6)	N(4)-C(10)-C(11)	121.41 (17)
O(4)-Fe(1)-N(3)	98.57 (6)	N(4)-C(10)-C(9)	114.43 (16)
N(4)-Fe(1)-N(3)	77.53 (6)	C(11)-C(10)-C(9)	124.14 (18)
N(2)-Fe(1)-N(3)	76.35 (6)	C(10)-C(11)-C(12)	118.74 (19)
O(1)-Fe(1)-N(1)	86.81 (6)	C(10)-C(11)-H(11)	120.6
O(4)-Fe(1)-N(1)	104.81 (6)	C(12)-C(11)-H(11)	120.6
N(4)-Fe(1)-N(1)	77.48 (6)	C(13)-C(12)-C(11)	119.58 (18)
N(2)-Fe(1)-N(1)	76.21 (6)	C(13)-C(12)-H(12)	120.2
N(3)-Fe(1)-N(1)	145.60 (5)	C(11)-C(12)-H(12)	120.2
C(17)-O(1)-Fe(1)	125.56 (14)	C(14)-C(13)-C(12)	118.83 (18)
C(25)-O(4)-Fe(1)	128.04 (16)	C(14)-C(13)-H(13)	120.6
C(25)-O(4)-H(04)	109.3 (18)	C(12)-C(13)-H(13)	120.6
Fe(1)-O(4)-H(04)	119.0 (18)	N(4)-C(14)-C(13)	121.20 (18)
C(2)-N(1)-C(1)	111.41 (15)	N(4)-C(14)-C(1)	114.68 (16)
C(2)-N(1)-C(15)	108.95 (17)	C(13)-C(14)-C(1)	124.11 (17)
C(1)-N(1)-C(15)	109.17 (16)	N(1)-C(15)-H(15A)	109.5
C(2)-N(1)-Fe(1)	108.64 (12)	N(1)-C(15)-H(15B)	109.5
C(1)-N(1)-Fe(1)	105.79 (11)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(15)-N(1)-Fe(1)	112.89 (11)	N(1)-C(15)-H(15C)	109.5
C(7)-N(2)-C(3)	119.38 (16)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(7)-N(2)-Fe(1)	117.40 (13)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(3)-N(2)-Fe(1)	117.76 (13)	N(3)-C(16)-H(16A)	109.5
C(16)-N(3)-C(9)	108.37 (17)	N(3)-C(16)-H(16B)	109.5
C(16)-N(3)-C(8)	108.49 (16)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(9)-N(3)-C(8)	111.43 (15)	N(3)-C(16)-H(16C)	109.5
C(16)-N(3)-Fe(1)	114.40 (12)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(9)-N(3)-Fe(1)	106.87 (11)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(8)-N(3)-Fe(1)	107.32 (12)	O(2)-C(17)-O(1)	126.2 (2)
C(10)-N(4)-C(14)	120.09 (16)	O(2)-C(17)-C(18)	119.5 (2)
C(10)-N(4)-Fe(1)	119.51 (12)	O(1)-C(17)-C(18)	114.26 (19)
C(14)-N(4)-Fe(1)	118.46 (13)	O(3)-C(18)-C(19)	121.18 (19)
N(1)-C(1)-C(14)	113.05 (15)	O(3)-C(18)-C(17)	119.79 (19)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.0	C(19)-C(18)-C(17)	119.03 (16)
C(14)-C(1)-H(1A)	109.0	C(20)-C(19)-C(24)	119.65 (19)
N(1)-C(1)-H(1B)	109.0	C(20)-C(19)-C(18)	119.14 (17)
C(14)-C(1)-H(1B)	109.0	C(24)-C(19)-C(18)	121.21 (19)
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.8	C(21)-C(20)-C(19)	120.8 (2)
N(1)-C(2)-C(3)	111.62 (17)	C(21)-C(20)-H(20)	119.6
N(1)-C(2)-H(2A)	109.3	C(19)-C(20)-H(20)	119.6
C(3)-C(2)-H(2A)	109.3	C(20)-C(21)-C(22)	119.0 (2)
N(1)-C(2)-H(2B)	109.3	C(20)-C(21)-H(21)	120.5
C(3)-C(2)-H(2B)	109.3	C(22)-C(21)-H(21)	120.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.0	C(23)-C(22)-C(21)	121.1 (2)
N(2)-C(3)-C(4)	121.75 (19)	C(23)-C(22)-H(22)	119.5
N(2)-C(3)-C(2)	114.15 (16)	C(21)-C(22)-H(22)	119.5
C(4)-C(3)-C(2)	124.08 (19)	C(22)-C(23)-C(24)	120.0 (2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.8 (2)	C(22)-C(23)-H(23)	120.0
C(5)-C(4)-H(4)	120.6	C(24)-C(23)-H(23)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.6	C(23)-C(24)-C(19)	119.4 (2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.53 (19)	C(23)-C(24)-H(24)	120.3
C(4)-C(5)-H(5)	120.2	C(19)-C(24)-H(24)	120.3
C(6)-C(5)-H(5)	120.2	O(4)-C(25)-H(25A)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	118.79 (19)	O(4)-C(25)-H(25B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	120.6	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6)	120.6	O(4)-C(25)-H(25C)	109.5
N(2)-C(7)-C(6)	121.56 (19)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
N(2)-C(7)-C(8)	114.29 (16)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	124.14 (18)	C(44)-B(1)-C(32)	109.39 (15)
N(3)-C(8)-C(7)	111.46 (15)	C(44)-B(1)-C(26)	109.83 (14)
N(3)-C(8)-H(8A)	109.3	C(32)-B(1)-C(26)	109.83 (15)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.3	C(44)-B(1)-C(38)	108.64 (15)
N(3)-C(8)-H(8B)	109.3	C(32)-B(1)-C(38)	109.80 (14)
C(7)-C(8)-H(8B)	109.3	C(26)-B(1)-C(38)	109.33 (15)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.0	C(27)-C(26)-C(31)	115.39 (17)

C(27)–C(26)–B(1)	123.93 (17)	C(50)–O(5)–H(5A)	109.5
C(31)–C(26)–B(1)	120.68 (16)	O(5)–C(50)–H(50A)	109.5
C(28)–C(27)–C(26)	122.6 (2)	O(5)–C(50)–H(50B)	109.5
C(28)–C(27)–H(27)	118.7	H(50A)–C(50)–H(50B)	109.5
C(26)–C(27)–H(27)	118.7	O(5)–C(50)–H(50C)	109.5
C(29)–C(28)–C(27)	120.30 (19)	H(50A)–C(50)–H(50C)	109.5
C(29)–C(28)–H(28)	119.8	H(50B)–C(50)–H(50C)	109.5
C(27)–C(28)–H(28)	119.8	C(51)–O(6)–H(04)	109.2 (9)
C(30)–C(29)–C(28)	119.00 (19)	C(51)–O(6)–H(6A)	109.5
C(30)–C(29)–H(29)	120.5	H(04)–O(6)–H(6A)	125.1
C(28)–C(29)–H(29)	120.5	O(6)–C(51)–H(51A)	109.5
C(29)–C(30)–C(31)	120.7 (2)	O(6)–C(51)–H(51B)	109.5
C(29)–C(30)–H(30)	119.6	H(51A)–C(51)–H(51B)	109.5
C(31)–C(30)–H(30)	119.6	O(6)–C(51)–H(51C)	109.5
C(30)–C(31)–C(26)	122.00 (19)	H(51A)–C(51)–H(51C)	109.5
C(30)–C(31)–H(31)	119.0	H(51B)–C(51)–H(51C)	109.5
C(26)–C(31)–H(31)	119.0		
C(37)–C(32)–C(33)	114.49 (16)		
C(37)–C(32)–B(1)	125.22 (16)		
C(33)–C(32)–B(1)	120.20 (16)		
C(34)–C(33)–C(32)	123.21 (19)		
C(34)–C(33)–H(33)	118.4		
C(32)–C(33)–H(33)	118.4		
C(33)–C(34)–C(35)	120.32 (19)		
C(33)–C(34)–H(34)	119.8		
C(35)–C(34)–H(34)	119.8		
C(36)–C(35)–C(34)	118.65 (18)		
C(36)–C(35)–H(35)	120.7		
C(34)–C(35)–H(35)	120.7		
C(35)–C(36)–C(37)	120.26 (19)		
C(35)–C(36)–H(36)	119.9		
C(37)–C(36)–H(36)	119.9		
C(36)–C(37)–C(32)	122.98 (18)		
C(36)–C(37)–H(37)	118.5		
C(32)–C(37)–H(37)	118.5		
C(39)–C(38)–C(43)	115.00 (18)		
C(39)–C(38)–B(1)	122.56 (17)		
C(43)–C(38)–B(1)	122.25 (17)		
C(40)–C(39)–C(38)	122.2 (2)		
C(40)–C(39)–H(39)	118.9		
C(38)–C(39)–H(39)	118.9		
C(41)–C(40)–C(39)	120.7 (2)		
C(41)–C(40)–H(40)	119.7		
C(39)–C(40)–H(40)	119.7		
C(42)–C(41)–C(40)	118.8 (2)		
C(42)–C(41)–H(41)	120.6		
C(40)–C(41)–H(41)	120.6		
C(41)–C(42)–C(43)	120.2 (2)		
C(41)–C(42)–H(42)	119.9		
C(43)–C(42)–H(42)	119.9		
C(42)–C(43)–C(38)	123.1 (2)		
C(42)–C(43)–H(43)	118.5		
C(38)–C(43)–H(43)	118.5		
C(45)–C(44)–C(49)	114.84 (19)		
C(45)–C(44)–B(1)	123.78 (18)		
C(49)–C(44)–B(1)	121.30 (17)		
C(46)–C(45)–C(44)	122.1 (2)		
C(46)–C(45)–H(45)	118.9		
C(44)–C(45)–H(45)	118.9		
C(47)–C(46)–C(45)	120.8 (2)		
C(47)–C(46)–H(46)	119.6		
C(45)–C(46)–H(46)	119.6		
C(46)–C(47)–C(48)	119.5 (2)		
C(46)–C(47)–H(47)	120.3		
C(48)–C(47)–H(47)	120.3		
C(47)–C(48)–C(49)	119.1 (2)		
C(47)–C(48)–H(48)	120.4		
C(49)–C(48)–H(48)	120.4		
C(44)–C(49)–C(48)	123.6 (2)		
C(44)–C(49)–H(49)	118.2		
C(48)–C(49)–H(49)	118.2		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 8.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	28 (1)	27 (1)	35 (1)	4 (1)	15 (1)	1 (1)
O (1)	32 (1)	50 (1)	37 (1)	-2 (1)	12 (1)	3 (1)
O (2)	69 (1)	39 (1)	76 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-5 (1)
O (3)	38 (1)	81 (1)	48 (1)	16 (1)	23 (1)	11 (1)
O (4)	39 (1)	57 (1)	34 (1)	-2 (1)	16 (1)	-6 (1)
N (1)	30 (1)	25 (1)	41 (1)	1 (1)	15 (1)	3 (1)
N (2)	33 (1)	31 (1)	35 (1)	4 (1)	15 (1)	6 (1)
N (3)	40 (1)	27 (1)	38 (1)	4 (1)	19 (1)	-2 (1)
N (4)	28 (1)	28 (1)	31 (1)	5 (1)	11 (1)	0 (1)
C (1)	37 (1)	24 (1)	47 (1)	9 (1)	19 (1)	1 (1)
C (2)	33 (1)	33 (1)	46 (1)	-1 (1)	9 (1)	-4 (1)
C (3)	31 (1)	37 (1)	32 (1)	2 (1)	8 (1)	2 (1)
C (4)	31 (1)	52 (1)	36 (1)	1 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (5)	31 (1)	63 (2)	39 (1)	3 (1)	9 (1)	11 (1)
C (6)	40 (1)	47 (1)	28 (1)	2 (1)	11 (1)	15 (1)
C (7)	37 (1)	35 (1)	28 (1)	6 (1)	13 (1)	8 (1)
C (8)	46 (1)	27 (1)	41 (1)	9 (1)	18 (1)	8 (1)
C (9)	48 (1)	28 (1)	37 (1)	-3 (1)	17 (1)	-7 (1)
C (10)	35 (1)	30 (1)	29 (1)	1 (1)	11 (1)	-4 (1)
C (11)	52 (1)	38 (1)	33 (1)	-4 (1)	20 (1)	0 (1)
C (12)	47 (1)	50 (1)	37 (1)	3 (1)	25 (1)	-2 (1)
C (13)	35 (1)	38 (1)	36 (1)	8 (1)	15 (1)	-2 (1)
C (14)	28 (1)	29 (1)	35 (1)	8 (1)	9 (1)	0 (1)
C (15)	44 (1)	28 (1)	55 (1)	-1 (1)	22 (1)	6 (1)
C (16)	51 (1)	32 (1)	60 (2)	4 (1)	28 (1)	-9 (1)
C (17)	36 (1)	42 (1)	36 (1)	2 (1)	13 (1)	-6 (1)
C (18)	29 (1)	44 (1)	35 (1)	-1 (1)	11 (1)	-2 (1)
C (19)	27 (1)	39 (1)	31 (1)	-4 (1)	9 (1)	-4 (1)
C (20)	30 (1)	48 (1)	35 (1)	-1 (1)	9 (1)	-5 (1)
C (21)	45 (1)	57 (2)	38 (1)	4 (1)	5 (1)	-12 (1)
C (22)	76 (2)	66 (2)	37 (1)	-7 (1)	27 (1)	-26 (2)
C (23)	68 (2)	65 (2)	64 (2)	-10 (1)	49 (2)	-10 (1)
C (24)	39 (1)	46 (1)	50 (1)	-5 (1)	21 (1)	-4 (1)
C (25)	55 (2)	65 (2)	65 (2)	4 (1)	39 (2)	-8 (1)
B (1)	29 (1)	27 (1)	20 (1)	0 (1)	8 (1)	-5 (1)
C (26)	37 (1)	20 (1)	24 (1)	-1 (1)	10 (1)	-2 (1)
C (27)	43 (1)	25 (1)	31 (1)	-2 (1)	18 (1)	0 (1)
C (28)	59 (1)	30 (1)	37 (1)	-4 (1)	29 (1)	-3 (1)
C (29)	78 (2)	34 (1)	27 (1)	-7 (1)	25 (1)	-12 (1)
C (30)	55 (1)	45 (1)	25 (1)	-4 (1)	7 (1)	-11 (1)
C (31)	40 (1)	36 (1)	28 (1)	-2 (1)	9 (1)	-5 (1)
C (32)	23 (1)	26 (1)	27 (1)	-1 (1)	12 (1)	-2 (1)
C (33)	27 (1)	32 (1)	28 (1)	-2 (1)	11 (1)	-3 (1)
C (34)	34 (1)	41 (1)	39 (1)	-13 (1)	21 (1)	-8 (1)
C (35)	30 (1)	37 (1)	55 (1)	-9 (1)	20 (1)	5 (1)
C (36)	28 (1)	30 (1)	48 (1)	5 (1)	12 (1)	5 (1)
C (37)	26 (1)	30 (1)	27 (1)	3 (1)	8 (1)	-1 (1)
C (38)	40 (1)	31 (1)	26 (1)	2 (1)	10 (1)	-6 (1)
C (39)	59 (1)	36 (1)	36 (1)	-1 (1)	23 (1)	-14 (1)
C (40)	75 (2)	52 (2)	48 (2)	4 (1)	31 (1)	-24 (1)
C (41)	69 (2)	46 (1)	45 (2)	11 (1)	10 (1)	-29 (1)
C (42)	76 (2)	34 (1)	36 (1)	2 (1)	9 (1)	-18 (1)
C (43)	59 (1)	35 (1)	32 (1)	-1 (1)	15 (1)	-8 (1)
C (44)	36 (1)	30 (1)	20 (1)	-3 (1)	9 (1)	8 (1)
C (45)	57 (1)	35 (1)	32 (1)	1 (1)	2 (1)	9 (1)
C (46)	77 (2)	55 (2)	44 (2)	9 (1)	-7 (1)	29 (2)
C (47)	44 (1)	84 (2)	36 (1)	-19 (1)	-8 (1)	24 (1)
C (48)	32 (1)	67 (2)	34 (1)	-15 (1)	7 (1)	4 (1)
C (49)	31 (1)	41 (1)	31 (1)	0 (1)	9 (1)	5 (1)
O (5)	114 (2)	74 (2)	65 (1)	7 (1)	24 (1)	41 (1)
C (50)	115 (3)	87 (2)	102 (3)	-2 (2)	65 (3)	3 (2)
O (6)	75 (1)	50 (1)	46 (1)	-1 (1)	6 (1)	12 (1)
C (51)	127 (3)	59 (2)	68 (2)	14 (2)	-27 (2)	9 (2)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 8.

	x	y	z	U (eq)
H (04)	6185 (17)	7660 (2)	1416 (13)	51
H (1A)	6278	5515	3353	42
H (1B)	5310	5263	3075	42
H (2A)	4513	5509	2113	47
H (2B)	4820	5957	1587	47
H (4)	3248	6620	1890	49
H (5)	2694	8325	1866	54
H (6)	3561	9816	2039	47
H (8A)	5277	10050	1850	45
H (8B)	5007	10480	2400	45
H (9A)	5694	10214	3389	45
H (9B)	6610	9735	3659	45
H (11)	5254	9245	4183	48
H (12)	4843	7608	4468	50
H (13)	5034	6039	3989	43
H (15A)	5934	4578	2272	62
H (15B)	6743	5301	2566	62
H (15C)	6137	5461	1850	62
H (16A)	6543	10978	2747	68
H (16B)	6669	10197	2241	68
H (16C)	7206	10035	2971	68
H (20)	9293	5103	4640	47
H (21)	9125	4338	5502	60
H (22)	8067	4938	5802	69
H (23)	7215	6318	5273	70
H (24)	7387	7104	4407	52
H (25A)	7686	8244	2133	85
H (25B)	7230	8855	1483	85
H (25C)	7418	7606	1485	85
H (27)	5605	2794	2979	38
H (28)	5523	2728	1948	47
H (29)	4244	2631	1122	54
H (30)	3048	2565	1340	53
H (31)	3122	2597	2370	43
H (33)	4554	3849	4606	35
H (34)	3988	5385	4824	43
H (35)	3146	6476	4010	47
H (36)	2926	6017	2975	44
H (37)	3483	4462	2759	34
H (39)	3586	2479	4355	51
H (40)	2839	1080	4539	67
H (41)	2596	-465	3938	68
H (42)	3139	-609	3161	63
H (43)	3896	775	2983	51
H (45)	5258	1113	4341	55
H (46)	6639	871	4972	81
H (47)	7599	2191	5066	74
H (48)	7169	3804	4539	55
H (49)	5789	4046	3908	43
H (5A)	6404	4422	752	130
H (50A)	6015	5276	-374	142
H (50B)	6317	4076	-188	142
H (50C)	6950	5042	80	142
H (6A)	5850	6171	717	93
H (51A)	4921	7884	309	155
H (51B)	4881	6822	-87	155
H (51C)	5661	7601	87	155

H(04)-O(6)-H(6A)	125.1
O(6)-C(51)-H(51A)	109.5
O(6)-C(51)-H(51B)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5
O(6)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5
H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für 8.Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe (1)	28 (1)	27 (1)	35 (1)	4 (1)	15 (1)	1 (1)
O (1)	32 (1)	50 (1)	37 (1)	-2 (1)	12 (1)	3 (1)
O (2)	69 (1)	39 (1)	76 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-5 (1)
O (3)	38 (1)	81 (1)	48 (1)	16 (1)	23 (1)	11 (1)
O (4)	39 (1)	57 (1)	34 (1)	-2 (1)	16 (1)	-6 (1)
N (1)	30 (1)	25 (1)	41 (1)	1 (1)	15 (1)	3 (1)
N (2)	33 (1)	31 (1)	35 (1)	4 (1)	15 (1)	6 (1)
N (3)	40 (1)	27 (1)	38 (1)	4 (1)	19 (1)	-2 (1)
N (4)	28 (1)	28 (1)	31 (1)	5 (1)	11 (1)	0 (1)
C (1)	37 (1)	24 (1)	47 (1)	9 (1)	19 (1)	1 (1)
C (2)	33 (1)	33 (1)	46 (1)	-1 (1)	9 (1)	-4 (1)
C (3)	31 (1)	37 (1)	32 (1)	2 (1)	8 (1)	2 (1)
C (4)	31 (1)	52 (1)	36 (1)	1 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (5)	31 (1)	63 (2)	39 (1)	3 (1)	9 (1)	11 (1)
C (6)	40 (1)	47 (1)	28 (1)	2 (1)	11 (1)	15 (1)
C (7)	37 (1)	35 (1)	28 (1)	6 (1)	13 (1)	8 (1)
C (8)	46 (1)	27 (1)	41 (1)	9 (1)	18 (1)	8 (1)
C (9)	48 (1)	28 (1)	37 (1)	-3 (1)	17 (1)	-7 (1)
C (10)	35 (1)	30 (1)	29 (1)	1 (1)	11 (1)	-4 (1)
C (11)	52 (1)	38 (1)	33 (1)	-4 (1)	20 (1)	0 (1)
C (12)	47 (1)	50 (1)	37 (1)	3 (1)	25 (1)	-2 (1)
C (13)	35 (1)	38 (1)	36 (1)	8 (1)	15 (1)	-2 (1)
C (14)	28 (1)	29 (1)	35 (1)	8 (1)	9 (1)	0 (1)
C (15)	44 (1)	28 (1)	55 (1)	-1 (1)	22 (1)	6 (1)
C (16)	51 (1)	32 (1)	60 (2)	4 (1)	28 (1)	-9 (1)
C (17)	36 (1)	42 (1)	36 (1)	2 (1)	13 (1)	-6 (1)
C (18)	29 (1)	44 (1)	35 (1)	-1 (1)	11 (1)	-2 (1)
C (19)	27 (1)	39 (1)	31 (1)	-4 (1)	9 (1)	-4 (1)
C (20)	30 (1)	48 (1)	35 (1)	-1 (1)	9 (1)	-5 (1)
C (21)	45 (1)	57 (2)	38 (1)	4 (1)	5 (1)	-12 (1)
C (22)	76 (2)	66 (2)	37 (1)	-7 (1)	27 (1)	-26 (2)
C (23)	68 (2)	65 (2)	64 (2)	-10 (1)	49 (2)	-10 (1)
C (24)	39 (1)	46 (1)	50 (1)	-5 (1)	21 (1)	-4 (1)
C (25)	55 (2)	65 (2)	65 (2)	4 (1)	39 (2)	-8 (1)
B (1)	29 (1)	27 (1)	20 (1)	0 (1)	8 (1)	-5 (1)
C (26)	37 (1)	20 (1)	24 (1)	-1 (1)	10 (1)	-2 (1)
C (27)	43 (1)	25 (1)	31 (1)	-2 (1)	18 (1)	0 (1)
C (28)	59 (1)	30 (1)	37 (1)	-4 (1)	29 (1)	-3 (1)
C (29)	78 (2)	34 (1)	27 (1)	-7 (1)	25 (1)	-12 (1)
C (30)	55 (1)	45 (1)	25 (1)	-4 (1)	7 (1)	-11 (1)
C (31)	40 (1)	36 (1)	28 (1)	-2 (1)	9 (1)	-5 (1)
C (32)	23 (1)	26 (1)	27 (1)	-1 (1)	12 (1)	-2 (1)
C (33)	27 (1)	32 (1)	28 (1)	-2 (1)	11 (1)	-3 (1)
C (34)	34 (1)	41 (1)	39 (1)	-13 (1)	21 (1)	-8 (1)
C (35)	30 (1)	37 (1)	55 (1)	-9 (1)	20 (1)	5 (1)
C (36)	28 (1)	30 (1)	48 (1)	5 (1)	12 (1)	5 (1)
C (37)	26 (1)	30 (1)	27 (1)	3 (1)	8 (1)	-1 (1)
C (38)	40 (1)	31 (1)	26 (1)	2 (1)	10 (1)	-6 (1)
C (39)	59 (1)	36 (1)	36 (1)	-1 (1)	23 (1)	-14 (1)
C (40)	75 (2)	52 (2)	48 (2)	4 (1)	31 (1)	-24 (1)
C (41)	69 (2)	46 (1)	45 (2)	11 (1)	10 (1)	-29 (1)
C (42)	76 (2)	34 (1)	36 (1)	2 (1)	9 (1)	-18 (1)
C (43)	59 (1)	35 (1)	32 (1)	-1 (1)	15 (1)	-8 (1)
C (44)	36 (1)	30 (1)	20 (1)	-3 (1)	9 (1)	8 (1)
C (45)	57 (1)	35 (1)	32 (1)	1 (1)	2 (1)	9 (1)
C (46)	77 (2)	55 (2)	44 (2)	9 (1)	-7 (1)	29 (2)
C (47)	44 (1)	84 (2)	36 (1)	-19 (1)	-8 (1)	24 (1)
C (48)	32 (1)	67 (2)	34 (1)	-15 (1)	7 (1)	4 (1)
C (49)	31 (1)	41 (1)	31 (1)	0 (1)	9 (1)	5 (1)
O (5)	114 (2)	74 (2)	65 (1)	7 (1)	24 (1)	41 (1)
C (50)	115 (3)	87 (2)	102 (3)	-2 (2)	65 (3)	3 (2)
O (6)	75 (1)	50 (1)	46 (1)	-1 (1)	6 (1)	12 (1)
C (51)	127 (3)	59 (2)	68 (2)	14 (2)	-27 (2)	9 (2)

Tabelle 5.
H-Atomkoordinaten [x 10⁴] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å² x 10³] für 8.

	x	y	z	U (eq)
H (04)	6185 (17)	7660 (2)	1416 (13)	51
H (1A)	6278	5515	3353	42
H (1B)	5310	5263	3075	42
H (2A)	4513	5509	2113	47
H (2B)	4820	5957	1587	47
H (4)	3248	6620	1890	49
H (5)	2694	8325	1866	54
H (6)	3561	9816	2039	47
H (8A)	5277	10050	1850	45
H (8B)	5007	10480	2400	45
H (9A)	5694	10214	3389	45
H (9B)	6610	9735	3659	45
H (11)	5254	9245	4183	48
H (12)	4843	7608	4468	50
H (13)	5034	6039	3989	43
H (15A)	5934	4578	2272	62
H (15B)	6743	5301	2566	62
H (15C)	6137	5461	1850	62
H (16A)	6543	10978	2747	68
H (16B)	6669	10197	2241	68
H (16C)	7206	10035	2971	68
H (20)	9293	5103	4640	47
H (21)	9125	4338	5502	60
H (22)	8067	4938	5802	69
H (23)	7215	6318	5273	70
H (24)	7387	7104	4407	52
H (25A)	7686	8244	2133	85
H (25B)	7230	8855	1483	85
H (25C)	7418	7606	1485	85
H (27)	5605	2794	2979	38
H (28)	5523	2728	1948	47
H (29)	4244	2631	1122	54
H (30)	3048	2565	1340	53
H (31)	3122	2597	2370	43
H (33)	4554	3849	4606	35
H (34)	3988	5385	4824	43
H (35)	3146	6476	4010	47
H (36)	2926	6017	2975	44
H (37)	3483	4462	2759	34
H (39)	3586	2479	4355	51
H (40)	2839	1080	4539	67
H (41)	2596	-465	3938	68
H (42)	3139	-609	3161	63
H (43)	3896	775	2983	51
H (45)	5258	1113	4341	55
H (46)	6639	871	4972	81
H (47)	7599	2191	5066	74
H (48)	7169	3804	4539	55
H (49)	5789	4046	3908	43
H (5A)	6404	4422	752	130
H (50A)	6015	5276	-374	142
H (50B)	6317	4076	-188	142
H (50C)	6950	5042	80	142
H (6A)	5850	6171	717	93
H (51A)	4921	7884	309	155
H (51B)	4881	6822	-87	155
H (51C)	5661	7601	87	155

H (48)	7169	3804	4539	55
H (49)	5789	4046	3908	43
H (5A)	6404	4422	752	130
H (50A)	6015	5276	-374	142
H (50B)	6317	4076	-188	142
H (50C)	6950	5042	80	142
H (6A)	5850	6171	717	93
H (51A)	4921	7884	309	155
H (51B)	4881	6822	-87	155
H (51C)	5661	7601	87	155

8. Dank

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Dr. G. Wolmershäuser für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen
- Herrn Dr. H. Kelm für die Anfertigung von Kristallstrukturanalysen, Mössbauermessungen und die vielen Hilfestellungen während den praktischen Arbeiten
- Frau C. Müller für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren
- Frau Dipl.-Chem. E. Werle für die Hilfe bei den CV-Messungen
- dem gesamten AK Niedner-Schattenburg für die Aufnahme der Massenspektren
- den Damen L. Korst, J. Herrmann, S. Nordt und S. Faltermann sowie bei Herrn M. Schmitz für die engagierte Mitarbeit im Rahmen des ACII/2-Praktikums
- Frau Dipl.-Chem. S. Faltermann für das sorgfältige Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit sowie für die vielen organisatorischen Hilfen
- Frau H. Dieterich für die vielen aufmunternden Worte während der gesamten Promotionszeit
- allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Krüger, Thiel und Sitzmann für das gute Arbeitsklima und die gegenseitige Hilfsbereitschaft
- meinen Eltern und Freunden

9. Lebenslauf

Christian Rauber

geboren am 16.01.1979 in Ottweiler/Saar

ledig

Werdegang:

1985 – 1989	Grundschule Urexweiler
1989 – 1998	Illtal-Gymnasium Illingen
1998	Abitur
1998 – 2003	Chemiestudium an der TU Kaiserslautern
2000	Vordiplom
2003	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.
2003	Diplom
2003 - 2008	Promotion im Arbeitskreis von Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.
seit März 2008	Fa. SERAG-Wiessner, Naila