

Übergangsmetallkomplexe von tetraamidomakrozyklischen Liganden: Synthese, Charakterisierung und Anwendung



Vom Fachbereich Chemie der RPTU
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D – 386

von

M. Sc. Tobias Jost

angefertigt im Arbeitskreis von

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 31.05.2023

Für meine Familie

Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2020 bis März 2023 in der Fachrichtung Anorganische Chemie am Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität, Standort Kaiserslautern im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner R. Thiel

2. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Prüfer: Prof. Dr. Stefan Kubik

Dekan: Prof. Dr. Antonio Pierik

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Tobias Jost, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

*„Übergangsmetallkomplexe von tetraamidomakrozyklischen Liganden: Synthese,
Charakterisierung und Anwendung“*

und deren Inhalt eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle verwendeten Literaturquellen sind als solche gekennzeichnet. Diese Arbeit liegt weder in gleicher noch in abgewandelter Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern, den

M. Sc. Tobias Jost

Danksagung

Mit großer Dankbarkeit schaue ich auf die vergangenen dreieinhalb Jahre zurück. An dieser Stelle soll mein Dank allen gelten, die mich unterstützt haben und auch maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel bedanken, dass ich diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Ich bedanke mich für die fachliche Unterstützung wann immer es möglich und nötig war und für die immer sehr positive Art im Umgang mit chemischen Herausforderungen und Problemstellungen. Hierbei waren die Hinweise und Ratschläge im Gruppenseminar für mich von ganz besonderer Bedeutung. Vielen Dank für die Unterstützung sowie das große Vertrauen, welches ich während der Promotionsphase genießen durfte.

Herrn apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens danken. Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg für die freundliche und unkomplizierte Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und Herrn Prof. Dr. Stefan Kubik für die Übernahme des zusätzlichen Prüfenden bei der wissenschaftlichen Aussprache.

Herrn Sebastian Simon danke ich für die Korrektur des Erstentwurfes dieser Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Marc H. Prosenc für die Durchführung von DFT-Rechnungen und der Strukturverfeinerung eines Komplexes.

Für die organisatorischen und verwaltungstechnischen Angelegenheiten möchte ich mich ganz besonders bei Frau Ina Berwanger bedanken. Du hast immer versucht alles möglich zu machen und hast unseren Arbeitskreis auch auf persönlicher Ebene extrem bereichert. Gerne waren wir alle mit dir auch außerhalb der Universität unterwegs. Vielen lieben Dank auch für die netten Gespräche am Nachmittag ☺

Bei Frau Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker, Herrn Dr. Jonathan Becker, Herrn Dr. Yu Sun und Herrn Dr. Harald Kelm möchte ich mich für die röntgenkristallographischen Messungen und Strukturverfeinerungen bedanken. Weiterhin gilt mein Dank Frau Christiane Müller und Herrn Dr. Harald Kelm für die Messung der NMR-Spektren sowie für die Betreuung der NMR-

Geräte. Auch waren die Gespräche auf persönlicher Basis immer eine willkommene Abwechslung zum Forschungsalltag. Für die Messung der vielen Elementaranalysen möchte ich mich bei Frau Birgit Dusch und Frau Jana Ellmer aus der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie bedanken. Die Messung der ESI-Massenspektren habe ich Frau Sophie Thommes und Herrn Nils Wolfgramm zu verdanken. Weiter gilt mein besonderer Dank Frau Maren Hellen Hock aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. V. Schünemann für die Messung der Mößbauer Spektren und ihre stetigen Bemühungen. Bei Herrn Prof. Dr. Antonio Pierik, Frau Jéssica Soares und Herrn Emiel Dobbelaar möchte ich mich für die Hilfe bei den ESR-Messungen bedanken. Bei Frau Meike Landsiedel und Herrn Raphael I. Petrikat möchte ich mich für die Unterstützung bei den UV/Vis-Messungen und bei den cyclovoltammetrischen Messungen herzlich bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn PD. Dr. Mark Ringenberg von der Universität Stuttgart für die Messung einiger Cyclovoltammogramme. Die magnetischen Messungen am SQUID-Magnetometer wurden von Herrn Dr. Markus Schmitz durchgeführt. Vielen herzlichen Dank hierfür. Auch gilt mein Dank den Herren Ludvik Napast, Frank Schröer und Jürgen Rahm für viele Chemikalienbestellungen und die alltägliche Versorgung mit Chemikalien und Lösungsmitteln.

Meine Forschung wurde außerdem durch die Mitarbeit zahlreicher Praktikantinnen extrem bereichert. Ich möchte mich bei Frau Kristin Weber, Herrn Sebastian Simon, Herrn Sebastiano Casalino, Herrn Moise Ndayambaje und Herrn Oliver Müller für die fleißige Hilfe und die fachlichen Anregungen sowie zusätzlichen Inspirationen im Labor bedanken. Außerdem durfte ich die Bachelorarbeit von Herrn W. Mahir Sönmez betreuen, dessen Ergebnisse ich im Rahmen meiner Arbeit noch etwas weiter ausbauen konnte. Vielen Dank an euch alle!

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Majid Vafaezadeh für die angenehme und entspannte Atmosphäre im Labor bedanken: "Thank you very much for the nice time and thank you for always sharing your chemical knowledge with me". Auch allen anderen Mitarbeitenden des Arbeitskreises möchte ich an dieser Stelle herzlich für die tolle Zeit danken. Aber auch über den Arbeitskreis hinaus danke ich der gesamten Anorganischen Chemie für alle schönen Momente. Besonders die Abende mit gemeinsamer Feuerzangenbowle werden mir in ganz besonderer Erinnerung bleiben.

Als ich zu Beginn der achten Klasse die Chemie für mich entdeckte, konnte ich immer auf die Unterstützung von Dr. Georg Schied bauen, der mir die ersten wichtigen Kniffe im eigenen kleinen Labor toll vermitteln konnte. Vielen Dank, dass du deine Begeisterung auch an mich weitergeben konntest und danke für deine Freundschaft.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meiner Familie für den Rückhalt und die Unterstützung. Dabei möchte ich meinen Eltern besonders dafür danken, dass ich die Möglichkeit eines Studiums hatte. Auch in der Schulzeit habt ihr mich immer mit allem unterstützt, auch wenn die Mathematik Nachmittage, die glücklicherweise nach der sechsten Klasse nicht mehr nötig waren, bei uns allen so manchen Wutanfall hervorgerufen hatten. Für die anfängliche Hilfe beim Lernen und die omnipräsente Unterstützung bei allem möchte ich mich bei euch beiden sehr bedanken. Bei meinem Bruder Dominic möchte ich mich für alle bisher gemeinsam erlebten Momente bedanken.

Schließlich möchte ich mich bei dir, Mike, für den Rückhalt und die Geduld bedanken die du mir die ganze Zeit hindurch gegeben hast. Die gemeinsamen Urlaube zusammen haben mir während der praktischen Laborzeit immer wieder neue Kraft und Motivation geschenkt. Auch habe ich mich jeden Abend immer gefreut nach Hause zu kommen, um bei gemeinsamen Essen oder Unternehmungen einfach abzuschalten. Ich bin dir auch extrem dankbar, dass du bei der schriftlichen Ausfertigung der Arbeit auch immer für mein leibliches Wohl gesorgt hast. Und ich danke dir natürlich, dass du immer für mich da bist.

Ich blicke auf eine tolle Zeit zurück. Ohne euch ALLE wäre das nicht möglich gewesen. Ein Herzliches Dankeschön!

Abstract

In this PhD thesis, novel tetraamidomacrocyclic ligands with different structural motifs were synthesized following multistep routes in an analytically pure form. On the one hand, 1,8-diaminonaphthalene as well as 2-aminobenzylamine was introduced into the tetraamidomacrocyclic ring system as novel basic structures, resulting in macrocycles with 14 ring atoms. On the other hand, the opposite ligand backbone, was changed by varying the substituents on the α -carbon atom of different malonic acid derivatives. In the case of ligands with a size of 13 ring atoms, which were already known from the literature, it was possible to optimize the yields in the cyclization step by varying some reaction parameters. Subsequently, all the ligands obtained could be converted to iron(III) complexes with axial water ligands and with potassium counterions. Crystallization of many iron(III) complexes was achieved by ion exchange. Here, in most cases, a ligand exchange of the axial ligand to chloride was reproducibly observed in addition to the ion exchange. All obtained paramagnetic iron(III) complexes were fully characterized by various analytical methods. Furthermore, it was found that all novel macrocyclic ligands with 14 ring atoms did not form cobalt(III) complexes under the different reaction conditions used. However, the complexation of the 4d metal molybdenum in the +V oxidation state by a tetraamidomacrocyclic ligand was for the first time observed in this work. A crystal structure of this complex was obtained. Finally, the presented iron(III) complexes could be investigated for their homogeneous catalytic activity in the selective oxidation of cyclohexene. Here, different activation methods were applied. By varying some reaction parameters, good yields as well as high selectivities were achieved. Structural and reactivity relationships of the different complexes could also be determined. Finally, the first experiments on the catalytic oxidation of cumene were carried out.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden neuartige tetraamidomakrozyklische Liganden mit verschiedenen Strukturmotiven entlang mehrstufiger Syntheserouten analysenrein dargestellt. Zum einen wurden als neuartige Grundstrukturen 1,8-Diaminonaphthalin sowie 2-Aminobenzylamin in das tetraamidomakrozyklische Ringsystem eingebaut, wodurch sich Makrozyklen mit 14 Ringatomen ergaben. Zum anderen wurde das gegenüberliegende Ligandenrückgrat durch Variation der Substituenten am α -Kohlenstoffatom von Malonsäurederivaten verändert. Bei bereits literaturbekannten Liganden mit einer Größe von 13 Ringatomen konnte durch Variation einiger Reaktionsparameter eine Optimierung der Ausbeuten im Cyclisierungsschritt erfolgen. Im Anschluss daran wurden alle erhaltenen Liganden zu Eisen(III)komplexen mit axialen Wasserliganden mit Kaliumgegenionen umgesetzt. Eine Kristallisation vieler Eisen(III)komplexe wurde durch Ionenaustausch erreicht, wobei in den meisten Fällen reproduzierbar, zusätzlich zum Ionenaustausch, ein Ligandenaustausch des axialen Liganden zu Chlorid beobachtet wurde. Die Charakterisierung aller erhaltenen paramagnetischen Eisen(III)komplexe erfolgte mittels verschiedener analytischer Methoden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass alle neuartigen makrozyklischen Liganden mit 14 Ringatomen bei unterschiedlichen verwendeten Reaktionsbedingungen keine Cobalt(III)komplexe ausbildeten. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die Komplexbildung des 4d-Metalls Molybdän in der Oxidationsstufe +V durch einen tetraamidomakrozyklischen Liganden beobachtet, was durch röntgenkristallographische Messungen belegt wurde. Die dargestellten Eisen(III)komplexe kamen schließlich bei der selektiven Oxidation von Cyclohexen zur Untersuchung ihrer homogenkatalytischen Aktivität zum Einsatz. Hierbei fanden verschiedene Aktivierungsmethoden Anwendung. Die Variation einiger Reaktionsparameter resultierte in guten Ausbeuten sowie hohen Selektivitäten bei der katalytischen Anwendung. Auch konnten Struktur- und Reaktivitätsbeziehungen der verschiedenen Komplexe abgeleitet werden. Abschließend erfolgten erste Versuche zur katalytischen Oxidation von Cumol.

Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission	I
Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung	V
Abstract	IX
Kurzzusammenfassung	XI
Inhaltsverzeichnis	XIII
Abkürzungsverzeichnis	XXI
Vorbemerkungen	XXV
1 Einleitung	1
1.1 Makrozyklische Liganden.....	1
1.1.1 Definition einer makrozyklischen Verbindung.....	1
1.1.2 erste Entwicklungen der makrozyklischen Chemie.....	1
1.1.3 Verbindungsklassen makrozyklischer Liganden.....	2
1.2 Tetraamidomakrozyklische Liganden und deren iterativer Designprozess.....	5
1.3 Chelateffekt.....	8
1.4 Makrozyklischer Effekt.....	9
1.5 Übergangsmetallkomplexe tetraamidomakrozyklischer Liganden.....	12
1.5.1 Eisenkomplexe tetraamidomakrozyklischer Liganden.....	13
1.5.2 Eisenkomplexe als Zwischenstufen in der Oxidationskatalyse.....	17
1.5.3 Reaktionsmechanismus von Eisen(III)-TAML [®] -Komplexen in der peroxidvermittelten Oxidationskatalyse.....	23
1.5.4 Komplexe tetraamidomakrozyklischer Liganden der Metalle Cobalt, Nickel, Mangan und Chrom.....	25
1.6 Anwendungen von TAML [®] -Übergangsmetallkomplexen.....	30
1.6.1 Katalytische Anwendungen von Cobalt-TAML [®] -Komplexen.....	30
1.6.2 Katalytische Anwendungen von Eisen-TAML [®] -Komplexen.....	34

2	Motivation, Aufgabenstellung und Zielsetzung	39
3	Ergebnisse und Diskussion	41
3.1	Darstellung der Liganden	41
3.1.1	Übersicht: Synthese von Verbindung 8a	44
3.1.1.1	Synthese von Verbindung 1	44
3.1.1.2	Synthese der Verbindungen 2 und 3	47
3.1.1.3	Synthese von Verbindung 4a	54
3.1.1.4	Synthese von Verbindung 5a	58
3.1.1.5	Synthese von Verbindung 7b	62
3.1.1.6	Synthese von Verbindung 8a	64
3.1.2	Übersicht: Synthese von Verbindung 8b	69
3.1.2.1	Synthese von Verbindung 4b	70
3.1.2.2	Synthese von Verbindung 5b	74
3.1.2.3	Synthese von Verbindung 8b	78
3.1.3	Übersicht: Synthese von Verbindung 8c	82
3.1.3.1	Synthese von Verbindung 4c	84
3.1.3.2	Synthese von Verbindung 5c	88
3.1.3.3	Synthese von Verbindung 8c	92
3.1.4	Übersicht: Synthese von Verbindung 8d	96
3.1.4.1	Synthese von Verbindung 4d	97
3.1.4.2	Synthese von Verbindung 5d	102
3.1.4.3	Synthese von Verbindung 8d	106
3.1.5	Übersicht: Synthese von Verbindung 8e und 8f	113
3.1.5.1	Synthese von Verbindung 7a	114
3.1.5.2	Synthese von Verbindung 7c	118
3.1.5.3	Synthese der Verbindungen 8e und 8f	120
3.1.6	Übersicht: Synthese von Verbindung 8g	126
3.1.6.1	Synthese der Verbindungen 9a und 9b	129

3.1.6.2	Synthese der Verbindungen 10a und 10b	131
3.1.7	Übersicht: Synthese von Verbindung 8h	134
3.1.7.1	Synthese von Verbindung 12	135
3.1.7.2	Synthese von Verbindung 12a	138
3.1.7.3	Synthese von Verbindung 13	139
3.1.8	Übersicht: Synthese von Verbindung 8i	142
3.1.8.1	erster Syntheseansatz von Verbindung 19	144
3.1.8.2	zweiter Syntheseansatz von Verbindung 19	148
3.1.8.3	Synthese von Verbindung 16	149
3.1.8.4	Synthese von Verbindung 17	151
3.1.8.5	Synthese von Verbindung 18	153
3.1.8.6	Synthese von Verbindung 19	155
3.2	Darstellung der Übergangsmetallkomplexe	159
3.2.1	Übergangsmetallkomplexe der 3d-Metalle Eisen und Cobalt	160
3.2.1.1	Eisen(III)komplex 19a von Verbindung 8a	161
3.2.1.2	Kationenaustausch von Verbindung 19a	168
3.2.1.3	Eisen(III)komplex 19b von Verbindung 8b	179
3.2.1.4	Kationenaustausch von Verbindung 19b	182
3.2.1.5	Eisen(III)komplex 19c von Verbindung 8c	187
3.2.1.6	Kationenaustausch von Verbindung 19c	192
3.2.1.7	Eisen(III)komplex 19d von Verbindung 8d	201
3.2.1.8	Eisen(III)komplex 20e von Verbindung 8e	205
3.2.1.9	Eisen(III)komplex 19f von Verbindung 8f	212
3.2.1.10	Cyclovoltammetrie der Eisen(III)komplexe	215
3.2.1.11	ESR-Messungen der Eisen(III)komplexe	219
3.2.1.12	Cobalt(III)komplex 21a von Verbindung 8a	225
3.2.1.13	Cobalt(III)komplex 21b von Verbindung 8b	232
3.2.1.14	Cobalt(III)komplexe von aufgeweiteten Makrozyklen	238

3.2.2	Übergangsmetallkomplexe der 4d-Metalle Molybdän und Niob	241
3.2.2.1	Molybdänkomplex von Verbindung 8c	241
3.2.2.2	Molybdänkomplex von Verbindung 8d	251
3.2.2.3	Niobkomplex von Verbindung 8c	252
3.3	Katalyseexperimente	255
3.3.1	Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Sauerstoffaktivierung	256
3.3.2	Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit <i>m</i> -CPBA	264
3.3.3	Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid	267
3.3.3.1	allgemeine Reaktionsbedingungen	267
3.3.3.2	Variation der Katalysatormenge 20b	269
3.3.3.3	Variation der Menge an Oxidationsmittel bei konstanter Katalysatormenge 20b	271
3.3.3.4	Vergleich der Verbindungen 20a , 20b , 20c bei der Oxidation von Cyclohexen bei 25 °C	273
3.3.3.5	Vergleich der Verbindungen 20a , 20b , 20c und 20e bei der Oxidation von Cyclohexen bei 0 °C	275
3.3.4	Katalytische Oxidation von Cumol durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid	277
4	Zusammenfassung und Ausblick	283
5	Experimenteller Teil	287
5.1	Material und Arbeitstechniken	287
5.2	Analytische Methoden	288
5.3	Verbindungsübersicht	297
5.3.1	Kommerziell erworbene Ausgangsstoffe	297
5.3.2	Synthetisierte Verbindungen	298
5.4	Synthesen der Ligandenvorstufen und Liganden	301
	Synthese von 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutanhydrochlorid (1)	301
	Synthese von 2-(1,3-Dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropansäure (2)	302
	Synthese von 2-(1,3-Dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropansäurechlorid (3)	303
	Synthese von <i>N,N'</i> -(2,3-Dimethylbutan-2,3-diyl)bis(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-2- methylpropanamid) (4a)	304

Synthese von <i>N,N'</i> -(1,2-phenylene)bis(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropanamid) (4b)	306
Synthese von <i>N,N'</i> -(Naphthalen-1,8-diyl)bis(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropanamid) (4c)	307
Synthese von 2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)- <i>N</i> -(2-(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropan-amido)benzyl)-2-methylpropanamid (4d)	309
Synthese von <i>N,N'</i> -(2,3-Dimethylbutan-2,3-diyl)bis(2-amino-2-methylpropanamid) (5a)	310
Synthese von <i>N,N'</i> -(1,2-phenylene)bis(2-amino-2-methylpropanamid) (5b)	311
Synthese von <i>N,N'</i> -(naphthalen-1,8-diyl)bis(2-amino-2-methylpropanamid) (5c)	313
Synthese von 2-Amino- <i>N</i> -(2-(2-amino-2-methylpropanamido)benzyl)-2-methylpropanamid (5d)	314
Synthese von 2,2-Diethylmalonsäure (6a)	315
Synthese von 2,2-Diethylmalonyldichlorid (7a)	317
Synthese von 2,2-Dimethylmalonyldichlorid (7b)	318
Synthese von Cyclobutan-1,1-dicarbonyldichlorid (7c)	319
Synthese von 2,2,5,5,6,6,9,9,12,12-Decamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclo-tridecan-3,8,11,13-tetraon (8a)	320
Synthese von 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-3,4,8,9-tetrahydro-1H-benzo[e][1,4,7,10]tetraazacyclotridecine-2,5,7,10(6H,11H)-tetraon (8b)	321
Synthese von 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-3,4,8,9-tetrahydro-1H-naphtho-[1,8-ef][1,4,8,11]-tetraazacyclotetradecin-2,5,7,10(6H,11H)-tetraon (8c)	323
Synthese von 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-3,4,8,9,11,12-hexahydrobenzo[e][1,4,8,11]-tetraaza-cyclotetradecine-2,5,7,10(1H,6H)-tetraon (8d)	324
Synthese von 6,6-Diethyl-3,3,9,9-tetramethyl-3,4,8,9-tetrahydro-1H-naphtho[1,8-ef][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine-2,5,7,10(6H,11H)-tetraon (8e)	326
Synthese von 3',3',9',9'-Tetramethyl-3',4',8',9'-tetrahydrospiro[cyclobutane-1,6'-naphtho-[1,8-ef][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine]-2',5',7',10'(1'H,11'H)-tetraon (8f) ...	327
Synthese von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylnaphthalin (9a) und 2,7-Di- <i>tert</i> -butylnaphthalin (9b)	329
Synthese von 3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,8-dinitronaphthalin (10a)	330

Synthese von Naphthalin-2,3-diylbis(4-methylbenzolsulfonat) (12a).....	331
Synthese von 2-Brompropanamid (14)	332
Synthese von Natrium(1,3-dioxoisindolin-2-yl)methansulfonat (15)	333
Synthese von <i>N</i> -(Hydroxymethyl)phthalimid (16).....	334
Synthese von <i>N</i> -(Brommethyl)phthalimid (17)	335
Synthese von <i>S</i> -((1,3-Dioxoisindolin-2-yl)methyl)ethanthioat (18)	336
5.5 Synthesen der Übergangsmetallkomplexe	337
Synthese von Eisen(III)komplex 19a	337
Synthese von Eisen(III)komplex 20a	339
Synthese von Eisen(III)komplex 19b	341
Synthese von Eisen(III)komplex 20b	342
Synthese von Eisen(III)komplex 19c	344
Synthese von Eisen(III)komplex 20c	345
Synthese von Eisen(III)komplex 19d	347
Synthese von Eisen(III)komplex 20e	349
Synthese von Eisen(III)komplex 19f	350
Synthese von Cobalt(III)komplex 21a	352
Synthese von Cobalt(III)komplex 21b	353
Synthese von Molybdän(V)komplex 22c	355
5.6 Katalyseexperimente	357
5.6.1 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Sauerstoffaktivierung.....	357
5.6.2 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit <i>m</i> -CPBA.....	358
5.6.3 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid.....	358
5.6.4 Katalytische Oxidation von Cumol durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid	359
5.6.5 Eingesetzte Substrate und nachgewiesene Produkte der Oxidationskatalyse	359
5.6.5.1 Substrate	360
Cyclohexen (XVIII)	360
Cumol (XIX)	360

5.6.5.2 Produkte	361
Cyclohex-2-enol (a)	361
Cyclohex-2-enon (b).....	361
Cyclohexenoxid (c)	362
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (f)	362
2,3-Epoxy-cyclohexanon (g)	363
2-Phenyl-2-propanol (h).....	363
Acetophenon (j)	364
6 Literaturverzeichnis	365
7 Abbildungsverzeichnis	381
8 Tabellenverzeichnis	391
9 Anhang	395
9.1 zusätzliche NMR-Spektren	395
9.2 Röntgenstrukturparameter	399
9.2.1 Kristallstrukturdaten von Verbindung 20a	399
9.2.2 Kristallstrukturdaten von Verbindung 20b	401
9.2.3 Kristallstrukturdaten von Verbindung 20c	402
9.2.4 Kristallstrukturdaten von Verbindung 20e	403
9.2.5 Kristallstrukturdaten von Verbindung 21a	405
9.2.6 Kristallstrukturdaten von Verbindung 21b	406
9.2.7 Kristallstrukturdaten von Verbindung 22c	407
8 Lebenslauf	411

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
aq.	lat. <i>aqua</i> , „wässrige Lösung“
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
<i>c</i>	Konzentration
cm	Zentimeter
<i>d</i>	Schichtdicke
DCM	Dichlormethan
Δ	Differenz
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ϵ	Extinktionskoeffizient
eq.	Äquivalente
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation – Massenspektrometrie
<i>et al.</i>	„und andere“
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
exp.	experimentell
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunden
K	Kelvin
kat., Kat.	katalytisch, Katalysator
KHMDS	Kaliumbis(trimethylsilyl)amid
konz.	konzentriert
L	Liter
Lit.	Literatur
<i>m-</i>	<i>meta</i>

m	Milli oder Meter
μ	verbrückender Ligand
μ	Mikro
<i>M</i>	molare Masse
$\pm M$	positiver oder negativer mesomerer Effekt
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minuten
mol	Stoffmenge
mol-%	Molprozent
MPLC	engl. <i>medium pressure liquid chromatography</i>
n	Nano
NEt ₃	Triethylamin
<i>o</i> -	<i>ortho</i>
<i>p</i> -	<i>para</i>
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
s	Sekunden
t	Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TAML [©]	tetraamidmakrozyklischer Ligand
theor.	theoretisch
(v/v)	Volumenprozentanteil
verd.	verdünnt
γ	engl. <i>yield</i> , „Ausbeute“
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
{ ¹ H}	¹ H-Breitband-entkoppelt
2D NMR-Spektren	zweidimensionale NMR-Spektren
br	verbreitertes Signal

COSY	engl. <i>correlated spectroscopy</i>
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	doppeltes Dublett („Dublett vom Dublett“)
HMQC	engl. <i>heteronuclear multiple quantum correlation</i>
HMBC	engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett
ν	(Mess)Frequenz
ppm	engl. <i>parts per million</i>
q	Quartett
quint	Quintett
s	Singulett
t	Triplett
IR	Infrarot
ATR	engl. <i>attenuated total reflection</i>
δ	Deformationsschwingung
m	engl. <i>medium</i>
s	engl. <i>strong</i>
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν	Streckschwingung, Valenzschwingung
w	engl. <i>weak</i>
UV/Vis	engl. <i>ultraviolet-visible</i>
λ	Wellenlänge
m	engl. <i>medium</i>
s	engl. <i>strong</i>
w	engl. <i>weak</i>

Vorbemerkungen

Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in fünf inhaltlich zusammenhängende Kapitel gegliedert. Zu Beginn erfolgt im Kapitel „Einleitung“ ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit behandelten Thematiken mit Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext. Im zweiten Kapitel werden die Motivation, Aufgabenstellung und das Ziel der Arbeit kurz skizziert. Im daran anschließenden dritten Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ werden die Forschungsergebnisse diskutiert und mit den durchgeführten Charakterisierungen korreliert. Hierbei ist das Kapitel in Unterkapitel zu Ligandensynthesen, Übergangsmetallkomplexsynthesen und der katalytischen Anwendung gegliedert. Im darauffolgenden vierten Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit mit einem kurzen Ausblick für zukünftige Forschungsarbeiten. Im fünften Kapitel, dem experimentellen Teil, werden alle Synthesevorschriften sowie Analysemethoden beschrieben. Die Arbeit verfügt zusätzlich über einen elektronischen Anhang, in dem alle relevanten Messdaten sowie Charakterisierungen nach Verbindungen sortiert vorliegen.

Nummerierung der Verbindungen

Die Kennzeichnung und Nummerierung der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen erfolgt unter Verwendung arabischer Zahlen mit fortlaufenden Nummern und der Verwendung von Kleinbuchstaben. Die Verwendung eines identischen Kleinbuchstabens signalisiert die Zugehörigkeit von Komplexen oder Ligandenvorstufen zu einem bestimmten Liganden. Alle kommerziell erworbenen organischen Substanzen werden mit großen römischen Ziffern nummeriert. Verbindungen in der Einleitung sind mit kleinen römischen Ziffern bezeichnet. Ein Verbindungsverzeichnis befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Farbencode in den Kristallstrukturen

Die Atome in den Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden wie folgt eingefärbt:
Kohlenstoff: grau, Wasserstoff: weiß, Stickstoff: hellblau, Sauerstoff: rot, Phosphor: violett,
Chlor: grün, Eisen: orange, Cobalt: blau, Molybdän: grün, Lithium: violett.

1 Einleitung

1.1. Makrozyklische Liganden

1.1.1 Definition einer makrozyklischen Verbindung

In der Koordinationschemie wird ein Makrozyklus als eine zyklische Verbindung mit mindestens neun Ringatomen und mindestens drei Donoratomen definiert. Die Donoratome sind Heteroatome im Ringsystem, durch welche eine Komplexierung von Metallionen ermöglicht wird.^[1,2]

1.1.2 erste Entwicklungen der makrozyklischen Chemie

Im Jahre 1936 erfolgte erstmalig die Synthese des Makrozyklus 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan durch *J. Van Alphen*.^[3] Weitere vereinzelte Berichte synthetischer Makrozyklen gehen auf *Linstead* und *Elvidge* der 1950er Jahre zurück.^[2] Hierbei wurden erste Synthesen einiger makrozyklischer Verbindungen mit strukturellen Ähnlichkeiten zu Porphyrinen und Phthalocyaninen beschrieben, die potentielle drei- und vierzählige Liganden darstellten.^[2,4] Bei den vor 1960 dargestellten makrozyklischen Verbindungen lag der Forschungsschwerpunkt in der Regel auf der Darstellung der Makrozyklen selbst und nicht auf der Untersuchung ihrer Koordinationschemie. Die Synthese von Koordinationsverbindungen, die makrozyklische Liganden enthalten, war sehr oft ein Nebeneffekt der Forschung und nicht das Hauptmotiv.^[2] Beginnend mit dem Jahr 1960 bestand ein erhöhtes Interesse an der Synthese makrozyklischer Liganden und entsprechender Komplexverbindungen. Durch die Umsetzung von *tris*-Ethylen-diaminnickel(II)perchlorat mit Aceton konnte durch *Curtis* die Komplexierung von Nickel durch einen makrozyklischen Liganden verwirklicht werden.^[5] Durch Anwendung der entdeckten Strategie zur Synthese von Komplexverbindungen mittels Templateffekt erfolgte die Entwicklung einer Reihe von Komplexen mit neuen makrozyklischen Liganden.^[2] Zur gleichen Zeit gelang *Thompson* und *Busch* ebenfalls die gezielte Synthese einer Verbindung

mit einem makrozyklischen Liganden durch die in **Abb. 1** dargestellte Reaktion, ebenfalls unter Ausnutzung des Templateffektes.^[6]

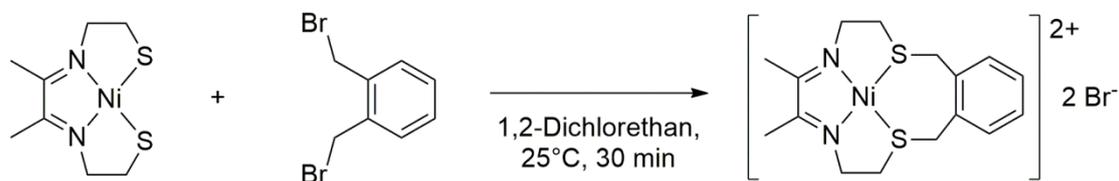


Abb. 1: Templatsynthese nach *Thompson und Busch*.^[6]

Eine weitere Synthese, bei der das Metall als Templat zur Ausbildung des makrozyklischen Ringes diente, erfolgte durch *Schrauzer, Umland und Thierig* im Jahre 1962.^[7] Die Erkenntnis, dass makrozyklische Verbindungen als Modelle für wichtige Naturstoffe dienen, gab den Anstoß für ein immer größer werdendes Interesse an der Verbindungsklasse der Makrozyklen.^[2] In Folge wurden erste Cobalt- und Nickelkomplexe des, erstmalig im Jahre 1936 dargestellten Makrozyklus 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan, erst im Jahre 1965 erhalten.^[8,9] Aus diesen wissenschaftlichen Erkenntnissen und Interessen heraus erfolgte ab diesem Zeitpunkt die Synthese verschiedenster makrozyklischer Verbindungen mit strukturellen Unterschieden. Die verschiedenen Verbindungsklassen werden im folgenden Abschnitt näher erläutert.

1.1.3 Verbindungsklassen makrozyklischer Liganden

Bei Betrachtung literaturbekannter Komplexe mit makrozyklischen Liganden ist eine Mehrheit der Komplexe unter Verwendung tetradentater Liganden verbreitet. Jedoch sind auch stabile Komplexe tridentater Makrozyklen bekannt.^[2,10–14] Eine geläufige Verbindungsklasse von dreizähligen makrozyklischen Liganden sind cyclische Triamine **i** mit verschiedenen Ringgrößen.^[10,15] Außerdem ist die Synthese von cyclischen Triphosphinen **ii** mit anschließenden Komplexbildungsreaktionen möglich. Zusätzlich ist die Darstellung eines

neuartigen Liganden **iii** durch Substitution zweier Phosphangruppen am Liganden **ii** durch Schwefelatome möglich.^[16]

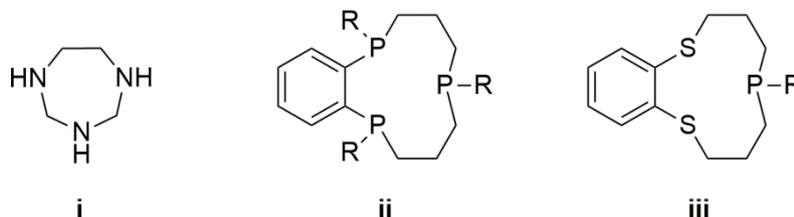


Abb. 2: tridentate makrozyklische Liganden.^[10-12,14,16]

Als vierzählige makrozyklische Liganden mit Stickstoffdonoratomen ist die Verbindungsklasse der Tetraazamakrozyklen ebenfalls mit verschiedenen Ringgrößen bekannt. In **Abb. 3** ist 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan **iv** als ein Vertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt. Hierbei sind vielfältige Variationen des Liganden in Bezug auf Substituenten und Ringgrößen möglich.^[2] In der Literatur sind unter Verwendung von Cyclam **iv** einige Metallkomplexe mit Cobalt^[8,17], Nickel^[9,18], Eisen^[18,19] und Mangan^[18,20] beschrieben. Durch Reaktion von 2,3-Butandion mit 1,3-Propandiamin unter Anwesenheit von Nickel(II)acetat stellten *Baldwin* und *Rose* einen Nickel(II)komplex mit dem makrozyklischen Liganden **v** dar.^[21] Durch Variation von Ringgrößen und Substituenten gelang im Laufe der Entwicklungsgeschichte der makrozyklischen Chemie die Synthese einer Vielzahl vier- oder mehrzähliger Makrozyklen mit Stickstoffdonoratomen. Ein Beispiel **vi** für ein strukturell komplexeres Ligandensystem mit vier Donoratomen ist in **Abb. 3** dargestellt.^[2,22] Eine weitere Verbindungsklasse tetradentater Stickstoffliganden sind die in dieser Arbeit dargestellten Tetraamidomakrozyklen, welche erstmalig im Jahre 1980 dargestellt wurden. Diese werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher erläutert.^[23]

Weiterhin geht eine wichtige Verbindungsklasse von Makromolekülen maßgeblich auf *Pedersen* im Jahre 1972 zurück. Er zeigte, dass die sog. Kronenether eine sehr selektive Komplexierung von Kationen ermöglichen.^[24] Ein Beispiel dieser Verbindungsklasse als vierzähliger Ligand ist in **Abb. 3** durch die Verbindung 14-Krone-4 **vii** repräsentiert. Bei dieser Verbindungsklasse kann ebenfalls eine Vielzahl an Variationen bei der Ringgröße und

der Anzahl an Donoratomen vorliegen, wodurch die Größe des makrozyklischen Bindungszentrums und dadurch die Selektivität für bestimmte Metallionenradien gesteuert werden kann.^[2,24,25]

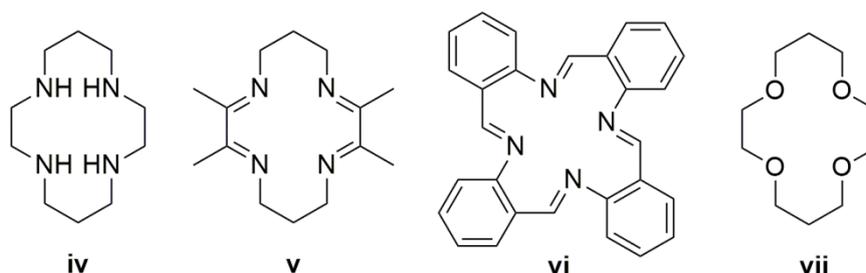


Abb. 3: tetradentate N_4 -Liganden **iv**, **v**, **vi** und 14-Krone-4 **vii**.^[2,3,22,24,26]

Weiterhin sind neben den Kronenethern als reine Sauerstoffdonoren auch Verbindungen bekannt, bei denen neben Sauerstoffatomen auch Stickstoff- oder Schwefelatome als Donoratome vorliegen (**ix**).^[24,27,28] Durch Überbrückung der Öffnung der monocyclischen Verbindung **ix** über die Stickstoffatome wird eine bicyclische Verbindung erhalten, welche der Verbindungsklasse der Kryptanden (**x**) zuzuordnen ist. Kryptanden bilden, verglichen mit Kronenethern, stärkere und selektivere Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallionen.^[27,29,30] Beispiele für die beschriebenen Verbindungen sind in **Abb. 4** dargestellt.

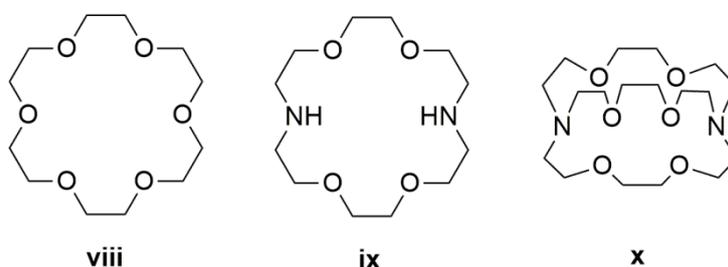
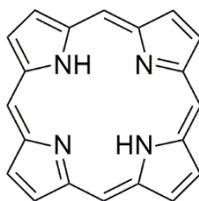


Abb. 4: 18-Krone-6 (**viii**), Diaza-18-Krone-6 (**ix**) und [2.2.2]Kryptand (**x**).^[24,27,30]

Die bereits vorgestellten, durch Synthese erhaltenen makrozyklischen Verbindungen wurden in Bezug auf ihre Strukturmerkmale und Geometrie in Anlehnung an natürlich vorkommende

Makrozyklen entwickelt.^[2] In wichtigen Proteinen spielen Porphyrinsysteme, deren Aufbau erstmalig durch *H. Fischer* beschrieben wurde, eine zentrale Rolle.^[31] Bei vielen wichtigen Prozessen wie dem Sauerstofftransport im Körper, dem mitochondrialen Elektronentransport oder in enzymatischen Reaktionen der Atmungskette sind Porphyrine beteiligt.^[32]



xi

Abb. 5: Strukturformel des Porphyringerüsts.^[33]

Aufgrund des großen Anwendungsspektrums und der hohen Effizienz bei gleichzeitig sehr hoher Stabilität, hat sich ein großes Forschungsgebiet um diese Verbindungsklasse etabliert.^[34] Die Forschung befasst sich schwerpunktmäßig mit der Synthese von Mimetika der natürlich vorkommenden Makrozyklen, nachdem deren Struktur und Eigenschaften eingehend untersucht wurden.^[35,36] Die Entwicklung neuartiger synthetischer makrozyklischer Verbindungen in Anlehnung an natürlich vorkommende Strukturen folgt dabei häufig einem iterativen Designprozess.^[23,37]

1.2 Tetraamidomakrozyklische Liganden und deren iterativer Designprozess

Die in dieser Arbeit dargestellten und verwendeten makrozyklischen Liganden entstammen der Verbindungsklasse der tetraamidomakrozyklischen Liganden (TAML[®]). Diese Verbindungsklasse geht auf Arbeiten der Forschungsgruppe von *T. J. Collins* an der Carnegie Mellon University in Pittsburgh zurück.^[38–40] Hauptziel bei der Entwicklung dieser

Verbindungsklasse lag in der Synthese effektiver Mimetika von oxidationsaktiven Enzymen, wie sie beispielsweise bei Cytochrom P450 vorkommen, in Form entsprechender Übergangsmetallkomplexe als sog. TAML[®]-Aktivatoren.^[36,39,41] Diese Übergangsmetallkomplexe sind eine eingetragene Marke und in einem internationalen Patent erfasst.^[42] Die tetraamidomakrozyklischen Liganden wurden so designt, dass sie in Komplexen möglichst hohe Stabilitäten und Aktivitäten bei wasserstoffperoxidvermittelten Oxidationsreaktionen besitzen.^[39] Hierbei kam es ab 1994 bis heute zur Entwicklung mehrerer Ligandgenerationen, die in **Abb. 6** in Form der entsprechenden Eisen(III)komplexe dargestellt sind.^[38]

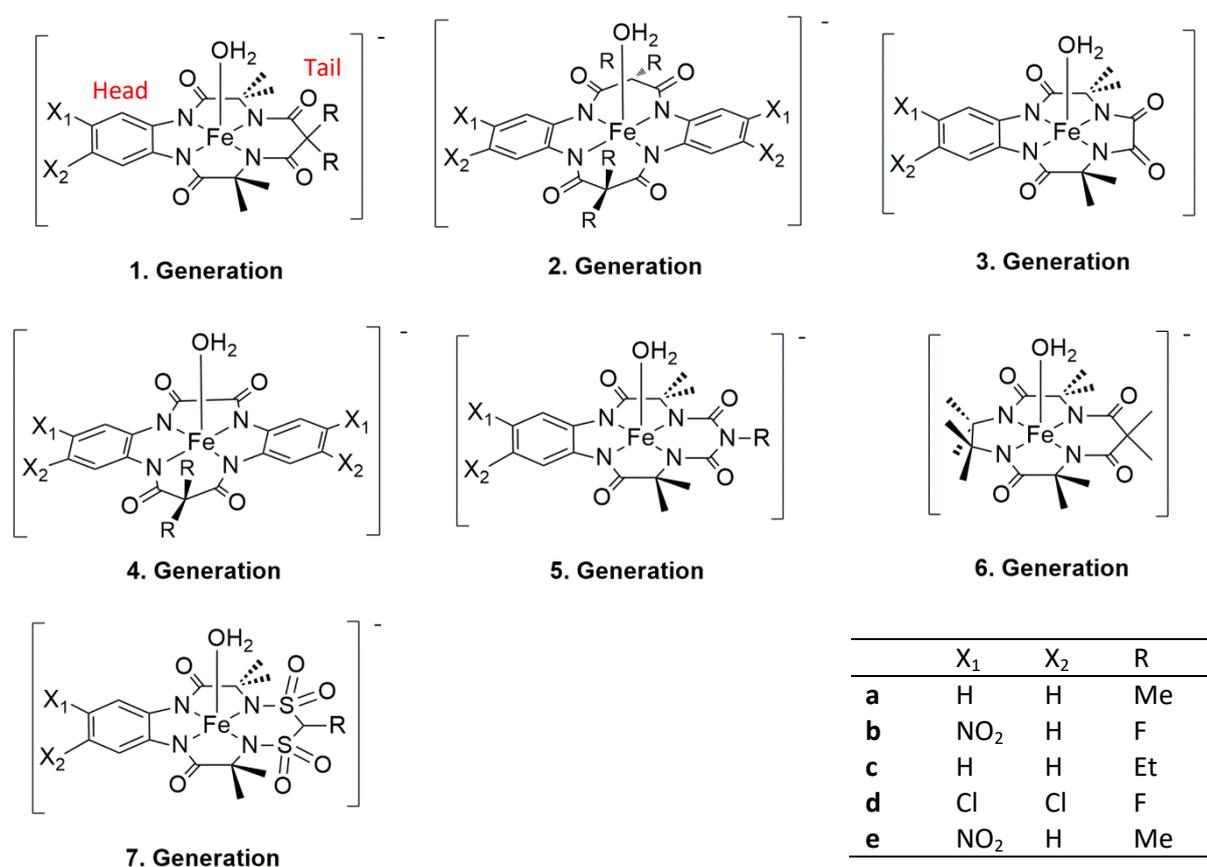


Abb. 6: verschiedene Generationen von TAML[®].^[38]

Bei dieser Entwicklung kam ein iterativer Designprozess zur Darstellung oxidationsstabiler Ligandensysteme zur Anwendung. Hierfür wurden die Liganden zu den Übergangsmetallkomplexen umgesetzt, welche dann gezielt oxidiert wurden, bis ein Zerfall

des Ligandensystems beobachtet wurde. Nach Charakterisierung der Abbauprodukte fand die Identifikation der oxidationsempfindlichen Stellen im Ligandengerüst statt. Nach Strukturmodifikationen der betreffenden strukturellen Einheiten erfolgte nach Komplexbildung wiederum eine gezielte Oxidation. Auf diese Weise wurden über Jahre hinweg viele Liganden mit unterschiedlichen oxidativen Stabilitäten dargestellt.^[39] Um bei der Anwendung der Komplexe möglichst selektive Oxidationen von Substraten speziell im Lösungsmittel Wasser zu ermöglichen, sollte die unselektive Fenton-Chemie, welche bei Wechselwirkung von Metallionen mit Peroxiden auftritt, vermieden werden.^[43] Aus diesem Grund eignete sich das Ligandendesign in Anlehnung an die aktiven Porphyrinzentren in Cytochrom P450. Die reaktiven Eisen(V)oxo-Zwischenstufen dieser bekannten Verbindungen zeigen hohe Selektivitäten und keine Fenton-Chemie.^[44] Nachdem im Jahre 1998 die Oxidation von Nitrilen durch *tert*-Butylhydroperoxid mit dem TAML[®]-Aktivator **d** der **ersten Generation** beobachtet wurde, konnte im Reaktionsgemisch zusätzlich zu den gewünschten Reaktionsprodukten ein Abbauprodukt des Komplexes nachgewiesen werden.^[44] Dieses Abbauprodukt wurde vermutlich aufgrund der in **Abb. 7** dargestellten Wasserstoffatomabstraktion an der Methylenposition der *Tail*-Einheit durch die Eisen(V)oxo-Zwischenstufe gebildet. Durch eine nachfolgende radikalische Ringöffnung mit anschließender Kondensationsreaktion erfolgt dann die Hydrolyse des Komplexes.^[39]

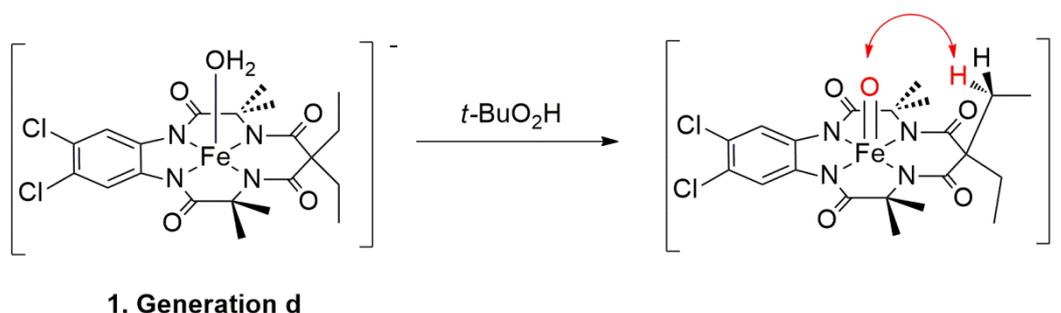


Abb. 7: Komplexersetzung durch Wasserstoffatomabstraktion.^[39,44]

Im weiteren Verlauf des iterativen Designprozesses war durch Variationen der *Tail*-Gruppe im Ligandensystem die Darstellung von Komplexen mit höheren Hydrolysestabilitäten möglich. Dies wurde bei den TAML[®] der **ersten Generation** durch Substitution der

Ethylgruppen gegen Methylgruppen, Fluoratome, Cyclopropyl- oder Cyclobutylresten erreicht. Bei der **zweiten Generation** passierte die Einführung eines aromatischen Ringsystems als *Tail*-Gruppe.^[39] Das Design der **fünften Ligandengeneration** vollzog sich bis zum Jahre 2015 und es wurden im Rahmen dieser Entwicklung eine Reihe von Eisen(III)komplexen erhalten, die in einem großen pH-Bereich gute Stabilitäten aufweisen.^[45] Schließlich gelang im Jahre 2016 erstmalig die Synthese eines rein aliphatischen tetraamidomakrozyklischen Liganden der **sechsten Generation**.^[41,46,47] Durch die Einführung der sterisch anspruchsvollen Methylgruppen an der *Head*-Position des Ligandensystems war die Untersuchung des sterischen Einflusses des Liganden bei katalytischen Anwendungen möglich.

Generell wurde durch zahlreiche Variationen des Ligandengerüsts, Reaktivitäts- und Stabilitätsunterschiede der resultierenden Übergangsmetallkomplexe in zahlreichen katalytischen Anwendungen beobachtet.^[41,48–53] Aus diesem Grund stellt die Variation dieser Ligandensysteme bis zum heutigen Zeitpunkt ein grundlegendes Forschungsgebiet dar.^[54]

1.3 Chelateffekt

Chelatkomplexe mit mehrzähligen Liganden besitzen im Allgemeinen höhere Komplexbildungskonstanten und gelten demnach als stabiler als Komplexe mit der entsprechend größeren Anzahl an ähnlichen einzähligen Liganden. Thermodynamisch untersuchte Reaktionen sind die Komplexierung von Hexaaquanickel(II) mit Ammoniak und mit Ethylendiamin.^[55] Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit sind die Enthalpieänderungen bei der Komplexbildung nahezu gleich.^[56] Bei der Bildung des Komplexes mit Ethylendiamin wird die Anzahl der unabhängigen Teilchen vergrößert, während sie bei der Reaktion mit dem einzähligen Liganden Ammoniak unverändert bleibt. Durch die Vergrößerung der Teilchenanzahl nimmt die Entropie zu.^[55] Die Lage des chemischen Gleichgewichtes wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ beschrieben. Die freie Enthalpie wird somit bei einer Chelatisierungsreaktion stärker negativ.^[55,57] Dies resultiert in einer größeren Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktion, weshalb das Gleichgewicht bei der

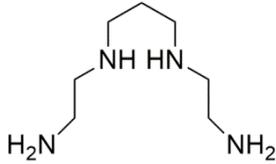
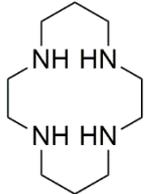
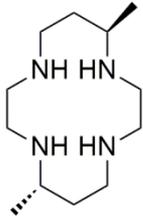
Bildung des Chelatkomplexes mit Ethylendiamin stärker zur Produktseite verschoben wird.^[55]

1.4 Makrozyklischer Effekt

Der Begriff „Makrozyklischer Effekt“ geht auf die Autoren *Cabbiness* und *Margerum* zurück und beinhaltet Prinzipien des Chelateffektes, sollte aber davon abgegrenzt werden. Die Autoren beobachteten bei Kupfer(II)komplexen unter Verwendung zyklischer Tetraamine eine zehnfach höhere Stabilität gegenüber linearen Aminliganden.^[58] Weiterhin hat sich gezeigt, dass zyklische Polyether wesentlich stabilere Komplexe bilden als die offenkettigen Pendants.^[2] In einer Publikation von *Hinz* und *Margerum* fanden Nachforschungen statt, um Gründe für die höheren Komplexstabilitäten herauszufinden. Dies sollte durch thermodynamische Untersuchungen an Nickel(II)komplexen in Wasser mit Tetraaminliganden realisiert werden. Die erhaltenen thermodynamischen Daten sind in **Tab. 1** dargestellt.^[59]

Dabei kann bei den zyklischen Verbindungen **Cyclam** und **Me₂-Cyclam** im Vergleich zur nicht zyklischen Verbindung **2,3,2-tet** ein kleinerer ΔS -Term festgestellt werden. Somit stehen die Entropieänderungen in diesem System im Gegensatz zum makrozyklischen Effekt. Die höhere Stabilität der zyklischen Komplexe muss folglich auf die Enthalpiebeiträge zurückgeführt werden. *Hinz* und *Margerum* erklärten diese Beobachtungen mit der Ligandensolvatation. Die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen aus dem solvatisierten Metallion und dem Liganden führt zu positiven Enthalpie- und Entropieänderungen.^[59] Dabei kann die Annahme getroffen werden, dass die Desolvatisierung des Nickelions bei der Reaktion mit den zyklischen und den nichtzyklischen Liganden gleich ist. Somit sollte zum Vergleich nur die Desolvatisierung der Liganden betrachtet werden. Aufgrund der größeren Kompaktheit des zyklischen Liganden, wird er weniger solvatisiert als der nichtzyklische Ligand. Demnach muss im Desolvatisierungsschritt weniger Energie aufgewendet werden. Weiterhin wird mehr Entropie aufgewendet, um den offenkettigen Liganden um das Metallion zu legen, als das Metallion in den vororganisierten zyklischen Ring einzufügen.^[59,60]

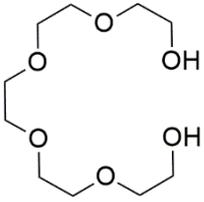
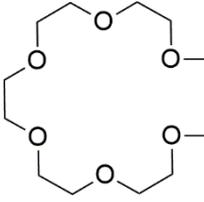
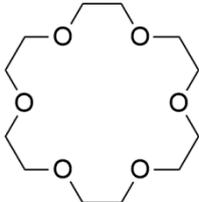
Tab. 1: Thermodynamische Daten zur Bildung von Nickel(II)komplexen in Wasser.^[59]

Ligand	log(K)	$\Delta H / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T\Delta S / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 2,3,2-tet	15.3	-16.8	4.1
 Cyclam	22.2	-31	0.6
 Me₂-Cyclam	21.9	-28	2.4

In einer weiteren Untersuchung zum eindeutigen Ursprung des makrozyklischen Effektes von *Frensdorff* wurde die Thermodynamik von Komplexierungsreaktionen zwischen zyklischen Polyethern und Alkali- sowie Erdalkalimetallen in Methanol beschrieben. Die thermodynamischen Daten sind in **Tab. 2** dargestellt.^[61] Bei Betrachtung der dargestellten thermodynamischen Daten lässt sich bei erster Betrachtung kein reproduzierbarer Trend bei ΔH und ΔS zur Erklärung des makrozyklischen Effektes bei Polyethern feststellen. Obwohl die Stabilitäten der Komplexe mit dem zyklischen Liganden **viii** deutlich größer sind, stimmen die Ergebnisse in keinem der Fälle mit den zuvor diskutierten Gründen hinsichtlich des Ursprungs des makrozyklischen Effektes überein.^[2] Der Natriumkomplex mit dem zyklischen Liganden scheint sehr stark durch den Entropieterm stabilisiert zu sein, mit einem geringen Enthalpiebeitrag. Eine solche Beobachtung, dass der makrozyklische Effekt ausschließlich auf den günstigen Entropiebeitrag zurückzuführen ist, stellten *Kodama* und *Kimura* bei der Untersuchung von $\text{Pb}(\text{Tetraglyme})^{2+}$ und $\text{Pb}(\text{18-Krone-6})^{2+}$ ebenfalls fest.^[62] Die Stabilisierung

des Kaliumkomplexes aus **Tab. 2** kann hingegen vollständig auf den Enthalpiebeitrag zurückgeführt werden. Der Bariumkomplex wird sowohl durch Enthalpie als auch durch Entropie stabilisiert. Für das Verständnis dieser Ergebnisse ist die räumliche Struktur der Komplexe möglicherweise von Bedeutung.^[2]

Tab. 2: Thermodynamische Daten zur Bildung von Metallkomplexen zyklischer und nichtzyklischer Polyether in 99%igem Methanol.^[63]

Ligand	Kation	log(K)	$\Delta H / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T\Delta S / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 xii	K^+	2.05	-6.37	-3.57
	Ba^{2+}	3.96	-6.71	-1.31
 xiii	$\text{Na}^{+[64]}$	1.0 ^[64]	-9.14 ^[64]	-7.7 ^[64]
	K^+	2.27	-8.16	-5.06
	Ba^{2+}	2.51	-5.64	-2.22
 viii	Na^+	4.33	-8.11	-2.20
	K^+	6.05	-13.21	-4.96
	Ba^{2+}	7.0	-10.38	-0.83

Während der Ligand **viii** beim Natriumkomplex um das Natriumkation gehüllt ist, liegt der Ligand im Falle des Kaliumkomplexes im Wesentlichen in flacher Konformation vor, wodurch das Metallion enger im Hohlraum des Makrozyklus sitzt.^[65] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Herkunft des makrozyklischen Effektes nicht einfach definiert ist und dass verschiedene Systeme auf unterschiedliche Stabilisierungsfaktoren reagieren können.^[2] Zusammenfassend

wird der makrozyklische Effekt durch das Zusammenwirken einiger Faktoren bestimmt. Hierbei haben die geringere Desolvatationsenergie des Makrozyklus und die bessere Vororganisation der Ligandenumgebung im Vergleich zu den nichtzyklischen Liganden einen Einfluss auf die Komplexstabilitäten. Der makrozyklische Effekt weist einige Gemeinsamkeiten mit dem Chelat-Effekt auf. Im Gegensatz zum Chelateffekt, der ausschließlich auf entropische Effekte zurückgeführt werden kann, ergibt sich für diesen Effekt keine allgemeingültige Erklärung. Der Effekt ist vom betrachteten Gesamtsystem abhängig, bei dem Konformationen und Lösungsmittelleffekte eine entscheidende Rolle einnehmen.^[66]

1.5 Übergangsmetallkomplexe tetraamidomakrozyklischer Liganden

Die meisten tetraamidomakrozyklischen Liganden aus der Literatur komplexieren die 3d-Metalle Eisen oder Cobalt.^[39–41,47,48] Weitere Komplexe sind mit Mangan^[36], Nickel^[67] oder Chrom^[68] als Zentralion bekannt. Jedoch machen Komplexverbindungen mit diesen Metallen nur einen geringen Anteil der bisher synthetisch dargestellten Verbindungen dieser Art aus. Auch bei den publizierten katalytischen Anwendungen ist die Mehrheit auf aktive Eisen- oder Cobalt-Spezies zurückzuführen. Die Synthese von Übergangsmetallkomplexen auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden geht, wie bereits erwähnt, auf *T. J. Collins* zurück. Ziel dabei war, synthetisch darstellbare funktionelle Duplikate von Peroxidase- und Cytochrom P450 Enzymen zu erhalten.^[38] In biologischen Systemen sind Metalloenzyme, die typischerweise Mangan-, Eisen- und Kupferzentren enthalten, dafür bekannt, dass sie eine Vielzahl von Reaktionen katalysieren.^[69] Darunter sind aliphatische und aromatische *C,H*-Hydroxylierungen, Epoxidierungen, Heteroatom-Dealkylierungen und Oxidationen bekannt.^[70] Deshalb beruht ein großes Forschungsinteresse an Übergangsmetallkomplexsynthesen mit anschließendem Einsatz der Komplexe in katalytischen Reaktionen.

1.5.1 Eisenkomplexe tetraamidomakrozyklischer Liganden

Die Darstellung der in Abschnitt 1.2 vorgestellten Eisen(III)komplexe erfolgte ausgehend von den entsprechenden Liganden, wodurch anionische Komplexe mit Alkalimetallgegenionen wie Lithium oder Natrium erhalten wurden.^[41,47,49,52,71–73] Hierbei kamen nach Deprotonierung des Liganden mit einer geeigneten Base zwei verschiedene Synthesestrategien zur Metallinsertion zur Anwendung.^[41,71]

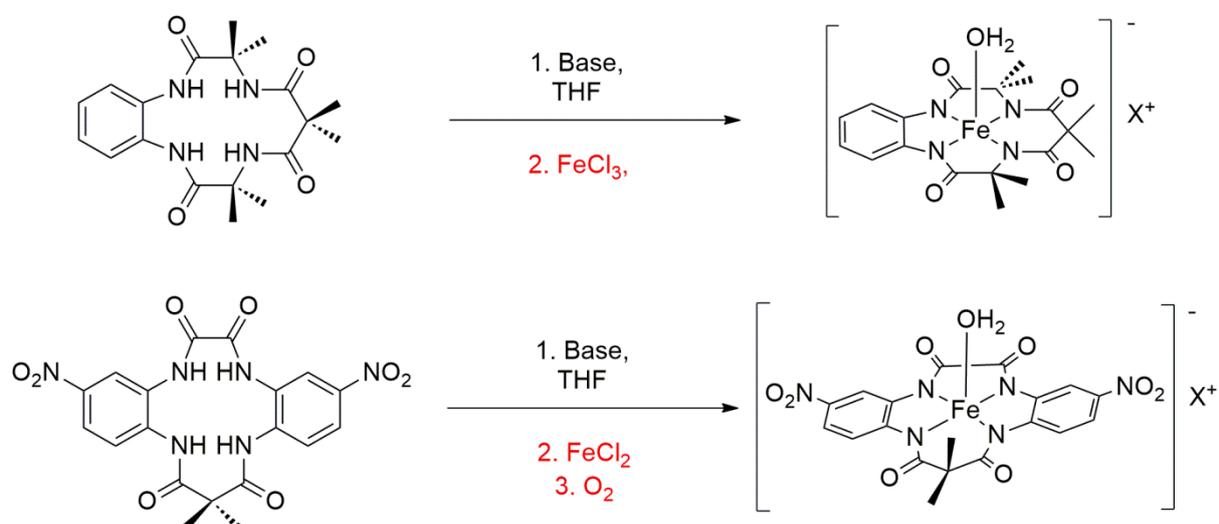


Abb. 8: Synthesestrategien zum Darstellung von Eisen(III)TAML-Komplexen.^[41,71]

Als Basen wurden *n*-Butyllithium^[71], Natriumhydrid^[49] und verschiedene Alkalimetallbis(trimethylsilyl)-amide^[41,71] in trockenen, entgasten Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre verwendet. Die beiden etablierten Synthesestrategien zur Metallinsertion sind in **Abb. 8** dargestellt. Bei einer Vielzahl an Synthesen kam wasserfreies Eisen(III)chlorid als Metallvorstufe zum Einsatz.^[41,71] Weiterhin wurde bei anderen Synthesen die erfolgreiche Komplexbildung von Eisen durch die Verwendung von Eisen(II)chlorid mit anschließender Öffnung des Reaktionsgefäßes zur Exposition mit Luftsauerstoff erreicht.^[49,71] Oft war eine Aufreinigung der Komplexe auf dieser Synthesestufe aufgrund der geringen Kristallisationstendenz als Alkalimetallsalze nicht möglich.^[39,41,49,71] Die Aufreinigung wurde in den Literatursynthesen durch einen Ionenaustausch der Alkalimetallkationen gegen

Tetraphenylphosphonium^[49,74,75] oder Tetraethylammonium^[72,73] mit anschließender Kristallisation der Komplexe ermöglicht. Nach einem Ionenaustausch der Alkationen gegen die größeren Gegenionen PPh_4^+ und NEt_4^+ war in vielen Fällen im Anschluss die Kristallisation der Komplexe möglich. Hierbei wurde der axiale Ligand in den meisten Fällen durch Kristallstrukturanalyse als Wasserligand bestätigt.^[38,49,53] In anderen Arbeiten wiederum konnte nach Kristallisation in der axialen Position ein Chloridoligand nachgewiesen werden.^[72,73,76] Eine Strategie zur gezielten Steuerung des axialen Liganden zwischen Wasser und Chlor existiert in der Literatur nicht. Die erhaltenen Komplexe hatten dabei eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung, bei der das Eisen(III)zentrum etwas oberhalb der, von den Stickstoffatomen aufgespannten, Ebene liegt.^[49,72,76] Der Spinzustand des Eisen(III)zentrums konnte bei diesen Komplexen als $S = 3/2$ *intermediate-spin* System bestimmt werden.^[47,53,77] In den Arbeiten von *Pluth* und *Lippard* aus dem Jahre 2012 wurde durch Reaktion eines Eisen(III)-TAML-Komplexes der ersten Generation mit Stickstoffmonoxid die Bildung eines Komplexes **xiv** aus **Abb. 9** mit $S = 1$ $\{\text{Fe-NO}\}^6$ Grundzustand hergestellt. Dabei wurde die Bindung von NO als reversibler Prozess beobachtet.^[78]

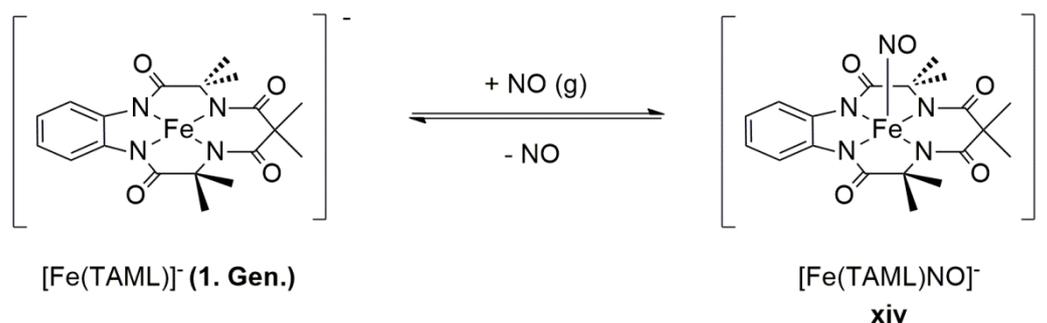


Abb. 9: Reversible Bindung von NO an einen Eisen(III)-TAML[®]-Komplex der 1. Generation.^[78]

Eine Weiterentwicklung dieser Arbeiten gelang im Jahre 2018 durch die Kristallisation dieses Komplexes. Außerdem wurde zusätzlich durch Umsetzung des Eisen(III)-TAML[®]-Komplexes mit Natriumnitrit ein entsprechender Komplex **xv** mit NO_2^- an der axialen Koordinationsstelle erhalten, der in **Abb. 10** dargestellt ist. Die Koordination an das Eisenzentrum erfolgte bei

diesem Komplex über das Sauerstoffatom. Der Spinzustand dieses quadratisch-pyramidalen Komplexes wurde mit $S = 3/2$ bestimmt.^[79]

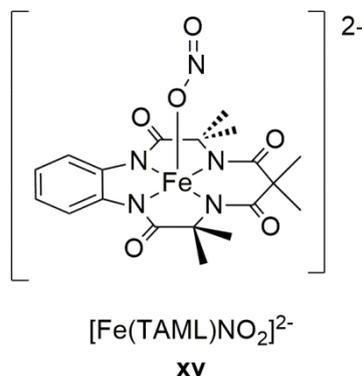


Abb. 10: $[\text{Fe}(\text{TAML})\text{NO}_2]^{2-}$ Komplex.^[79]

Arbeiten von *Collins et al.* im Jahre 1990 ermöglichten erstmalig die gezielte Synthese von fünffach koordinierten Eisen(IV)komplexen mit tetraamidomakrozyklischen Liganden ausgehend von den entsprechenden Eisen(III)komplexen.^[80]

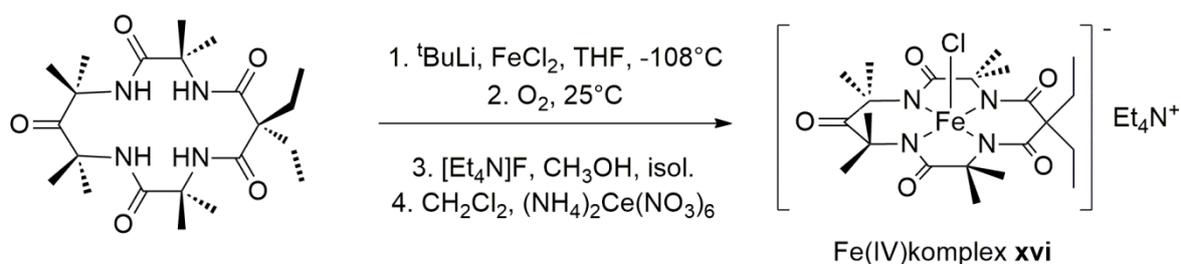


Abb. 11: Eisen(IV)komplex **xvi** mit tetraamidomakrozyklischem Liganden.^[80]

Bis zu diesem Zeitpunkt waren nur wenig synthetisch darstellbare klar charakterisierte Eisen(IV)verbindungen etabliert und die Oxidationsstufen +V und +VI waren nur für Eisenverbindungen mit Tetraoxopolyanionen bekannt.^[81] Erstmals wurde durch *Margerum* mit Hilfe von Studien mit Kupfer und Nickel gezeigt, dass *N*-Amidoliganden die Fähigkeit besitzen, hohe Oxidationszustände zu stabilisieren.^[82] Die Synthese des durch *Collins* erzeugten Eisen(IV)komplexes **xvi** ist in **Abb. 11** veranschaulicht.^[80] Bei der Synthesestrategie

kam als Base *tert*-Butyllithium bei einer Temperatur von $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Schutzgasbedingungen zur Deprotonierung des Liganden zum Einsatz. Die Metallinsertion erfolgte mittels Eisen(II)chlorid mit anschließender Exposition an Luftsauerstoff. Der Eisen(III)komplex wurde in diesen Arbeiten durch Ionenaustausch mit Tetraethylammoniumfluorid isoliert. Durch weitere Umsetzung mit Ammoniumcer(IV)nitrat in Dichlormethan und anschließender Kristallisation wurde nachfolgend der anionische Eisen(IV)komplex **xvi** erhalten. Dabei konnte die Koordinationsumgebung durch röntgenkristallographische Untersuchungen als quadratisch-pyramidal bestimmt werden. Bei dieser Struktur liegt das Eisenatom oberhalb der Ebene, die von den vier Stickstoffatomen aufgespannt wird.^[80] Im Jahre 1993 erfolgte dann eine weitere Publikation, in der analoge Eisen(IV)komplexe mit PPh_4^+ - $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ - und PPN^+ Gegenionen erhalten wurden. Zusätzlich erfolgten einige Anpassungen bezüglich der Reaktionsbedingungen.^[83] Durch diese Publikation wurde aufgezeigt, dass tetraamidomakrozyklische Liganden die Fähigkeit besitzen, hohe Oxidationsstufen am Eisenzentrum stabilisieren. Dies untermauert, dass die Eisen(III)komplexe im Vergleich zu den aktiven Zentren von Cytochrom P450 Enzymen vergleichbare oxidative Eigenschaften besitzen. Bei der Interaktion von Sauerstoff mit diesen Enzymen wurde in der Vergangenheit die Bildung von Eisen(IV)-Intermediaten bestätigt, jedoch erfolgt die Interaktion von Sauerstoff bei den genannten Enzymen nicht mit Eisen(III), sondern mit Eisen(II).^[84] In den katalytischen Zyklen von Cytochrom P450 wurden Eisen(IV)oxo-Spezies als Porphyrin Radikalkationen beobachtet, welche durch Bindung von Sauerstoff an ein Eisen-Häm-Zwischenprodukt entstehen.^[85] Durch das Forschungsfeld der biomimetischen Oxidationschemie von synthetischen Eisenporphyrinen^[86] und Eisenkomplexen ohne Porphyringrundgerüst^[87] wurden diese Beobachtungen nachvollzogen und bestätigt. Die oxidativen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden können durch zahlreiche katalytische Anwendungen in Oxidationsreaktionen der aktuellen Forschung bestätigt werden.^[45,88–95] Ein weiterer Beitrag zur Isolierung eines Eisen(IV)komplexes mit tetraamidomakrozyklischem Liganden erfolgte im Jahre 2005. Hierbei wurden die in **Abb. 12** dargestellten zweikernigen Eisen(IV)- μ -oxokomplexe **xvii** vollständig charakterisiert und es wurden außerdem Kristallstrukturen der Komplexe erhalten.^[89]

Die Synthese der Verbindungen **xvii** verlief ausgehend von den Eisen(III)komplexen mit Tetraphenylphosphonium als Gegenion, welche in Dichlormethan gelöst und unter Luftsauerstoff gerührt wurden. Durch Zugabe von α,α,α -Trifluortoluol und teilweises Abdampfen von Dichlormethan bei Raumtemperatur erfolgte die Bildung von Kristallen.^[89]

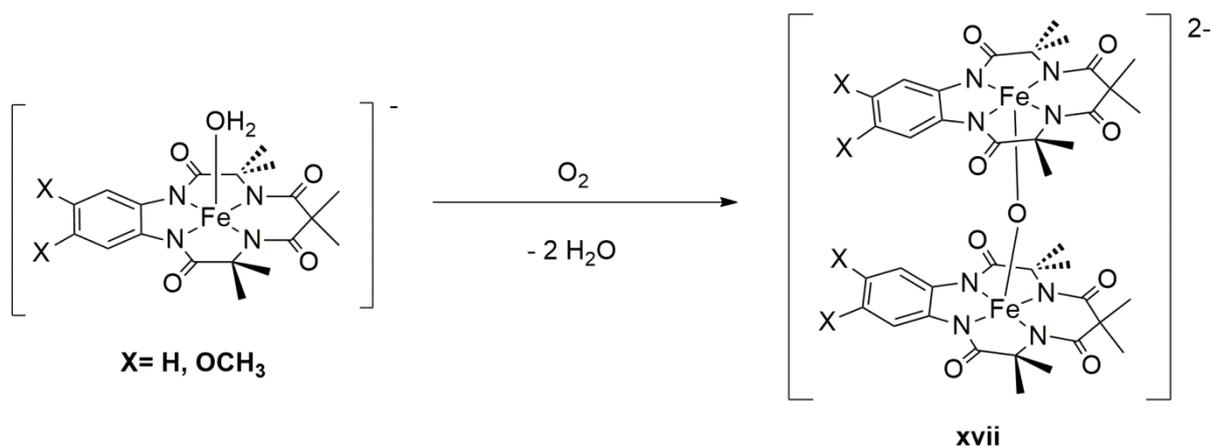


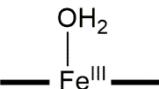
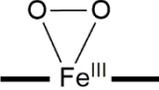
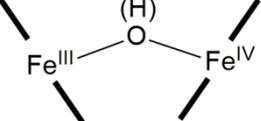
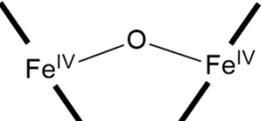
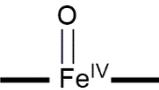
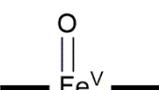
Abb. 12: Eisen(IV)- μ -oxokomplexe **xvii**.^[89]

1.5.2 Eisenkomplexe als Zwischenstufen in der Oxidationskatalyse

Bei allen Eisen(III)komplexen mit tetraamidomakrozyklischen Liganden wird die positive Formalladung am Eisen durch die Amidstickstoffatome neutralisiert und die Komplexe haben eine resultierende negative Ladung. Die Löslichkeiten der Komplexe können gezielt durch Variation des Gegenions gesteuert werden. Aufgrund der hohen σ -Donorfähigkeit der Amidstickstoffatome ist das Oxidationspotential im Eisen(III)-Oxidationszustand für gängige Reduktionsmittel praktisch nicht existent. Eine Oxidationsaktivität der Komplexe wird erst beobachtet, wenn das Eisen einen Oxidationszustand von +IV oder +V aufweist.^[38] Eine Umsetzung der Eisen(III)komplexe zu Komplexen, in denen Eisen in den höheren Oxidationsstufen vorliegt, wurde in der Literatur durch den Einsatz verschiedenster Oxidationsmittel ermöglicht.^[45,88,90,91,94,96] In **Tab. 3** sind bekannte und vollständig charakterisierte Eisenspezies mit TAML[®]-Liganden dargestellt. Zur vereinfachten Darstellung wird das Ligandensystem durch schwarze Balken dargestellt.^[38] Die Bildung der dargestellten

oxidierten Formen der TAML[®]-Aktivatoren verläuft ausgehend von dem im Festkörper quadratisch-pyramidalen Grundkomplex Fe^{III}OH₂. Der höchstoxidierte Komplex in **Tab. 3** ist Fe^VO, welcher erstmalig durch Oxidation von Fe^{III}OH₂ mit *m*-CPBA in Acetonitril oder *n*-Butyronitril in einem Temperaturbereich von -60 °C bis -40 °C dargestellt und charakterisiert wurde.^[38] Das Vorgehen basierte dabei auf den Arbeiten von *J. Groves*.^[97]

Tab. 3: Literaturbekannte Eisenspezies mit TAML[®]-Liganden.^[38]

Komplex	Symbol	Literatur
	Fe ^{III} OH ₂	[39]
	Fe ^{III} O ₂	[98]
	Fe ^{III} Fe ^{IV}	[99]
	Fe ^{IV} Fe ^{IV}	[80,89]
	Fe ^{IV} O	[51]
	Fe ^V O	[97]

Die Umsetzung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ zu $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ ist in der Regel ein zweistufiger Prozess, bei dem intermediär ein Eisen(IV) μ -oxodimer entsteht. Beim Eisen(III)komplex der **sechsten Generation** wurde erstmalig in reinem Wasser mit Natriumhypochlorit eine $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ -Spezies dargestellt, ohne dass ein $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ Intermediat zu beobachten war.^[46] Wie bereits erwähnt, sind $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ Spezies durch Reaktion der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ Komplexe mit Sauerstoff in aprotischen organischen Lösungsmitteln zugänglich.^[80,83] Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden, wie beispielsweise *tert*-Butylhydroperoxid, wurde bei einem Komplex der **ersten Generation** die Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ ohne die Bildung von $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ beobachtet.^[75] In Wasser werden typischerweise bei einer Oxidationsreaktion monomere $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ und/oder dimere $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ Derivate der Komplexe als reaktive Zwischenstufen gebildet.^[51]

Hierbei ist die gegenseitige Umwandlung zwischen monomeren und dimeren Spezies durch ein pH-Wert abhängiges Gleichgewicht gekoppelt. Dabei wurde in vergangenen Arbeiten das Monomer bevorzugt bei einem $\text{pH} > 12$ und das Dimer verstärkt bei $\text{pH} < 10$ beobachtet. Das pH-gekoppelte Gleichgewicht ist im Folgenden formuliert.^[100]



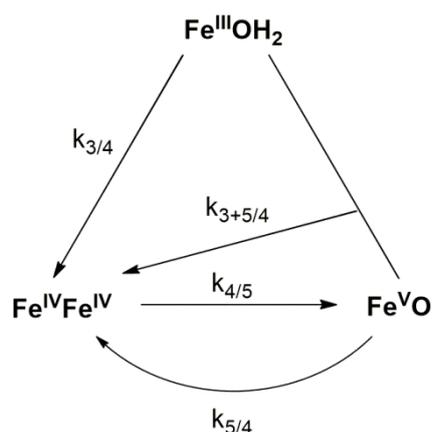
Abb. 13: pH-abhängiges Gleichgewicht der Fe^{IV} -Spezies in Wasser.^[38,100]

Ein Beispiel für den $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2]^{2-}$ Komplex zeigte sich in den Arbeiten von *Hong et al.* Ausgehend von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ wurde der Komplex mit KO_2 bei 5°C in Acetonitril in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand röntgenkristallographisch charakterisiert.^[98]

Für die Beschreibung der Umwandlungen zwischen den verschiedenen Eisenspezies wurden Studien mit Komplexen der **ersten Generation** in Acetonitril mit einem Wasseranteil von 0.2% bei -40°C und *m*-CPBA als Oxidationsmittel durchgeführt.^[101]

Bei diesen Studien wurde eine Umsetzung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ zu $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ durch *m*-CPBA für Komplexe der ersten Generation als zweistufiger Prozess unter Zwischenschaltung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$

beobachtet.^[101] Hierbei konnte mit 0.5 eq *m*-CPBA eine schnelle Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ beobachtet werden, für die anschließende Umsetzung mit weiteren 0.5 eq *m*-CPBA zu Fe^{VO} wurde eine kleinere Ratekonstante bestimmt. Diese Umsetzung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ steht nicht vollständig im Einklang mit einer Kinetik zweiter Ordnung, da für die Reaktionsgeschwindigkeit eine hyperbolische Abhängigkeit von der *m*-CPBA Konzentration nachgewiesen wurde. Bei der Bildung von Fe^{VO} ausgehend von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ konnte unter Verwendung von Natriumhypochlorit ebenfalls ein zweistufiger Prozess beobachtet werden.^[101] Bei Umsetzung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ mit Peroxiden wurde für die Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ folgende Reihe mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt: $\text{NaClO} > m\text{-CPBA} > {}^t\text{BuOOH} > \text{Benzoylperoxid} > \text{H}_2\text{O}_2$.^[101]



Geschwindigkeitskonstanten für:

$k_{3/4}$ Oxidation von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$

$k_{4/5}$ Oxidation von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ zu Fe^{VO}

$k_{3+5/4}$ Synproportionierung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ und Fe^{VO} zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$

$k_{5/4}$ spontane Reduktion von Fe^{VO} zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$

Abb. 14: TAML[®] Reaktivitäts-Dreieck im organischen Lösungsmittel (MeCN, 0.2% v/v H_2O) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$.^[38,101]

Der genaue Mechanismus der Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ hängt von der Art des verwendeten Oxidationsmittels ab. Für die Oxidation durch *m*-CPBA stimmen die kinetischen Daten mit einem heterolytischen *O,O*-Bindungsspaltungsmechanismus überein, welcher in **Abb. 15** dargestellt ist.^[101,102] Die Entfernung des sauren Protons am koordinierenden Sauerstoff, durch Freisetzung in Lösung oder durch die Übertragung auf den Carbonylsauerstoff innerhalb des postulierten fünfgliedrigen zyklischen Zwischenproduktes, ist vermutlich die Triebkraft der heterolytischen *O,O*-Bindungsspaltung. Das $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ Endprodukt wird durch schnelle Synproportionierung gebildet.^[38,101,102]

Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Oxidationsmitteln weist $t\text{BuOOH}$ eine ungewöhnliche Kinetik auf. Dabei wurde bei der Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Acetonitril ein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Licht, Sauerstoff und verschiedenen Basen festgestellt. Bei Verwendung von Basen wie Triethylamin oder 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin wurde keine Reaktion beobachtet, wohingegen bei 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin eine Beschleunigung der Reaktion stattfand. Bei dieser Reaktion mit *tert*-Butylhydroperoxid wurde ein Mechanismus mit freien Radikalen postuliert.^[75]

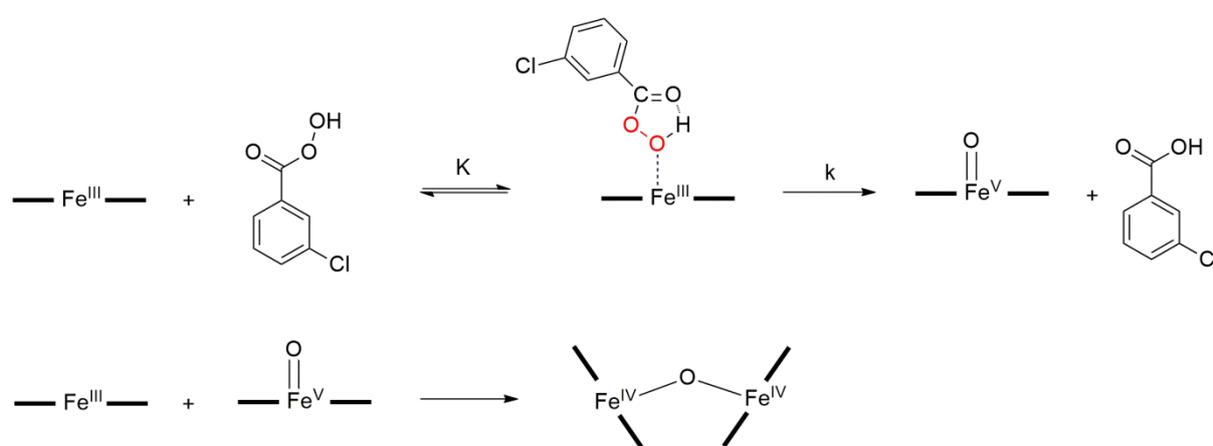


Abb. 15: Heterolytischer Mechanismus für die Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ unter Anwesenheit von *m*-CPBA.^[102]

Die unterschiedliche Wirkung der untersuchten Basen ist vermutlich auf ihre variable Fähigkeit zurückzuführen, das Eisen(III)zentrum zu koordinieren. Durch diese Koordination werden die für die Umsetzung notwendigen axialen Bindungsstellen des Eisenpolyeders blockiert, wodurch eine Hemmung der Oxidation von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}_2$ zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ vorliegt. Im Fall der Base 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin liegt eine sterische Hinderung vor und die Koordination der Base an das Eisen(III)zentrum wird dadurch verhindert. Hierbei beschleunigt das Amin die Reaktion durch die Deprotonierung des Peroxids.^[38,103] Unter Abwesenheit einer Base verläuft die Umsetzung als radikalische Reaktion, welche durch Sauerstoff oder Licht induziert wird. Dabei kann das gebildete $t\text{BuOO}^\cdot$ -Radikal mit Fe^{III} reagieren, um einen Alkylperoxidkomplex mit Eisen in der Oxidationsstufe +IV zu bilden. Durch homolytische Bindungsspaltung entsteht $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ und das Radikal $t\text{BuO}^\cdot$. Schließlich wird die $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ Spezies durch Synproportionierung gebildet.^[38]

Synproportionierungen zwischen Eisen(III) und Eisen(V) gehen der Chemie der TAML[®] lange voraus. Dieser Prozess erregte die Aufmerksamkeit vieler Forscher vor mehreren Jahrzehnten in der noch immer anhaltenden Welle der chemischen Popularität von Eisen(III)- und Eisen(IV)-Porphyrinen sowie Eisen(IV)-Porphyrin-Radikalkationen, welche isoelektronisch zu Eisen(V) Spezies sind. Die Reaktion zwischen Eisen(IV)-Porphyrin-Radikalkationen und Eisen(III)-Porphyrinen mit dem Reaktionsprodukt der Eisen(IV)-Porphyrine geht erstmalig auf *Jones et al.* zurück.^[38,104] Das Vorhandensein solcher Prozesse wurde später durch zusätzliche Daten weiter untermauert und in weiteren Arbeiten im Zusammenhang mit der oxidativen Katalyse durch Eisen-Porphyrine angewendet.^[105] Bei den TAML[®]-Eisenkomplexen ist die Kinetik dieses Synproportionierungsprozesses durch sterische Faktoren im Ligandensystem beeinflusst.^[38,101]

Schließlich soll der Prozess der spontanen Reduktion von $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ betrachtet werden. Die $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ -Komplexe besitzen in organischen Nitril-Lösungsmitteln selbst bei niedrigen Temperaturen eine endliche Lebensdauer. In Abwesenheit externer Reduktionsmittel erfolgt eine exponentielle Umwandlung von $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$.^[92,101,102] Die Reduktion findet nicht aufgrund der Spaltung von *C,H*-Bindungen von Acetonitril statt, was durch den gemessenen kinetischen Isotopeneffekt des Lösungsmittels angenommen werden kann.^[102] Da TAML[®]-Katalysatoren in der Lage sind, unter geeigneten Bedingungen Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren, kann die Bildung von Sauerstoff ein Grund für die Umwandlung von $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ zu $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ sein.^[106,107] Bei Ligandensystemen mit Alkylgruppen in der *Tail*-Einheit ist die Reduktion, vermutlich teilweise, auf eintretende Ligandenfragmentierung zurückzuführen. Dabei wird der Komplex, aufgrund der in **Abb. 7** dargestellten Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit den Wasserstoffatomen der Alkylkette der *Tail*-Einheit, reduziert.^[38,44]

1.5.3 Reaktionsmechanismus von Eisen(III)-TAML[®]-Komplexen in der peroxidvermittelten Oxidationskatalyse

Der allgemeine Reaktionsmechanismus von Eisen(III)komplexen auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden in peroxidvermittelten Oxidationsreaktionen in einem wässrigen Medium wird durch folgendes Schema beschrieben.^[41]

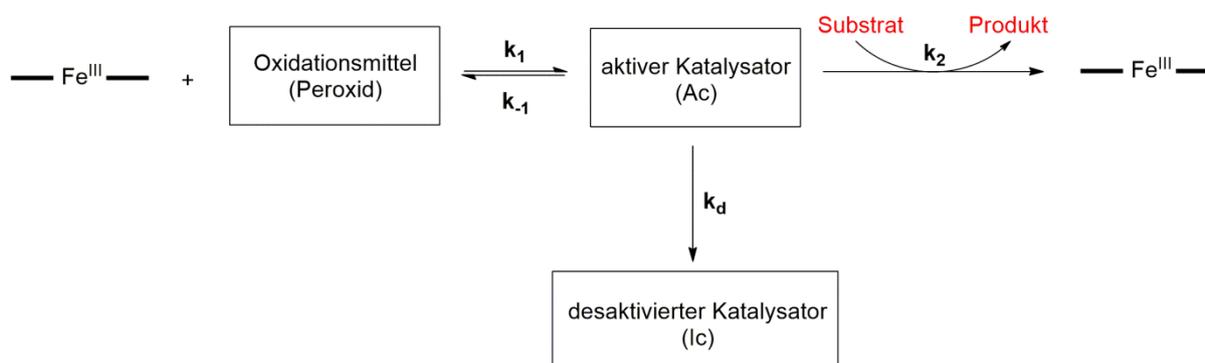


Abb. 16: allgemeiner Reaktionsmechanismus einer peroxidvermittelten Oxidationsreaktion in wässrigen Medien.^[41]

Unter diesen Reaktionsbedingungen wird der jeweilige Eisen(III)komplex im ersten Schritt mit dem Oxidationsmittel zur katalytisch aktiven Form **Ac** umgesetzt. Die katalytisch aktive Form ist, wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, abhängig vom verwendeten Oxidationsmittel und davon, ob die Umsetzung in aprotischen organischen Solventien oder in wässrigen Medien durchgeführt wird. Dabei werden $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ Spezies durch *m*-CPBA oder NaOCl in organischen Medien gebildet, während in wässrigen Medien die Entstehung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ und/oder $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ Spezies in einem pH-Wert gekoppelten Gleichgewicht bevorzugt ist.^[38,51,100,103,108] Nach Bildung der katalytisch aktiven Form **Ac** reagiert diese mit einem Substrat zum Produkt. Dabei wird die aktive Form **Ac** des Komplexes reduziert. In wässrigen Medien ergibt sich dabei wieder der Eisen(III)komplex, in organischen Lösungsmitteln ist der gebildete Komplex abhängig davon, ob eine Ein- oder Zweielektronenoxidation des Substrates vorliegt. Demnach entsteht in organischen Solventien, ausgehend von einer katalytisch aktiven Form $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$, bei einem Einelektronen-Oxidationsprozess des Substrates

nach dem katalytischen Zyklus eine Fe^{IV} -Spezies, welche dann im nächsten Schritt nochmals ein Substratmolekül oxidieren kann.^[108] Zusätzlich wurde in den katalytischen Studien auch die Desaktivierung der Komplexe beobachtet, welche sowohl bei den Eisen(III)komplexen, als auch bei den aktiven Katalysatorstufen in Form von Zersetzung verläuft.^[108] Bei den Eisen(III)komplexen wurde in vergangenen Arbeiten bei niedrigem pH-Wert eine protoneninduzierte Demetallierung und bei hohen Phosphatkonzentrationen als Puffer eine phosphatinduzierte Demetallierung festgestellt.^[76,103] Zur Verdeutlichung ist die phosphatinduzierte Demetallierung in **Abb. 17** schematisch dargestellt.^[103]

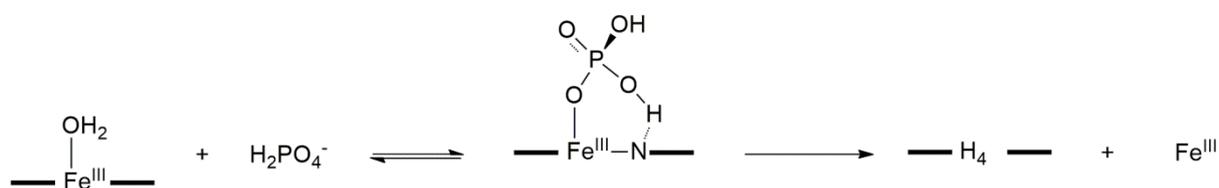


Abb. 17: phosphatinduzierte Demetallierung des Eisen(III)komplexes.^[103]

Bei den aktiven Katalysatorstufen sind intramolekulare oxidative Zersetzungsprozesse möglich, die im Rahmen des iterativen Liganden-Designprozesses beobachtet wurden. Diese Prozesse wurden bereits in Abschnitt 1.2 thematisiert.^[39,109]

Die technische Leistung der Komplexe in katalytischen Prozessen kann anhand der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zusammen mit der Rate für die Katalysatordeaktivierung k_d beschrieben werden.^[41] Während die Werte für die Ratekonstanten k_1 und k_2 direkt aus den kinetischen Daten resultieren, ist die Bestimmung der Deaktivierungsrate k_d komplizierter. Bei einem pH-Wert von 7 sind unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel folgende kinetische Ausdrücke **1-3** zu formulieren.^[41,110]

$$\frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}]}{dt} = -k_1[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2[\text{Ac}][\text{S}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{Ac}]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{Ac}][\text{S}] - k_d[\text{Ac}] \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -k_2[\text{Ac}][\text{S}] \quad (3)$$

In den Arbeiten von *Collins* sind die Werte der effektiven Geschwindigkeitskonstanten für einige Eisen(III)komplexe bestimmt worden, die sich in Bezug auf Ligandenstruktur und Reaktivität stark unterscheiden.^[41,110] Dabei wurde festgestellt, dass die Lebensdauer von TAML[®]-Aktivatoren durch die Konzentration von Wasserstoffperoxid beeinflusst wird und, dass eine hohe katalytische Aktivität der Komplexe mit einer geringen Stabilität einhergeht.^[73,109] Dieser Trend stimmt mit der allgemeinen Beobachtung überein, dass homogene Katalysatoren mit hohen Reaktivitäten anfälliger für Inaktivierung sind.^[111] Weiterhin wurde für diese Verbindungsklasse bei pH 7 beobachtet, dass die Katalysatoraktivierungsrate k_1 kleiner als die Umsatzrate k_2 ist. Demnach ist die Katalysatoraktivierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.^[41]

Zusammenfassend wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der Desaktivierung des Katalysators (k_d), der Aktivierung (k_1) und der Oxidation des Substrates (k_2) festgestellt. Bei Aktivatoren mit hohen Raten k_2 für die Substratoxidation ergaben sich proportional höhere Desaktivierungsraten k_d , was ein Hinweis dafür ist, dass alle drei Abhängigkeiten auf einen gemeinsamen elektronischen Ursprung zurückzuführen sind.^[41] Ein kurzer Einblick in die zahlreichen katalytischen Anwendungen von Eisenkomplexen mit tetraamidomakrozyklischen Liganden wird in Abschnitt 1.6.2 gewährt.

1.5.4 Komplexe tetraamidomakrozyklischer Liganden der Metalle Cobalt, Nickel, Mangan und Chrom

Das Ligandensystem der tetraamidomakrozyklischen Liganden schafft eine spezielle Umgebung für Übergangsmetallionen und damit auch ungewöhnliche Polyeder,

Oxidationsstufen und Koordinationszahlen von Metallkomplexen.^[38,112–114] Als besondere Herausforderung hatte sich über die Jahre hinweg die Cobaltchemie herausgestellt. Es konnten einige Cobaltkomplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden erhalten werden, wobei bei den Cobalt(III)komplexen in den Festkörperstrukturen eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung^[40,48] festgestellt wurde, die nach einer Einelektronenoxidation des Cobaltzentrums erhalten blieb.^[114] Generell sind quadratisch-planare Cobalt(III)- und Cobalt(IV)komplexe seltener als entsprechende Komplexe mit oktaedrischer Geometrie.^[115] Die Darstellung des ersten quadratisch-planaren Bis(*n*-propylbiuretato)cobaltat(III)komplexes erfolgte durch *Bour et al.* im Jahre 1972, wobei der Komplex außerdem kristallographisch charakterisiert wurde.^[116] Durch *Collins und Uffelman* konnte im Jahre 1989 erstmalig der in **Abb. 18** dargestellte quadratisch-planare Cobalt(III)komplex **xviii** mit makrozyklischem Ligandengerüst erhalten werden.^[117] Weitere Darstellungen entsprechender Cobalt(III)komplexe ereigneten sich in nachfolgenden Arbeiten. Dabei wurde die quadratisch-planare Koordinationsumgebung durch röntgenkristallographische Untersuchungen der erhaltenen Kristalle bestätigt.^[40,50,114,118–120] Für Komplex **xx**, dessen Polyeder aufgrund des Einbaus der 2,2'-Bipyridineinheit in den Makrozyklus stark verzerrt ist, wurden jedoch keine Kristalle erhalten.^[121]

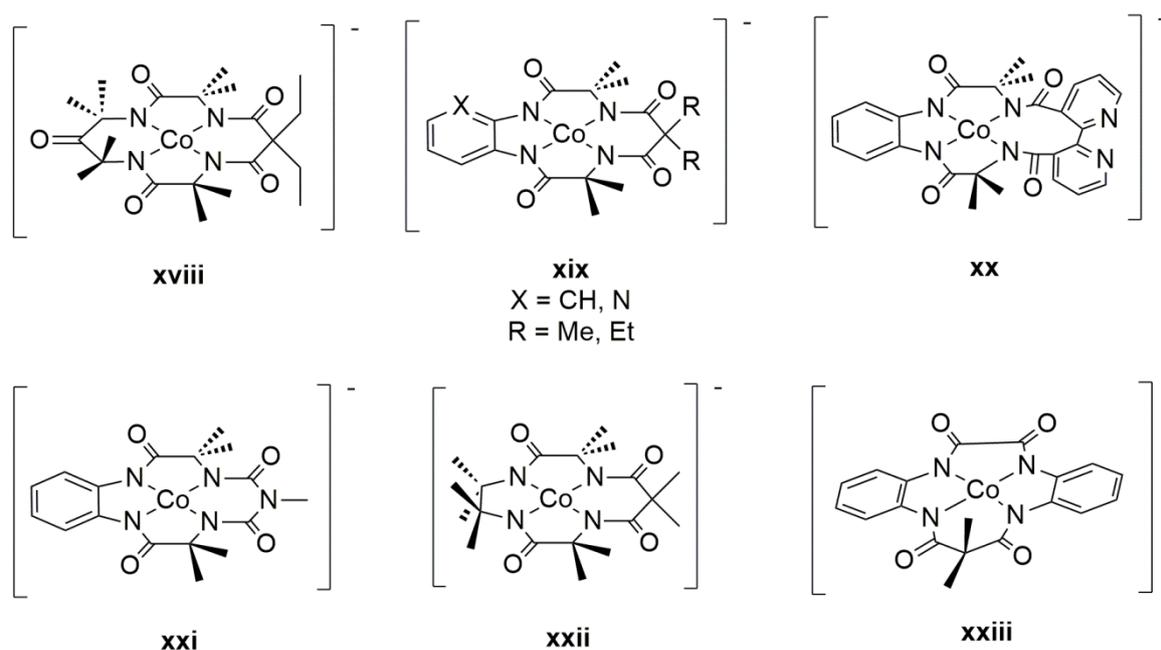


Abb. 18: Cobalt(III)komplexe mit tetraamidomakrozyklischen Liganden.^[40,50,114,117–121]

Die quadratisch-planare Geometrie der Cobaltkomplexe macht diese aufgrund der vakanten axialen Koordinationsstellen attraktiv für die Anwendung in verschiedenen Oxidationsreaktionen. Diese werden in Abschnitt 1.6.1 thematisiert.

Die Synthese der Cobalt(III)komplexe erfolgte, nach Deprotonierung des Liganden mit *n*-Butyllithium in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran, durch die Umsetzung mit wasserfreiem Cobalt(II)chlorid mit anschließender Exposition mit Luftsauerstoff. Die Aufreinigung der Rohkomplexe wurde dann durch Ionenaustausch mit anschließender Kristallisation durchgeführt.^[40,50,112,114,121] Die Oxidation der in **Abb. 18** dargestellten Cobalt(III)komplexe zu Cobalt(IV)komplexen erfolgte in verschiedenen Arbeiten. Ein Derivat von Komplex **xix** wurde erstmalig durch *T. J. Collins* im Jahre 1991 durch das Reagenz Ammoniumcer(IV)nitrat oxidiert.^[40] In aktuelleren Arbeiten aus dem Jahre 2019 kam stattdessen Thianthreniumtetrafluoroborat zum Einsatz, da hierbei auf einen Überschuss des Oxidationsmittels verzichtet werden konnte. Ein weiterer Vorteil der Verwendung dieses Oxidationsmittels liegt in einer geringeren Lösungsmittelmenge, welche bei der extraktiven Aufarbeitung benötigt wird.^[122] Bei TAML[®]-Ligandensystemen mit aromatischen Grundstrukturen wird die Existenz von ligandenzentrierten Redoxprozessen in Cobaltkomplexen noch immer diskutiert. In **Abb. 19** ist eine mögliche Liganden Redox *non-innocence* für einen Cobaltkomplex mit aromatischem Grundgerüst dargestellt.^[122]

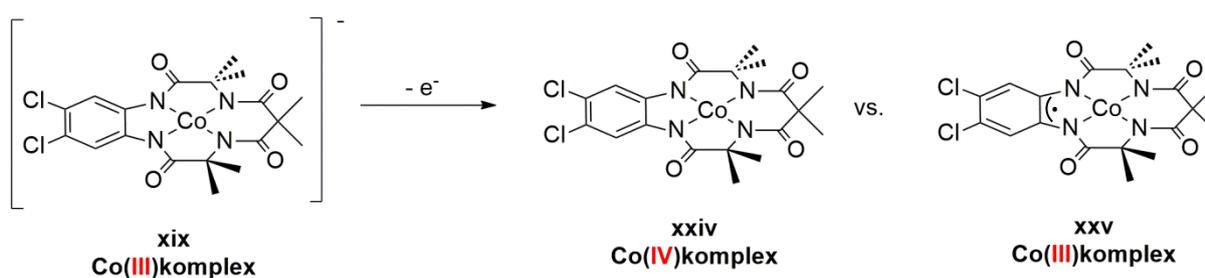


Abb. 19: mögliche Liganden Redox *non-innocence*.^[122]

In den ursprünglichen Arbeiten konnten *Collins et al.* den Cobalt(III)komplex **xix** als einen Komplex mit einem $S = 1$ Cobalt(III)zentrum und einem vollständig reduzierten Liganden charakterisieren.^[40] Nach der Oxidation des Komplexes wurden bei der Charakterisierung Daten erhalten, die 1998 die entstandene Komplexverbindung als einen Komplex mit

Cobalt(III)zentrum und einem einfach oxidierten Liganden (**xxv**) bezeichnen ließen.^[118] Ghosh *et al.* berichteten im Anschluss daran über ein DFT-Studie mit verschiedenen Variationen des Liganderrückgrates und schlugen vor, dass die elektronische Struktur besser als Cobalt(IV)komplex mit komplett reduziertem Liganden (**xxiv**) beschrieben werden sollte.^[123] Dabei muss angemerkt werden, dass Multireferenz-Post-Hartree-Fock Methoden zu dieser Zeit nicht zugänglich waren und mögliche Lösungen mit gebrochener Symmetrie damals somit nicht untersucht wurden. Damit könnte eine antiferromagnetische Kopplung zwischen einem $S = 1$ Cobaltzentrum und einem ligandenzentrierten Radikal in den durchgeführten DFT-Berechnungen unentdeckt geblieben sein.^[122] In Arbeiten aus dem Jahr 2020 wurde die Redoxaktivität des Ligandensystems bestätigt. Dabei ergab sich außerdem, dass das Reaktionsprodukt der Oxidation des Cobalt(III)komplexes **xix** am besten durch ein Cobalt(III)zentrum mit intermediärem Spin ($S = 1$), das antiferromagnetisch an ein ligandenzentriertes Radikal ($S = 1/2$) gekoppelt ist, zu beschreiben ist. Dies entspricht der Struktur **xxv** aus **Abb. 19**.^[122]

Ein Nickel(III)komplex **xxvi** mit einem tetraamidomakrozyklischen Liganden wurde im Jahr 1991 erstmalig dargestellt und strukturell charakterisiert. Der erste Syntheseschritt bestand dabei in der Deprotonierung des Liganden in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran durch Lithiumbis(trimethylsilyl)amid. Als Metallvorstufe kam Dibromo-bis-(triphenylphosphan)nickel(II) zum Einsatz. Die Oxidation des *in situ* gebildeten Nickel(II)komplexes vollzog sich im Anschluss mit Benzoylperoxid.^[124]

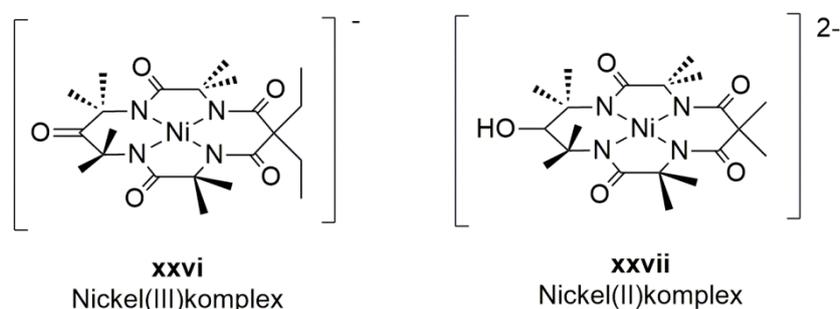


Abb. 20: literaturbekannte Nickel(II)- und Nickel(III)komplexe.^[124,125]

Durch Ionenaustausch und Kristallisation wurde eine Aufreinigung des Komplexes erreicht. Aus den röntgenkristallographischen Untersuchungen ergab sich eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsumgebung.^[124] Ein weiterer Nickel(II)komplex **xxvii** konnte im Jahre 2019 mit einem neuartigen TAML[⊖] erhalten werden. Die Synthesestrategie erfolgte dabei in Anlehnung an die vorherigen Arbeiten.^[125] Im Bereich der Nickelkomplexe sind in der Literatur vergleichsweise wenige Beispiele mit tetraamidomakrozyklischen Liganden verbreitet. Außerdem sind in der Literatur wenige Mangan(V)oxokomplexe mit tetraamidomakrozyklischen Liganden bekannt. Diese Komplexe stehen in Analogie zu Eisenoxokomplexen.^[36] Grundlegende Erkenntnisse zur Synthese von Mangan(V)oxokomplexen gehen auf *Collins* und das Jahr 1989 zurück, wobei das Ligandensystem noch kein makrozyklischer Ligand darstellte.^[126] In aktuellen Arbeiten konnte die Synthese von Mangan(V)oxokomplexen mit tetraamidomakrozyklischen Liganden realisiert werden.^[36,127] Hierbei wurde die Darstellung ausgehend von den anionischen Mangan(III)komplexen^[98,126] entweder durch Sauerstoff^[127] oder durch Iodosylbenzol^[36] als Oxidationsmittel ermöglicht. Die Synthese von Chrom(V)oxo-TAML[⊖]-komplexen erfolgte erstmalig im Jahr 1990 ebenfalls durch die Arbeitsgruppe um *T. J. Collins*. Nach Deprotonierung der Liganden mit *tert*-Butyllithium verlief die Metallinsertion ausgehend von der Metallvorstufe Chrom(II)chlorid. Die Oxidation zum Chrom(V)oxo-komplex wurde dann durch Umsetzung mit *tert*-Butylhydroperoxid realisiert. Eine Aufreinigung wurde hier ebenfalls durch einen Ionenaustausch mit anschließender Kristallisation ermöglicht.^[128]

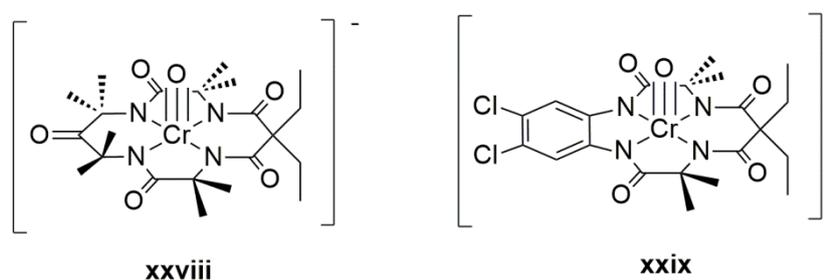


Abb. 21: Chrom(V)oxokomplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden.^[128]

1.6 Anwendungen von TAML[®]-Übergangsmetallkomplexen

Die Chemie um Metallkomplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden ist ein sich rasch entwickelnder Bereich der Forschung.^[23,39,108] Dabei stehen insbesondere Komplexe mit Eisen im Fokus, da diese eine außergewöhnliche Reaktivität bei peroxidaseähnlichen Oxidationen mit Wasserstoffperoxid aufweisen. Weiterhin zeichnet sich diese Verbindungsklasse bei optimalen Reaktionsbedingungen durch eine hohe Stabilität während der Katalyse aus.^[109,110] Außerdem sind die quadratisch-planaren Cobalt(III)komplexe mit einem Elektronendefizit in verschiedenen katalytischen Prozessen von Bedeutung.^[50,129,130,131,132] Die katalytische Aktivität dieser Komplexe kann auf die axialen Bindungsstellen zurückgeführt werden, die für verschiedene Moleküle zugänglich sind.^[121]

1.6.1 Katalytische Anwendungen von Cobalt-TAML[®]-Komplexen

Cobalt-TAML[®]-Komplexe finden zahlreiche Anwendungen in katalytischen Prozessen wie asymmetrischen Epoxidationen^[129,132], Hydrierungsreaktionen von Alkenen^[131], und Sauerstoffatomtransferreaktionen.^[133] Weiterhin sind als spezielle Anwendungen die Cycloaddition von Kohlenstoffdioxid an Epoxide und die Oxidation von Wasser durch Cobalt(III)komplexe bekannt.^[48,50]

Im Kontext der Cycloaddition von Kohlenstoffdioxid an Epoxide ist die Untersuchung der Reaktion von aliphatischen und aromatischen Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid zur Herstellung zyklischer Carbonate in einem umweltfreundlichen Verfahren ein wichtiges Forschungsgebiet. Die Reaktionsprodukte kommen als polare Lösungsmittel, elektrolytische Materialien und als Vorstufen bei der Synthese vieler pharmazeutischer Chemikalien zum Einsatz.^[134] Im Laufe der Jahre wurden in der Literatur zahlreiche homogene Katalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate mit unterschiedlichen Ausbeuten beschrieben. Hierzu gehören Ammoniumsalze^[135], Alkali- und Erdalkalimetallsalze^[136], Zinn und Antimonverbindungen^[137], Übergangsmetallsalze^[138] sowie ionische Flüssigkeiten.^[139] Für hohe Selektivitäten, gute Ausbeuten und hohe Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in

verschiedenen Arbeiten Metallkomplexe mit gut definierten Liganden, die als Lewis-Säuren fungieren, zusammen mit Cokatalysatoren (Lewis-Basen) verwendet.^[140–142] Die Synthese von zyklischen Carbonaten aus Kohlenstoffdioxid und Epoxiden kam bereits im industriellen Maßstab zum Einsatz, jedoch stehen Verbesserungen bei Aktivität, Stabilität und der Rückgewinnung der verwendeten Katalysatoren weiter im Fokus der Forschung.^[50,143]

In den Arbeiten von *Ghosh et al.* führte die Verwendung eines Cobalt(III)komplexes mit tetraamidomakrozyklischem Liganden als Katalysator bei der Synthese von aromatischen und aliphatischen zyklischen Carbonaten zu hohen Ausbeuten, Selektivitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten. Cobaltkomplexe mit tetraamidomakrozyklischen Liganden besitzen gute hydrolytische Stabilitäten sowie eine quadratisch-planare Geometrie mit zwei vakanten axialen Koordinationsstellen. Diese axialen Bindungsstellen sind ein entscheidendes Merkmal, um eine Koordination des Epoxids an das lewissaure Metallzentrum zu ermöglichen und die Reaktion mit Kohlenstoffdioxid zu erleichtern. Ein weiterer Vorteil liegt in der Stabilität der Komplexe gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, weshalb eine Handhabung ohne spezielle Schutzgastechnik möglich ist.^[50] Der Katalysezyklus zur Synthese eines cyclischen Carbonates ausgehend von Propylenoxid ist in **Abb. 22** dargestellt. Die katalytische Reaktion wurde in einem mit Kohlenstoffdioxid befüllten Hochdruckreaktor durchgeführt. Als Cokatalysator kam 4-(Dimethylamino)pyridin zum Einsatz. Die Reaktionstemperatur lag bei 120°C bei einem Reaktordruck von 2 bar. Die höchsten Ausbeuten waren bei einer Menge von 0.1 mol% Cobalt(III)komplex und 0.2 mol% Cokatalysator zu erreichen.^[50] Der Reaktionsmechanismus wurde in Anlehnung an verwandte Reaktionen mit Cobalt-Porphyrin-Komplexen oder Cobalt-Salen-Komplexen postuliert.^[50,140,141,144] Durch NMR-Spektroskopie wurde darauf geschlossen, dass sowohl die nucleophile Ringöffnung des Epoxids als auch der Ringschluss zur Bildung des zyklischen Carbonats stereoselektiv ablaufen. Diesen beiden Reaktionsschritten ist die Insertion von Kohlenstoffdioxid in die Metall-Sauerstoffbindung zwischengeschaltet.^[50]

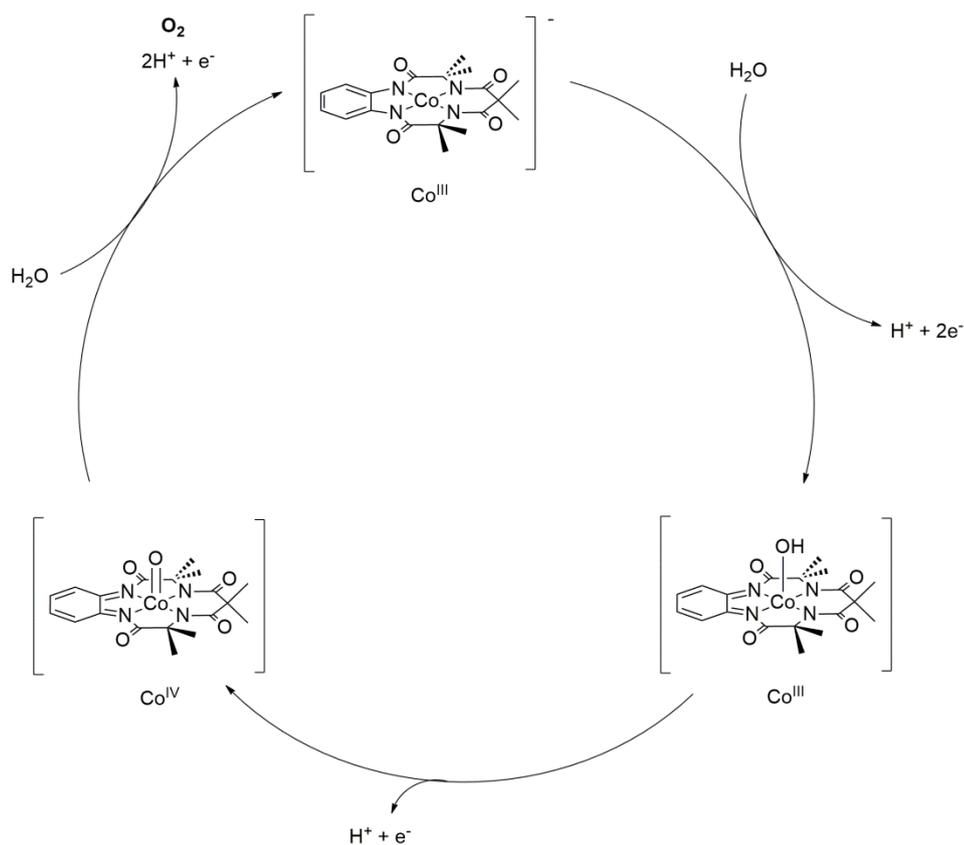


Abb. 23: postulierter Mechanismus der Wasseroxidation mit Cobalt(III)komplexen.^[48]

Daraus resultiert in diesem ersten Reaktionsschritt ein Cobalt(III)komplex, bei dem im Bereich von pH 5 bis 9 in der axialen Position ein Hydroxyligand koordiniert. Bei einem pH-Wert von größer als 9 liegt dieser Ligand deprotoniert vor. Im Folgeschritt erfolgt die Oxidation des Metallzentrums zur Oxidationsstufe +IV. Dieser Komplex wird im letzten Schritt wieder zum Cobalt(III)komplex mit ebenfalls wieder vollständig reduziertem Liganden umgesetzt. Dabei verläuft die eigentliche Oxidation eines Wassermoleküls unter Freisetzung von Sauerstoff.^[48]

1.6.2 Katalytische Anwendungen von Eisen-TAML[®]-Komplexen

Eisen-TAML[®]-Komplexe sind funktionelle Duplikate von Peroxidase- und Cytochrom P450 Oxidationsenzymen.^[38] Die ersten katalytischen Anwendungen dieser Verbindungsklasse bestanden im oxidativen Abbau von Farbstoffen.^[145] Diesen Studien schloss sich die Behandlung von, mit umweltgefährdenden Verunreinigungen kontaminiertem, Abwasser an, was bis heute weiterhin ein Gegenstand aktueller Forschung ist.^[39,45,146] Weitere große Anwendungsfelder liegen in verschiedensten katalytischen *C,H*-Aktivierungen und Oxidationsreaktionen.^[45,90–95] Spezielle Anwendungen bestehen in Nitren-Transfer-Reaktionen,^[147,148] der Oxidation von organischen Sulfiden^[101,149] oder der photochemischen Wasseroxidation.^[107] Im Folgenden werden ausgewählte Anwendungen näher erläutert. Die katalytische Aktivität der Eisenkomplexe ist auf hochvalente Eisenoxozwischenstufen zurückzuführen, die in Abschnitt 1.5.2 Erwähnung finden.

Als Beispiel für eine oxidative *C,H*-Aktivierung mit Eisenkomplexen sollten die Arbeiten von *Singh et al.* erwähnt werden. Die Arbeitsgruppe erreichte die Aktivierung eines Eisen(III)komplexes bei Raumtemperatur in verschiedenen Acetonitril/Wasser-Gemischen durch NaOCl. Als Substrat diente dabei Toluol, welches zu Benzaldehyd umgesetzt wurde. Die Reaktion ist in **Abb. 24** dargestellt.

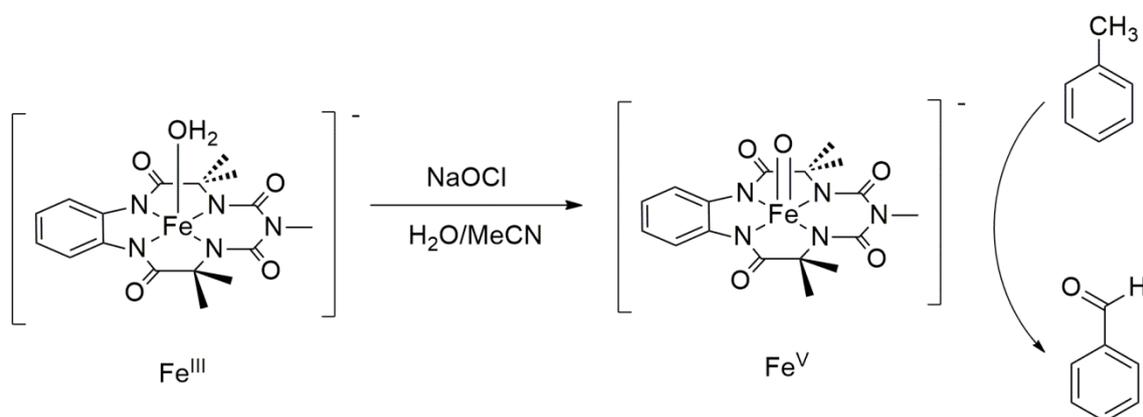


Abb. 24: Bildung der Fe^VO Spezies in Wasser/Acetonitril-Gemischen und die Oxidation von Toluol.^[95]

Dabei wurde festgestellt, dass ein höherer Wassergehalt die Rate der Bildung von Benzaldehyd bis zu 60-fach erhöhte, während die Rate für die spontane Reduktion der aktiven $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ Spezies zu $\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ Spezies nur geringfügig anstieg. Die Ausbeute an Reaktionsprodukt Benzaldehyd wurde in allen Versuchen mit 20-25% angegeben.^[95] In anderen Arbeiten wurden oxidative *C,H*-Aktivierungen von Adamantan^[91], Cyclohexan^[92], Ethylbenzol^[150] und Cyclohexen^[93] durchgeführt. Dabei kamen verschiedene Lösungsmittelsysteme und Temperaturen zum Einsatz. Als Hauptprodukte fanden sich die entsprechenden Alkohole und Ketone.^[38]

Eine weitere Anwendung aus den Arbeiten von *Ghosh et al.* ist die selektive Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd bei Raumtemperatur, welche in **Abb. 25** dargestellt ist.^[90] Durch diese Arbeiten ergaben sich einige Einblicke in den Mechanismus der Alkoholoxidation durch Eisen(III)-TAML[®]-Komplexe.^[90] Die Aktivierung des Komplexes gelang durch die Verwendung von *m*-CPBA in reinem Acetonitril.^[38,90] In *single-turnover* Experimenten wurde nach Reaktion dieser aktiven Spezies mit dem Substrat durch UV/Vis-Spektroskopie die Bildung von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ Dimeren beobachtet. Dies ist auf eine Synproportionierungsreaktion zwischen den bei der Umsetzung gebildeten Fe^{III} Spezies und vorliegendem $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ zurückzuführen.^[38,90]

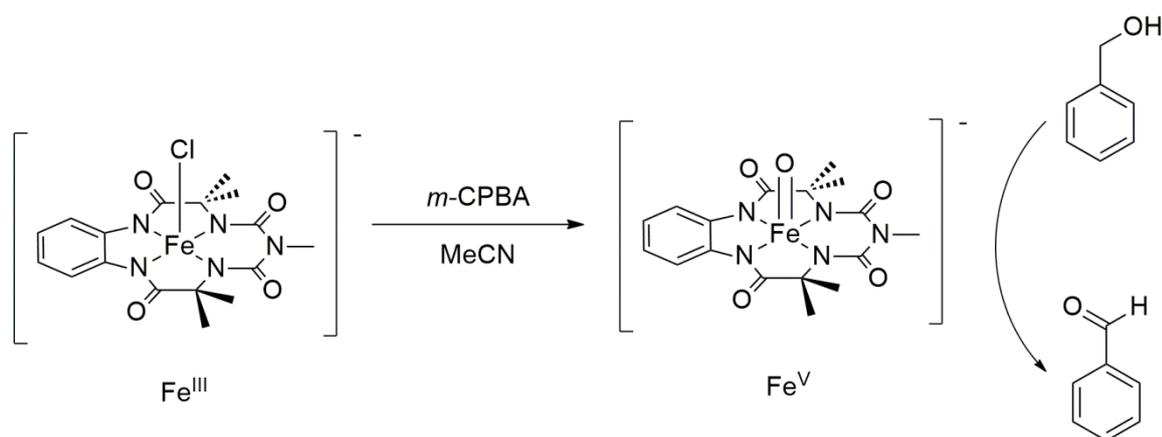


Abb. 25: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.^[90]

Eine neuartige Komplexaktivierung auf photochemische Art ist durch *Panda et al.* geprägt, die im Jahre 2014 diese Aktivierung bei der Oxidation von Wasser beobachteten.^[107] Eine

Oxidation von Wasser wurde ebenfalls, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, durch Cobaltkomplexe beobachtet.^[48] Die Verwendung von Eisenkomplexen für die photochemische Wasseroxidation ist sehr begrenzt.^[107] Der Arbeitsgruppe um *Lau* gelang 2013 die Demonstration einer durch Licht ausgelösten Wasseroxidation, bei der eine Reihe von Eisenkomplexen bei einem pH-Wert von 7-9 in Boratpuffer verwendet wurden.^[151] Unter diesen Reaktionsbedingungen war die aktive Spezies allerdings kein hochvalenter Eisenoxokomplex, sondern Nanopartikel aus Fe_2O_3 , die sich bei der Zersetzung der Eisenkomplexe bildeten.^[107]

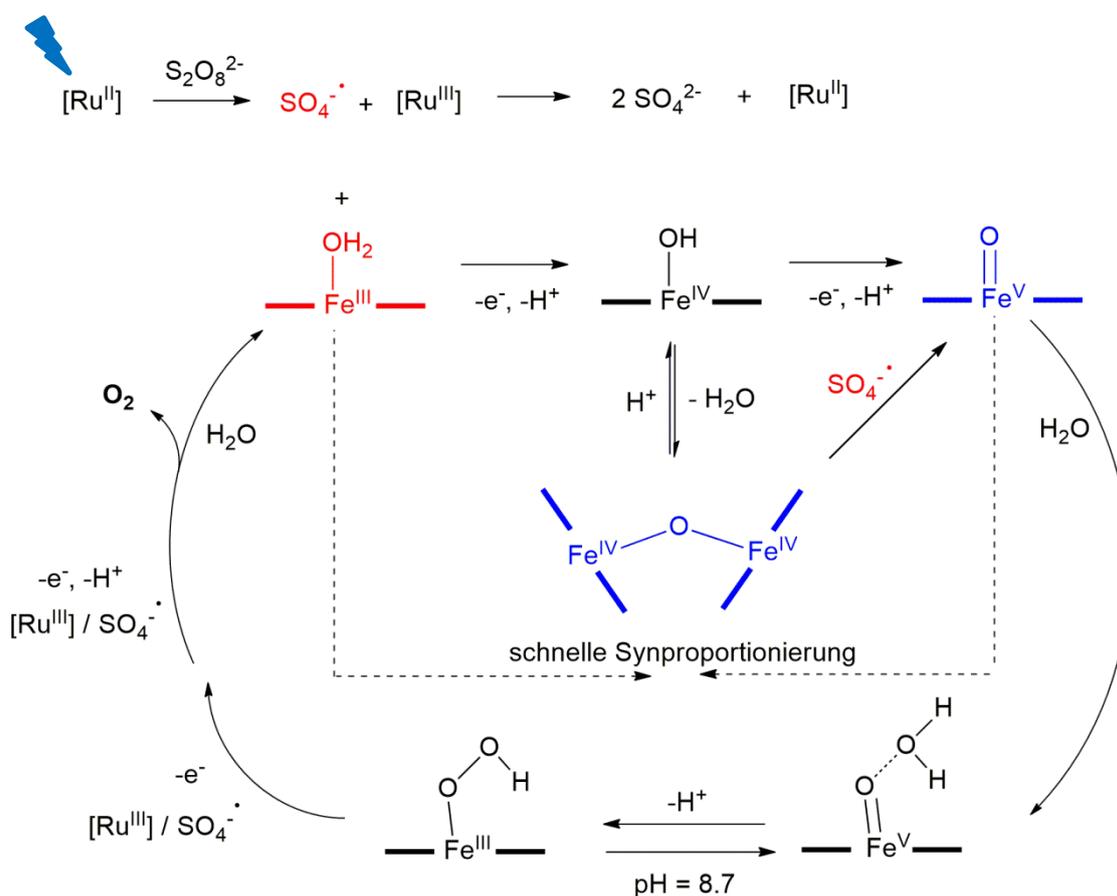


Abb. 26: postulierter Mechanismus der katalytischen photochemisch aktivierten Wasseroxidation.^[107]

In den Arbeiten von *Panda et al.* war keine Bildung von Eisenoxidnanopartikeln zu beobachten. Dies wurde durch einige durchgeführte Charakterisierungen sichergestellt. Die photochemische Wasseroxidation wurde mit $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in einem Boratpuffer mit zwei verschiedenen Eisen(III)komplexen durchgeführt. Durch Bestrahlung dieses

Gemisches mit einer Wellenlänge von 440 nm wurde die Reaktion gestartet. Der postulierte Mechanismus, der auf einigen experimentelle Untersuchungen und Erkenntnissen fußt, ist in **Abb. 26** dargestellt.^[107]

Durch Bestrahlung erfolgt eine schrittweise Aktivierung des Eisen(III)komplexes zu $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ (welches spektroskopisch nachgewiesen wurde) über einen protonengekoppelten Elektronentransfer Prozess. Die Oxidation verläuft dabei durch lichtinduzierte Radikale $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ausgehend von Peroxodisulfat. Ein $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ Dimer wurde dabei ebenfalls spektroskopisch nachgewiesen, welches aufgrund einer möglichen Synproportionierungsreaktion zwischen $\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}$ und Fe^{III} gebildet wird. Ausgehend von der aktiven Eisen(V)oxospezies kann im Folgeschritt ein nucleophiler Angriff eines Wassermoleküls erfolgen. Nach Deprotonierung und Elektronentransfer könnte eine monomere Eisen(III)hydroperoxo Spezies resultieren, welche im Folgeschritt durch $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{SO}_4^{\cdot -}$ zu einer Eisen(V)peroxospezies oxidiert wird. Dieser Komplex spaltet dann ein Molekül Sauerstoff unter Rückbildung des Eisen(III)komplexes ab.^[152] Dieser Mechanismus basiert auf spektroskopischen Daten und theoretischen Rechnungen und konnte durch Erkenntnisse aus weiteren Arbeiten gestützt werden.^[152,153]

Als abschließende katalytische Anwendung der Eisen(III)komplexe mit tetraamidomakrozyklischen Liganden soll in diesem Abschnitt die Nitren-Transfer-Reaktion betrachtet werden. In Analogie zu Eisen(V)oxokomplexen wurde im Jahr 2017 der erste Eisen(V)imidokomplex **xxx** mit einem TAML[®]-Ligandensystem dargestellt.^[147]

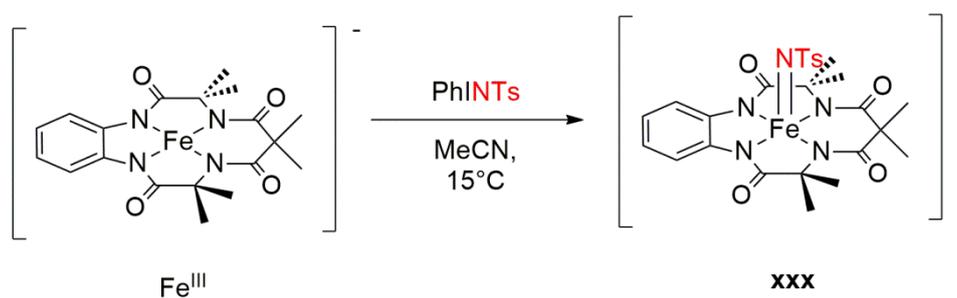


Abb. 27: erster Eisen(V)imidokomplex **xxx** nach *Nam et al.* mit tetraamidomakrozyklischem Liganden.^[147]

Ausgehend von dieser Entdeckung erfolgte die Untersuchung dieses Komplexes in Bezug auf seine katalytische Aktivität in *C,H*-Aktivierungsreaktionen und der Nitren-Transfer-Reaktion.^[147,148] Die Strategie zur Darstellung von Komplex **xxx** ist in **Abb. 27** dargestellt.^[147]

Die Reaktivität von Komplex **xxx** in Bezug auf *C,H*-Aktivierungsreaktionen wurde mit den Substraten Xanthen, 9,10-Dihydroanthracen und Indol untersucht. Hierbei wurden entsprechende Aminierungsprodukte im Reaktionsgemisch nachgewiesen. Eine durch Komplex **xxx** katalysierte Nitren-Transfer-Reaktion wurde im Anschluss daran mit verschiedenen substituierten Thioanisolen durchgeführt. Beide Reaktionen sind in **Abb. 28** dargestellt.^[147]

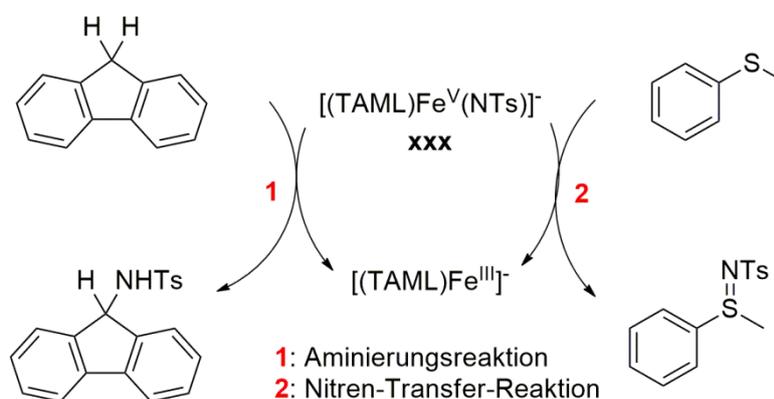


Abb. 28: katalytische Reaktionen eines Eisen(V)imidokomplexes **xxx**.^[147]

Zusammenfassend ist festzustellen, dass vielfältige Anwendungen für Übergangsmetallkomplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden bekannt und bis zum heutigen Zeitpunkt aktueller Gegenstand der Forschung sind.

2 Motivation, Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten Übergangsmetallkomplexe auf Basis neuartiger tetraamidomakrozyklischer Liganden synthetisiert, charakterisiert und auf ihre katalytische Aktivität bei Oxidationsreaktionen untersucht werden.

Der Begriff tetraamidomakrozyklische Liganden (TAML[®]) ist eine eingetragene Marke und geht erstmalig auf Arbeiten von *T. J. Collins et al.* von der Carnegie Mellon University in Pittsburgh zurück.^[42] Diese Ligandenklasse erwies sich in der Vergangenheit bereits als geeignet, um oxidations- und hydrolyse stabile 3d-Übergangsmetallkomplexe zu bilden, welche in einer Vielzahl von Oxidationsreaktionen als Katalysatoren zum Einsatz kamen.^[39,41,73] Um den Einfluss bestimmter Strukturmerkmale des Ligandensystems auf die katalytischen Aktivitäten sowie Stabilitäten der Übergangsmetallkomplexe zu untersuchen, etablierten sich in den vergangenen Jahren eine Reihe verschiedener Generationen von tetraamidomakrozyklischen Liganden.^[38] Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde die Reproduktion sowie Optimierung der Synthese des bereits literaturbekannten tetraamidomakrozyklischen Liganden **8a** mit rein aliphatischem Grundgerüst sowie des entsprechenden Eisen(III)komplexes erreicht, jedoch war eine anschließende Variation des Ligandengrundgerüsts im Rahmen der Masterarbeit nicht mehr möglich.^[154]

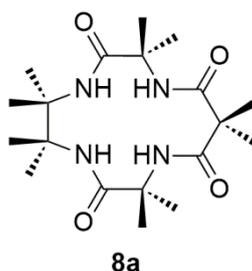


Abb. 29: tetraamidomakrozyklischer Ligand **8a**.

In Anlehnung an vorherige Arbeiten sollte bei dieser Dissertation im ersten Schritt ein Schwerpunkt auf der Entwicklung und Synthese neuartiger tetraamidomakrozyklischer

Liganden, wie in **Abb. 30** schematisch dargestellt, liegen. Dabei sollten unterschiedliche Grundbausteine R_1 und R_2 zum Einsatz kommen. Außerdem war das Ziel, durch Einführung größerer Ligandenrückgräter, die Anzahl der Ringatome des Makrozyklus zu variieren und eine Aufweitung des Ringsystems zu erreichen. Weiterhin sollte durch Einführung verschiedener aliphatischer sowie aromatischer Einheiten der Einfluss auf Komplexierungseigenschaften sowie Löslichkeiten der Makrozyklen näher untersucht werden.^[52,155,156]

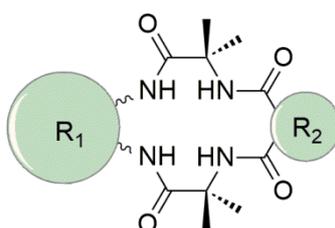


Abb. 30: Schematische Darstellung der Zielliganden.

Im Anschluss stand die Umsetzung der erhaltenen neuartigen Makrozyklen zu Übergangsmetallkomplexen im Fokus dieser Arbeit. Neben den 3d-Metallen Eisen und Cobalt sollte bei den tetraamidomakrozyklischen Verbindungen mit aufgeweitetem Grundgerüst auch die Komplexierung größerer Übergangsmetalle untersucht werden. Zur Anwendung der erhaltenen Komplexe in der Katalyse sollten diese dann in einer geeigneten Testreaktion der Oxidationschemie untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnis- und Diskussionsteil dieser Arbeit ist in drei Hauptteile gegliedert. Im ersten Abschnitt 3.1 sind die Synthesen aller Zielliganden sowie aller benötigten Ligandenvorstufen näher erläutert. Der darauffolgende Abschnitt 3.2 handelt von Synthesen sowie Charakterisierungen der Übergangsmetallkomplexe, deren katalytische Anwendung ist in Abschnitt 3.3 zu finden.

3.1 Darstellung der Liganden

Im Rahmen dieser Dissertation sollten die in **Abb. 31** dargestellten tetraamidomakrozyklischen Verbindungen synthetisiert werden.

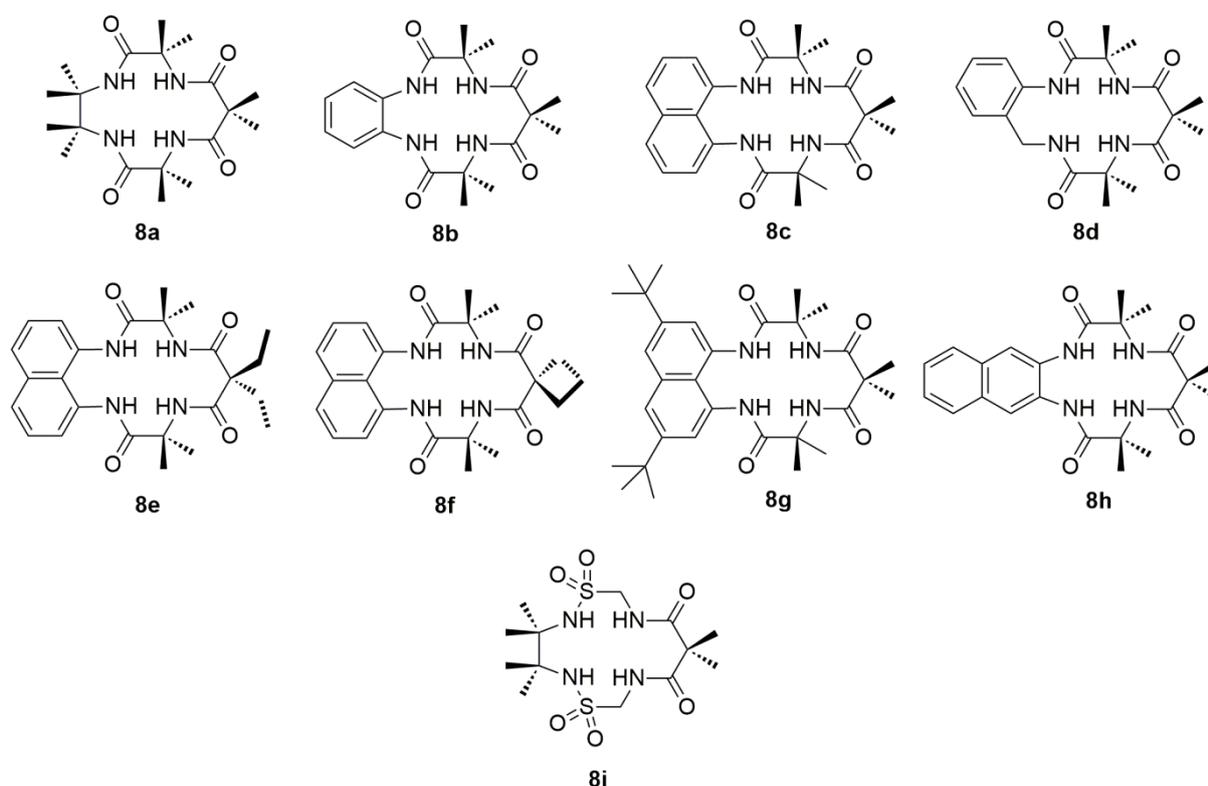


Abb. 31: Zielliganden dieser Arbeit.

Hierbei sind die Verbindung **8a** und **8b** bereits literaturbekannt, ihre Synthesen konnten im ersten Teil dieser Arbeit optimiert werden.^[41,48] Bei den übrigen Verbindungen handelt es sich um neuartige tetraamidomakrozyklische Verbindungen, welche Variationen in der „Head“- sowie „Tail“-Gruppe aufweisen. Diese Bezeichnungen gehen auf eine Publikation von *W. Nam et al.* aus dem Jahre 2021 zurück und werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur vereinfachten Bezeichnung der Ligandengrundgerüste verwendet. Zur Verdeutlichung ist die Zuordnung in **Abb. 32** dargestellt.^[52]

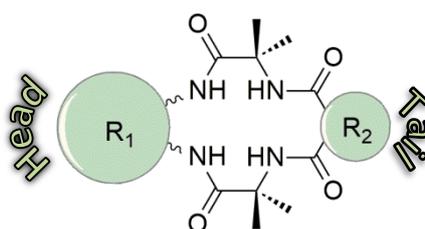


Abb. 32: Zuordnung von *Head*- und *Tail*-Gruppe.^[52]

Demnach stellt die *Head*-Gruppe das Grundgerüst R_1 des Liganden und die *Tail*-Gruppe die Substituenten R_2 des Ligandenrückgrates dar, welche in dieser Arbeit vielfältiger Variation unterlagen.

Die zugrundeliegende Synthesestrategie aller makrozyklischen Verbindungen geht auf Arbeiten von *Collins et al.* zurück und ist schematisch in **Abb. 33** dargestellt. Im ersten Schritt der Synthese wurde die entsprechende Diaminoverbindung mit Verbindung **3** in einer nucleophilen Substitution zur doppelt geschützten Verbindung **4** umgesetzt. Nach Hydrazinolyse im Folgeschritt wurde die entschützte Verbindung **5** erhalten.^[39,41,50,157,158] Der finale Cyclisierungsschritt bestand in der Reaktion der Diaminoverbindung **5** mit dem Säuredichlorid **7**.^[39–41,159]

Die Verbindungen **3** und **7** wurden in separaten Reaktionen dargestellt. Die verwendeten Synthesestrategien sind in den folgenden Abschnitten genauer erläutert. Aufgrund der verschiedenen *Head*- und *Tail*-Gruppen war es erforderlich, die einzelnen Reaktionsschritte für jede tetraamidomakrozyklische Verbindung **8** einzeln zu optimieren und gegebenenfalls

abzuwandeln, um bestmögliche Ausbeuten und Reinheiten zu erhalten. In den folgenden Abschnitten werden die Synthesen aller Liganden mit den zugehörigen Charakterisierungen detailliert beschrieben.

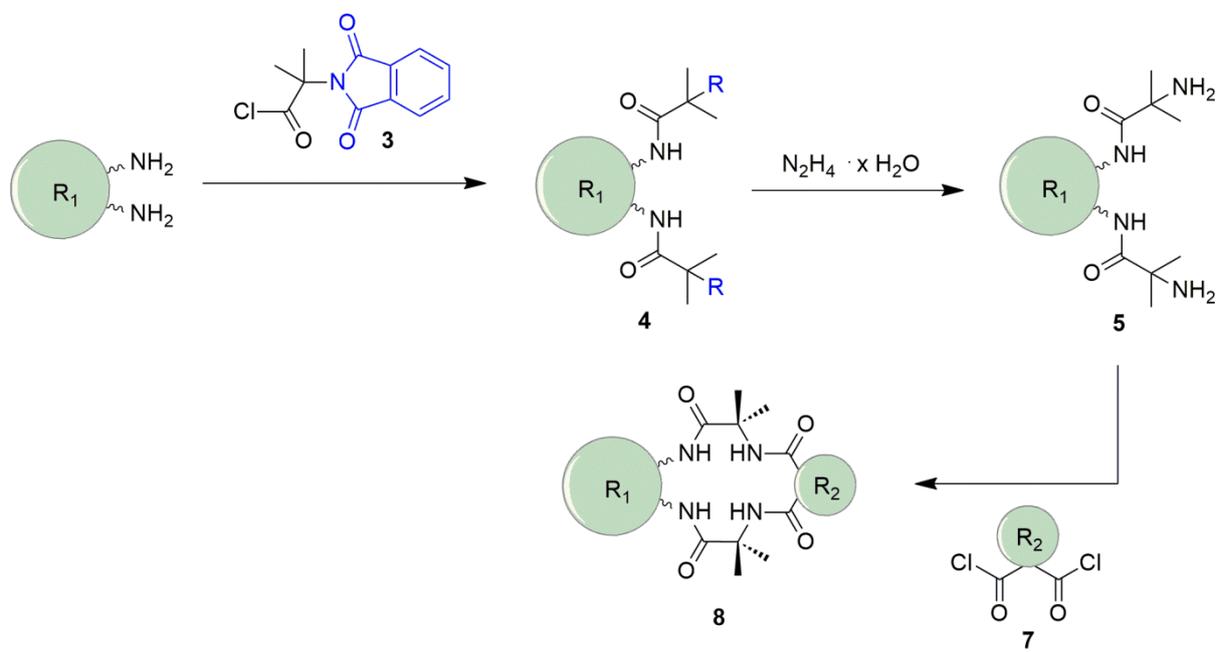


Abb. 33: allgemeines Syntheseschema der TAML[®] [40,41]

3.1.1 Übersicht: Synthese von Verbindung **8a**

Die Synthese von Verbindung **8a** verlief ausgehend von 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**I**) nach einer vierstufigen Synthese, wie in **Abb. 34** dargestellt.^[41] Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit und des hohen Preises, kam als Ausgangsverbindung bei diesem Liganden **8a** nicht direkt die Diaminoverbindung **1** zum Einsatz.^[160]

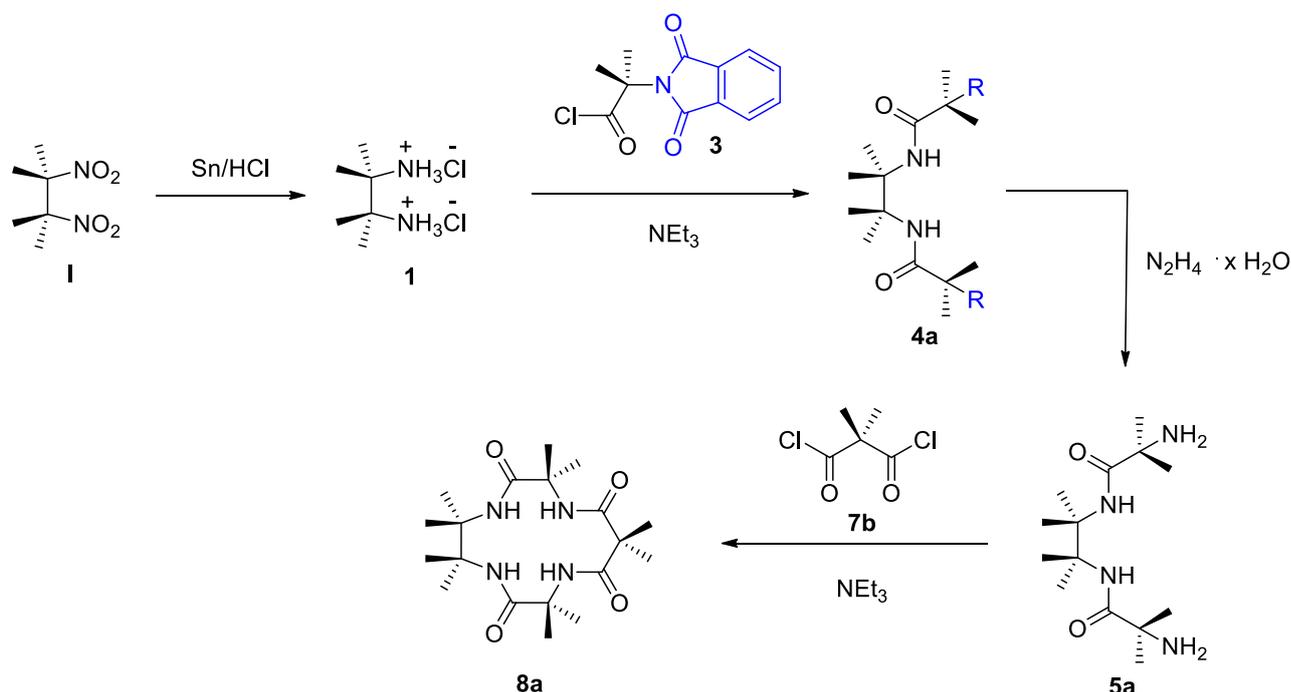


Abb. 34: Synthesestrategie für Verbindung **8a**.^[41]

3.1.1.1 Synthese von Verbindung **1**

Um 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**I**) zu Verbindung **1** zu reduzieren, wurde die Methode nach *Bewad* mit Zinn als Reduktionsmittel verwendet.^[161,162] Hierfür wurde die Ausgangsverbindung in konz. Salzsäure suspendiert und auf 50 °C erwärmt. Bei dieser

Temperatur wurde dann portionsweise Zinnpulver hinzugegeben und danach die dunkelgraue Suspension für 2 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlung wurde das Gemisch mit Kaliumhydroxidlösung basisch gestellt und über Celite filtriert. Die Aufreinigung erfolgte durch atmosphärische Destillation. Es wurde so lange destilliert, bis das Destillat einen neutralen pH-Wert aufwies.

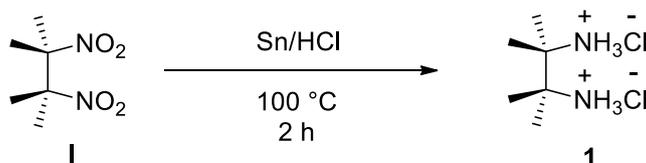


Abb. 35: Synthese von Verbindung **1**.^[161]

Daraufhin wurde das Destillat mit konz. Salzsäure stark sauer gestellt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer komplett entfernt. Das Produkt wurde in stark saurer Reaktionslösung, wie in **Abb. 35** dargestellt, als Dihydrochloridsalz gebildet. Durch Zugabe von Kaliumhydroxidlösung lag das Produkt in der Diaminof orm vor, welches mit Wasser ein Azeotrop bildete und demnach eine Destillation ermöglichte. Die nachfolgende Protonierung mit Salzsäure ergab die salzartige Verbindung **1**. Die Ausbeute von Verbindung **1** wurde im Rahmen dieser Dissertation auf 92% gesteigert. In vorherigen Arbeiten von *Collins* und *Jost* ergab sich eine Ausbeute von maximal 73%.^[41,154] In einer weiteren Publikation erfolgte die Aufarbeitung von Verbindung **1** mittels Extraktion, wobei eine Ausbeute von 83%^[163] erhalten wurde. Somit führt die verwendete Aufarbeitungsmethode zur größten Ausbeute bei dieser Reaktion.

Verbindung **1** wurde mittels NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Bei der Schmelzpunktanalyse war bis zu einer Temperatur von 300 °C weder ein Schmelzen noch eine Zersetzung des Produktes zu beobachten. Diese Beobachtung stellt eine klassische Eigenschaft für salzartige Verbindungen dar.^[55]

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **1** ist in **Abb. 36** dargestellt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.49 ppm ist den Methylprotonen H-1 zuzuordnen. Das in

Abb. 37 dargestellte ^{13}C -NMR-Spektrum weist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 58.4 ppm auf, welches dem Kohlenstoffatom C_2 zugeordnet werden kann. Die Methylkohlenstoffatome sind dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 21.2 ppm zuzuordnen. Die in **Tab. 4** dargestellte Elementaranalyse bestätigt die hohe Reinheit der synthetisierten Verbindung **1**.

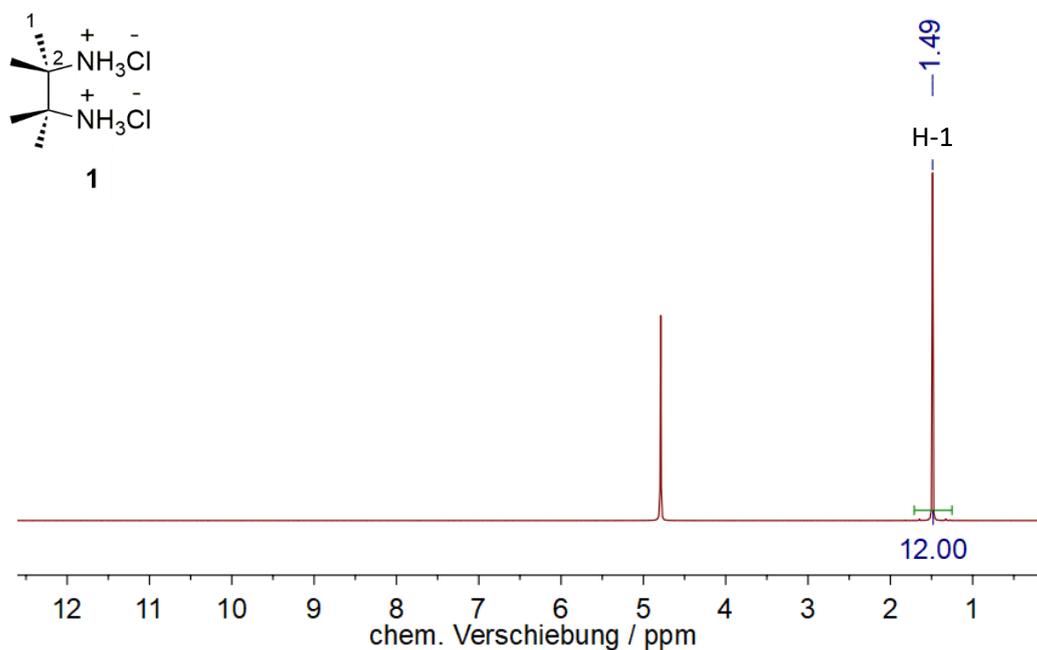


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum (D_2O , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **1**.

Tab. 4: Elementaranalyse von Verbindung **1**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ber.	38.10	9.59	14.81	
$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$ exp.	37.64	9.59	14.89	

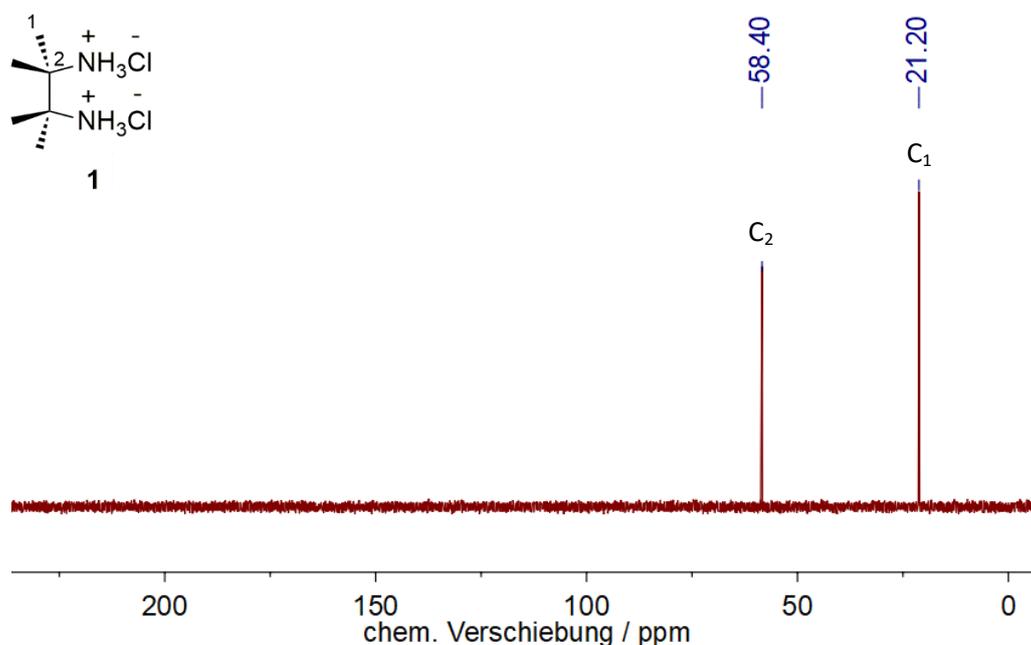
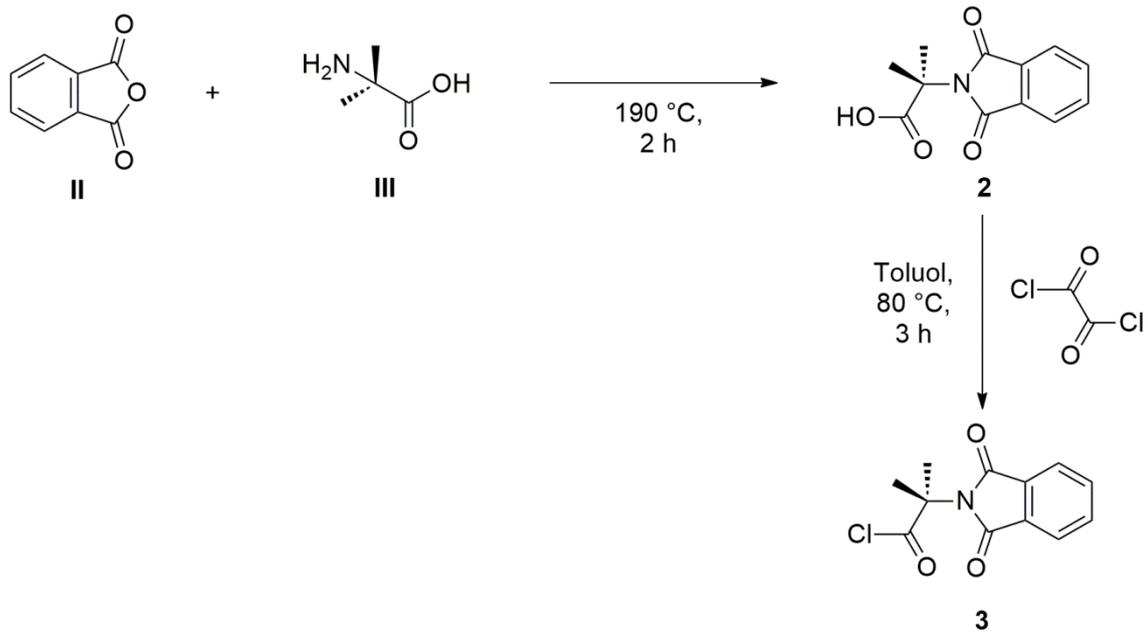
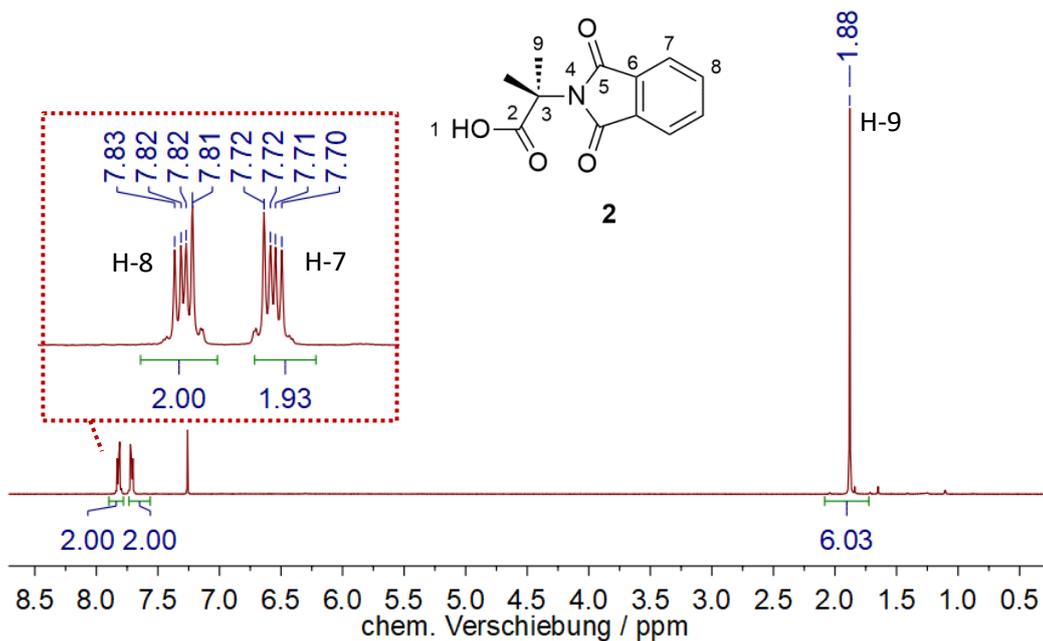


Abb. 37: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (D_2O , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **1**.

3.1.1.2 Synthese der Verbindungen **2** und **3**

Die Synthese der Schutzgruppe (Verbindung **3**) für die Schützung der Diaminoverbindung **1** erfolgte nach dem in **Abb. 38** dargestellten Syntheschema in Anlehnung an Literatursynthesen.^[40,41,50] Hierzu wurden die kommerziell erworbenen Verbindungen **II** und **III** ohne Lösungsmittel bei 190 °C für 45 min in einer Kondensationsreaktion umgesetzt.^[40,50] Nach wässriger Aufarbeitung ergab sich ein farbloser Feststoff **2**, welcher nach Trocknung mit einer Ausbeute von 95% analysenrein erhalten werden konnte.

In **Abb. 39** ist das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **2** dargestellt. Die beiden Multiplettsignale im aromatischen Bereich des Spektrums lassen sich den Protonen H-8 und H-7 zuordnen. Bei einer chemischen Verschiebung von 1.88 ppm ist das Signal für die Methylprotonen H-9 erkennbar.

Abb. 38: Synthese von Verbindung **2** und **3**.^[40,41,50]Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **2**.

Das in **Abb. 40** dargestellte ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **2** enthält alle zu erwartenden Signale. Im Tieffeldbereich des Spektrums sind die Signale bei den chemischen

Verschiebungen von 178.2 ppm und 168.4 ppm den Carbonylkohlenstoffatomen C₂ und C₅ zuzuordnen. Die Signale bei den chemischen Verschiebungen von 134.3 ppm, 131.9 ppm und 123.4 ppm sind den aromatischen Kohlenstoffatomen C₆, C₈ und C₇ zuzurechnen. Schließlich ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 60.3 ppm dem quartären Kohlenstoffatom C₃ und das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 24.5 ppm den Methylkohlenstoffatomen C₉ zuzuweisen. Die Messung des Schmelzpunktes von Verbindung **2** ergab einen Schmelzbereich von 155-156 °C (Literatur: 153-154 °C).^[164] Die Elementaranalyse ist in **Tab. 5** dargestellt und bestätigt die erfolgreiche Synthese von Verbindung **2**.

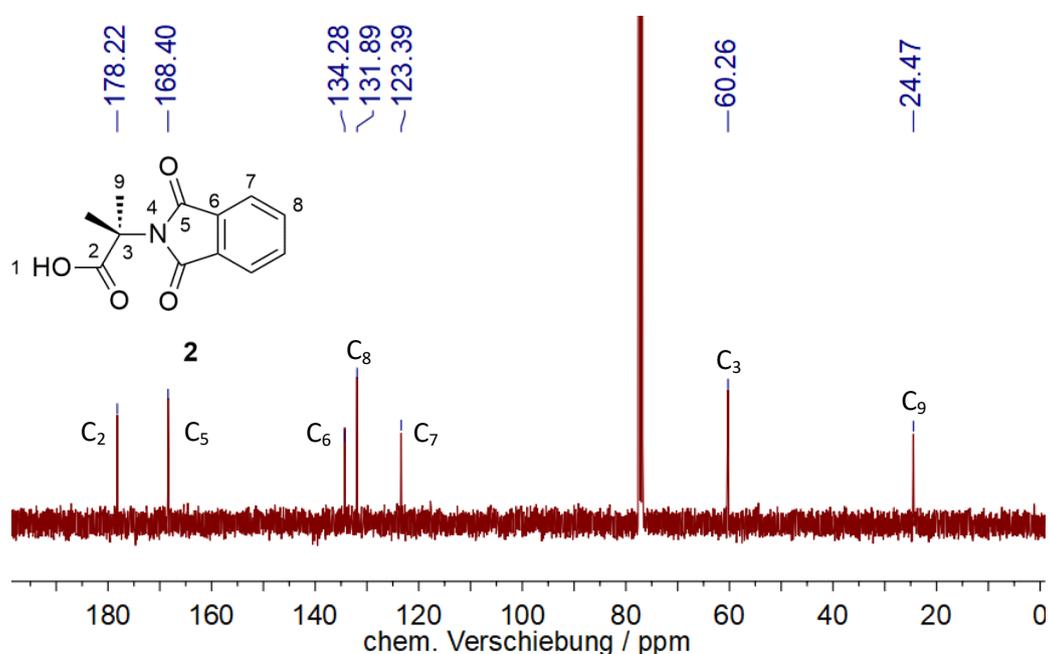


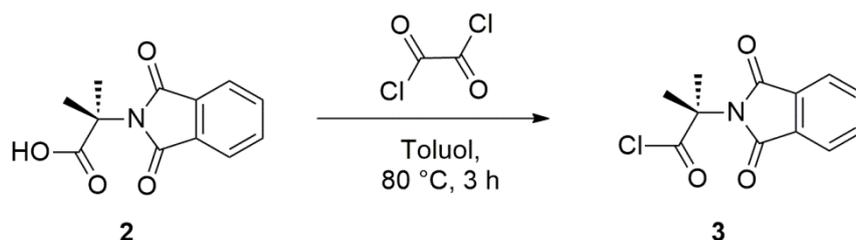
Abb. 40: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, RT) von Verbindung **2**.

Tab. 5: Elementaranalyse von Verbindung **2**.

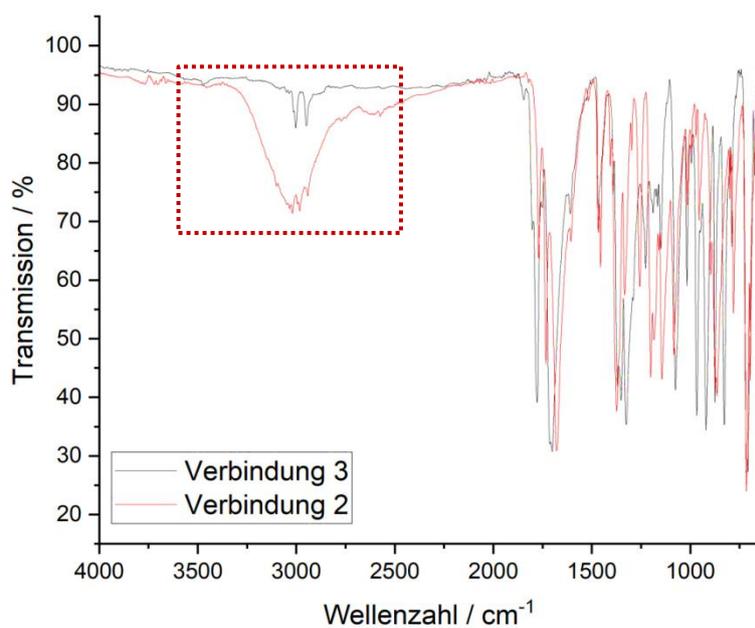
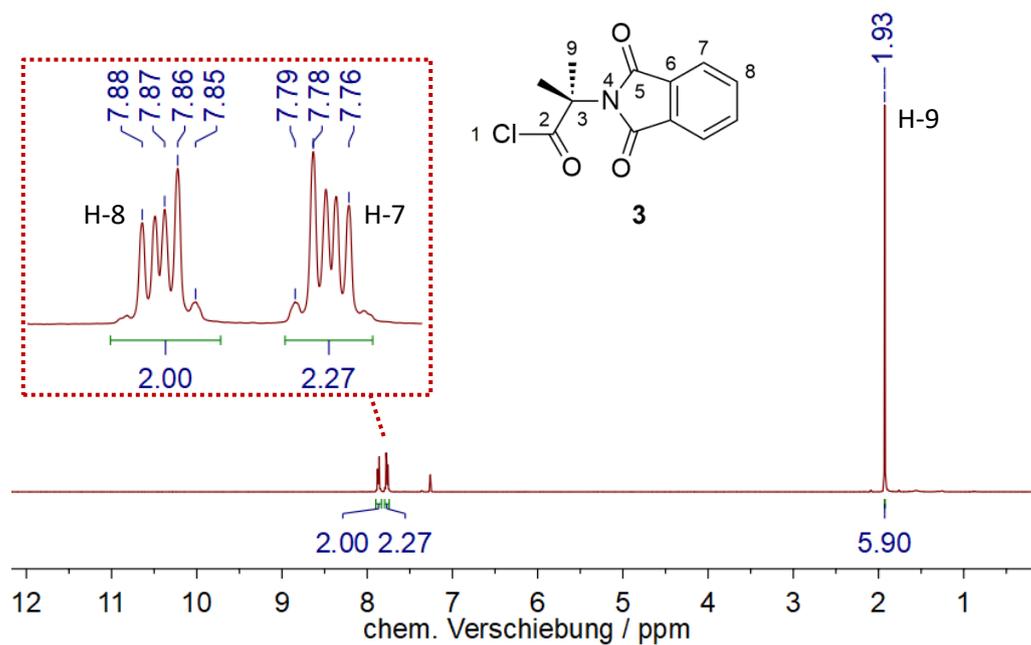
	C	H	N	[%]
C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ ber.	61.80	4.75	6.01	
C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ exp.	61.38	4.69	5.82	

Das IR-Spektrum weist eine $\nu(\text{O-H})$ -Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 2941 cm^{-1} sowie eine Carbonylschwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1704 cm^{-1} auf und wird vergleichend mit dem IR-Spektrum von Verbindung **3** in **Abb. 42** im weiteren Verlauf des Abschnittes dargestellt. Neben der hier verwendeten Synthesestrategie für Verbindung **2**, welche komplett ohne den Einsatz von organischen Lösungsmitteln auskommt, wurden in der Literatur einige alternative Synthesemöglichkeiten publiziert um Aminosäuren *N*-terminal zu schützen. Die Arbeitsgruppe um *T. Shibata* berichtete von einer Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen **II** und **III** unter Anwesenheit der Base Triethylamin und unter Verwendung des hochsiedenden Lösungsmittels Toluol. Die Reaktion wurde dabei unter Rückfluss für eine Dauer von 12-24 h durchgeführt.^[165] Eine weitere alternative Reaktionsführung zur Synthese von *N*-terminal geschützter Aminosäuren besteht in der Verwendung von Phthalsäureanhydrid (**II**) oder *o*-Phthalsäure und der entsprechenden Aminosäure in Eisessig für 4 h unter Rückfluss.^[166] Der Vergleich mit diesen alternativen Synthesemethoden zeigt, dass es sich bei der verwendeten Methode aus **Abb. 38** um eine effiziente sowie kostengünstige Methode handelt.

Bei Umsetzungen von organischen Carbonsäuren zu den entsprechenden Carbonsäurechloriden kann eine breite Auswahl an Chlorierungsreagenzien zum Einsatz kommen.^[158] In vielen Publikationen findet die Umsetzung von derivatisierten organischen Carbonsäuren zu den Carbonsäurechloriden mit Thionylchlorid als Chlorierungsreagenz statt.^[40,41,50,157,167] Bei den Carbonsäurechloridsynthesen in meiner Masterarbeit hatte sich die Synthese mit Oxalylchlorid unter Schutzgasbedingungen aufgrund der guten Handhabbarkeit bewährt. Die Synthese wurde damals in trockenem Benzol bei 80 °C für 3 h durchgeführt.^[154] Aufgrund der toxischen sowie mutagenen Wirkung von Benzol war es von Vorteil, dass die Synthese in dieser Dissertation im alternativen Lösungsmittel Toluol, wie in **Abb. 41** dargestellt, durchgeführt wurde.^[168]

Abb. 41: Synthese von Verbindung **3**.

Hierzu wurde Verbindung **2** in trockenem, entgastem Toluol nach tropfenweiser Zugabe von Oxalylchlorid für 3 h bei 80 °C umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und anschließendem Waschen mit trockenem, entgastem *n*-Pentan konnte Verbindung **3** analysenrein mit einer Ausbeute von 96% erhalten werden. Der Schmelzpunkt der farblosen Verbindung konnte mit 82-83 °C bestimmt werden (Literatur: 79°C).^[164] In **Abb. 42** sind die Infrarotspektren der Verbindungen **2** und **3** vergleichend dargestellt. Im markierten Bereich des Spektrums ist für Verbindung **3** keine Bande für $\nu(\text{O-H})$ erkennbar, was auf eine erfolgreiche Chlorierungsreaktion schließen lässt. Bei Verbindung **3** ist bei einer Wellenzahl von etwa 3000 cm^{-1} eine Schwingungsbande zu erkennen, die einer aromatischen $\nu(\text{C-H})$ -Schwingung zuzuordnen ist. Die Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 2950 cm^{-1} ist charakteristisch für aliphatische $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen. Aufgrund der Überlagerung mit der $\nu(\text{O-H})$ -Schwingung, können bei Verbindung **2** keine Schwingungsbanden in diesem Bereich zugeordnet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **3** aus **Abb. 43** sind zwei aromatische Multipllett Signalsätze erkennbar. Diese lassen sich den Protonen H-8 und H-7 am annelierten Benzolring zuordnen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.93 ppm ist den Methylprotonen H-9 zuzuweisen. Werden die chemischen Verschiebungen aller Signale mit den Signalen von Verbindung **2** verglichen, kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Säurechlorids **3** eine leichte Tieffeldverschiebung beobachtet werden. Die Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aus **Abb. 44** lassen sich analog zur Verbindung **2** zuordnen. Es sind alle erwarteten Signale erkennbar, die im Vergleich zu Verbindung **2** eine Hochfeldverschiebung aufweisen.

Abb. 42: Vergleich der Infrarotspektren der Verbindungen **2** und **3**.Abb. 43: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **3**.

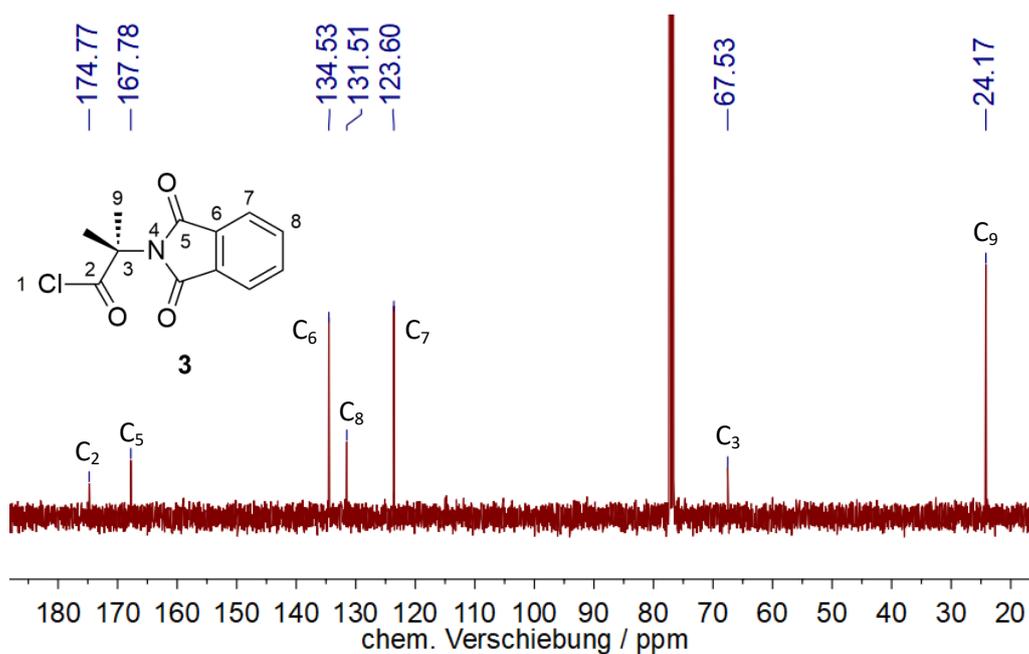


Abb. 44: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **3**.

Die in **Tab. 6** dargestellten Ergebnisse der Elementaranalyse von Verbindung **3** untermauern die erfolgreiche Umsetzung zum Säurechlorid. Da Carbonsäurechloride als hydrolyseempfindlich gelten, wurde Verbindung **3** zur Vermeidung einer Hydrolyse unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.^[158]

Tab. 6: Elementaranalyse von Verbindung **3**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$ ber.	57.27	4.01	5.57	
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$ exp.	57.47	3.98	5.64	

3.1.1.3 Synthese von Verbindung **4a**

Der nächste Schritt der Ligandensynthese **8a** bestand in der Einführung der *N*-Phthalimid Schutzgruppe in Anlehnung an die Arbeiten von *T. J. Collins*.^[41] Bei diesem Schritt handelt es sich um eine modifizierte *Schotten-Baumann*-Reaktion.^[158,169]

Diese Namensreaktion geht auf *C. Schotten* aus dem Jahre 1884 zurück, der eine effiziente Methode entwickelte um *N*-Benzoylpiperidin aus Piperidin und Benzoylchlorid unter Anwesenheit von Natriumhydroxid in Wasser zu bilden. Ebenso konnte er die Bildung eines Esters zwischen Alkoholen und Benzoylchlorid unter gleichen Reaktionsbedingungen nachweisen. Die Reaktion wurde weiterentwickelt und es kamen alternative Basen wie beispielsweise Pyridin, DMAP, Triethylamin oder Triphenylphosphan zum Einsatz. Auch Lewisäuren wie etwa Magnesium(II)bromid waren möglich. Aufgrund des Einsatzes von wasserempfindlichen Säurechloriden werden solche Reaktionen heutzutage in polar aprotischen organischen Lösungsmitteln und unter dem Einsatz alternativer Basen durchgeführt.^[169,170] Bei der in **Abb. 45** dargestellten Reaktion handelt es sich um eine Reaktion unter *Schotten-Baumann* Bedingungen.

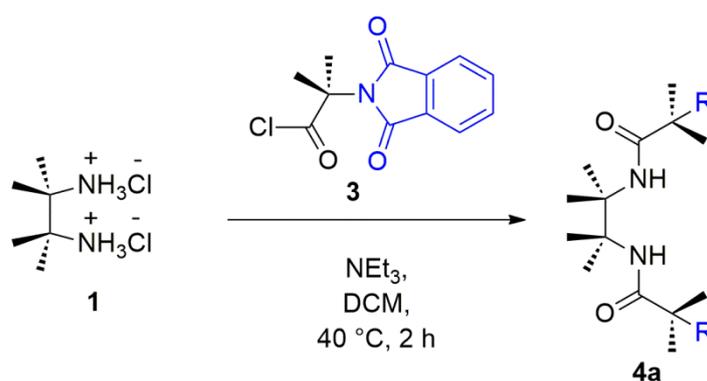


Abb. 45: Synthese von Verbindung **4a**.^[41]

Zur Synthese von Verbindung **4a** wurde Verbindung **1** und Triethylamin in trockenem, entgastem Dichlormethan vorgelegt und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung des Säurechlorids **3** in

trockenem, entgastem Dichlormethan hinzugegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch für 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Nach Entfernung des organischen Lösungsmittels wurde der in **Abb. 46** dargestellte farblose Feststoff **4a** mit einer Ausbeute von 97% erhalten.

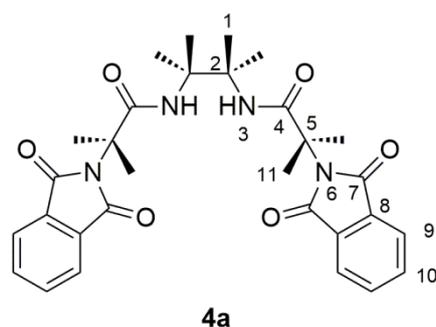
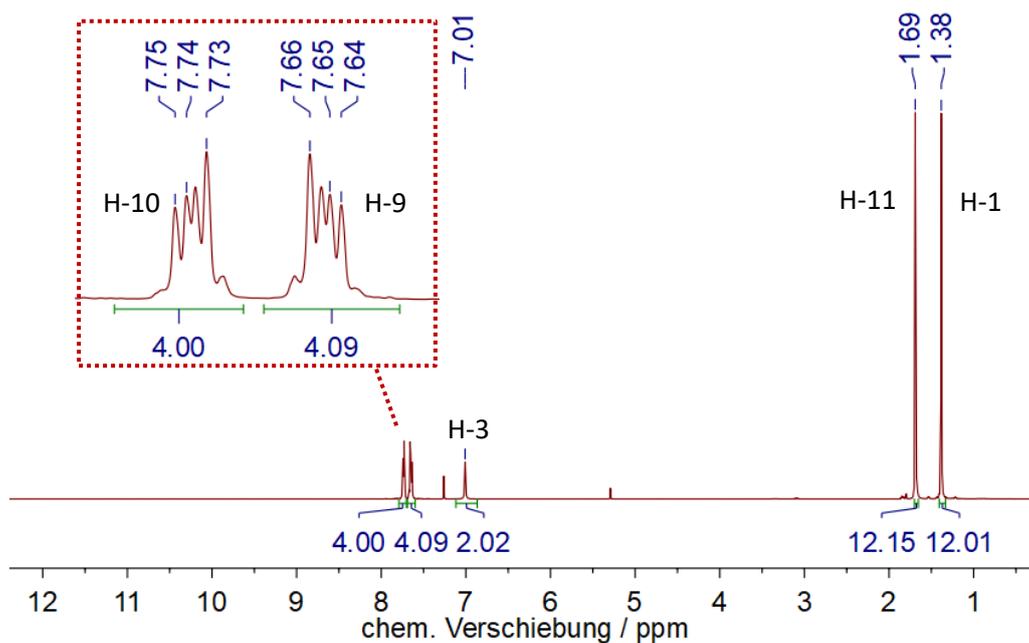
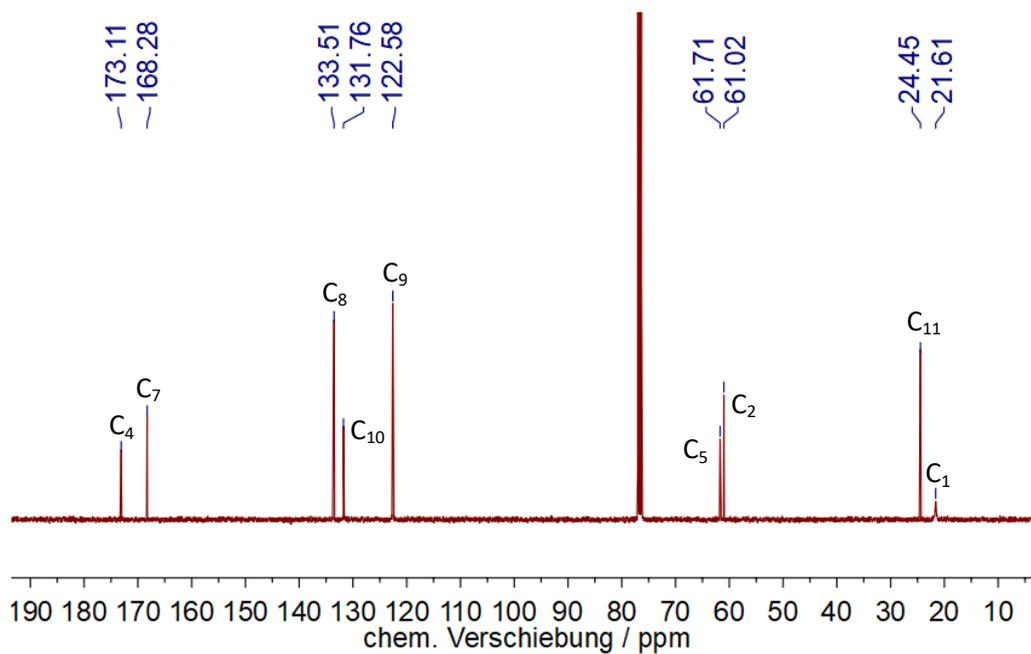


Abb. 46: Atomnummern Verbindung **4a**.

Die erfolgreiche Einführung der Schutzgruppe kann mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums aus **Abb. 47** belegt werden. Die Multiplettsignale im aromatischen Bereich des Spektrums sind den Protonen H-10 und H-9 der Schutzgruppe zuzuordnen. Weiterhin können die Amidprotonen H-3 dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7.01 ppm zugeordnet werden und untermauern die erfolgreiche Ausbildung der Amidbindungen. Im aliphatischen Bereich des Spektrums kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.69 ppm den Methylprotonen H-11 in räumlicher Nähe zur Schutzgruppe zugeordnet werden. Das Signal im Hochfeld des Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von 1.38 ppm ist den Methylprotonen H-1 der *Head*-Gruppe zuzuordnen. In **Abb. 48** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **4a** dargestellt. Im Spektrum sind alle zu erwartenden Signale erkennbar. Außerdem ist eine Besonderheit beim Signal bei einer chemischen Verschiebung von 21.6 ppm, welches den Methylkohlenstoffatomen C_1 zuzuordnen ist, festzustellen. Zur Verdeutlichung ist der vergrößerte Hochfeldbereich des Spektrums in **Abb. 49** dargestellt. Das Signal ist aufgrund von dynamischen Effekten der Methylgruppen der *Head*-Gruppe verbreitert. Aufgrund der räumlichen Nähe der vier Methylgruppen ist hier von einer verlangsamten Dynamik im Rahmen der NMR-Zeitskala auszugehen.

Abb. 47: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **4a**.Abb. 48: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **4a**.

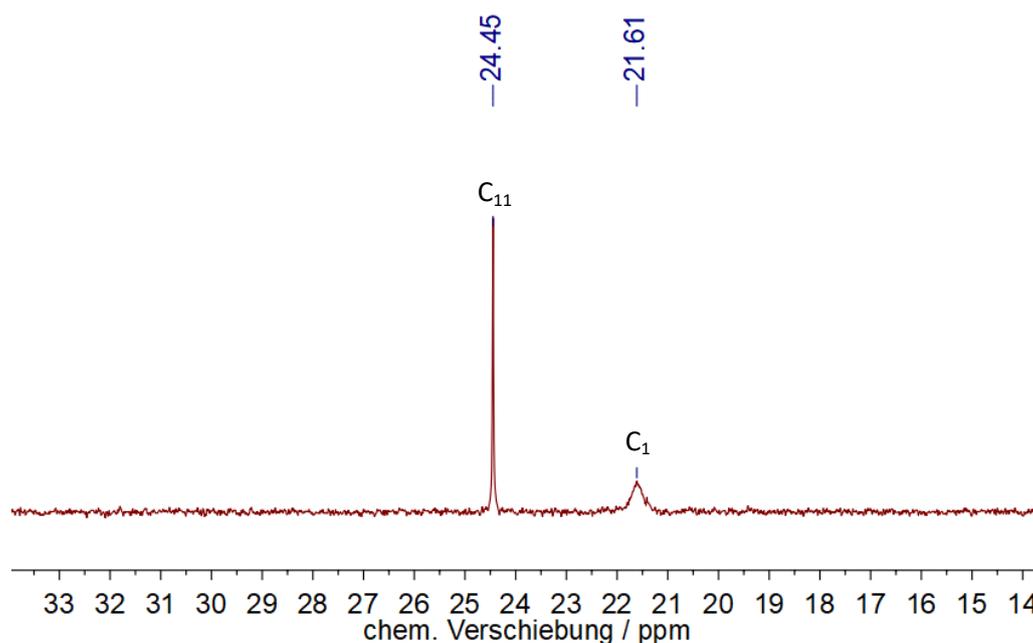


Abb. 49: vergrößertes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **4a**.

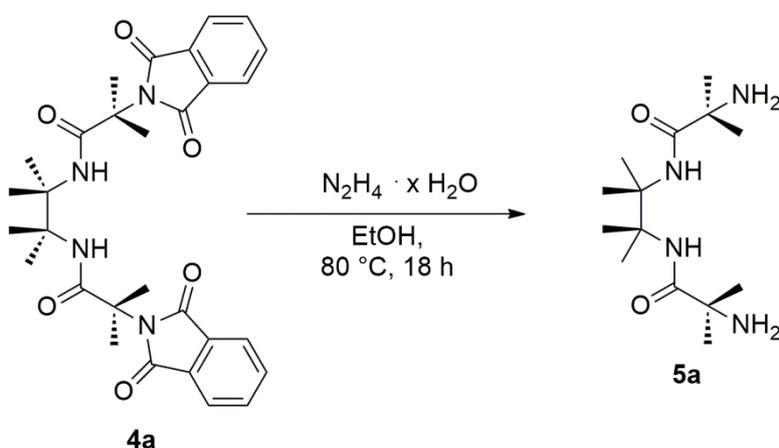
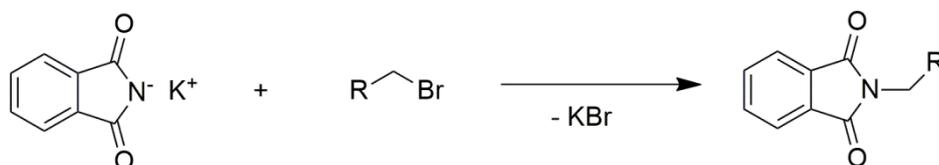
Im Infrarotspektrum von Verbindung **4a** sind die Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 3382 cm^{-1} und 3283 cm^{-1} charakteristisch für $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen. Bei Wellenzahlen von 3071 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sind Schwingungsbanden zu finden, die aromatischen $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Weiterhin ist das Signal bei einer Wellenzahl von 2947 cm^{-1} durch aliphatische $\nu(\text{C-H})$ hervorgerufen. Bei einer Wellenzahl von 1696 cm^{-1} ist die Schwingungsbande für eine Carbonylvalenzschwingung zu finden. Die Bildung des Amids wird schließlich durch die $\delta(\text{N-H})$ -Schwingung bei einer Wellenzahl von 1667 cm^{-1} belegt. Die in **Tab. 7** dargestellte Elementaranalyse untermauert die erfolgreiche Synthese von Verbindung **4a**. Der Schmelzpunkt der farblosen Verbindung wurde in einem Bereich von $240\text{-}241\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt.

Tab. 7: Elementaranalyse von Verbindung **4a**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$ ber.	65.92	6.27	10.25	
$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$ exp.	65.23	6.27	10.11	

3.1.1.4 Synthese von Verbindung 5a

Um aus der geschützten Verbindung **4a** die Diaminoverbindung **5a** für die anschließende Cyclisierungsreaktion zu erhalten, wurde die in **Abb. 50** dargestellte Synthesestrategie angewandt, die ebenfalls an den Arbeiten von *T. J. Collins* orientiert ist.^[41] Hierbei handelt es sich um den zweiten Teilschritt der Gabriel-Synthese. Bei der Gabriel-Synthese werden primäre Amine aus Alkylhalogeniden und Kaliumphthalimid gebildet. Der erste Teilschritt der genannten Reaktion ist in **Abb. 51** dargestellt.^[158]

Abb. 50: Synthese von Verbindung **5a**.^[41]Abb. 51: erster Teilschritt der Gabriel-Synthese.^[158]

Ausgehend vom geschützten *N*-Alkylphthalimid kann im zweiten Teilschritt der Reaktion durch Umsetzung mit Hydrazin die Phthalimidgruppe entfernt werden. Es resultiert, wie in **Abb. 52** dargestellt, das primäre Amin und als Nebenprodukt Phthalhydrazid.^[158,171] Eine

alternative Abspaltungsmöglichkeit der Schutzgruppe bestünde in der Hydrolyse durch Salzsäure. Jedoch werden die Bedingungen hierbei als sehr extrem bezeichnet. Mehrstündiges Erhitzen in rauchender Salzsäure oder Temperaturen von 200 °C und hohem Druck werden in der Literatur dafür als gängige Bedingungen genannt.^[172] Weiterhin sind auch Beispiele für eine alkalische Hydrolyse bekannt.^[173]

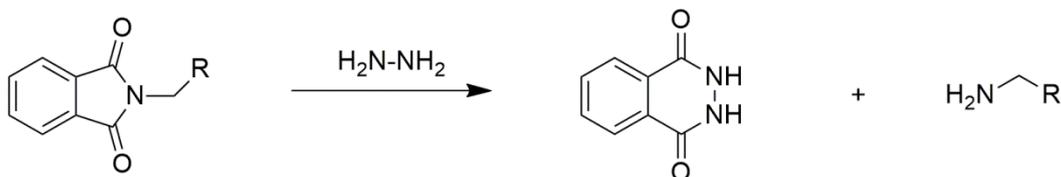


Abb. 52: zweiter Teilschritt der Gabriel-Synthese.^[158,171]

Da die geschützten Verbindungen **4** auf dieser Stufe jedoch aufgrund der gebildeten Amidbindungen nicht besonders gut für extreme Bedingungen geeignet sind, schien die Hydrazinolyse nach *Ing* und *Manske* eine gute Methode der Entschützung zu sein.^[174,175] Hierfür wurde das geschützte Produkt **4a** in Ethanol vorgelegt, mit Hydrazinhydrat versetzt und für 18 h bei 80 °C umgesetzt. Dabei entstand ein Zwischenprodukt, welches nach Entfernung des Ethanols durch Erhitzen in verdünnter Salzsäure in Phthalhydrazid und Verbindung **5a** als Hydrochloridsalz zerfallen war.^[176] Phthalhydrazid erwies sich während der Synthese als wasserunlöslich, weshalb es durch Filtration entfernt werden konnte. Im Anschluss daran wurde der pH-Wert der wässrigen Lösung mittels Kaliumhydroxid auf einen Wert von 12 eingestellt und das Produkt mit Dichlormethan mehrfach extrahiert. Hierbei wurde Verbindung **5a** als farbloser Feststoff mit einer maximalen Ausbeute von 63% (Literatur: 73%)^[41] erhalten. Die Ausbeute lag bei meiner vorherigen Arbeiten bei 60% und konnte im Rahmen dieser Arbeit etwas gesteigert werden.^[154] Bei der Synthese führten die Verwendung von Natriumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes und von Chloroform für die Extraktion zu keinen höheren Ausbeuten. Auch eine größere Menge des Lösungsmittels zur Extraktion hatte keinen Einfluss auf die erhaltene Ausbeute.

In **Abb. 53** ist das ^1H -NMR-Spektrum des entschützten Produktes **5a** dargestellt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8.34 ppm ist den Amidprotonen H-3 zuzuschreiben. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind neben dem Lösungsmittelsignal keine weiteren Signale erkennbar, was auf eine erfolgreiche Abspaltung der Schutzgruppe schließen lässt. Im aliphatischen Bereich ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.51 ppm den Aminprotonen H-6 und die beiden Signale bei den chemischen Verschiebungen von 1.41 ppm und 1.31 ppm den Methylprotonen H-7 und H-1 zuzuordnen. In **Abb. 54** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum dargestellt, welches alle zu erwartenden Signale enthält. Das Signal für das Carbonylkohlenstoffatom C_4 ist bei einer chemischen Verschiebung von 178.8 ppm zu finden. Die beiden quartären Kohlenstoffatome C_2 und C_5 sind den chemischen Verschiebungen von 60.9 ppm und 55.7 ppm zuzuordnen. Außerdem kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 29.2 ppm den Methylkohlenstoffatomen C_7 zugeordnet werden. Das scharfe Signal bei einer chemischen Verschiebung von 22.4 ppm ist durch die Methylkohlenstoffatome C_1 der *Head*-Gruppe hervorgerufen.

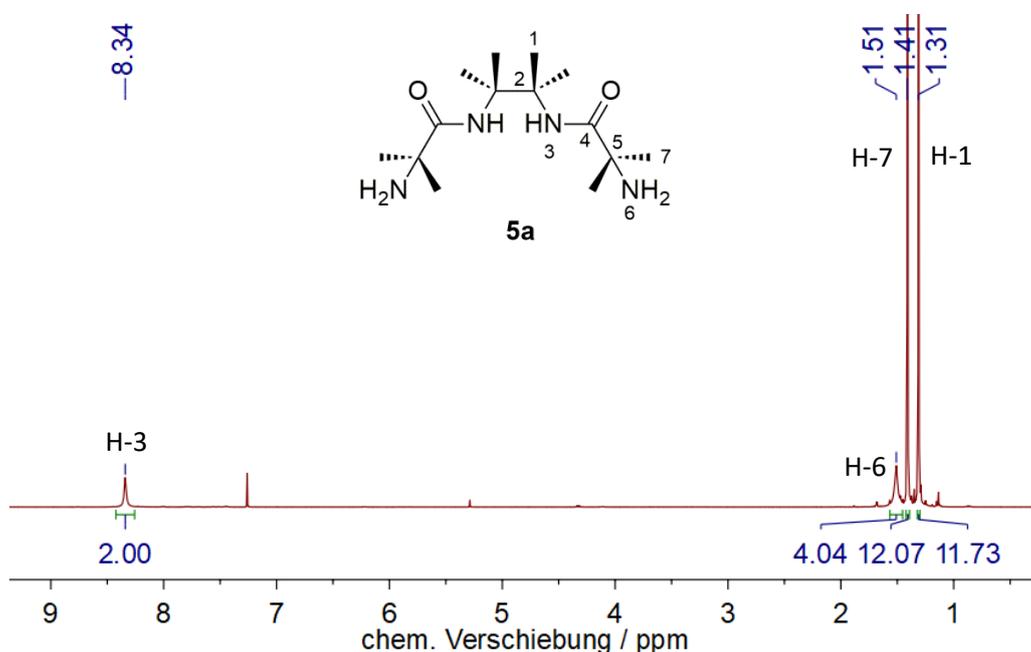


Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **5a**.

Die Tatsache, dass dieses Signal bei dieser Verbindung keine auffällige Signalbreite zeigt ist durch die Abspaltung der Schutzgruppen zu erklären. Bei der Verbindung **4a** war eine Rotation um die C,C-Einfachbindung zwischen den beiden Kohlenstoffen C₂ aufgrund der sperrigen Schutzgruppen verlangsamt bzw. eingeschränkt. Dies scheint bei der Verbindung **5a** nicht mehr der Fall zu sein, was in einem scharfen Signal resultiert. Im gemessenen Infrarotspektrum von Verbindung **4a** konnten zwei Schwingungsbanden im Wellenzahlenbereich von 3000 cm⁻¹ aromatischen ν(C-H)-Schwingungen zugeordnet werden.

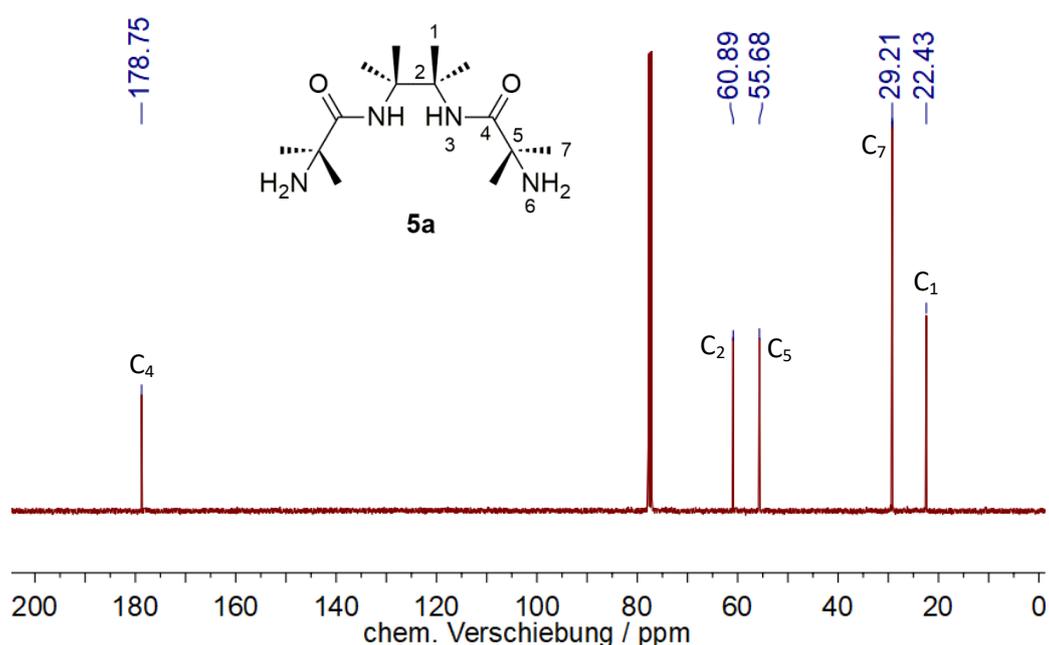


Abb. 54: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, RT) von Verbindung **5a**.

In **Tab. 8** ist die Elementaranalyse dargestellt, welche die erfolgreiche Synthese von Verbindung **5a** untermauert. Der Schmelzpunkt konnte mit 105-106 °C bestimmt werden.

Tab. 8: Elementaranalyse von Verbindung **5a**.

	C	H	N	[%]
C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ ber.	58.71	10.56	19.56	
C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ exp.	58.51	10.03	19.42	

3.1.1.5 Synthese von Verbindung **7b**

Vor dem finalen Cyclisierungsschritt zur Synthese von Tetraamidomakrozyklus **8a** wurde Verbindung **7b** ausgehend von 2,2-Dimethylmalonsäure (**IV**) in Anlehnung an Literatursynthesen nach dem in **Abb. 55** dargestellten Verfahren hergestellt.^[177,178]

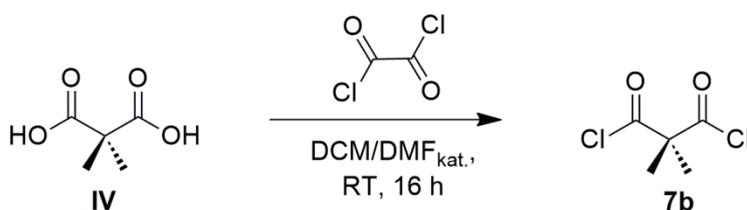


Abb. 55: Synthese von Verbindung **7b**.^[177,178]

Hierfür wurde Verbindung **IV** unter Schutzgasatmosphäre in einem Gemisch aus trockenem, entgastem Dichlormethan und einer katalytischen Menge an Dimethylformamid auf 0 °C abgekühlt und portionsweise mit Oxalylchlorid über einen Zeitraum von 75 min versetzt. Im Anschluss daran wurde das Gemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Isolierung und Aufreinigung des Produktes **7b** erfolgte mittels Vakuumdestillation im Membranpumpenvakuum. Dieses wurde bei einer Dampftemperatur von 45 °C als farbloses bis blassgelbes Öl mit einer Ausbeute von 84% erhalten. Im Vergleich zur Masterarbeit, bei der das Produkt mit einer Ausbeute von 67% erhalten wurde, konnte hier durch Optimierungen am Reaktionsaufbau, sowie durch die Verwendung einer Microdestille, die Ausbeute erhöht werden.^[154]

In **Abb. 56** ist das ¹H-NMR-Spektrum des Säuredichlorids **7b** dargestellt. Das einzige Produktsignal befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 1.68 ppm und kann den Methylprotonen H-3 zugeordnet werden. In **Abb. 57** ist das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung gezeigt. Im Tieffeldbereich des Spektrums ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 172.1 ppm dem Carbonylkohlenstoffatom C₁ zuzuordnen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 69.3 ppm kann durch das quartäre Kohlenstoffatom C₂

begründet werden. Schließlich ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 23.3 ppm den Kohlenstoffatomen C₃ zuzuordnen.

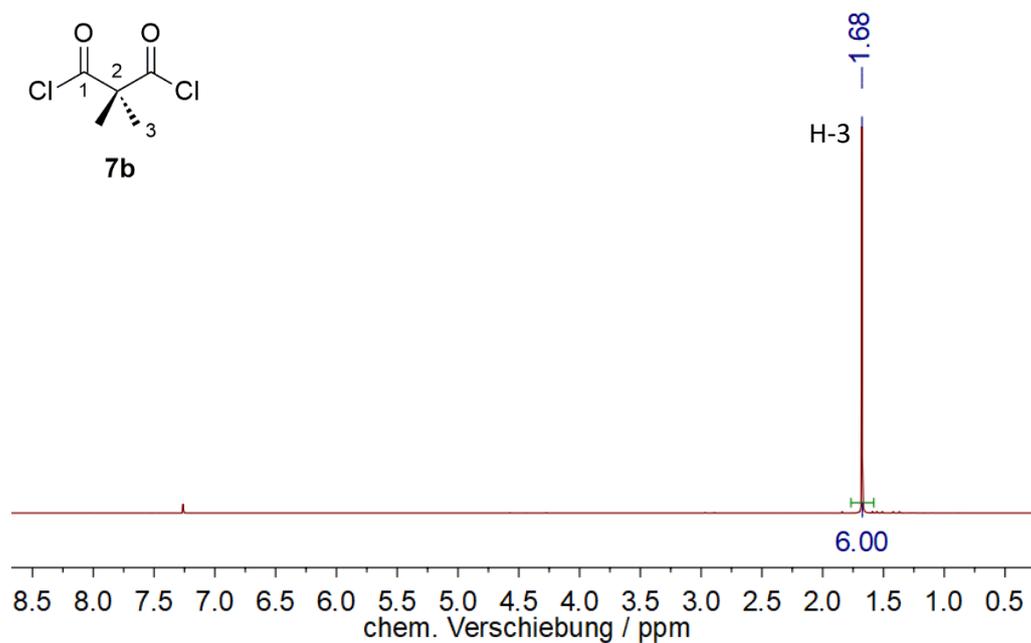


Abb. 56: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **7b**.

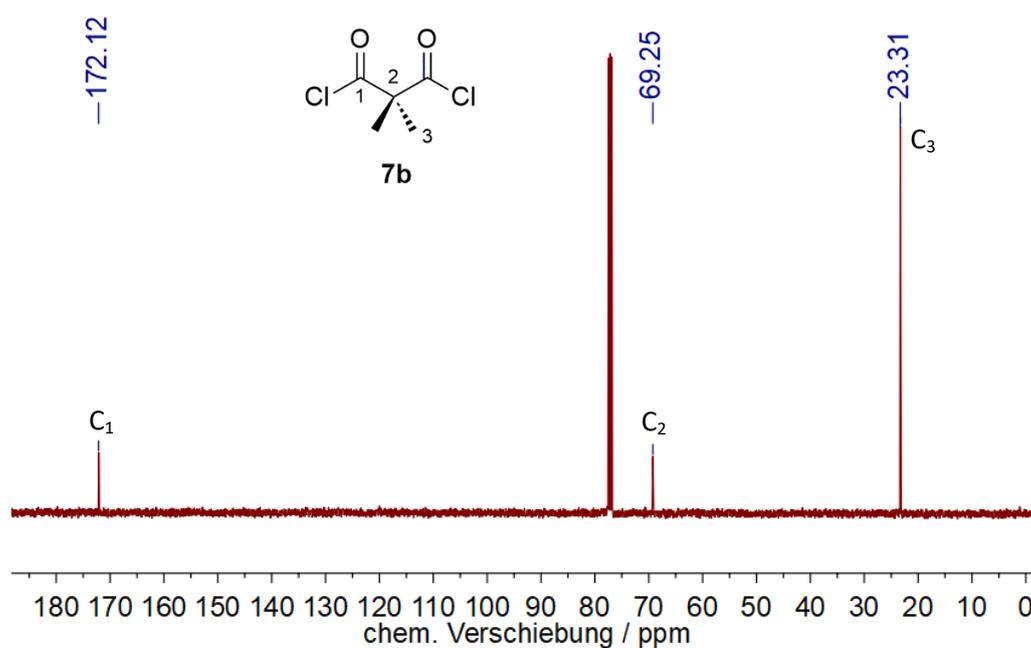


Abb. 57: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, RT) von Verbindung **7b**.

Bei Betrachtung der gemessenen Elementaranalyse in **Tab. 9** ist schlusszufolgern, dass die Synthese von Verbindung **7b** erfolgreich realisiert wurde. Neben den hier diskutierten Charakterisierungen wurde auch ein Infrarotspektrum aufgenommen, welches keine Schwingungsbande für $\nu(\text{O-H})$ enthält, wodurch die erfolgreiche Umsetzung zusätzlich bestätigt wurde.

Tab. 9: Elementaranalyse von Verbindung **7b**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ ber.	35.53	3.58	0	
$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ exp.	35.64	3.47	0	

3.1.1.6 Synthese von Verbindung **8a**

Bei diesem Reaktionsschritt handelte es sich um den finalen Schritt zur Ausbildung des tetraamidomakrozyklischen Ringes. Die Synthesestrategie erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von *T. J. Collins* und meine Vorarbeiten und ist in **Abb. 58** dargestellt.^[41,154]

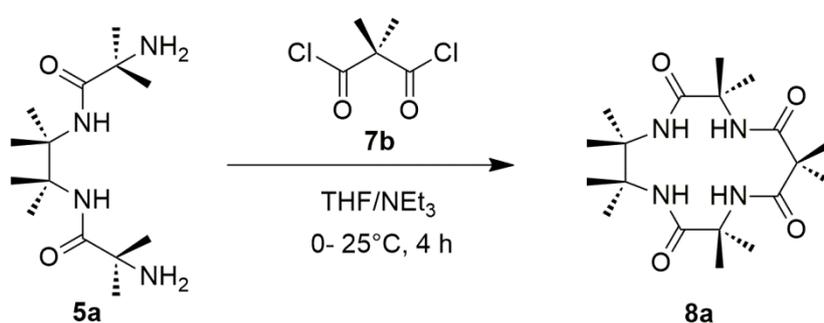


Abb. 58: Synthese von Verbindung **8a**.^[41,154]

In vergangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Base einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute an Makrozyklus **8a** besitzt. Die höchste Ausbeute mit 38% konnte bei der Verwendung von Triethylamin als Base erreicht werden. Mit der Base Natriumhydrid ergab sich eine geringere Ausbeute von 25%, mit Kaliumcarbonat war keine Reaktion zu beobachten.^[154]

In den Arbeiten von *T. J. Collins* werden die Makrozyklensynthesen bei einer Ansatzgröße von 4 mmol Verbindung **5a** in insgesamt 60 mL trockenem Tetrahydrofuran durchgeführt. Dafür werden Verbindung **5a** und Verbindung **7b** jeweils einzeln in Spritzen in trockenem Tetrahydrofuran vorgelöst und über einen Zeitraum von 2 h im Verhältnis 1:1 zu vorgelegtem Lösungsmittel, in welchem die Base gelöst ist, bei 0 °C zugetropft.^[41] Bei Betrachtung von Makrozyklensynthesen in der Literatur zeigt sich, dass eine hohe Verdünnung in vielen Fällen ein hilfreiches Mittel zur Vermeidung von Nebenreaktionen und somit zur Erhöhung der Ausbeute an gewünschtem Produkt darstellen kann.^[179] Die Bildung des makrozyklischen Ringes ist zu Beginn der Reaktion durch die intermolekulare Stoßwahrscheinlichkeit^[55] der beiden Reaktanden bestimmt. Treffen beide Verbindungen aufeinander so wird im ersten Schritt die erste Amidbindung gebildet. Für die Ausbildung der zweiten Amidbindung ist kein Stoß zwischen beiden Verbindungen mehr notwendig, sondern die Reaktion findet rein intramolekular statt. Somit gilt es eine Balance zwischen Temperatur und Konzentration zu finden, um die größtmögliche Ausbeute zu erhalten. Dementsprechend liegt bei Makrozyklensynthesen eine Konkurrenz zwischen der intermolekularen Kupplungsreaktion und der intramolekularen Ringschlussreaktion vor.^[180]

Ein bekanntes Verdünnungsprinzip ist das sog. *Ziegler-Ruggli*-Verdünnungsprinzip. Es besagt, dass eine intramolekulare chemische Reaktion gegenüber der intermolekularen Reaktion bei hoher Verdünnung bevorzugt ist, da die Wahrscheinlichkeit für eine intermolekulare Reaktion im Vergleich zu einer intramolekularen Reaktion bei hoher Verdünnung aufgrund der Stoßtheorie geringer wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass beide Enden des Makrozyklus zueinander finden ist unabhängig von der Konzentration der Moleküle. Dahingegen ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei verschiedene Moleküle in der Lösung aufeinander treffen, von der Verdünnung abhängig. Sie nimmt mit steigender Verdünnung ab.^[181] Somit wurde, neben der langsamen Zugabe der Reaktanden, das Lösungsmittelvolumen für die Synthese

von Verbindung **8a** auf 400 mL erhöht. Weiterhin wurden einige Änderungen bezüglich der Aufarbeitung unternommen, sodass der Makrozyklus **8a** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 73% isoliert wurde. Dadurch wurde die Literatursausbeute von 43% deutlich übertroffen.^[41] Die farblose Verbindung **8a** zeigt ab einer Temperatur von 260 °C Zersetzung. Beide NMR-Spektren zur Charakterisierung der Verbindung wurden aufgrund von dynamischen Effekten bei einer Temperatur von 50 °C gemessen. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung ist in **Abb. 59** dargestellt. Im Tieffeldbereich des Spektrums kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7.47 ppm den Amidprotonen H-3 zugeordnet werden. Die Amidprotonen H-6 sind dem Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 5.84 ppm zuzuordnen. Im aliphatischen Bereich des Spektrums sind drei Singulettsignale erkennbar. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.43 ppm, welches für sechs Protonen integriert, kann den Methylprotonen H-9 der *Tail*-Gruppe des tetraamidomakrozyklischen Liganden **8a** zugeordnet werden. Die jeweils für 12 Protonen integrierbaren Singulettsignale bei den chemischen Verschiebungen von 1.34 ppm und 1.28 ppm lassen sich durch Vergleich der chemischen Verschiebungen bei den Verbindungen **5a** und **7b** den Methylprotonen H-9 und H-1 zuordnen.

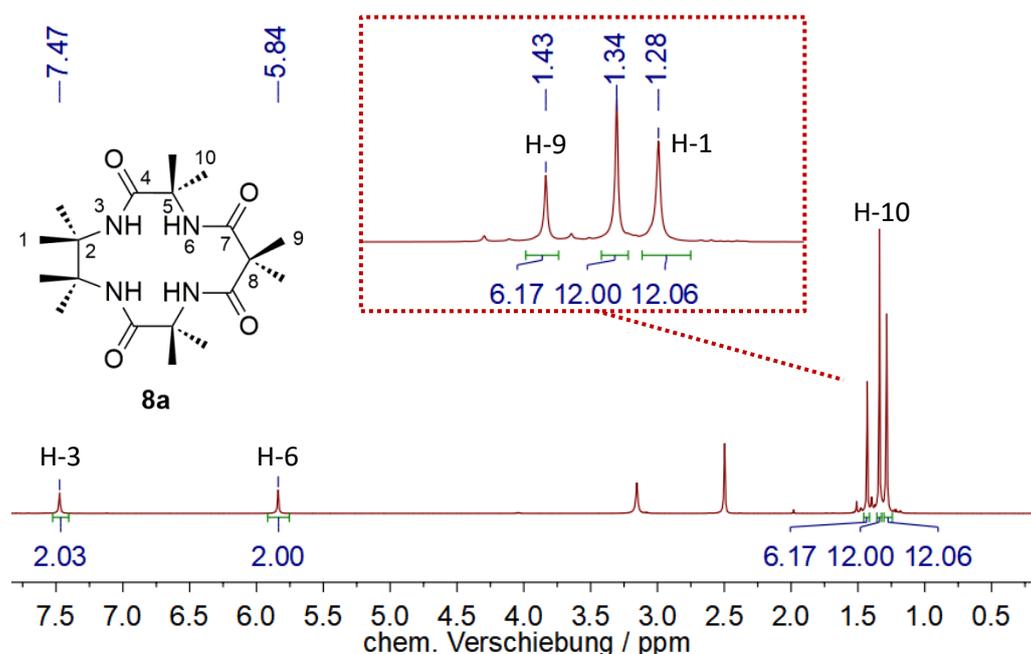


Abb. 59: ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆, 400.1 MHz, 50 °C) von Verbindung **8a**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in **Abb. 60** dargestellt. Aufgrund der bereits beobachteten dynamischen Effekte der *Head*-Methylgruppen, ergab eine Messung des ^{13}C -NMR-Spektrums bei Raumtemperatur ein komplett verbreitertes Signal für die Methylkohlenstoffatome C_1 . Erst durch Erhöhung der Messtemperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein schärferes Signal beobachtet. Dieses Signal ist bei einer chemischen Verschiebung von 22.3 ppm zu finden. Weiterhin sind im Spektrum alle zu erwartenden Signale erkennbar. Neben den beiden Signalen bei den chemischen Verschiebungen von 172.7 ppm und 171.3 ppm , welche den Carbonylkohlenstoffatomen C_4 und C_7 zugeordnet werden können, lassen sich die quartären Kohlenstoffatome den Signalen im Bereich der chemischen Verschiebungen von 59.9 ppm und 51.1 ppm zuordnen. Die Methylkohlenstoffatome der *Tail*-Gruppe sind dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 21.3 ppm zuzuordnen, während das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 25.0 ppm den Methylgruppen C_{10} zugehörig ist.

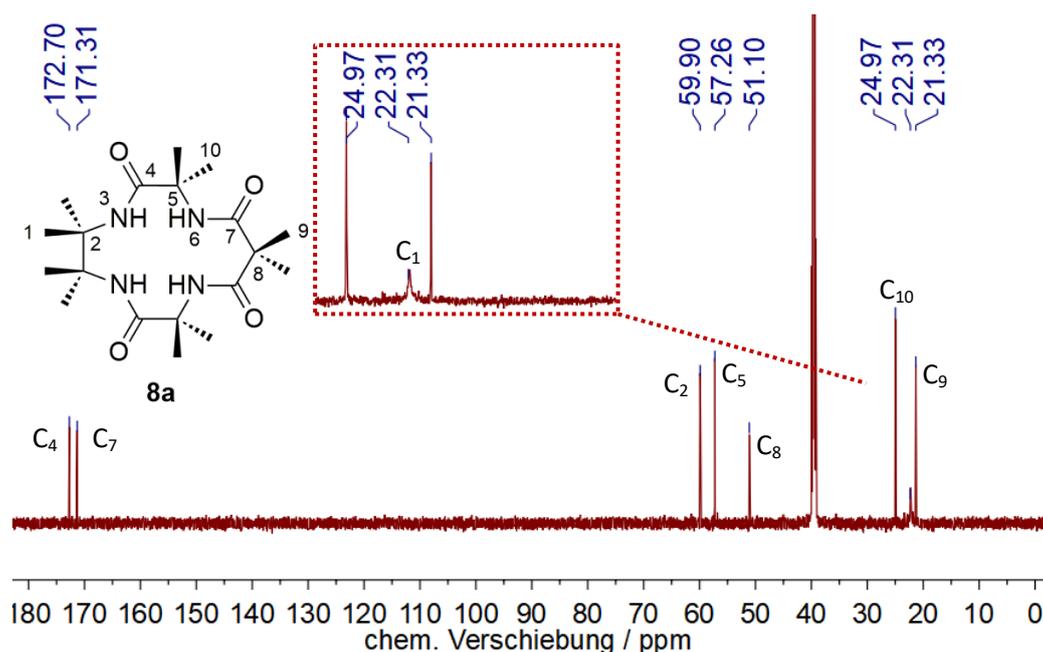


Abb. 60: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 100.6 MHz , $50\text{ }^\circ\text{C}$) von Verbindung **8a**.

Neben den dargestellten eindimensionalen NMR-Spektren wurden auch 2D-NMR-Spektren gemessen, wodurch die Zuordnung der Signale erfolgte. Außerdem wurde ein

Infrarotspektrum von Verbindung **8a** aufgenommen. Hierbei sind die Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen von 3530 cm^{-1} , 3373 cm^{-1} und 3225 cm^{-1} auf $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zurückzuführen. Das Signal bei einer Wellenzahl von 2986 cm^{-1} kann aliphatischen $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung lässt sich der Bande bei einer Wellenzahl von 1674 cm^{-1} zuordnen. Schließlich sind noch Deformationsschwingungen bei einer Wellenzahl von 1637 cm^{-1} für $\delta(\text{N-H})$ -Schwingungen und bei einer Wellenzahl von 1517 cm^{-1} für aliphatische $\delta(\text{C-H})$ -Schwingungen erkennbar. Zur abschließenden Charakterisierung wurden ein ESI-MS-Spektrum sowie eine Elementaranalyse gemessen. In **Abb. 61** sind ein Ausschnitt des ESI-MS-Spektrums im negativen Modus sowie eine Simulation der identifizierten Spezies dargestellt. Für die Messung wurde Verbindung **8a** in Acetonitril gelöst.

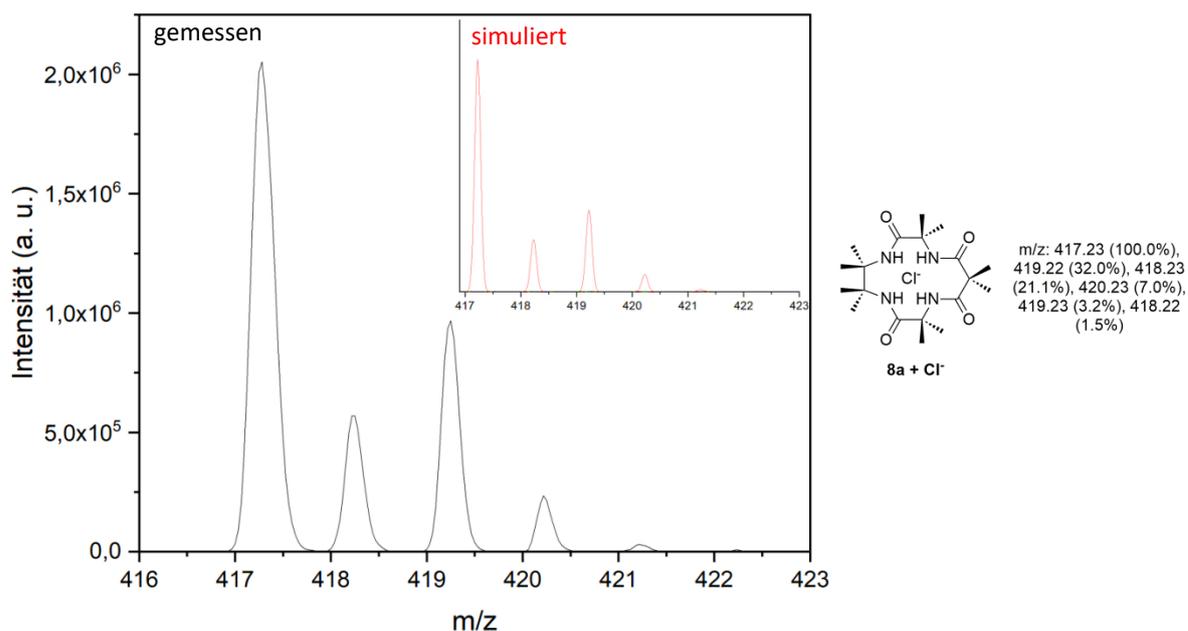


Abb. 61: ESI-MS-Spektrum von Verbindung **8a** im negativen Modus.

Das gemessene Spektrum ist hierbei in schwarzer und die Simulation in roter Farbe dargestellt. Aufgrund der Abstände, welche eine Masseneinheit betragen, kann auf eine einfach negativ geladene Spezies geschlossen werden. Lagert sich ein Chloridanion an Verbindung **8a** an, so ergibt sich das gemessene Isotopenmuster. Das Signal der höchsten

Intensität ist bei einem m/z -Verhältnis von 417.28 zu finden. Simulation und gemessenes Spektrum stimmen gut überein. Somit wurde Verbindung **8a** im ESI-MS-Spektrum als Chloridaddukt beobachtet. Die in **Tab. 10** dargestellten Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche Synthese des Makrozyklus **8a**.

Tab. 10: Elementaranalyse von Verbindung **8a**.

	C	H	N	[%]
$C_{19}H_{34}N_4O_4$ ber.	59.66	8.96	14.65	
$C_{19}H_{34}N_4O_4$ exp.	59.50	8.89	14.74	

3.1.2 Übersicht: Synthese von Verbindung **8b**

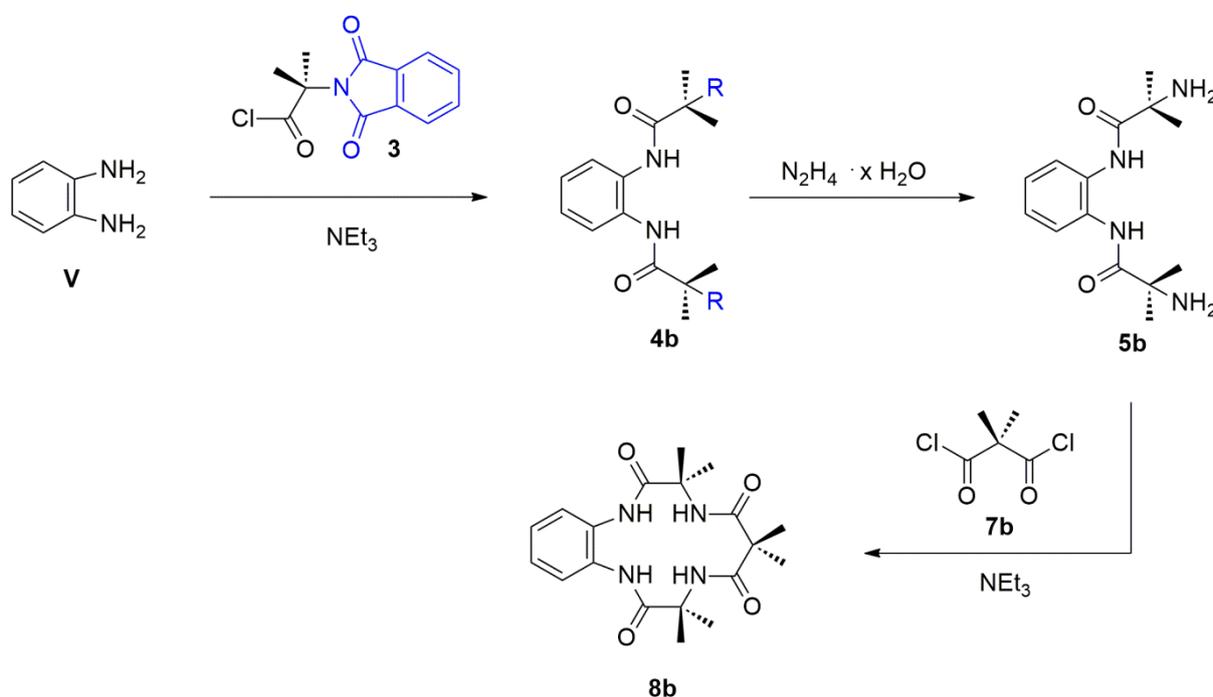


Abb. 62: Synthesestrategie für Verbindung **8b**.^[40]

Die Synthese von Verbindung **8b** verlief ausgehend von *o*-Phenylendiamin (**V**) nach einer dreistufigen Synthese, wie in **Abb. 62** dargestellt.^[40] Ligand **8b** weist im Vergleich zur vorher dargestellten makrozyklischen Verbindung **8a** einen signifikanten strukturellen Unterschied in der *Head*-Gruppe auf. In den Arbeiten von *W. Nam* und Mitarbeitern wurden die Eisen(V)-oxokomplexe mit den Liganden **8a** und **8b** auf ihre Reaktivität in Wasserstoff- und Sauerstoffatomtransferreaktionen untersucht. Hierbei ergaben sich in Bezug auf die beiden verschiedenen *Head*-Gruppen des Liganden sehr differenzierte Ergebnisse, sodass von einem entscheidenden Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Eisenkomplexe in der Oxidationschemie ausgegangen werden kann.^[52] Die Gruppe um *T. J. Collins* untersuchte die Stabilität der entsprechenden Eisen(III)komplexe gegenüber Perchlorsäure und stellte beim Eisen(III)komplex mit Ligand **8a** eine deutlich höhere Resistenz fest, als das beim Eisen(III)komplex mit Ligand **8b** der Fall war.^[53] Aufgrund dieser Beobachtungen wird deutlich, dass die Veränderung der elektronischen Struktur sowie auch der Ligandenarchitektur einen entscheidenden Einfluss auf die Komplexeigenschaften in der Katalyse besitzen. Da die hier synthetisierten Liganden und Komplexe im späteren Verlauf dieser Arbeit auch in einer katalytischen Anwendung zum Einsatz kommen, war der Fokus zu Beginn auf die Synthese eines breiten Spektrums an tetraamidomakrozyklischen Liganden zu legen.

3.1.2.1 Synthese von Verbindung **4b**

Der erste Schritt der Ligandensynthese **8b** bestand in der Einführung der *N*-Phthalimid Schutzgruppe in Anlehnung an die Arbeiten von *T. J. Collins*.^[40] Bei diesem Schritt handelt es sich, wie bereits in Abschnitt 3.1.1.3 erwähnt, um eine modifizierte *Schotten-Baumann*-Reaktion.^[158,169]

Die Synthese ausgehend von kommerziell erworbenem *o*-Phenylendiamin ist in **Abb. 63** schematisch dargestellt. Für die Synthese von Verbindung **4b** kam das Lösungsmittel

Tetrahydrofuran zum Einsatz, in welchem unter Schutzgasatmosphäre die Schutzgruppe **3** gelöst und auf 0 °C abgekühlt wurde.

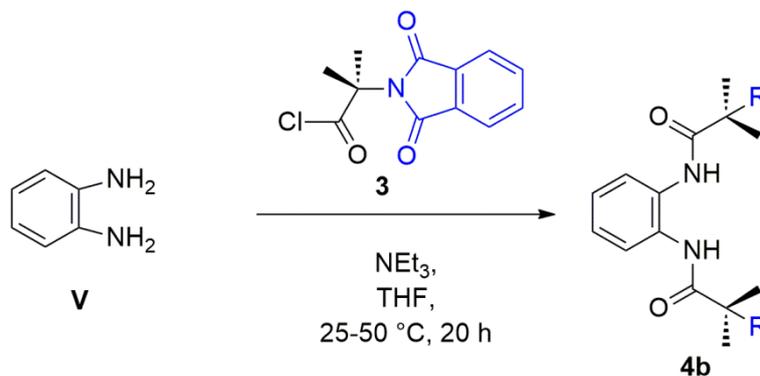


Abb. 63: Synthese von Verbindung **4b**.^[40]

Zu dieser Lösung wurde tropfenweise eine Mischung aus Verbindung **V** und Triethylamin in Tetrahydrofuran hinzugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 18 h bei Raumtemperatur und für 2 h bei 50 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde Verbindung **4b** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 86% (Literatur: 68%)^[48] isoliert.

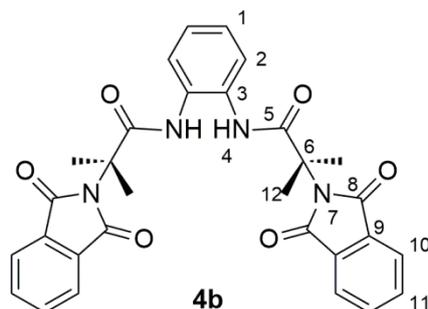


Abb. 64: Atomnummern Verbindung **4b**.

In **Abb. 65** ist das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **4b** dargestellt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9.42 ppm kann den Amidprotonen H-4 der beiden bei dieser

Reaktion ausgebildeten Amidbindungen zugeordnet werden. Die Multiplettsignale im Bereich der chemischen Verschiebungen von 7.84 ppm bis 7.75 ppm lassen sich den Protonen H-11 und H-10 der annelierten Benzolringe der Schutzgruppen zuschreiben. Die Protonen H-1 und H-2 der *Head*-Gruppe spalten als zwei Multiplettsignale im Bereich der chemischen Verschiebung von 7.51 ppm bis 7.49 ppm und von 7.18 ppm bis 7.15 ppm auf. Das Signal im aliphatischen Bereich des Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von 1.73 ppm ist den Methylgruppen H-12 zuzuordnen, während das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.76 ppm im NMR-Lösungsmittel DMSO- d_6 , welches zur Messung der Spektren von Verbindung **4b** verwendet wurde, auf Dichlormethan zurückzuführen ist.^[182] Dies entstammt dem Aufarbeitungsprozess und konnte trotz mehrstündigem Trocknen im ÖPV bei 50 °C nicht restlos aus dem Produkt **4b** entfernt werden. Die Integration dieses Signals im ^1H -NMR-Spektrum ergibt ein Integral von etwa 1.60, was im Vergleich zum Integral der beiden Amidprotonen einen Anteil an Dichlormethan von 0.80 Äquivalenten in Bezug auf Verbindung **4b** ergibt. Die Elementaranalyse aus **Tab. 11** weist unter Einberechnung von Dichlormethan eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretisch berechneten Werten auf. Es ergibt sich eine möglichst kleine Abweichung bei 0.85 Äquivalenten Dichlormethan. Dies passt gut mit den Ergebnissen aus der NMR-Spektroskopie zusammen. Bei der angegebenen Ausbeute wurde die Menge an Dichlormethan berücksichtigt.

Tab. 11: Elementaranalyse von Verbindung **4b**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$ ber.	66.91	4.87	10.40	
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6 \times 0.85 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.	60.67	4.57	9.17	
exp. Werte	60.60	4.59	9.01	

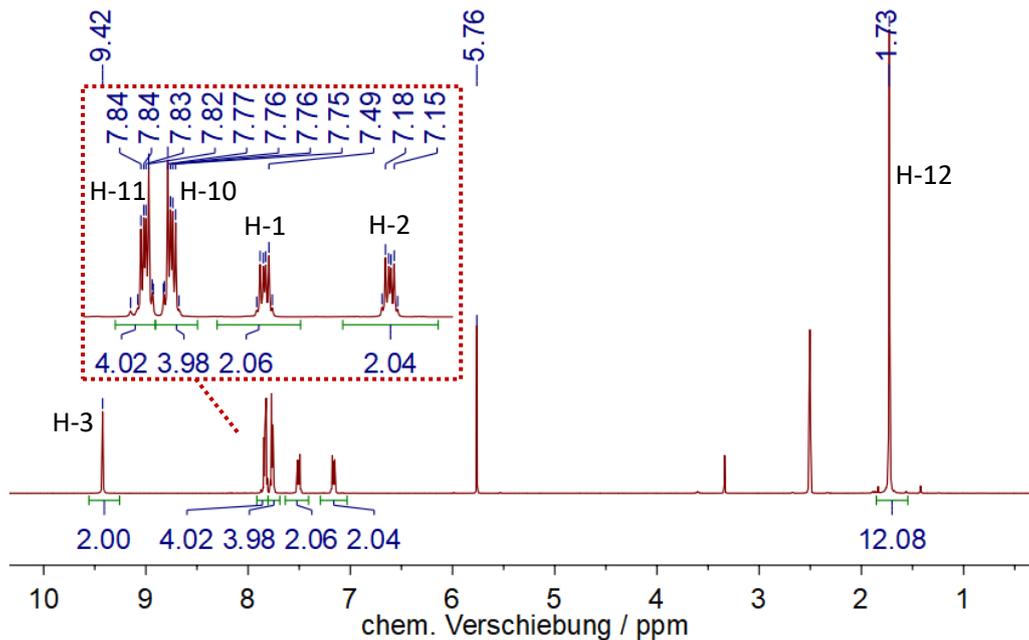


Abb. 65: ^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **4b**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum, welches in **Abb. 66** dargestellt ist, sind alle zu erwartenden Signale der Ligandenvorstufe **4b** erkennbar. Die drei Signale im aromatischen Bereich des Spektrums mit vergleichsweise geringer Intensität sind auf den Benzolring der *Head*-Gruppe zurückzuführen. Für die genaue Zuordnung der Kohlenstoffatome wurde ein Literaturspektrum von *N,N'*-Bis(formyl)-1,2-diamidobenzol betrachtet.^[183] Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 130.5 ppm kann somit dem *ipso*-Kohlenstoffatom C_3 zugeordnet werden, welches die *C,N*-Bildung ausbildet. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 125.1 ppm ist dem *meta*-Kohlenstoffatom C_1 und das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 124.2 ppm dem *ortho*-Kohlenstoffatom C_2 zuzuschreiben.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, welches die zu erwartenden Absorptionsbanden für $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen bei den Wellenzahlen von 3340 cm^{-1} und 3244 cm^{-1} zeigt. Weitere charakteristische Banden sind bei Wellenzahlen von 2993 cm^{-1} und 2942 cm^{-1} für aliphatische $\nu(\text{C-H})$ und bei 1693 cm^{-1} für $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen zu finden.

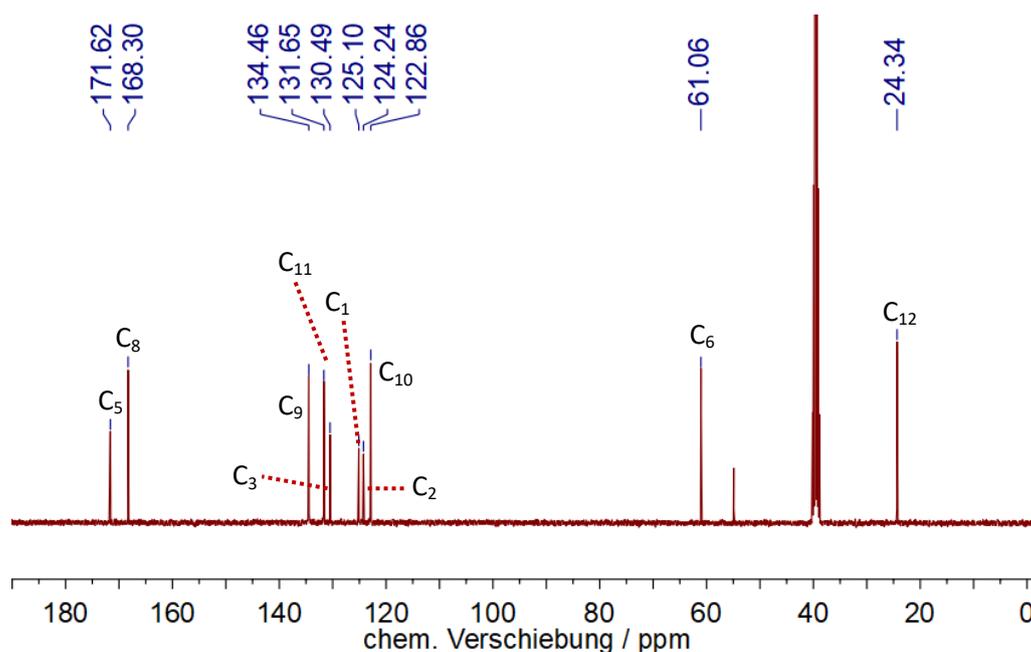
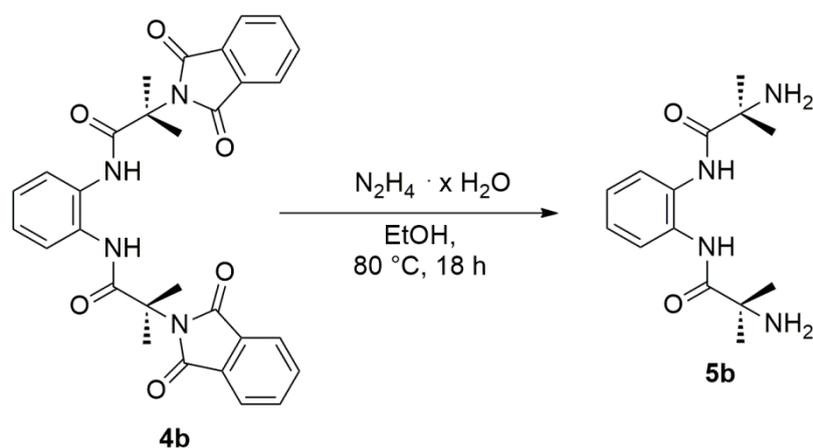


Abb. 66: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **4b**.

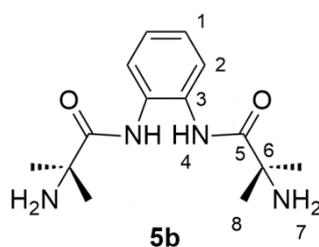
3.1.2.2 Synthese von Verbindung **5b**

Um aus der geschützten Verbindung **4b** die Diaminoverbindung **5b** zur abschließenden Cyclisierungsreaktion zu erhalten, wurde die in **Abb. 67** dargestellte Synthesestrategie verwendet, die ebenfalls an den Arbeiten von *T. J. Collins* orientiert ist und auf den Arbeiten von *Ing* und *Manske* basiert.^[40,175]

Hierfür wurde Verbindung **4b** in Ethanol suspendiert und mit Hydrazinhydrat versetzt. Das Gemisch wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in wässriger Salzsäurelösung erhitzt und das ausgefallene Phthalhydrazid durch Filtration entfernt. Im Anschluss daran wurde der pH-Wert mit Kaliumhydroxid auf einen Wert von 12 eingestellt und das Produkt mit Dichlormethan mehrfach extrahiert. Es resultierte ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 53% (Literatur: 91%).^[48]

Abb. 67: Synthese von Verbindung **5b**.^[40,175]

Die vergleichsweise geringe Ausbeute war durch Veränderung des Extraktionsmittels, die Verwendung einer anderen Base zur Einstellung des pH-Werte oder durch mehrfaches Waschen des filtrierte Phthalhydrazids nicht zu erhöhen. Zur Charakterisierung der Verbindung wurden NMR-Spektren gemessen, welche in **Abb. 69** und **Abb. 70** zu finden sind.

Abb. 68: Atomnummern Verbindung **5b**.

Aufgrund der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist schlusszufolgern, dass die Entfernung der Schutzgruppen erfolgreich verlief. Die beiden Multiplettsignale im aromatischen Bereich des Spektrums lassen sich den Protonen H-1 und H-2 der *Head*-Gruppe von Verbindung **5b** zuordnen. Das stark verbreiterte Signal bei einer chemischen Verschiebung von 4.71 ppm kann den primären Aminprotonen H-7 zugeordnet werden. Im aliphatischen

Hochfeldbereich des Spektrums ist das Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 1.29 ppm durch die Methylprotonen H-8 begründet.

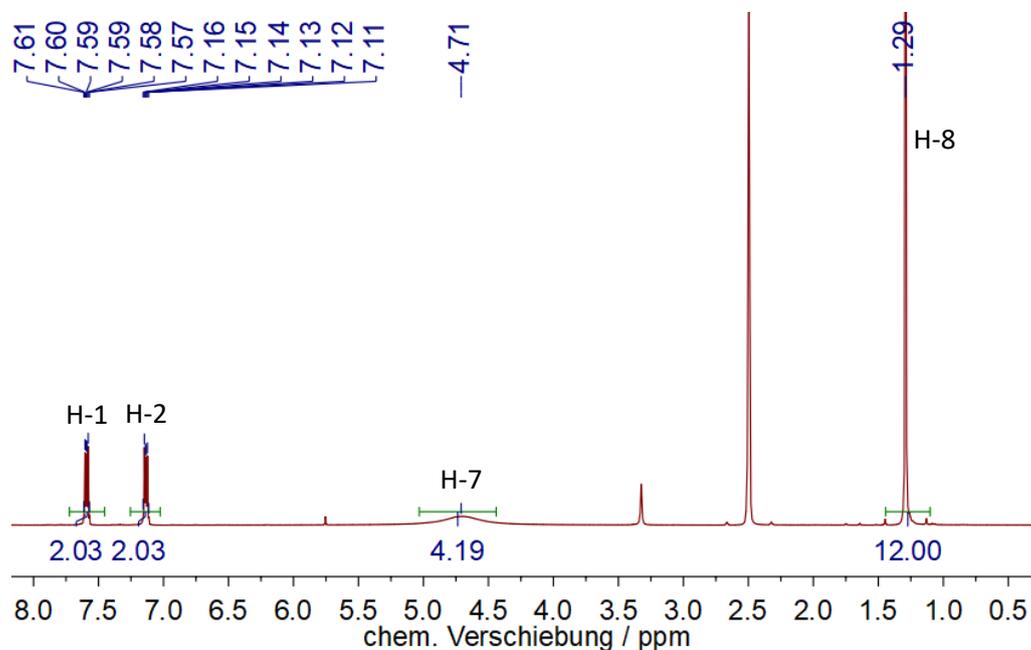


Abb. 69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **5b**.

Im Gegensatz zur Verbindung **5a** ist bei dieser Verbindung **5b** kein Signal für die Amidprotonen H-4 erkennbar. Dieses Phänomen konnte bei dieser Verbindung in der Literatur ebenfalls beobachtet werden.^[48]

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5b** ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 176.7 ppm dem Carbonylkohlenstoffatom C_5 zuzuordnen. Im aromatischen Bereich können drei Signale identifiziert werden, die den Kohlenstoffatomen C_3 , C_1 und C_2 des Benzolringes zuzuordnen sind. Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 54.9 ppm dem quartären Kohlenstoffatom C_6 und das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 28.7 ppm den Methylkohlenstoffatomen C_8 zugehörig.

Somit war es möglich, alle zu erwartenden Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zuzuordnen. Die Elementaranalyse, welche in **Tab. 12** dargestellt ist, stimmt mit den theoretisch berechneten

Werten gut überein und unterstreicht die erfolgreiche Synthese von Verbindung **5b**. Die Abweichung des Kohlenstoffwertes beträgt 0.79%.

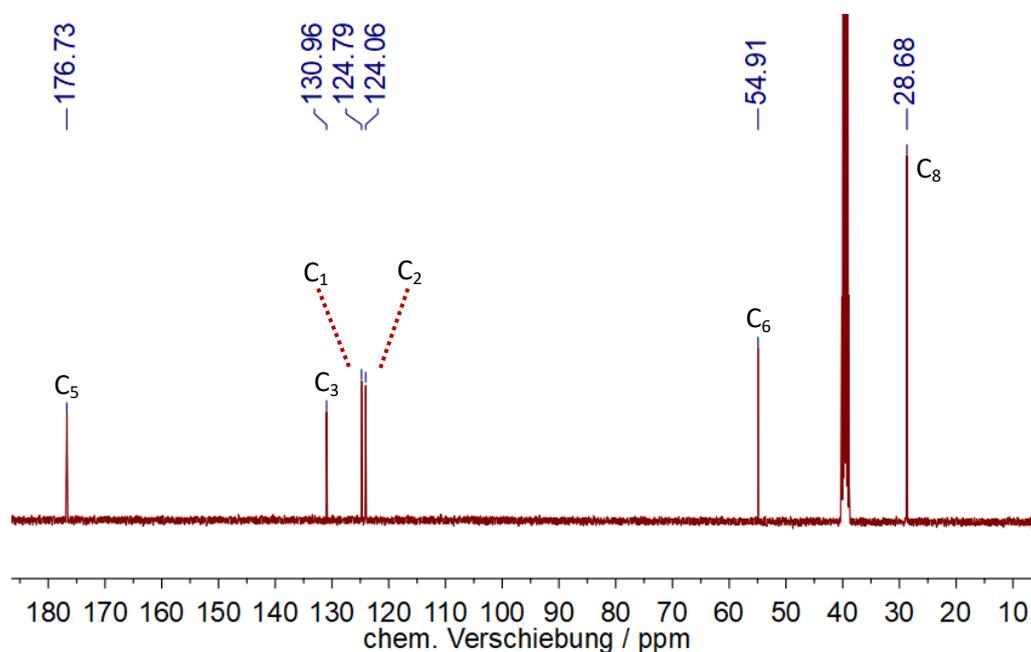


Abb. 70: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **5b**.

Tab. 12: Elementaranalyse von Verbindung **5b**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ ber.	60.41	7.97	20.13	
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ exp.	59.62	7.64	20.01	

Unter Einberechnung von Dichlormethan wird die Abweichung im Kohlenstoffwert geringer, dies erscheint jedoch aufgrund des zugehörigen Peaks mit einer sehr geringen Integralgröße von 0.10 im ^1H -NMR-Spektrum wenig sinnvoll.

Zur abschließenden Charakterisierung wurde ein Infrarotspektrum gemessen, welches charakteristische Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 3389 cm^{-1} , 3359 cm^{-1} und 3238 cm^{-1} für $\nu(\text{N-H})$ enthält. Neben Schwingungsbanden für aliphatische $\nu(\text{C-H})$ und $\nu(\text{C=O})$

ist das Signal bei einer Wellenzahl von 1506 cm^{-1} aromatischen $\nu(\text{C-C})$ -Schwingungen zugeschrieben.

3.1.2.3 Synthese von Verbindung **8b**

Bei diesem Reaktionsschritt handelte es sich um den finalen Schritt zur Ausbildung des tetraamidomakrozyklischen Ringes. Die Synthesestrategie erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von *T. J. Collins* und ist in **Abb. 71** dargestellt.^[40,48] Bei dieser Cyclisierungsreaktion wird in der Literatur eine Ausbeute von 75% angegeben.^[48] Die Synthese bestand darin, dass Verbindung **5b** zusammen mit der Base Triethylamin und trockenem, entgastem Tetrahydrofuran in einer Spritze und Verbindung **7b** in Tetrahydrofuran in einer anderen Spritze über einen Zeitraum von 1 h zu einer geringen Menge an Tetrahydrofuran getropft wurde.

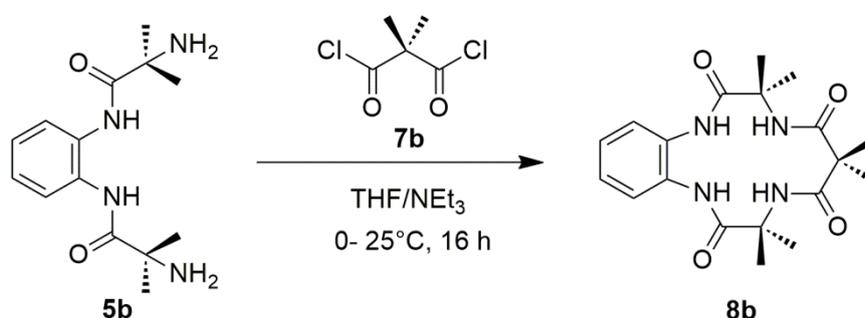


Abb. 71: Synthese von Verbindung **8b**.^[40,48]

Danach wurde das Gemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Feststoff mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung wurde Ligand **8b** erhalten.^[48] Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Ligand durch die beschriebene Synthesemethode mit einer Ausbeute von 72% analysenrein erhalten. Daraufhin wurde versucht, die Menge des vorgelegten Tetrahydrofurans deutlich zu

erhöhen, um eine noch höhere Verdünnung zu erreichen. Dies hatte jedoch keinen positiven Einfluss auf die Ausbeute. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 2 h verringerte die Ausbeute an Verbindung **8b** auf 60%. Es wurde außerdem gezeigt, dass ein Upscaling mit größeren Ansätzen deutlich geringere Ausbeuten zur Folge hat. Somit sollten die Ansätze für Makrozyklensynthesen möglichst klein gewählt werden, wodurch sich die Synthese dieser Verbindungsklasse synthetisch sehr aufwendig gestaltet. Zur Charakterisierung des farblosen Feststoffes wurden NMR-Spektren gemessen. Hierbei konnte eine sehr geringe Löslichkeit der Verbindung **8b** in gängigen NMR-Solventien festgestellt werden. Um ein brauchbares Spektrum zu erhalten, wurde das NMR-Lösungsmittel DMSO- d_6 zum Lösen der Verbindung leicht erwärmt. In **Abb. 73** ist das gemessene ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **8b** dargestellt. Die Amidprotonen H-4 können dem Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 8.29 ppm, die Amidprotonen H-7 dem Signal bei 7.75 ppm zugeordnet werden.

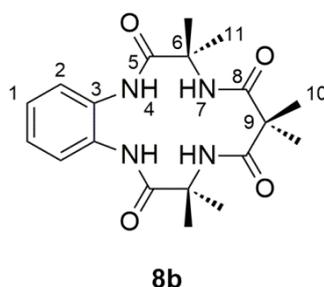


Abb. 72: Atomnummern Verbindung **8b**.

Die Protonen des Benzolgrundgerüsts von Verbindung **8b** spalten im Spektrum als Multiplettsignale auf, während die aliphatischen Methylprotonen H-11 und H-10 durch die Singulettsignale bei den chemischen Verschiebungen von 1.47 ppm und 1.45 ppm begründet werden können.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum aus **Abb. 74** sind alle zu erwartenden Signale erkennbar. Die Signale für die Carbonylkohlenstoffatome C_5 und C_8 sind bei den chemischen Verschiebungen von 173.0 ppm und 172.5 ppm zu finden. Im aromatischen Bereich des Spektrum sind drei

Signale für die Kohlenstoffatome des Benzolringes bei den chemischen Verschiebungen von 130.4 ppm, 125.7 ppm und 125.1 ppm erkennbar.

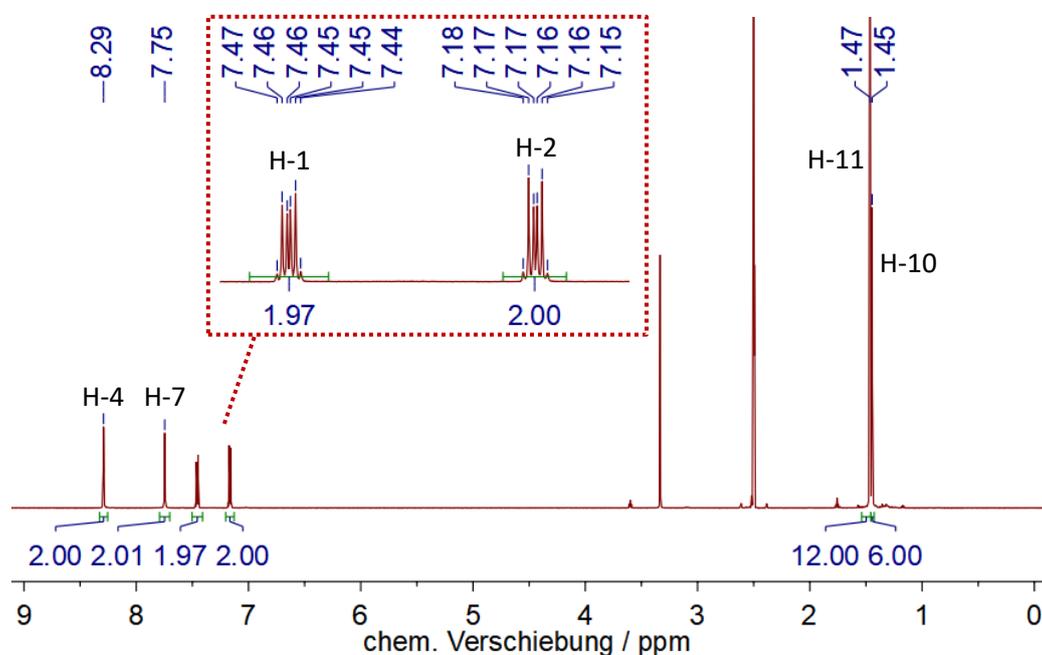
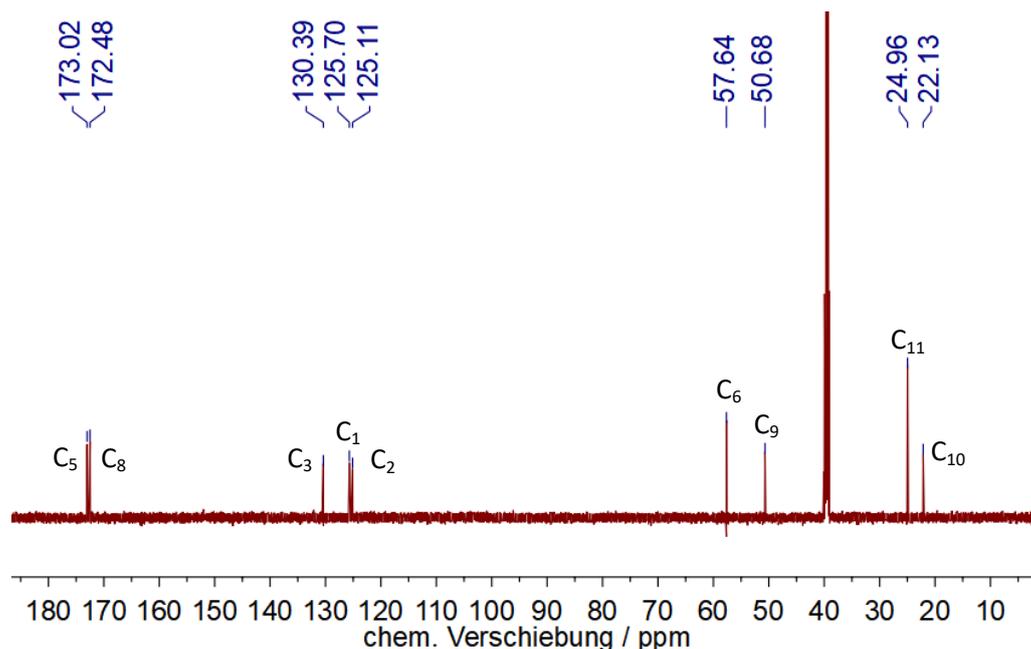


Abb. 73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6 , 600.1 MHz, RT) von Verbindung **8b**.

Die aliphatischen Methylkohlenstoffatome C_{11} und C_{10} sind bei einer chemischen Verschiebung von 25.0 ppm und 22.1 ppm angesiedelt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 57.6 ppm kann den quartären Kohlenstoffatomen C_6 und das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 50.7 ppm kann den quartären Kohlenstoffatomen C_9 zugeordnet werden. Die Atomzuordnung wurde durch Auswertung von 2D-NMR-Spektren bestätigt. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Schmelzpunktbestimmung durchgeführt. Hierbei war ab 300 °C Zersetzung zu beobachten. Die in **Tab. 13** aufgeführten Ergebnisse zur Elementaranalyse von Verbindung **8b** untermauern die erfolgreiche Makrozyklensynthese.

Tab. 13: Elementaranalyse von Verbindung **8b**.

	C	H	N	[%]
C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ ber.	60.95	7.00	14.96	
C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ exp.	60.97	7.06	14.81	

Abb. 74: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (DMSO-d₆, 150.9 MHz, RT) von Verbindung **8b**.

Neben NMR-Spektren und der Elementaranalyse wurde auch ein Infrarotspektrum von Verbindung **8b** aufgenommen. Hierbei sind die Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen von 3397 cm⁻¹ und 3325 cm⁻¹ auf ν (N-H)-Schwingungen zurückzuführen. Die Signale bei den Wellenzahlen 2994 cm⁻¹ und 2953 cm⁻¹ sind aliphatischen ν (C-H)-Schwingungen zuzuordnen. Die ν (C=O)-Schwingung lässt sich der Bande bei einer Wellenzahl von 1634 cm⁻¹ zuordnen, die aromatische ν (C-C)-Schwingung einer Wellenzahl von 1489 cm⁻¹. Schließlich sind Deformationsschwingungen bei einer Wellenzahl von 1449 cm⁻¹ für aliphatische δ (C-H)-Schwingungen erkennbar. Zur abschließenden Charakterisierung wurde Verbindung **8b** in Acetonitril gelöst und im ESI-Massenspektrometer im negativen Modus vermessen. Das

ESI-MS-Spektrum der Hauptspezies in **Abb. 75** dargestellt. Aufgrund der Abstände, welche eine Masseneinheit betragen, kann auf eine einfach negativ geladene Spezies geschlossen werden. Lagert sich ein Chloridanion an Verbindung **8b** an, so ergibt sich das gemessene Isotopenmuster. Das Signal der höchsten Intensität ist bei einem m/z -Verhältnis von 409.32 zu finden. Die Simulation und das gemessene Spektrum stimmen gut überein. Somit wurde Verbindung **8b** im ESI-MS-Spektrum als Chloridaddukt beobachtet und nachgewiesen.

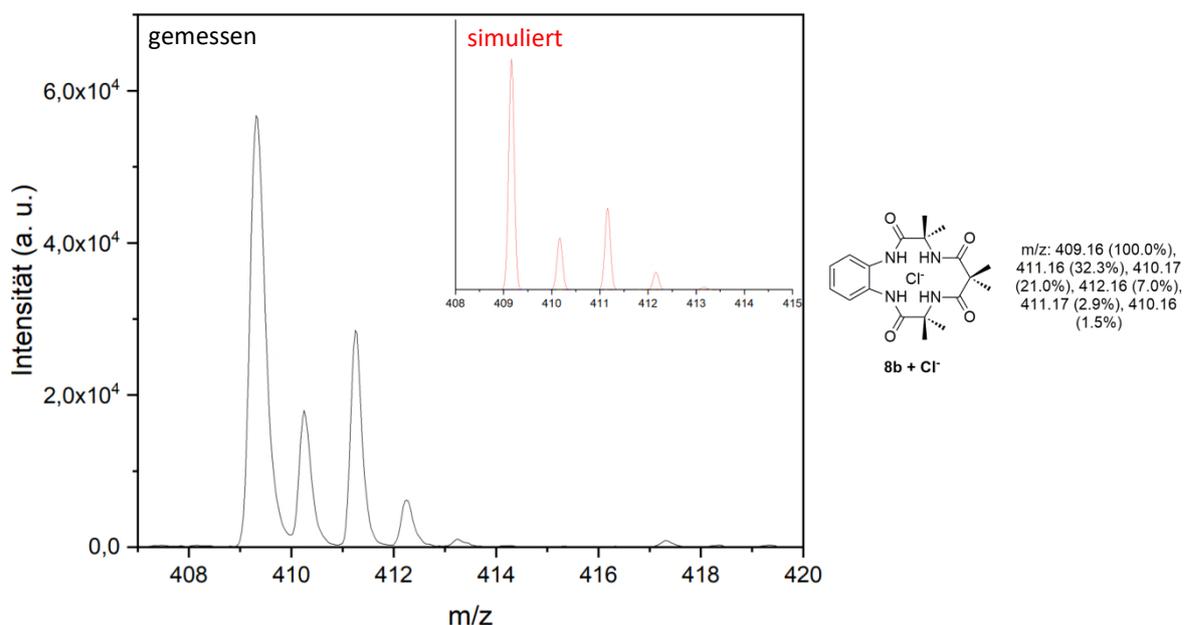
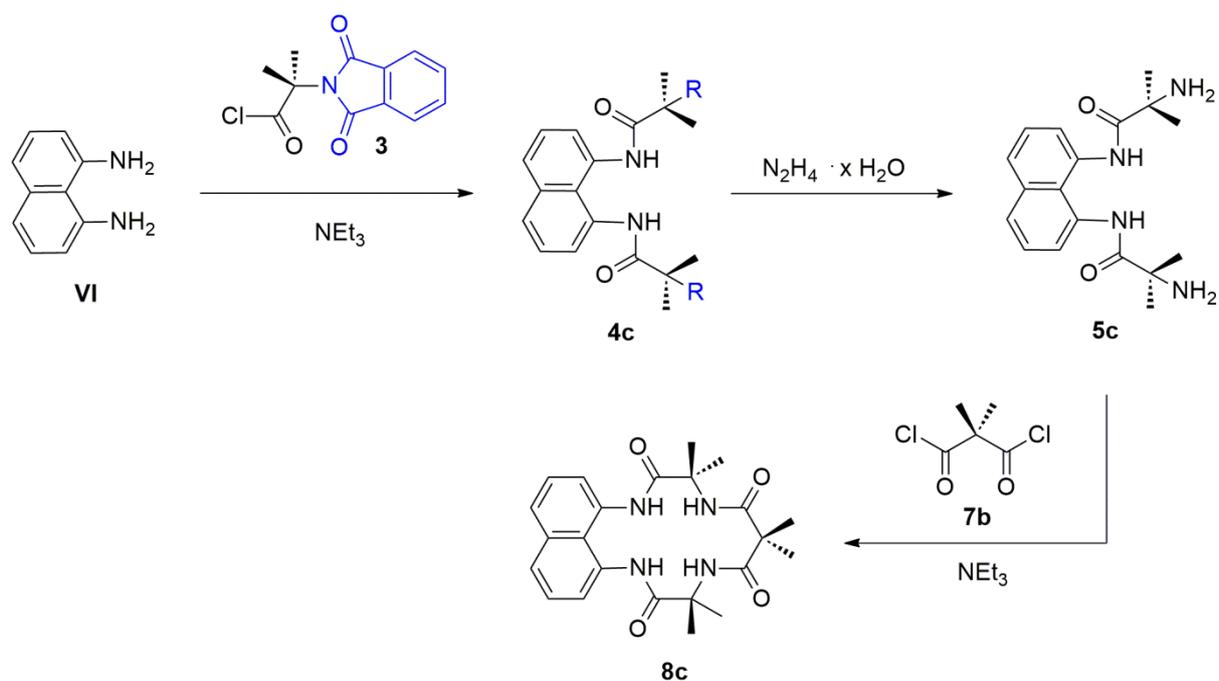


Abb. 75: ESI-MS-Spektrum von Verbindung **8b** im negativen Modus.

3.1.3 Übersicht: Synthese von Verbindung **8c**

Der Makrozyklus **8c** stellt eine komplett neuartige Verbindung im Bereich der tetraamidomakrozyklischen Liganden dar. Wie in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben, kamen bei der Entwicklung der TAML[®] im Laufe der Geschichte verschiedene *Head*- und *Tail*-Gruppen zum Einsatz, um daraufhin die Komplexstabilität der synthetisierten Eisen(III)komplexe gegenüber Wasserstoffatomabstraktion zu untersuchen.^[39]

Abb. 76: Synthesestrategie für Verbindung **8c**.

Ziel der Entwicklung war, und ist noch heute, möglichst stabile und inerte Ligandensysteme für den Einsatz in Oxidationsreaktionen zu erhalten.^[184] Bereits entwickelte tetraamidomakrozyklische Verbindungen wurden mit Übergangsmetallen der 3d-Reihe komplexiert.^[50,185] Durch *Head*- und *Tail*-Gruppen lassen sich Ligandenarchitektur^[52], Hydrolyseempfindlichkeit^[39], Oxidationsempfindlichkeit^[39], Löslichkeit^[156] und schließlich auch die Größe des Makrozyklus steuern. Neben der Optimierung bestehender Synthesen für diese Liganden- sowie Komplexsysteme bestand ein wichtiges Ziel dieser Arbeit in der Weiterentwicklung des Ligandensystems in Bezug auf die Ringgröße, um eine Möglichkeit zu erreichen, auch Metalle der 4d-Reihe zu komplexieren. Anfänge hiervon ergaben sich mit der Synthese zweier Ligandenvorstufen für Verbindung **8c** im Rahmen meiner Masterarbeit.^[154]

Die im Folgenden diskutierte Ligandensynthese von Verbindung **8c** basiert auf der Synthese für Verbindung **8b**, jedoch waren einige synthetische Anpassungen notwendig. Durch die Einführung des Naphthalinringgrundgerüsts erhöht sich die Anzahl der Ringatome um eins, wodurch der Ring aufgeweitet wird. Die Synthesestrategie für Verbindung **8c** ist in **Abb. 76**

dargestellt. Die Synthese verlief im ersten Schritt ausgehend von kommerziell erworbenem 1,8-Diaminonaphthalin (**VI**). Nach Schützung mit Verbindung **3** und nachfolgender Hydrazinolyse kam bei Verbindung **8c** als *Tail*-Gruppe Verbindung **7b** zum Einsatz. Die Variation der *Tail*-Gruppe sollte in späteren Abschnitten dieser Arbeit synthetisch erfolgen.

3.1.3.1 Synthese von Verbindung **4c**

Für die Synthese von Verbindung **4c** wurde Verbindung **VI** mit Triethylamin in trockenem, entgastem Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Die Schutzgruppe **3** wurde in trockenem, entgastem Dichlormethan vorgelöst und tropfenweise zur vorgelegten Lösung getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 20 h bei 40 °C gerührt.

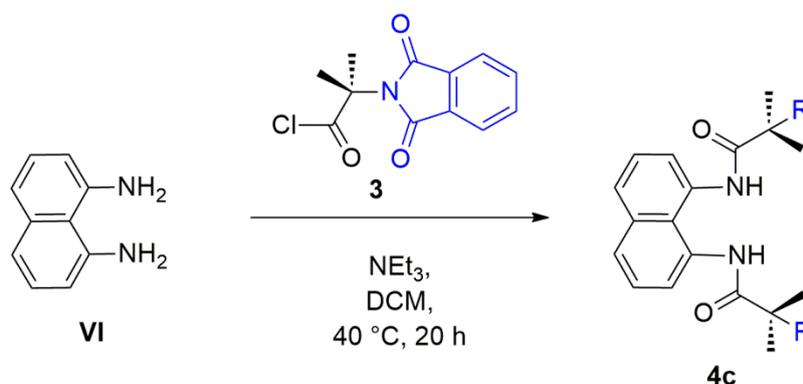
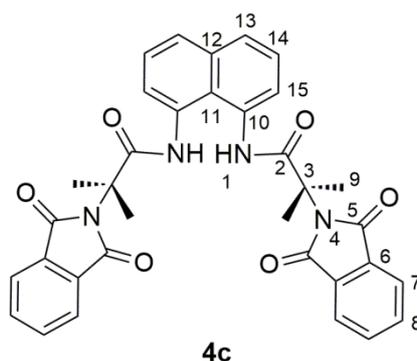
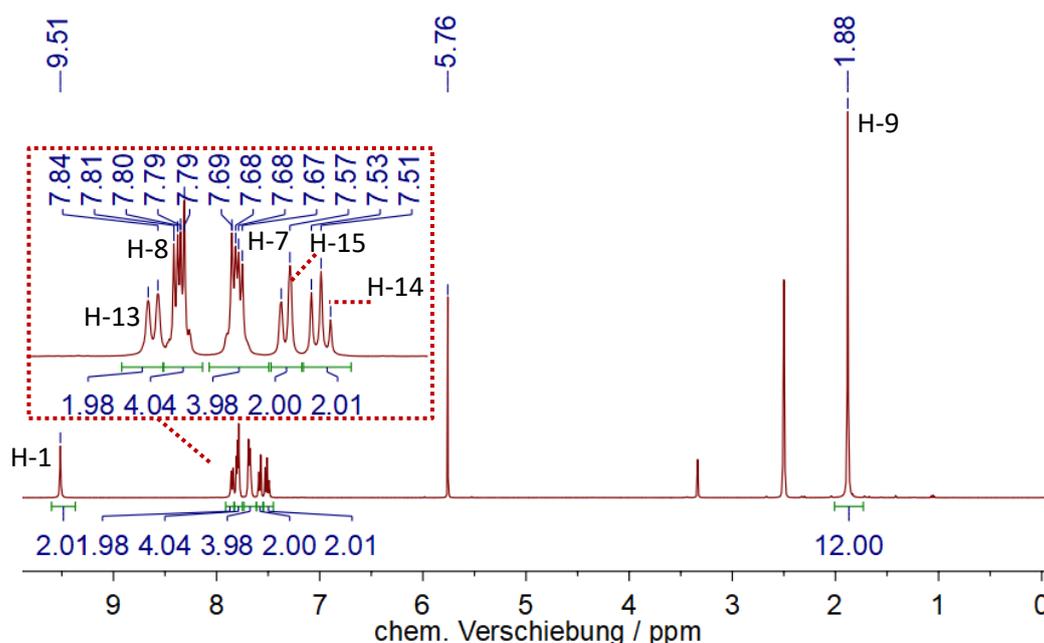


Abb. 77: Synthese von Verbindung **4c**.

Nach wässriger Aufarbeitung wurde Verbindung **4c** als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 86% erhalten. Zur Charakterisierung der Verbindung wurden NMR-Spektren gemessen, die in **Abb. 79** und **Abb. 80** dargestellt sind.

Abb. 78: Atomnummern Verbindung **4c**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9.51 ppm den Amidprotonen H-1 zuzuordnen. Die erfolgreiche Schutzreaktion kann an den Multiplettsignalen im Bereich der chemischen Verschiebungen von 7.81 ppm bis 7.67 ppm festgestellt werden, die den Protonen H-8 und H-7 der Schutzgruppen zugeordnet werden können. Die Protonen der *Head*-Gruppe spalten in drei Signalsätze auf. Das Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 7.84 ppm weist eine 3J -Kopplung von 8 Hz auf und kann den aromatischen Protonen H-13 in *para*-Position zum Aminstickstoff zugeordnet werden.

Abb. 79: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **4c**.

Ein weiteres Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 7.58 ppm besitzt ebenfalls eine 3J -Kopplungskonstante von 8 Hz und ist den Protonen H-15 zuzuschreiben. Die Protonen H-14 spalten in ein Tripletsignal auf, welches bei einer chemischen Verschiebung von 7.51 ppm zu finden ist. Die H,H -Kopplung ist hier ebenfalls eine 3J -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 8 Hz. Im aliphatischen Bereich des NMR-Spektrums ist das Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 1.88 ppm den Methylprotonen H-9 der Seitenkette zuzuordnen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.76 ppm ist im NMR-Lösungsmittel DMSO- d_6 , welches zur Messung der Spektren von Verbindung **4c** verwendet wurde, auf Dichlormethan zurückzuführen.^[182] Es stammt aus dem Aufarbeitungsprozess und war trotz mehrstündigem Trocknen im ÖPV nicht restlos zu entfernen. Über Integration im 1H -NMR-Spektrum ergibt sich ein Integral von 2.00, was auf ein Äquivalent Dichlormethan in der Verbindung schließen lässt. Die Elementaranalyse aus **Tab. 14** ergibt unter Einberechnung von Dichlormethan eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretisch berechneten Werten. Dies passt gut mit den Ergebnissen aus der NMR-Spektroskopie zusammen. Bei der angegebenen Ausbeute wurde die Menge an Dichlormethan berücksichtigt.

Tab. 14: Elementaranalyse von Verbindung **4c**.

	C	H	N	[%]
$C_{34}H_{28}N_4O_6 \times 1 CH_2Cl_2$ ber.	62.41	4.49	8.32	
exp. Werte	62.11	4.48	8.17	

Die Zuordnung der aromatischen Naphthalinkohlenstoff-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte durch Literaturvergleich mit ähnlichen Verbindungen erfolgen. In einigen Arbeiten werden die Signale der Kohlenstoffatome des Naphthalins nicht genau zugeordnet.^[186] In einer Arbeit von *Sandström et al.* wurden die Signale des 1,8-Diaminonaphthalins eindeutig zugeordnet.^[187]

Im ^{13}C -NMR-Spektrum aus **Abb. 80** sind alle zu erwartenden Signale für Verbindung **4c** erkennbar. Die Signale für die Carbonylkohlenstoffatome C_2 und C_5 sind bei den chemischen Verschiebungen von 173.3 ppm und 168.5 ppm zu finden. Die Schutzgruppen sind im ^{13}C -NMR-Spektrum durch drei Signale im aromatischen Bereich begründet. Das Vorhandensein der *Head*-Gruppe kann durch sechs Signale im aromatischen Bereich des Spektrums unterstrichen werden. Die beiden Signale im aliphatischen Bereich bei den chemischen Verschiebungen von 61.5 ppm und 24.7 ppm können den Kohlenstoffatomen C_3 und C_9 zugeordnet werden.

Zur vollständigen Charakterisierung von Verbindung **4c** wurde ein Infrarotspektrum gemessen, welches bei den Wellenzahlen 3342 cm^{-1} und 3310 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen anzeigt. Bei einer Wellenzahl von 2993 cm^{-1} ist eine aromatische $\nu(\text{C-H})$ und bei einer Wellenzahl von 2942 cm^{-1} eine aliphatische $\nu(\text{C-H})$ erkennbar. Die Schwingungsbande für eine Carbonyl-Valenzschwingung ist bei einer Wellenzahl von 1703 cm^{-1} zu finden. Aufgrund der aromatischen Gruppen in Verbindung **4c** kann die Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1493 cm^{-1} einer aromatischen $\nu(\text{C-C})$ zugeordnet werden.

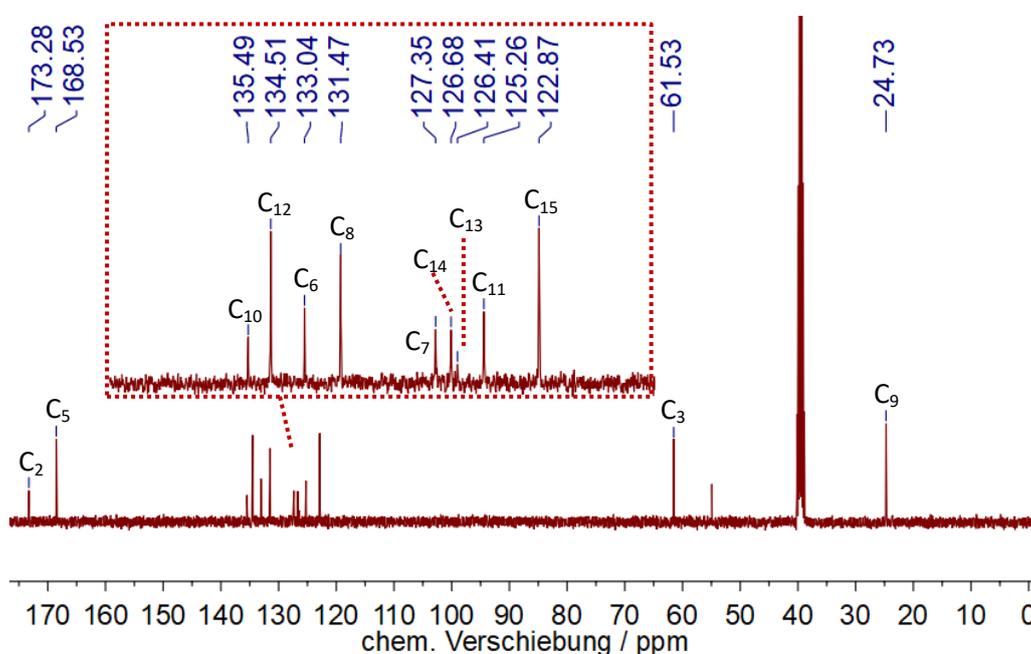
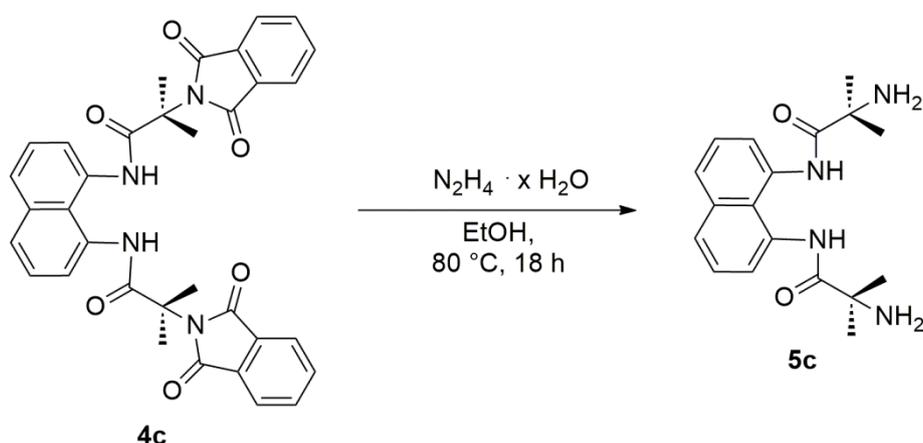


Abb. 80: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **4c**.

3.1.3.2 Synthese von Verbindung **5c**

Um aus der geschützten Verbindung **4c** die Diaminoverbindung **5c** zur abschließenden Cyclisierungsreaktion zu erhalten, wurde die in **Abb. 81** dargestellte Synthesestrategie verwendet, die auf den Arbeiten von *Ing* und *Manske* basiert.^[175] Hierfür wurde Verbindung **4c** in Ethanol suspendiert, mit Hydrazinhydrat versetzt und für 20 h bei 80 °C gerührt. Im Anschluss an das Entfernen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch in wässriger verdünnter Salzsäurelösung für 10 min auf 80 °C erhitzt. Nach Filtration ergab sich eine braune Lösung. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Naphthalinderivaten in organischen Lösungsmitteln erschien eine Extraktion nur wenig sinnvoll.^[188,189] Aus diesem Grund wurde das Gemisch mit Kaliumhydroxid auf einen pH-Wert von 12-14 eingestellt und im Anschluss daran das Lösungsmittel Wasser komplett entfernt. Danach wurde Chloroform hinzugeben und das Rohprodukt mehrfach damit ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Chloroforms ergab sich reproduzierbar ein dunkelgrüner bis brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 55%.

Abb. 81: Synthese von Verbindung **5c**.

Zur Charakterisierung von Verbindung **5c** wurden NMR-Spektren in DMSO- d_6 gemessen. Diese sind in **Abb. 83** und **Abb. 85** mit den Zuordnungen dargestellt. Im ^1H -NMR-Spektrum

aus **Abb. 83** ist das Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 1.33 ppm den Methylprotonen H-5 zuzuordnen.

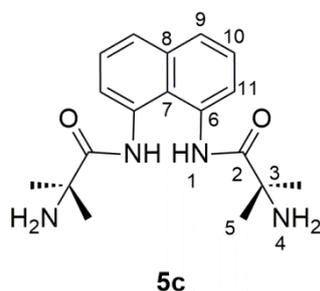


Abb. 82: Atomnummern Verbindung **5c**.

Die Aminprotonen H-4 sind dem stark verbreitertem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.14 ppm zuzuordnen. In **Abb. 84** ist der aromatische Bereich vergrößert dargestellt. Es zeigt sich eine Feinaufspaltung der aromatischen Dublettsignale. Dabei sind $^3J_{H,H}$ sowie $^4J_{H,H}$ -Kopplungen erkennbar. Außerdem lässt sich ein „Lean“-Effekt der Signale beobachten.^[190]

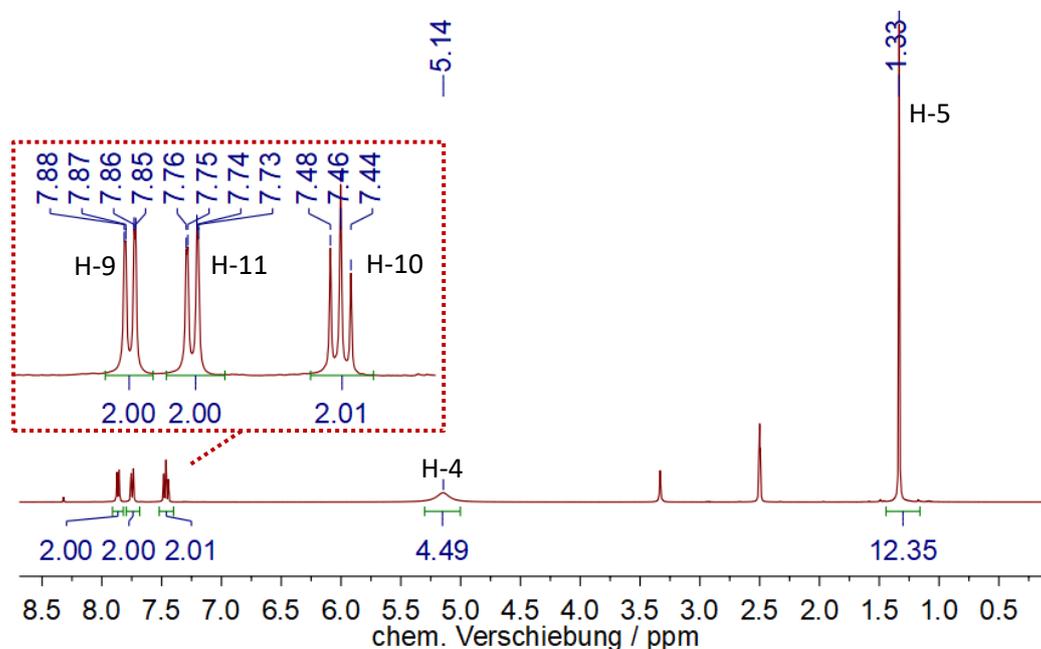


Abb. 83: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **5c**.

Die beschriebenen Kopplungen sind in **Abb. 84** anschaulich dargestellt. Wie bei Verbindung **5b** bereits beobachtet, ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5c** kein Signal für die Amidprotonen H-1 identifizierbar.

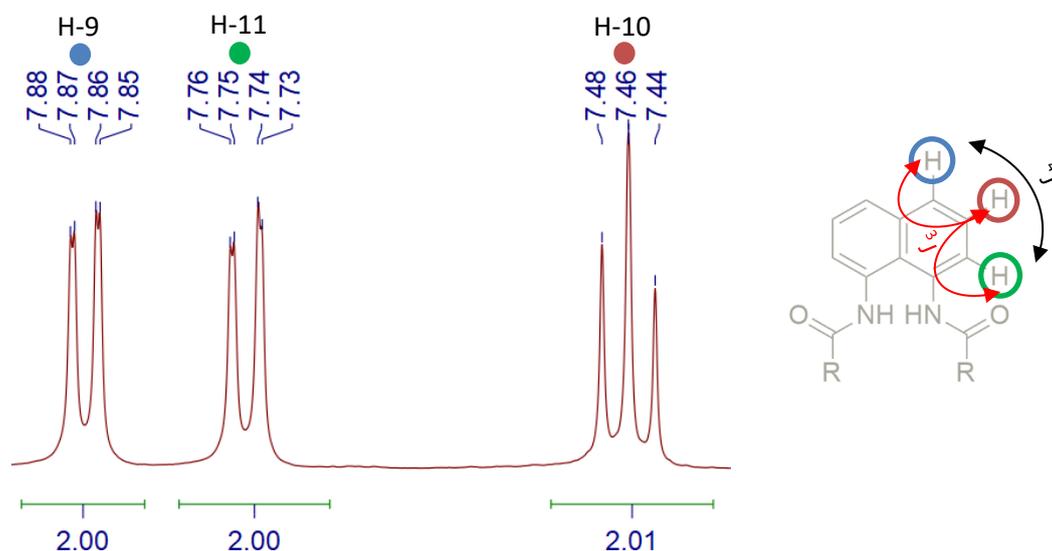


Abb. 84: vergrößerter aromatischer Bereich von Verbindung **5c**.

Das in **Abb. 85** dargestellte $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum enthält alle erwarteten Signale und bestätigt die erfolgreiche Entschützungsreaktion. Die Zuordnung der Signale erfolgte ebenfalls auf Basis der bereits genannten Literaturstelle.^[187] Die NMR-Spektren bestätigen die erfolgreiche Synthese von Verbindung **5c**. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde mit 219-220 °C bestimmt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse aus **Tab. 15** zeigen bei erster Betrachtung keine perfekte Übereinstimmung zwischen den experimentell und theoretisch berechneten Werten.

Tab. 15: Elementaranalyse von Verbindung **5c**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ ber.	65.83	7.37	17.06	
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \times 0.08 \text{ CHCl}_3$ ber.	64.25	7.18	16.58	
exp. Werte	64.39	7.01	16.49	

Unter der Einberechnung von Chloroform, ergibt sich eine passende CHN-Analyse mit einem Anteil von 0.08 Äquivalenten Chloroform. Die Verbindung Chloroform lässt sich dem Peak bei einer chemischen Verschiebung von 8.32 ppm im ^1H -NMR-Spektrum zuordnen.^[182]

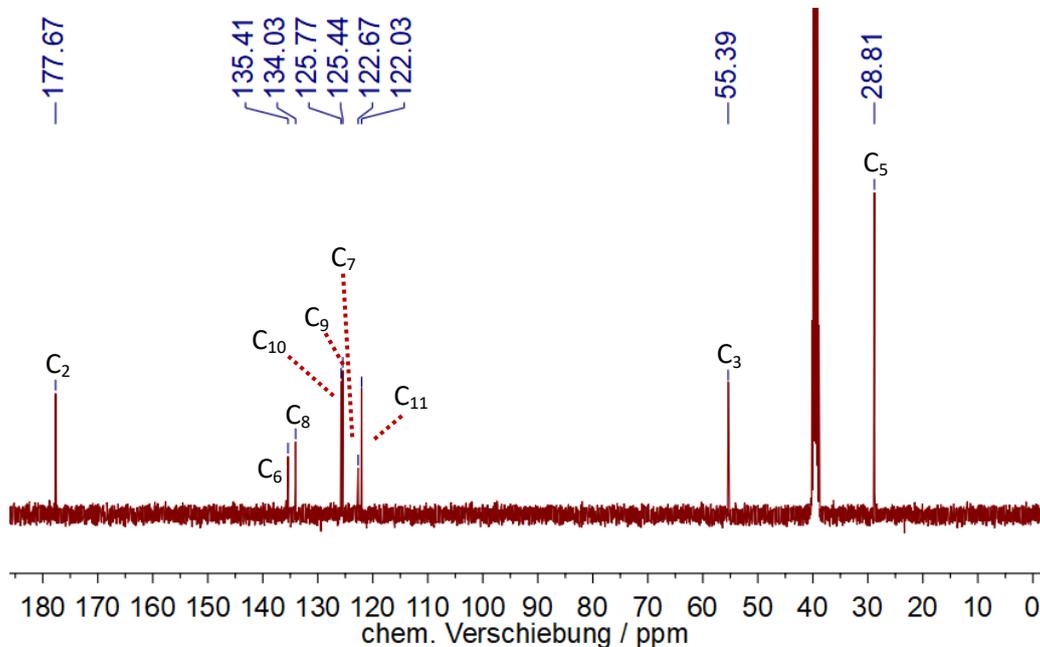


Abb. 85: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DMSO-d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **5c**.

Somit war Chloroform trotz des intensiven Trocknens im ÖPV nicht restlos aus der Verbindung **5c** zu entfernen. Die korrigierten theoretischen Werte der Elementaranalyse stimmen gut mit den experimentellen Daten überein.

Das Infrarotspektrum von Verbindung **5c** enthält Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von 3380 cm^{-1} und 3295 cm^{-1} welche $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen zugeordnet werden können. Bei Wellenzahlen von 2985 cm^{-1} und 2958 cm^{-1} sind aliphatische $\nu(\text{C-H})$ erkennbar, während bei einer Wellenzahl von 1603 cm^{-1} die Valenzschwingung der C,O -Doppelbindung liegt. Aromatische C,C -Valenzschwingungen zeigen sich in einer Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1485 cm^{-1} . Zusammenfassend wurde Verbindung **5c** reproduzierbar mit einer Ausbeute von 55% synthetisiert. Alle durchgeführten Charakterisierungen sind zueinander konsistent.

3.1.3.3 Synthese von Verbindung **8c**

Bei diesem Reaktionsschritt handelte es sich um den finalen Schritt zur Ausbildung des tetraamidomakrozyklischen Ringes.

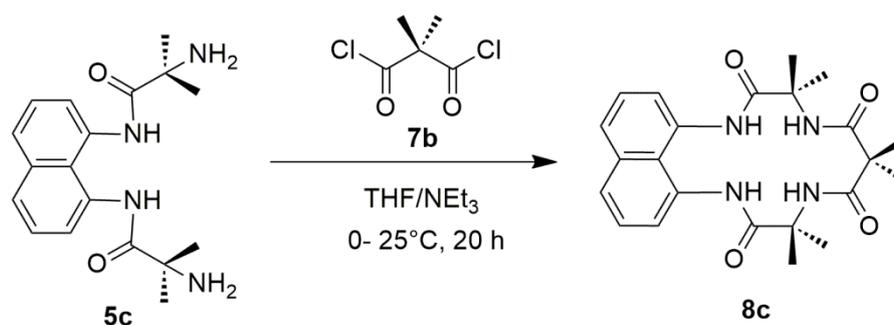


Abb. 86: Synthese von Verbindung **8c**.

Die Ligandensynthese orientierte sich an der Synthesestrategie aus den Arbeiten von *T. J. Collins*.^[41] Hierfür wurde Verbindung **5c** in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran in einer Spritze vorgelöst. Verbindung **7b** wurde in einer anderen Spritze in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran gelöst. Beide Spritzen wurden über einen Zeitraum von 1 h zu einem auf 0 °C abgekühlten Gemisch aus Triethylamin und Tetrahydrofuran im Volumenverhältnis 1:1 hinzuge tropft. Danach wurde das Gemisch für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch MPLC-Säulenchromatographie über Kieselgel. Als Elutionsgemisch wurde eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat verwendet. Zu Beginn der Auftrennung wurde reines *n*-Hexan verwendet, während der Auftrennung wurde mittels elektronischer Kontrolle ein immer größerer Ethylacetat-Volumenanteil eingestellt. Entlang dieser Synthese- und Aufarbeitungsstrategie wurde Verbindung **8c** als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 66% und einem Schmelzpunkt von 220-221 °C erhalten. Aufgrund von vorherigen Syntheseerfahrungen bei den anderen makrozyklischen Verbindungen wurde in einem weiteren Ansatz die Menge des vorgelegten Tetrahydrofurans deutlich erhöht. Dies hatte keinen Einfluss auf die isolierte Ausbeute an Verbindung **8c**. Auch ein Zutropfen über 2 h resultierte in keiner höheren Ausbeute. Zur Charakterisierung des farblosen Feststoffes

wurde zuerst NMR-Spektroskopie durchgeführt. Für die Signalzuordnung kamen 2D-NMR-Spektren zur Anwendung, welche sich im elektronischen Anhang der Arbeit befinden. In **Abb. 88** ist das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **8c** dargestellt. Das Singulettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 9.41 ppm kann den Amidprotonen H-1 zugeordnet werden, das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7.64 ppm den Amidprotonen H-4. Auch bei Verbindung **8c** ergibt sich im aromatischen Bereich des Spektrums die zuvor diskutierte Aufspaltung in zwei Dublettsignale und ein Triplettssignal. Diese Signale sind den aromatischen Protonen H-12, H-14 und H-13 der *Head*-Gruppe des Makrozyklus zuzuordnen. Im aliphatischen Hochfeldbereich des Spektrums ist das auf 12 Protonen integrierbare Singulettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 1.52 ppm den Methylprotonen H-8 zuzuschreiben. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.38 ppm ist den Protonen H-7 der *Tail*-Gruppe des Liganden **8c** zuzuweisen. In **Abb. 89** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des Makrozyklus **8c** gezeigt. Die Tatsache, dass alle zu erwartenden Signale im Spektrum vorhanden sind, unterstreicht die erfolgreiche Synthese von Verbindung **8c**.

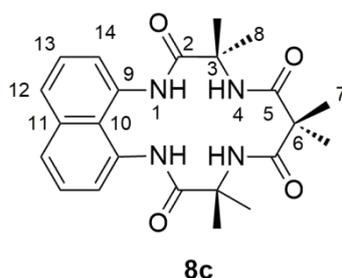


Abb. 87: Atomnummern Verbindung **8c**.

Sowohl im ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum sind Signale geringer Intensität und Integralgröße erkennbar, die nicht der Verbindung **8c** zuzuordnen sind. Die betreffenden Signale sind in **Abb. 88** farbig hervorgehoben und weisen darauf hin, dass Ethylacetat aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung trotz intensiven Trocknens nicht komplett entfernt wurde.^[182]

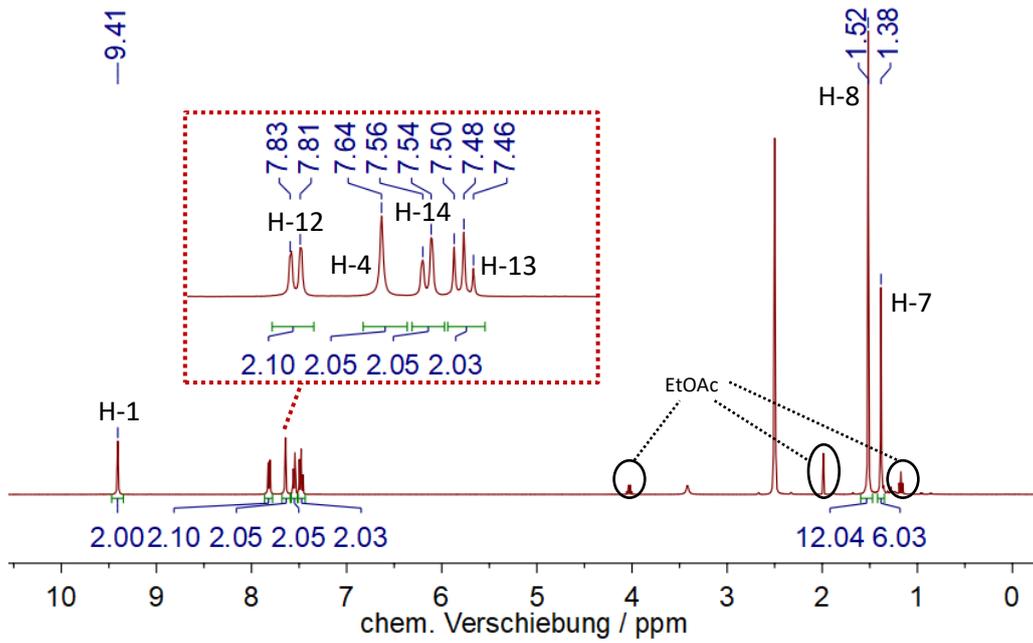


Abb. 88: ^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **8c**.

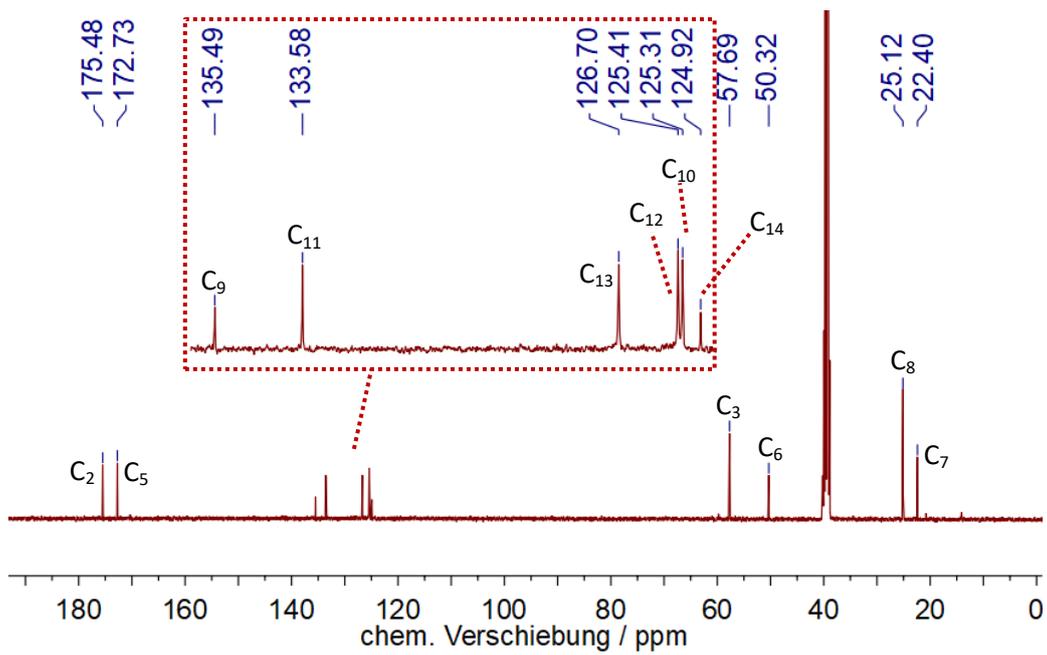


Abb. 89: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **8c**.

Die in **Tab. 16** dargestellten experimentellen Ergebnisse zur Elementaranalyse der Verbindung **8c** stimmen unter Einberechnung von Ethylacetat mit den theoretisch berechneten Massenanteilen gut überein.

Tab. 16: Elementaranalyse von Verbindung **8c**.

	C	H	N	[%]
$C_{23}H_{28}N_4O_4$ ber.	65.08	6.65	13.20	
$C_{23}H_{28}N_4O_4 \times 0.3$ EtOAc ber.	64.46	6.80	12.42	
exp. Werte	64.34	6.65	12.51	

Zusätzlich zur bereits diskutierten Analytik wurden von Verbindung **8c** ein IR-Spektrum, welches sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit befindet, sowie ein ESI-Massenspektrum gemessen. In **Abb. 90** sind ein Ausschnitt des gemessenen ESI-MS-Spektrums im negativen Modus sowie eine Simulation der identifizierten Spezies dargestellt.

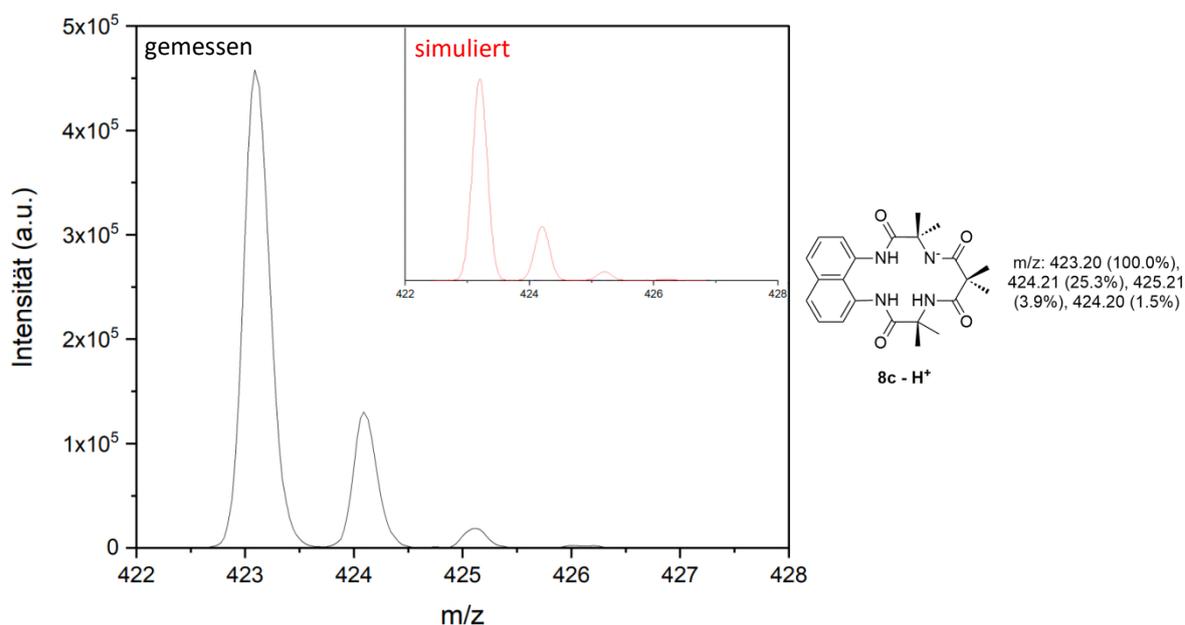


Abb. 90: ESI-MS-Spektrum von Verbindung **8c** im negativen Modus.

Für die Messung wurde Verbindung **8c** in Acetonitril gelöst. Aufgrund der Abstände der m/z -Verhältnisse kann auf eine einfach negativ geladene Spezies geschlossen werden. Die isolierte Masse von 423.12 passt zu Verbindung **8c** mit abgespaltenem H^+ . Die Simulation und das gemessene Spektrum stimmen gut überein. Demnach konnte Verbindung **8c** im ESI-MS-Spektrum nachgewiesen werden.

3.1.4 Übersicht: Synthese von Verbindung **8d**

Nachdem der neuartige Makrozyklus **8c** erfolgreich dargestellt wurde, sollte im folgenden Abschnitt die Einführung einer *Head-Gruppe* erfolgen, welche eine Kombination aus aliphatischen sowie aromatischen Einheiten darstellt.

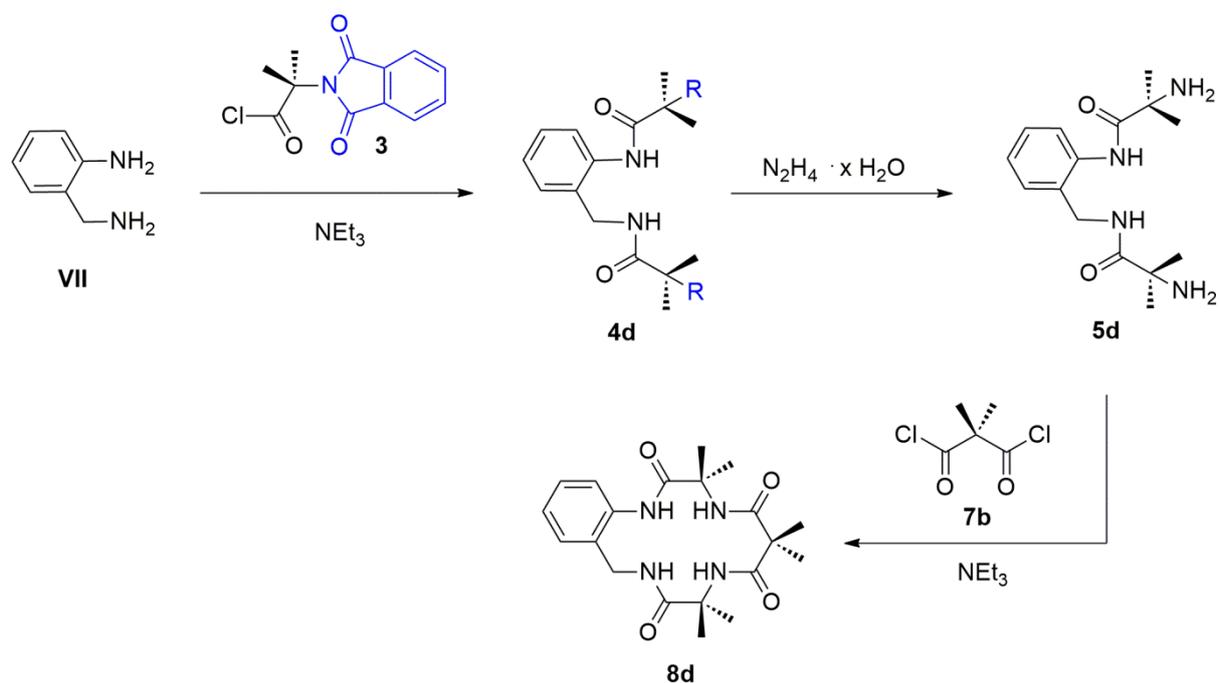


Abb. 91: Synthesestrategie für Verbindung **8d**.

Unter Verwendung des 2-Aminobenzylamin-Bausteins (**VII**) sollte, neben der Einführung der Kombination aus aliphatischen und aromatischen Einheiten, außerdem ein im Vergleich zu den Verbindungen **8a** und **8b** aufgeweiteter Ring, ähnlich der Verbindung **8c**, erhalten werden. Weiterhin stellt Verbindung **8d** ein Ligandensystem mit einem unsymmetrischen Grundgerüst dar. Somit eröffnen sich für die katalytische Anwendung neue Wege, da aufgrund der unsymmetrischen Bauweise neue Selektivitäten denkbar sind.^[39] Schließlich stellt die Synthese einer Verbindung mit niedriger Symmetrie auch synthetische Herausforderungen in Bezug auf verschiedene Reaktivitäten dar. Die angewandte Synthesestrategie basierte auf allen bereits synthetisierten Verbindungen **8a-c** und ist für Verbindung **8d** in **Abb. 91** dargestellt.

3.1.4.1 Synthese von Verbindung **4d**

Für die Synthese von Verbindung **4d** wurde Verbindung **3** in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran auf 0 °C abgekühlt und dazu eine Lösung aus 2-Aminobenzylamin (**VII**) und Triethylamin in Tetrahydrofuran hinzugegeben.

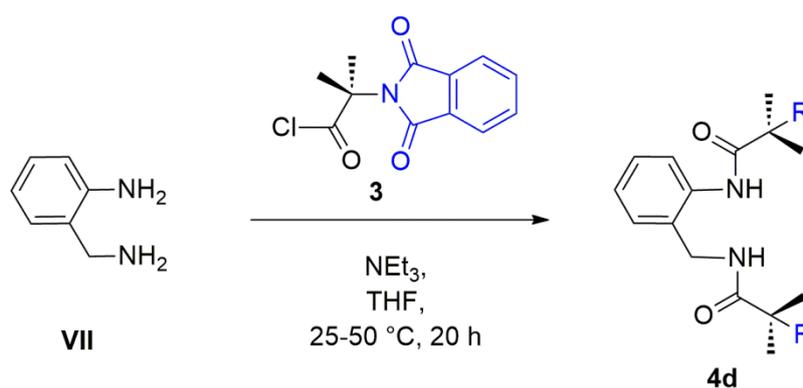


Abb. 92: Synthese von Verbindung **4d**.

Im Anschluss dran wurde das Reaktionsgemisch für 18 h bei Raumtemperatur und dann für 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Filtration erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels, um das Rohprodukt im Anschluss daran in Dichlormethan zu lösen. Es gilt zu erwähnen, dass bei dieser Reaktion in diversen Ansätzen nur ein Teil des Ausgangsmaterials zum doppelt geschützten Produkt **4d** umgesetzt wurde. Es ergab sich ein Produktgemisch, in dem neben dem gewünschten Produkt auch eine einseitig geschützte Verbindung **4.1d** isoliert wurde. Die Trennung war mittels MPLC-Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Elutionsgemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat möglich. In **Abb. 93** ist das gemessene ¹H-NMR-Spektrum der einseitig geschützten Verbindung **4.1d** dargestellt.

Durch die Integrationen wird ersichtlich, dass insgesamt acht aromatische Protonen vorhanden sind. Aus diesem Grund war die Abwesenheit einer Schutzgruppe zu postulieren. Das verbreiterte Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.87 ppm mit einer Triplett-Feinaufspaltung und das Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 4.38 ppm, welches der Methylenbrücke zugeordnet werden kann, koppeln mit einer Kopplungskonstante von 4 Hz. Da das Triplettssignal nur für ein Proton integriert, kann auf die in **Abb. 93** dargestellte Molekülstruktur der einseitig geschützten Verbindung **4.1d** geschlossen werden. In der Literatur wurde ebenfalls die zuvor beschriebene Kopplung an einem 200 MHz NMR-Gerät mit 5.7 Hz bei der Verbindung *N*-Benzylacetamid beobachtet.^[191] Weiterhin ist im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar, dass zwei Multiplettsignale im aromatischen Bereich des Spektrums im Bereich der chemischen Verschiebungen von 7.72-7.62 ppm vorhanden sind. Diese Signale sind den aromatischen Protonen der Schutzgruppe zuzuordnen.

Durch Optimierung der Synthese und durch Verwendung eines geringen Überschusses von Schutzgruppe **3** bei der Reaktion, führte die Reaktion selektiv zur doppelt geschützten Verbindung **4d**. Nach wässriger Aufarbeitung und Trocknung wurde der blassgelbe Feststoff mit einer Ausbeute von 84% erhalten.

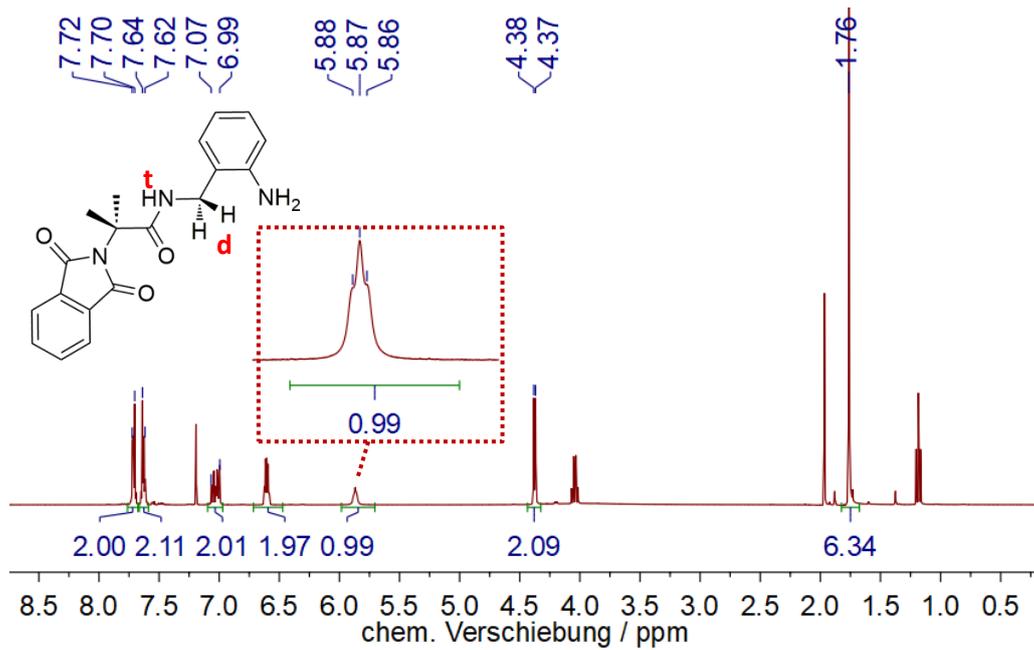


Abb. 93: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) der einseitig geschützten Verbindung **4.1d**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **4d** ist in **Abb. 95** dargestellt. Hierbei lassen sich die Signale durch Spektrenvergleich mit der einfach geschützten Verbindung **4.1d** zuordnen. Weiterhin erfolgte ein Vergleich des NMR-Spektrums mit einer ähnlichen Verbindung aus den Arbeiten von *Pierssens et al.*^[192]

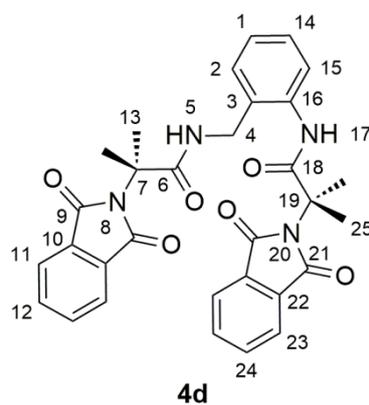


Abb. 94: Atomnummern Verbindung **4d**.

Im Spektrum der doppelt geschützten Verbindung **4d** ist das hinzukommende Multiplettsignal im Bereich der chemischen Verschiebungen zwischen 7.73 ppm und 7.68 ppm der zusätzlichen Schutzgruppe zuzuordnen. Weiterhin lässt sich die erfolgreiche Reaktion durch das Vorhandensein zweier Singulettssignale bei den chemischen Verschiebungen von 1.92 ppm und 1.42 ppm bestätigen. Diese Signale sind den Methylprotonen H-13 und H-25 zuzuordnen. Im Protonen-NMR-Spektrum zeigt sich, dass Dichlormethan aus der Aufarbeitung trotz intensiven Trocknens im ÖPV nicht vollständig entfernt wurde.

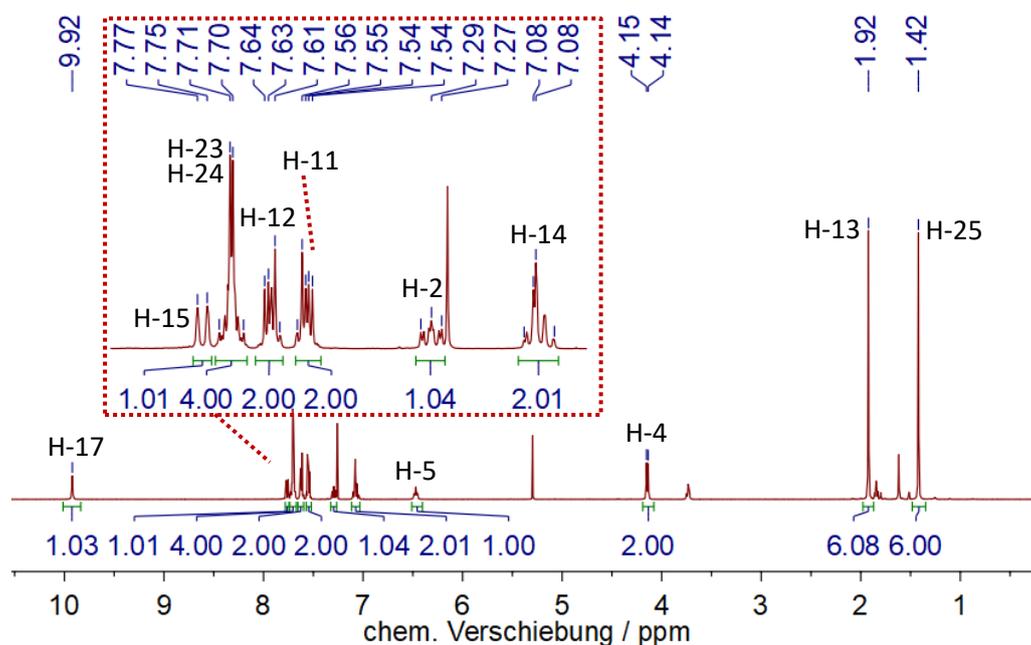


Abb. 95: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **4d**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum aus **Abb. 96** sind alle zu erwartenden Signale erkennbar. Eine genaue Zuordnung ist aufgrund des unsymmetrischen Aufbaus der Verbindung und mangels Literaturvergleichen nicht möglich. Es zeigen sich vier Signale im Tieffeldbereich des Spektrums bei den chemischen Verschiebungen von 173.9 ppm, 172.7 ppm, 169.0 ppm und 168.2 ppm, die den Carbonylkohlenstoffatomen C_6 , C_{18} , C_9 und C_{21} zuzuordnen sind. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind 12 Signale erkennbar. Hiervon sind je drei Signale

einer Schutzgruppe zuzuordnen, die verbleibenden sechs Signale entfallen auf die sechs aromatischen Kohlenstoffatome der benzyllischen *Head*-Gruppe. Das Kohlenstoffatom C₄ der Methylenbrücke kann einer chemischen Verschiebung von 40.7 ppm zugeordnet werden. Dieser Bereich der chemischen Verschiebung wurde ebenfalls in der Literatur für *N*-substituierte Benzylamine beobachtet.^[193]

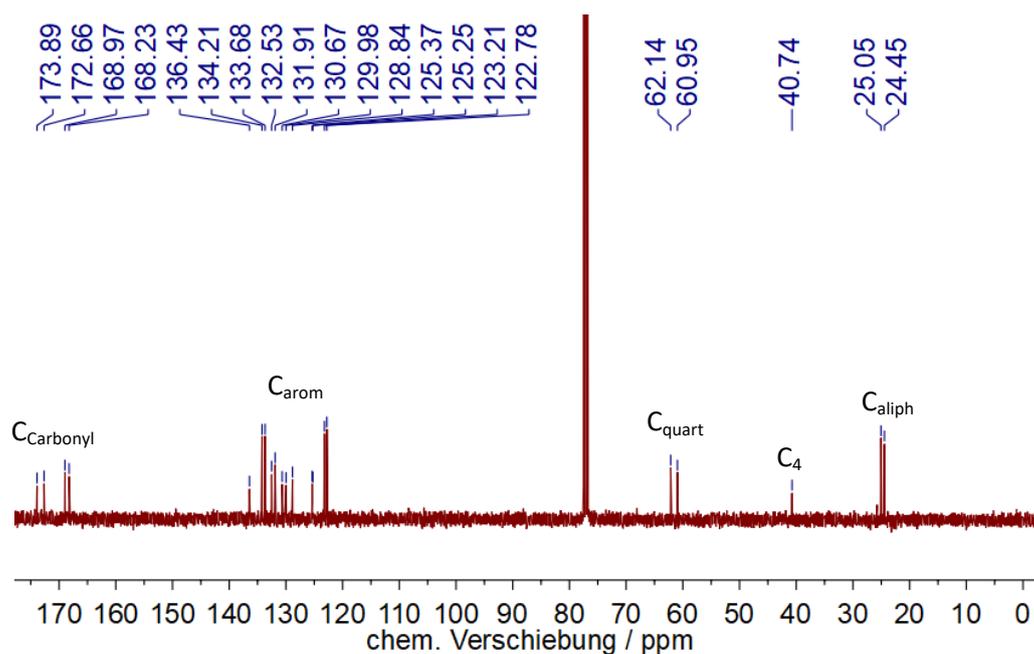


Abb. 96: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **4d**.

Zusammenfassend wurde Verbindung **4d** erfolgreich synthetisiert, was zusätzlich neben den NMR-Spektren durch ein Infrarotspektrum und eine Elementaranalyse bestätigt wurde. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in **Tab. 17** dargestellt.

Tab. 17: Elementaranalyse von Verbindung **4d**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$ ber.	67.38	5.11	10.14	
$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6 \times 0.30 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ber.	65.03	4.99	9.69	
exp. Werte	65.26	5.15	9.47	

Dabei ergibt sich unter Einberechnung von Dichlormethan ein Anteil von 0.30 Äquivalenten. Die angegebene Ausbeute berücksichtigt diesen Anteil an Dichlormethan, der zusätzlich durch NMR-Spektroskopie bestätigt wurde.

3.1.4.2 Synthese von Verbindung **5d**

Um aus der geschützten Verbindung **4d** die Diaminoverbindung **5d** als Ausgangsstoff für die Cyclisierungsreaktion zu erhalten, wurde die in **Abb. 97** dargestellte Synthesestrategie verwendet, die auf den Arbeiten von *Ing* und *Manske* basiert.^[175]

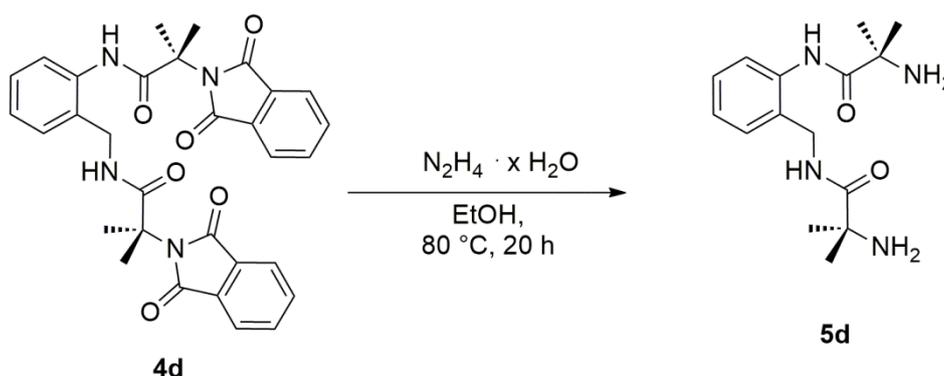
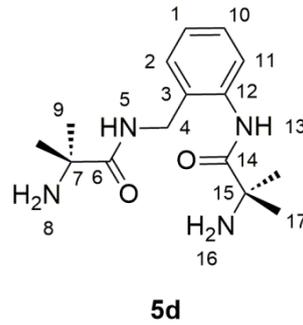
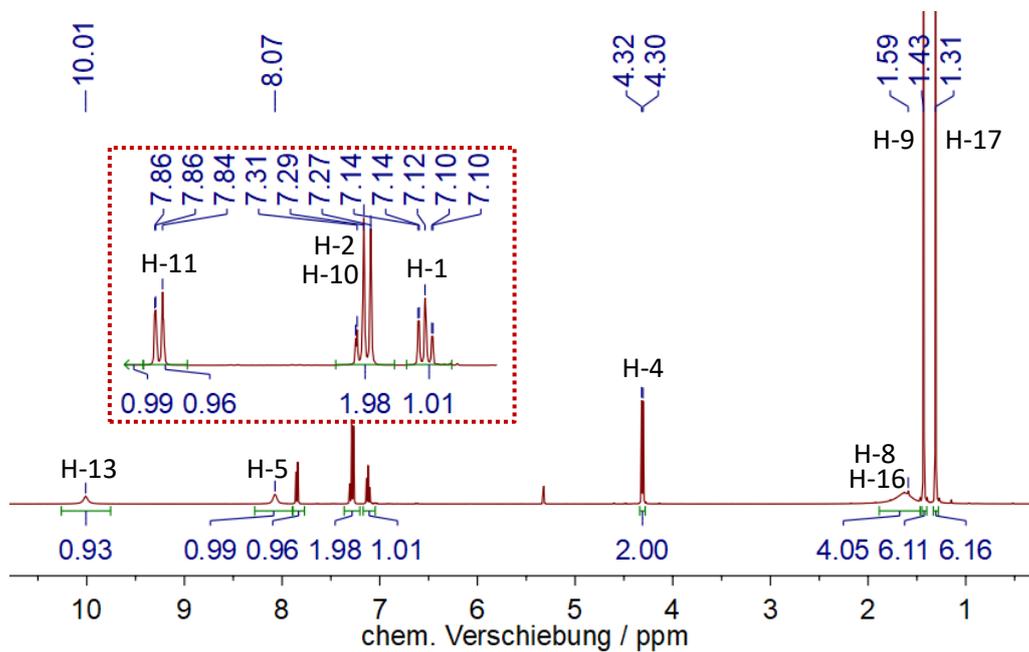


Abb. 97: Synthese von Verbindung **5d**.

Verbindung **4d** wurde in Ethanol suspendiert und unter Anwesenheit von Hydrazinhydrat für eine Dauer von 20 h bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bereits in den vorherigen Abschnitten 3.1.2.2 und 3.1.3.2 erwähnt. Verbindung **5d** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 76% erhalten. Zur Charakterisierung und Überprüfung der vollständigen Entschützung wurden NMR-Spektren gemessen. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in **Abb. 99** dargestellt.

Abb. 98: Atomnummern Verbindung **5d**.Abb. 99: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **5d**.

Die verbreiterten Singulettssignale bei den chemischen Verschiebungen von 10.01 ppm und 8.07 ppm sind den Amidprotonen H-13 und H-5 zuzuordnen. Die erfolgreiche Entschützung kann zusätzlich aufgrund des breiten Singulettssignals bei einer chemischen Verschiebung von 1.59 ppm für die vier Aminprotonen festgemacht werden. Das Dublettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 4.31 ppm ist den Protonen der Methylenbrücke zuzuschreiben, da sich eine 3J -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 8 Hz zu den Amidprotonen H-5 ergibt. Aufgrund der Signalbreite des bereits beschriebenen Signals des Amidprotons H-5 wurde diese Kopplung hier nicht beobachtet, jedoch erscheint das Signal

bei 8.07 ppm in **Abb. 100** leicht abgestuft, sodass eine Triplettsfeinstruktur nicht ausgeschlossen werden kann. Bei Betrachtung des aromatischen Bereiches fällt eine mögliche Signalüberlagerung auf. Aus diesem Grund wurde das Spektrum ebenfalls in Aceton- d_6 aufgenommen, welches in **Abb. 100** vergleichend, mit dem in Dichlormethan- d_2 gemessenen Spektrum, dargestellt ist.

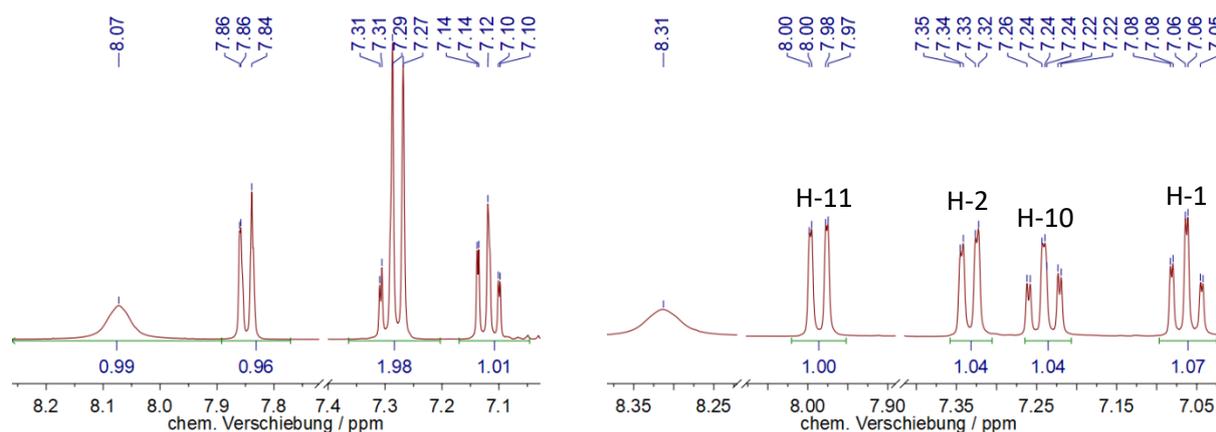


Abb. 100: aromatischer Bereich in CD_2Cl_2 (links) und in $\text{Aceton-}d_6$ (rechts).

In $\text{Aceton-}d_6$ ist eine feinere Aufspaltung ersichtlich. Dabei haben die beiden Dublettsignale eine dd-Feinstruktur und die beiden Triplettsignale eine td-Feinstruktur. Somit spaltet jedes aromatisches Proton in $\text{Aceton-}d_6$ einzeln auf, in CD_2Cl_2 fallen ein Dublettsignal und ein Triplettsignal zusammen. Die großen Kopplungskonstanten betragen in allen Fällen 8 Hz, was ein typischer Wert für ^3J -Kopplungen bei *ortho*-substituierten Benzolen darstellt.^[194] Es handelt sich um ABCD-Spinsystem^[194], dies kommt neben der Aufspaltung der aromatischen Protonen auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aus **Abb. 101** zum Tragen, da hier sechs Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome erkennbar sind. Weiterhin sind im Tieffeldbereich bei einer chemischen Verschiebung von 178.3 ppm und 177.1 ppm zwei Signale für die Carbonylkohlenstoffatome C_{14} und C_6 erkennbar. Die Signale für die quartären Kohlenstoffatome C_7 und C_{15} sind bei den chemischen Verschiebungen von 56.0 ppm und 55.2 ppm zu finden. Der Methylenkohlenstoff C_4 ist dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 40.5 ppm zuzuordnen. In Literaturspektren sind Methylenkohlenstoffatome in vergleichbarer chemischen Umgebung in einem

Verschiebungsbereich von 35-70 ppm zu finden.^[194] Schließlich lassen sich die aliphatischen primären Methylkohlenstoffatome C₉ und C₁₇ den beiden Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 29.5 ppm und 29.2 ppm zuordnen und liegen damit im Hochfeldbereich des Spektrums. Im Extremfall können Signale von Methylkohlenstoffatomen bei chemischen Verschiebungen im einstelligen Bereich liegen, wie das bei Tetramethylsilan der Fall ist.^[194]

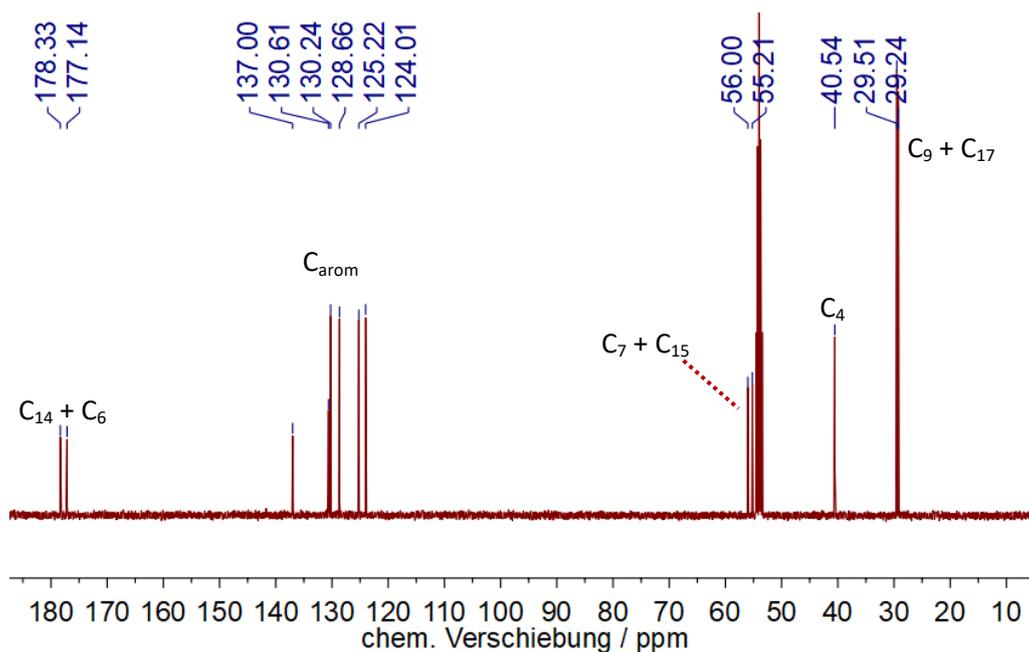


Abb. 101: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 100.6 MHz, RT) von Verbindung **5d**.

Das ATR-Infrarotspektrum von Verbindung **5d** bestätigt die erfolgreiche Synthese der Verbindung. Bei den Wellenzahlen von 3356 cm⁻¹ und 3330 cm⁻¹ sind ν(N-H) erkennbar, während bei den Wellenzahlen von 2972 cm⁻¹ und 2932 cm⁻¹ Schwingungsbanden für aliphatische ν(C-H)-Schwingungen liegen. Aufgrund der intensiven Banden der *N,H*-Schwingungen sind keine aromatischen ν(C-H) erkennbar, jedoch ist das Signal bei einer Wellenzahl von 1506 cm⁻¹ aromatischen ν(C-C)-Schwingungen zuzuordnen, wodurch das Vorhandensein der aromatischen *Head*-Gruppe bestätigt wird. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in **Tab. 18** dargestellt. Im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **5d** ist ein Signal erkennbar, welches Dichlormethan zugehörig ist.^[182] Dieses stammt aus der Aufarbeitung und wurde trotz intensiven Trocknens im ÖPV und Umkristallisation aus

n-Pentan nicht restlos entfernt. Die zuvor angegebene Ausbeute berücksichtigt den Gehalt an Dichlormethan in der Verbindung **5d**.

Tab. 18: Elementaranalyse von Verbindung **5d**.

	C	H	N	[%]
C ₁₅ H ₂₄ N ₄ O ₂ ber.	61.62	8.27	19.16	
C ₁₅ H ₂₄ N ₄ O ₂ x 0.20 CH ₂ Cl ₂ ber.	59.01	7.95	18.11	
exp. Werte	59.38	8.13	17.94	

3.1.4.3 Synthese von Verbindung **8d**

Bei diesem finalen Reaktionsschritt wurde der Makrozyklus **8d** ausgebildet.

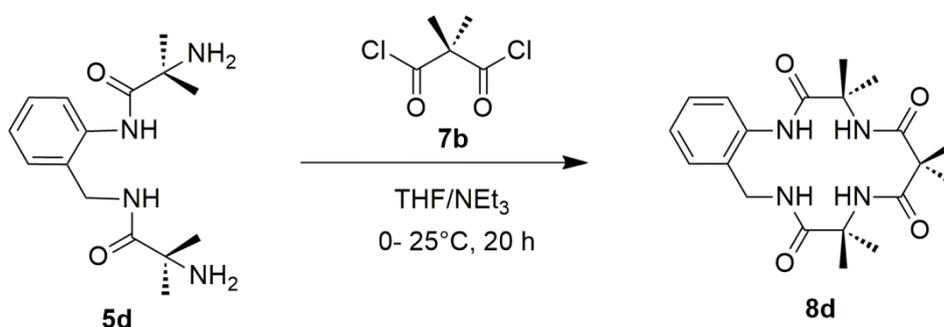


Abb. 102: Synthese von Verbindung **8d**.

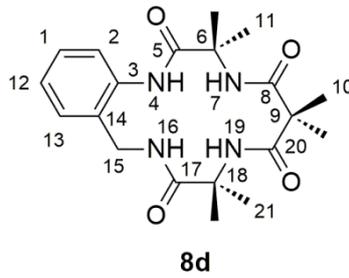
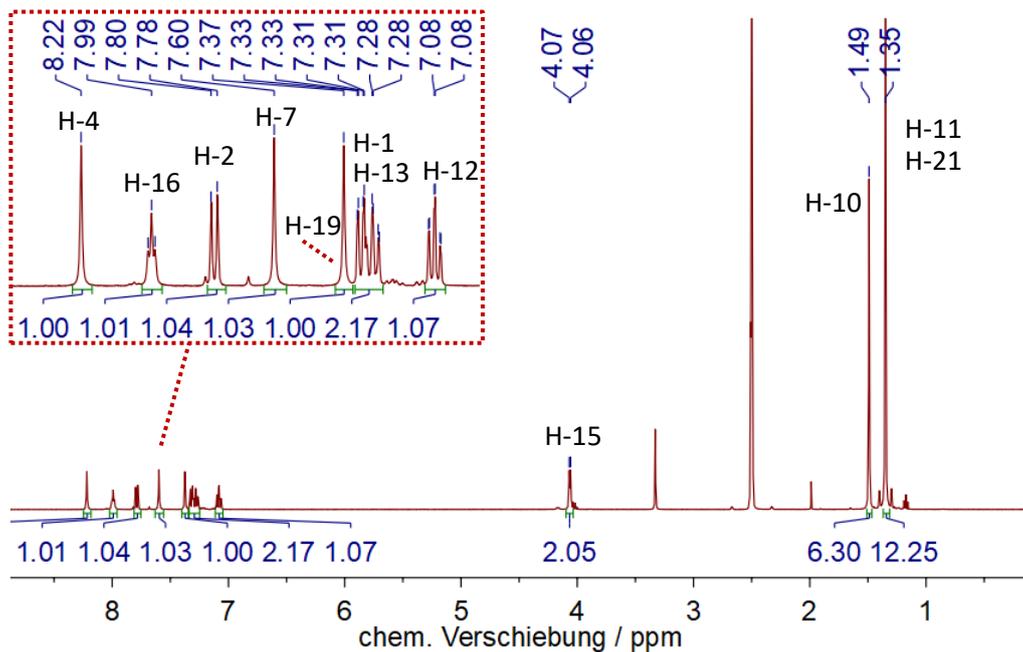
Wie bei allen makrozyklischen Verbindungen **8** in dieser Arbeit, orientierte sich deren Synthese an den ursprünglichen Arbeiten von *T. J. Collins* mit einigen Änderungen bei der Aufarbeitung.^[39] Die zielführende Synthesestrategie war identisch zur Synthese von Verbindung **8b**, bei der die Base Triethylamin mit der entschützten Verbindung **5** zusammen in Tetrahydrofuran gelöst und nicht, wie bei den bereits diskutierten Verbindungen **8a** und

8c, im Reaktionsgefäß vorgelegt wurde. Im Gegensatz zur Verbindung **8b**, war es notwendig das Reaktionsgemisch der in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindung **8d** säulenchromatographisch aufzuarbeiten. Dabei kam MPLC-Säulenchromatographie über Kieselgel zum Einsatz. Die Säule wurde mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat eluiert. Verbindung **8d** wurde nach der Variation einiger Parameter bei der Synthese, wie die Menge des vorgelegten Lösungsmittel und der Veränderung der Zugabegeschwindigkeit, als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 54% analysenrein erhalten, was sind in den Ergebnissen der Elementaranalyse aus **Tab. 19** widerspiegelt.

Tab. 19: Elementaranalyse von Verbindung **8d**.

	C	H	N	[%]
C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₄ ber.	61.84	7.27	14.42	
C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₄ exp.	61.33	7.26	13.99	

Der Schmelzpunkt wurde mit 275-276 °C bestimmt. Verbindung **8d** wies eine sehr geringe Löslichkeit in deuteriertem Chloroform auf, weshalb zur Messung der NMR-Spektren DMSO-d₆ zum Einsatz kam. Die Zuordnung der Protonen im ¹H-NMR-Spektrum wurde neben Spektrenvergleich, unter Zuhilfenahme der 2D-NMR-Spektroskopie realisiert. Das Amidproton H-4 bei einer chemischen Verschiebung von 8.22 ppm weist im *H,H*-COSY-Spektrum aus **Abb. 105** keine Kopplung zu einem anderen Wasserstoffatom auf, während das angedeutete Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 7.99 ppm im *H,H*-COSY eine ³J_{H,H}-Kopplung zu den Protonen der Methylenbrücke H-15 bei einer chemischen Verschiebung von 4.07 ppm zeigt. Die beiden Singulettssignale für die Amidprotonen H-7 und H-19 bei den chemischen Verschiebungen von 7.60 ppm und 7.37 ppm weisen ebenfalls keine *H,H*-Kopplungen auf. Weitere Kopplungen sind zwischen den aromatischen Protonen zu beobachten. Die Zuordnung der aromatischen Protonen ist an die zuvor diskutierte Verbindung **5d** angelehnt. Im Lösungsmittel DMSO-d₆ zeigt sich hier ebenfalls, dass ein Signal im aromatischen Bereich des Spektrums als Multiplettsignal aufgelöst wird.

Abb. 103: Atomnummern Verbindung **8d**.Abb. 104: ^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **8d**.

Weiterhin ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1.49 ppm den Protonen H-10 und das Signal bei 1.35 ppm den Protonen H-11 und H-21 zuzuordnen. Die Protonen H-11 und H-21 fallen bei der makrozyklischen Verbindung **8d** zu einem Signal zusammen und spalten in keine zwei Signale auf, wie dies bei Verbindung **5d** beobachtet wurde. Dies ist auf eine erhöhte Symmetrie des Makrozyklus **8d** im Vergleich zur Ligandenvorstufe **5d** zurückzuführen. In **Abb. 106** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum dargestellt. Das Methylenkohlenstoffatom C_{15} ist bei einer chemischen Verschiebung von 42.8 ppm zu finden. Dies kann durch das HMQC-Spektrum aus **Abb. 107** bestätigt werden, da dort eine

$^1J_{C,H}$ -Kopplung erkennbar ist. Die genannte Kopplung ist durch die rote Linie im entsprechenden Spektrum gekennzeichnet.

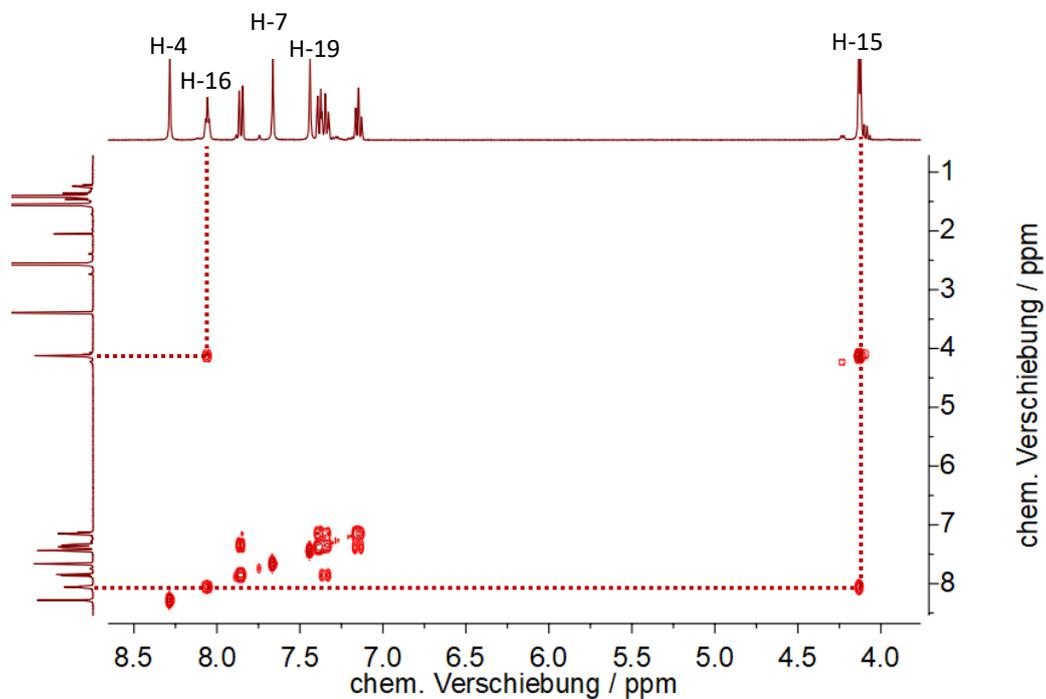


Abb. 105: Ausschnitt aus H,H -COSY-Spektrum von Verbindung **8d**.

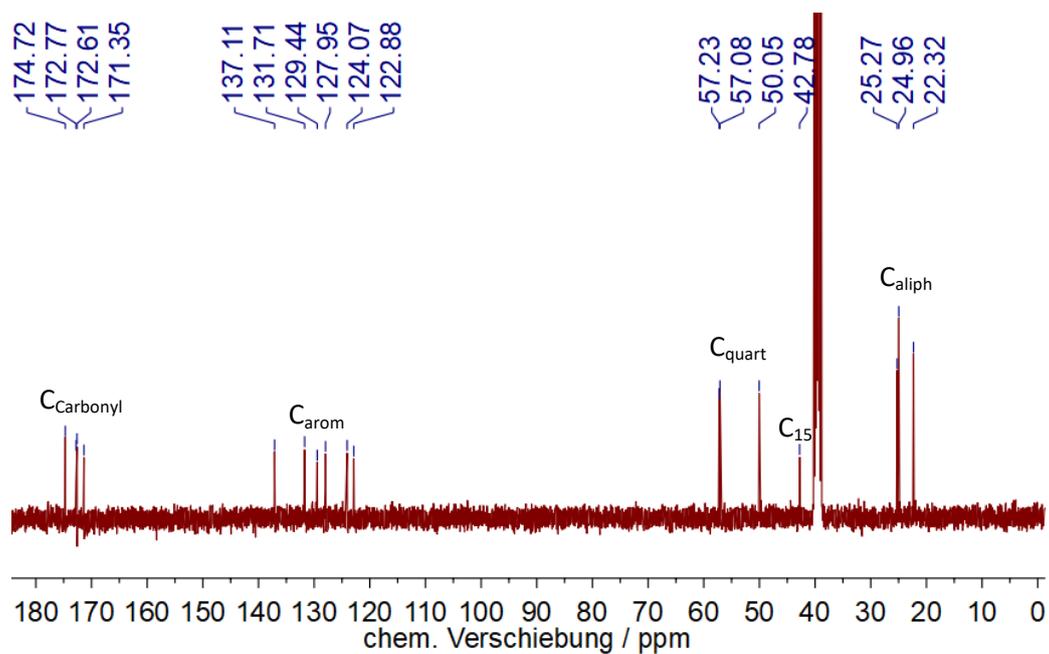
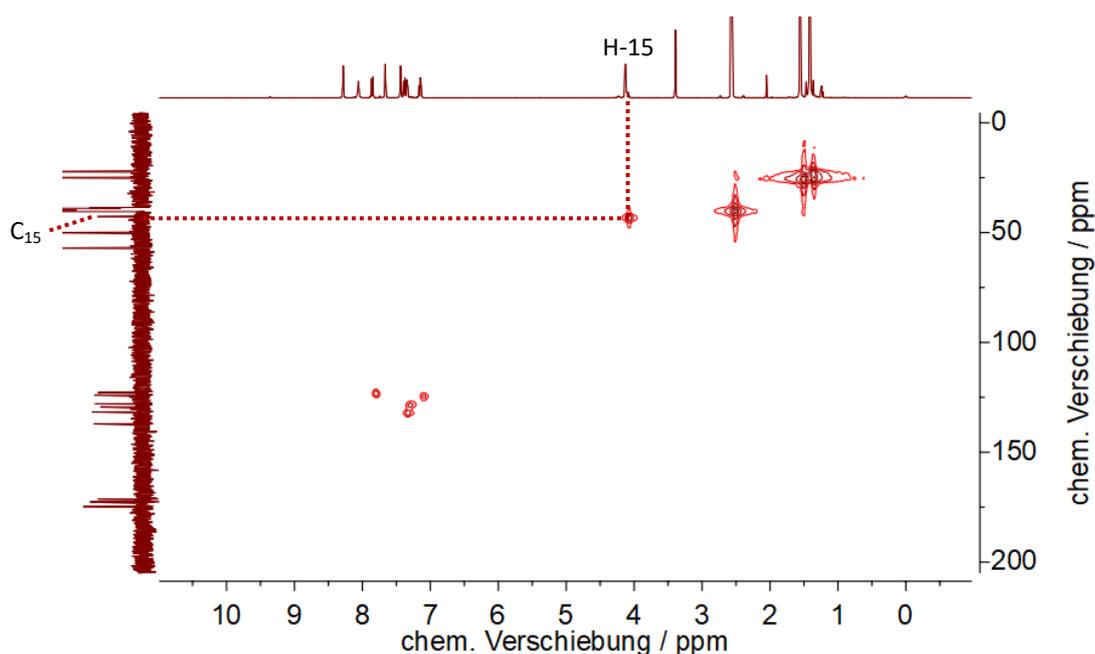


Abb. 106: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **8d**.

Abb. 107: HMBC-Übersichtsspektrum von Verbindung **8d**.

Im aromatischen Bereich des HMBC-Spektrums, welcher in **Abb. 108** vergrößert dargestellt ist, sind die Signale für die Kohlenstoffatome C_2 und C_{12} aufgrund der $^1J_{C,H}$ -Kopplung eindeutig zuzuordnen. Es wurde beobachtet, dass zwei der sechs Signale im aromatischen Bereich keine $^1J_{C,H}$ -Kopplungen aufweisen, wodurch diese Signale den quartären Kohlenstoffatomen C_3 und C_{14} zuzuschreiben sind. Aufgrund der Multipliettaufspaltung der aromatischen Protonen H-1 und H-13 sind die korrespondierenden ^{13}C -Signale nicht eindeutig zuzuordnen.

Um $^{2/3}J_{C,H}$ -Kopplungen zu untersuchen, wurde ein HMBC-Spektrum gemessen. Der aromatische Bereich des Spektrums ist in **Abb. 109** dargestellt. Dabei kann eine $^3J_{C,H}$ -Kopplung des Amidprotons H-4 mit dem Kohlenstoffatom C_2 des aromatischen Ringes beobachtet werden. Weiterhin ist eine $^3J_{C,H}$ -Kopplung zwischen dem aromatischen Proton H-2 und dem Kohlenstoffatom C_{12} vorhanden, ebenso wie eine Kopplung zwischen dem Proton H-12 und dem Kohlenstoffatom C_2 . Diese Kopplungen sind in **Abb. 109** grün eingefärbt. Eine genaue Zuordnung der vorher beschriebenen quartären Kohlenstoffatome C_3 und C_{14} ist durch die beobachtete $^3J_{C,H}$ -Kopplung des Signals bei einer chemischen Verschiebung von etwa 130 ppm mit den Protonen H-2 und H-12 möglich, da beide Protonen einen Abstand von drei Bindungen zum Kohlenstoff C_{14} aufweisen.

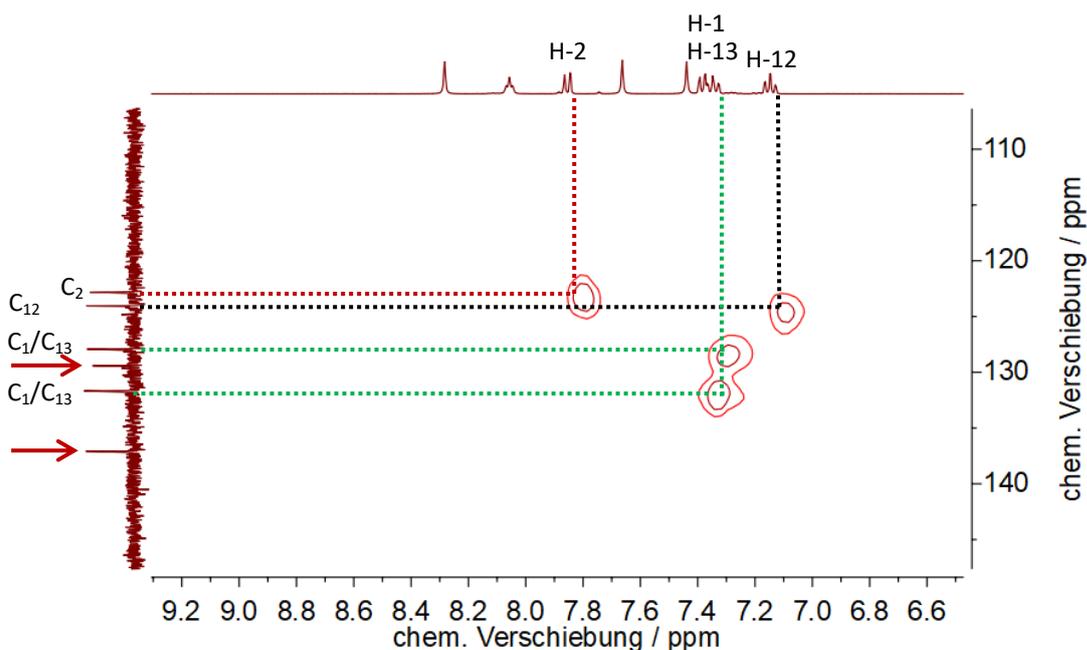


Abb. 108: aromatischer Bereich des HMQC-Spektrums von Verbindung **8d**.

Die beobachteten Kopplungen sind in rot dargestellt. Die Zuordnung deckt sich mit einer weiteren Beobachtung, dass das Multiplettsignal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem ^{13}C -Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 137 ppm koppelt. Dies ist in **Abb. 109** in blau dargestellt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um $^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen. Das beschriebene $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal kann dem Kohlenstoffatom C_3 zugeordnet werden. In der Literatur wird die chemische Verschiebung des entsprechenden Kohlenstoffatoms im Acetanilid mit 138.2 ppm angegeben.^[194]

Die Zuordnung der Carbonylkohlenstoffatome erfolgte ebenfalls unter Zuhilfenahme des HMBC-Spektrums. Eine genaue Darstellung befindet sich in **Abb. 260** im Anhang dieser Arbeit. Hierbei wurden $^2J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen beobachtet. Die Zuordnung der Signale im aliphatischen Bereich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums erfolgte mit Hilfe des in **Abb. 261** dargestellten Ausschnittes des HMBC-Spektrums. Hierbei wurden $^2J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen zwischen den Methylprotonen und den quartären Kohlenstoffatomen und, wie in **Abb. 110** dargestellt, $^3J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen zwischen den Methylprotonen und den in räumlicher Nähe stehenden Methylkohlenstoffatomen beobachtet.

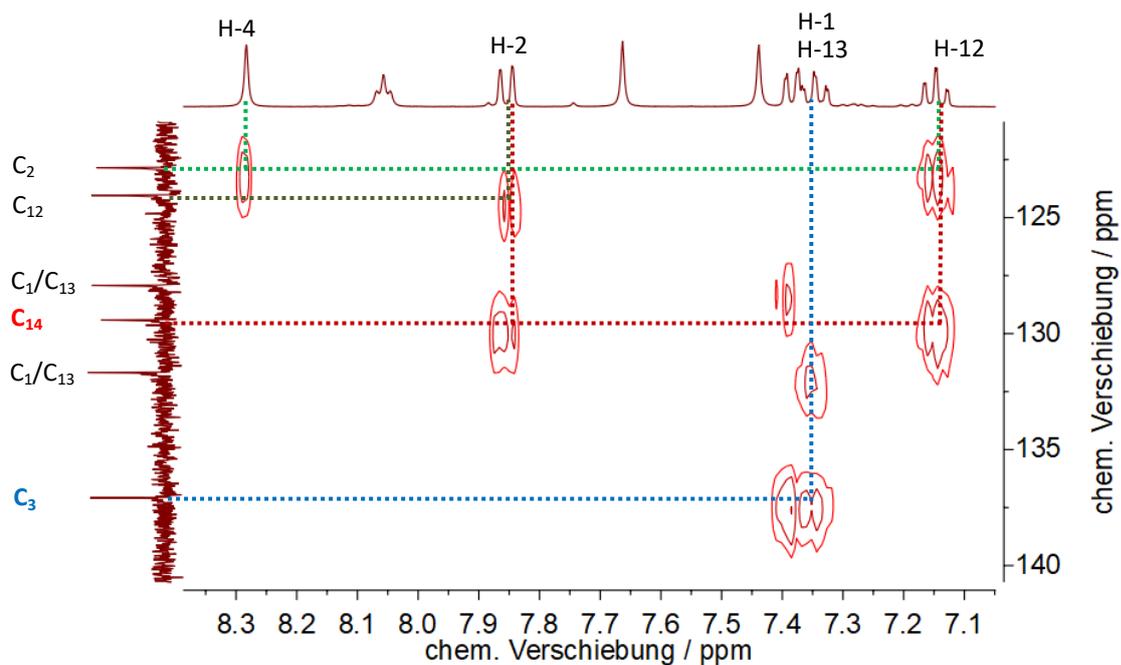


Abb. 109: aromatischer Bereich des HMBC-Spektrums von Verbindung **8d**.

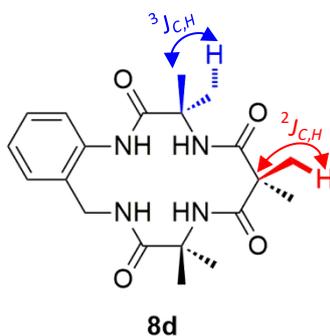


Abb. 110: ${}^2J_{C,H}$ - und ${}^3J_{C,H}$ -Kopplungen bei Verbindung **8d**.

Verbindung **8d** wurde somit erfolgreich analysenrein dargestellt. Es wurde gezeigt, dass die Synthese eines tetraamidomakrozyklischen Liganden mit unsymmetrischer *Head*-Gruppe möglich ist. Mittels 2D-NMR-Spektroskopie und der daraus erfolgten Signalzuordnung wurde die erfolgreiche Synthese untermauert.

3.1.5 Übersicht: Synthese von Verbindung **8e** und **8f**

Nachdem das Ligandensystem vielfältiger Modifikation der *Head*-Gruppe unterlag, sollte im weiteren Verlauf der Arbeit eine Variation der *Tail*-Gruppe erfolgen. Bei Betrachtung der geschichtlichen Entwicklung des Ligandensystems lassen sich vielfältige Variationen der *Tail*-Gruppe ausmachen.^[39] Nach Umsetzung zu Eisen(III)komplexen wurden diese auf ihre Katalysatorlebensdauer und Stabilität untersucht.^[145] Es wurde postuliert, dass die in der Oxidationskatalyse aktive Eisen(V)oxospezies ein Wasserstoffatom aus der *Tail*-Gruppe des Liganden abstrahieren können.^[39,145]

Somit ist die Synthese von Liganden mit verschiedenen *Tail*-Gruppen mit anschließender Komplexierung und Untersuchung auf ihre Stabilität von großem Interesse. Da bei den bisherigen Ligandensystemen ein Rückgrat aus 2,2-Dimethylmalonsäure zum Einsatz kam, sollten an dieser Stelle weitere Grundstrukturen getestet werden. In der Bachelorarbeit von *W. M. Sönmez* unter meiner Betreuung wurde der Tetraamidomakrozyklus **8c** mit Naphthalin in der *Head*-Gruppe durch den Einsatz zweier verschiedener *Tail*-Gruppen variiert.^[195] Es wurden zwei neuartige Liganden **8e** und **8f** erhalten. Verbindung **8e** enthält zwei Ethylgruppen, während Verbindung **8f** einen Cyclobutanring als *Tail*-Gruppe besitzt. Die verwendeten Strukturen besitzen Unterschiede bezüglich ihrer *C,H*-Bindungsstärke und ihrer Flexibilität und könnten aus diesem Grund Unterschiede bezüglich ihrer Stabilität gegenüber radikalischen Zwischenstufen bei Oxidationsreaktion aufweisen.^[39] Maßgeblich für die Stabilität der erhaltenen Ligandenstrukturen sind neben den *C,H*-Bindungsstärken auch die Radikal-Stabilisierungsenergien der Substituenten. Eine Wasserstoffatomabstraktion ist umso unwahrscheinlicher, je weniger stabilisiert das intermediär entstehende Radikal ist.^[196] Schließlich sollten die erhaltenen Liganden **8e** und **8f** in den Arbeiten von *W. M. Sönmez* zu den Eisen(III)komplexen weiter umgesetzt werden.^[195]

Die Synthese beider Liganden erfolgte, wie in **Abb. 111** dargestellt, ausgehend von Verbindung **5c** unter Verwendung der entsprechenden Säurechloride **7a** und **7c**.

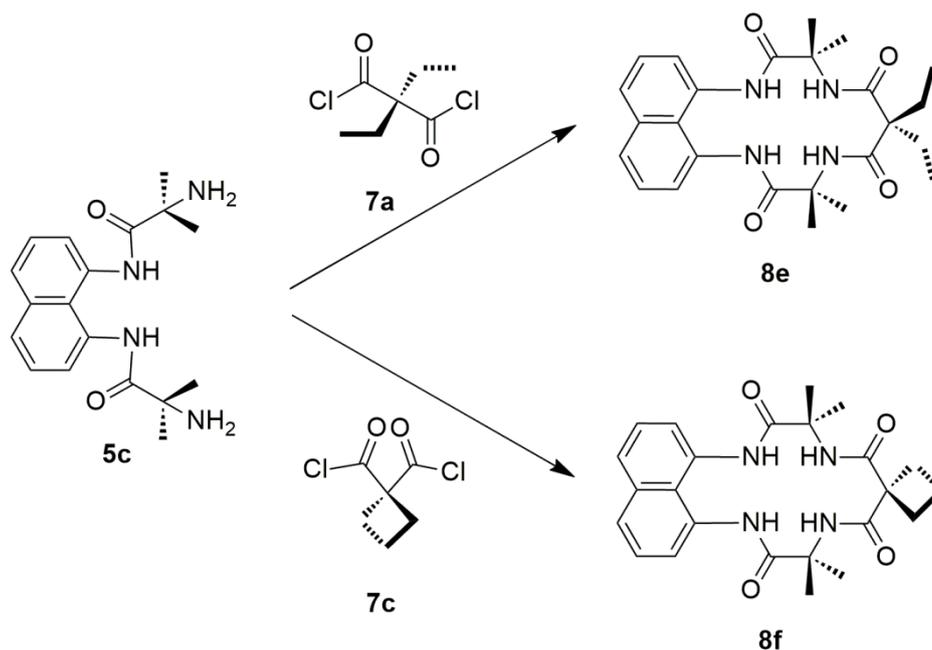
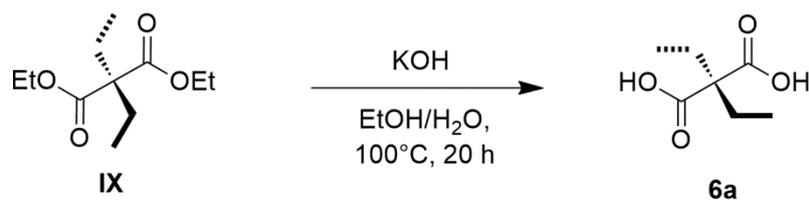


Abb. 111: Synthesestrategie der Verbindungen **8e** und **8f**.

Die Verbindungen **7a** und **7c** wurden ausgehend von den entsprechenden Carbonsäuren dargestellt. Die Carbonsäure **VIII** für die Synthese von **7c** wurde kommerziell erworben. Aufgrund von Problemen bei der Verfügbarkeit der Carbonsäure für Verbindung **7a** wurde auf die Diethylesterverbindung **IX** zurückgegriffen. In den folgenden Abschnitten wird die Synthese der Verbindungen **7a** und **7c** ausgehend von diesen Verbindungen **VIII** und **IX** diskutiert.

3.1.5.1 Synthese von Verbindung **7a**

Die Synthese der Verbindung **7a** erfolgte in einer zweistufigen Synthese über das Zwischenprodukt 2,2-Diethylmalonsäure **6a**. Der erste Schritt der Synthesestrategie ist demnach eine Esterspaltungsreaktion, die in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durchgeführt wurde.^[197,198]

Abb. 112: Synthese von Verbindung **6a**.^[197]

Hierbei wurde Verbindung **IX** in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser im Volumenverhältnis 2:1 gelöst. Nach Zugabe von Kaliumhydroxid wurde das Gemisch für 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das gewünschte Produkt **6a** mit einer Ausbeute von 99% analysenrein erhalten, wodurch in meinen Arbeiten die Literatursausbeuten von 86%^[195] und 93%^[197] übertroffen wurden. Der Schmelzpunkt von Verbindung **6a** wurde mit 124-125 °C (Literatur: 125 °C)^[198] bestimmt. Zur vollständigen Charakterisierung wurde NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in **Abb. 113** und **Abb. 114** dargestellt.

Das Quartettsignal im ¹H-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 2.01 ppm mit einer ³J_{H,H}-Kopplung von 8 Hz ist den Protonen H-3 zuzuordnen. Weiterhin ist das Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 0.92 ppm mit einer ³J_{H,H}-Kopplung von 8 Hz durch die Protonen H-4 zu begründen. Im ¹³C-NMR-Spektrum aus **Abb. 114** sind vier Signale erkennbar. Das Signal im Tieffeldbereich des Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von 177.1 ppm ist dem Carbonylkohlenstoffatom C₁ zugehörig, während das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom C₂ bei einer chemischen Verschiebung von 59.1 ppm liegt. Im Hochfeldbereich des Spektrums, indem sich typischerweise die Signale für Methylkohlenstoffatome befinden, ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9.2 ppm dem Kohlenstoffatom C₄ zuzuschreiben.^[194] Schließlich ist das Signal für das Methylenkohlenstoffatom C₃ bei einer chemischen Verschiebung von 27.8 ppm zu detektieren. Das aufgenommene Infrarotspektrum von Verbindung **6a** zeigt in einem Wellenzahlenbereich von 3300 cm⁻¹ bis 2250 cm⁻¹ Überlagerungen von aliphatischen ν(C-H) mit der ν(O-H)-Schwingung. Die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1691 cm⁻¹ ist der Carbonylvalenzschwingung zuzuordnen.

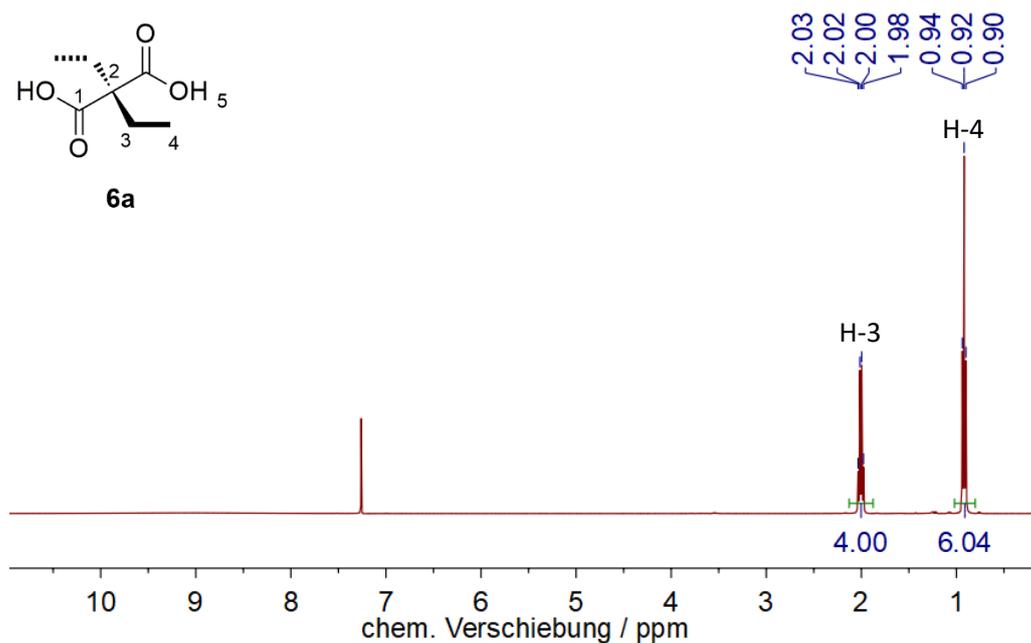


Abb. 113: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **6a**.

Die in **Tab. 20** dargestellten Ergebnisse der Elementaranalyse untermauern die erfolgreiche Synthese von Verbindung **6a**.

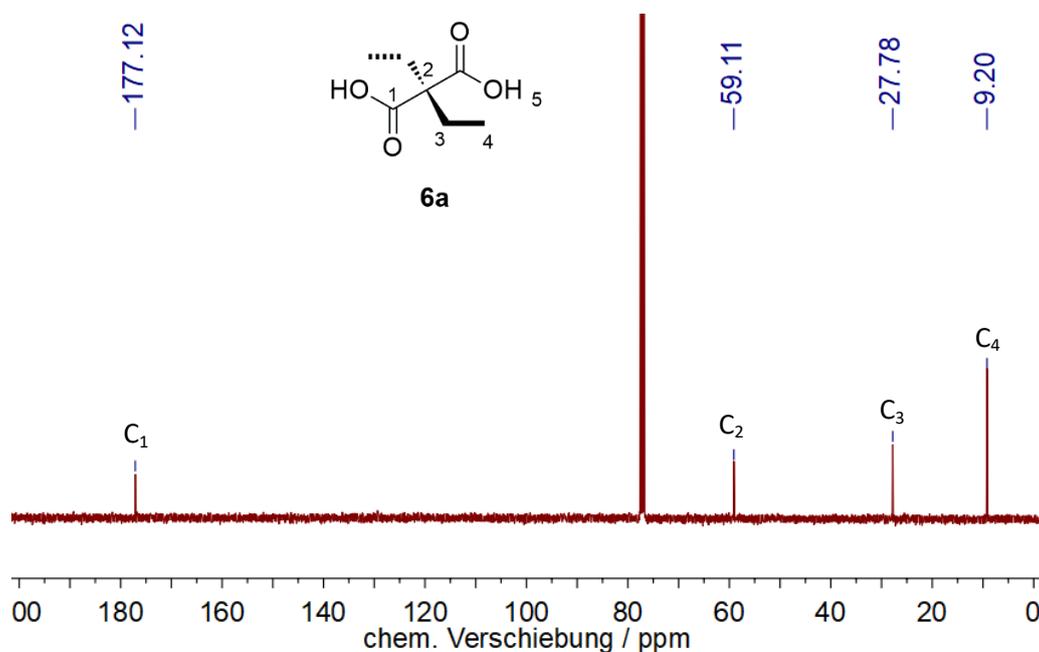
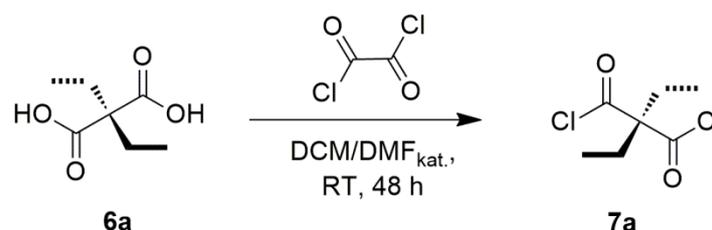


Abb. 114: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, RT) von Verbindung **6a**.

Tab. 20: Elementaranalyse von Verbindung **6a**.

	C	H	N	[%]
C ₇ H ₁₂ O ₄ ber.	52.49	7.55	0	
C ₇ H ₁₂ O ₄ exp.	52.35	7.53	0	

Der zweite Schritt der Synthesestrategie ist eine Chlorierungsreaktion mit Oxalylchlorid, die in Anlehnung an Literaturvorschriften durchgeführt wurde.^[178,199] Bereits in der Bachelorarbeit von *W. M. Sönmez* war es möglich, die Ausbeute bei dieser Reaktion durch Anpassung der Reaktionszeit deutlich zu erhöhen.^[195]

Abb. 115: Synthese von Verbindung **7a**.^[178,195,199]

Die Umsetzung erfolgte hierbei unter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung trockener, entgaster Lösungsmittel. Die Reaktionszeit wurde auf 48 h erhöht, da bei der Reaktionszeit aus der Literatur von 1.5 h nur eine geringe Ausbeute an Verbindung **7a** isoliert wurde.^[195,199] Verbindung **7a** wurde nach destillativer Aufarbeitung im Hochvakuum als blassgelbes Öl mit einer Ausbeute von 74% isoliert. Die gemessenen NMR-Spektren sind im Anhang dieser Arbeit zu finden. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **7a** weisen ein identisches Aufspaltungsmuster verglichen mit Verbindung **6a** auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist beim Signal für das quartäre Kohlenstoffatom C₂ eine Tieffeldverschiebung zu beobachten. Neben einem Infrarotspektrum wurde Verbindung **7a** elementaranalytisch untersucht. Die in **Tab. 21** dargestellten experimentellen Ergebnisse stimmen mit den

theoretisch berechneten Werten gut überein. Daraus kann schlussgefolgert werden, dass Verbindung **7a** erfolgreich analysenrein dargestellt wurde.

Tab. 21: Elementaranalyse von Verbindung **7a**.

	C	H	N	[%]
C ₇ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ ber.	42.67	5.11	0	
C ₇ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ exp.	42.77	5.11	0	

3.1.5.2 Synthese von Verbindung **7c**

Die Synthese von Verbindung **7c** verlief in Anlehnung an die Synthese von Verbindung **7a** ausgehend von der kommerziell erworbenen Verbindung **VIII** unter Schutzgasbedingungen. Die optimale Synthesedauer bei den angegebenen Reaktionsbedingungen wurde durch *W. M. Sönmez* mit 24 h bestimmt.^[195,199]

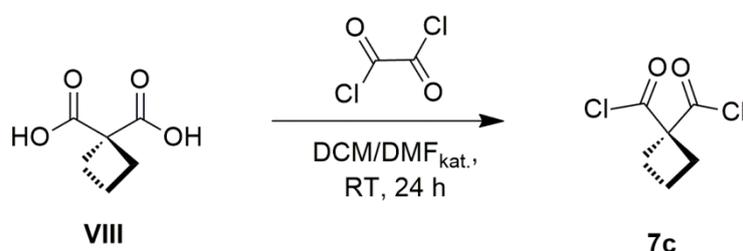


Abb. 116: Synthese von Verbindung **7c**.^[178,195,199]

Verbindung **7c** war als farbloses Öl nach destillativer Aufarbeitung im Hochvakuum mit einer Ausbeute von 73% analysenrein zu erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **7c** ist in **Abb. 117** dargestellt. Das Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 2.74 ppm mit einer ³J_{H,H}-Kopplung von 8 Hz ist dabei den Protonen H-3 zuzuordnen.

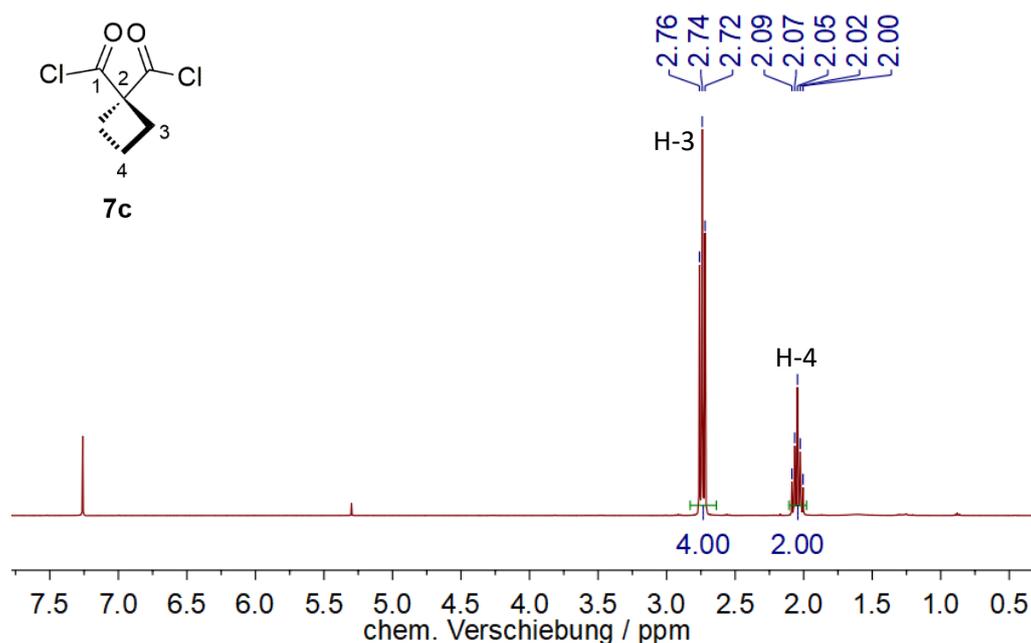


Abb. 117: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **7c**.

Das zu einem Quintett aufgesplattene Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.05 ppm ist den Protonen H-4 zuzuschreiben. Außerdem ist hier ebenfalls eine *H,H*-Kopplung der Größe 8 Hz zu beobachten. Im dargestellten ^{13}C -NMR-Spektrum aus **Abb. 118** sind alle zu erwartenden Signale erkennbar. Dabei erfolgte die Zuordnung der Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome mit Hilfe eines NMR-Vorhersageprogramms. In der Literatur wurden bis zum heutigen Zeitpunkt keine ^{13}C -NMR spektroskopischen Daten zu Verbindung **7c** publiziert.

Die in **Tab. 22** dargestellten Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen, dass Verbindung **7c** analysenrein dargestellt wurde.

Tab. 22: Elementaranalyse von Verbindung **7c**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ ber.	39.81	3.34	0	
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ exp.	39.73	3.24	0	

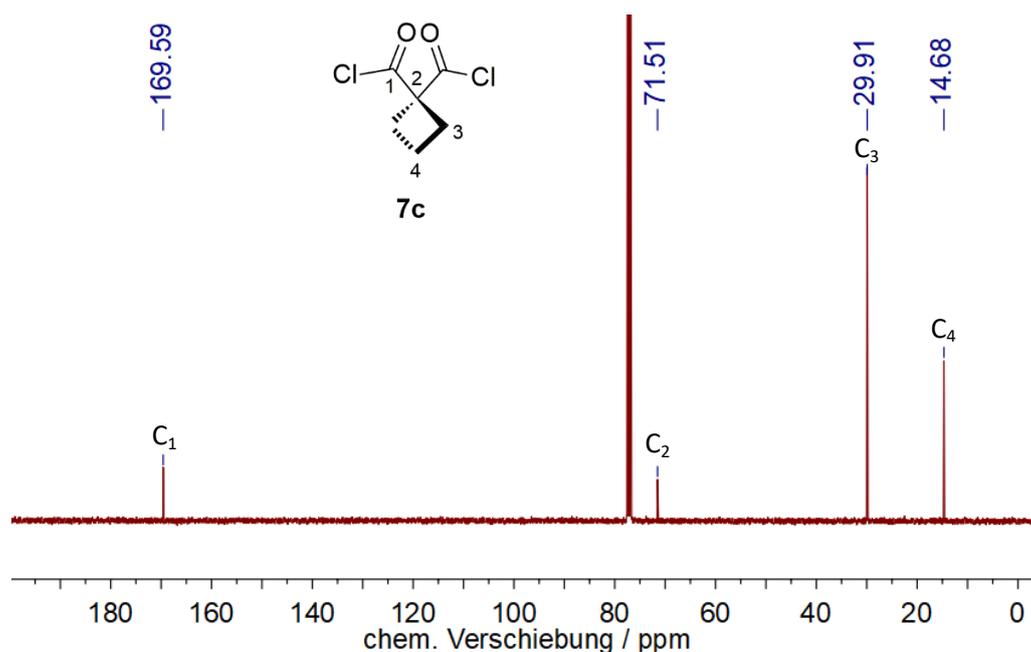


Abb. 118: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **7c**.

3.1.5.3 Synthese der Verbindungen **8e** und **8f**

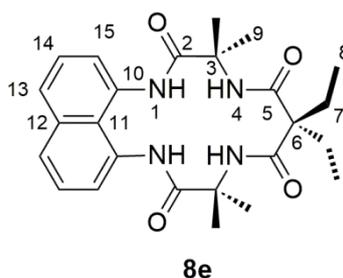
Die erfolgreich dargestellten Verbindungen **7a** und **7c** wurden im nächsten Schritt mit der Ligandenvorstufe **5c** weiter zu den Makrozyklen **8e** und **8f** umgesetzt. Die hierbei angewandte Synthesestrategie basierte auf den erfolgreichen Makrozyklensynthesen der Verbindungen **8a-d** mittels Zutropfen der Reaktanden über einen Zeitraum von 1 h zu einem vorgelegten Gemisch aus trockenem, entgastem Tetrahydrofuran und der Base Triethylamin.

Verbindung **8e** wurde hierbei nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 21% und einem Schmelzpunkt von 253-254 °C erhalten. Die Synthese der Verbindung erwies sich neben der geringen Ausbeute auch nicht immer reproduzierbar.^[195] Trotz intensiven Trocknens im ÖPV war Ethylacetat, welches aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung stammt, nicht komplett zu entfernen. Dies wurde zusätzlich durch die Elementaranalyse aus **Tab. 23** bestätigt.

Tab. 23: Elementaranalyse von Verbindung **8e**.

	C	H	N	[%]
C ₂₅ H ₃₂ N ₄ O ₄ ber.	66.35	7.13	12.38	
C ₂₅ H ₃₂ N ₄ O ₄ x 0.45 EtOAc ber.	65.40	7.29	11.38	
exp. Werte	65.26	7.23	11.54	

In **Abb. 120** ist das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8e** dargestellt. Die beobachtete Einlagerung von Ethylacetat ist durch das NMR-Spektrum nachzuvollziehen.^[182] Die erfolgreiche Synthese des tetraamidomakrozyklischen Liganden ist zu bestätigen, da alle Signale der in **Abb. 119** dargestellten Struktur zugeordnet werden können.

Abb. 119: Atomnummern Verbindung **8e**.

Das Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 9.05 ppm ist den Amidprotonen H-1 zuzuordnen. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind die bekannten Signale für die Protonen H-13, H-15 und H-14 zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 6.22 ppm liegen die Signale für die Amidprotonen H-4. Im aliphatischen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von 1.99 ppm befindet sich das Quartettsignal der Methylenprotonen H-7. Diese koppeln mit einer Kopplungskonstante von 8 Hz mit den Protonen H-8. Deren sich aus der Kopplung ergebendes Triplettssignal liegt bei einer chemischen Verschiebung von 0.87 ppm. Schließlich ist die Anwesenheit der

Methylprotonen H-9 durch das Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 1.68 ppm zu bestätigen.

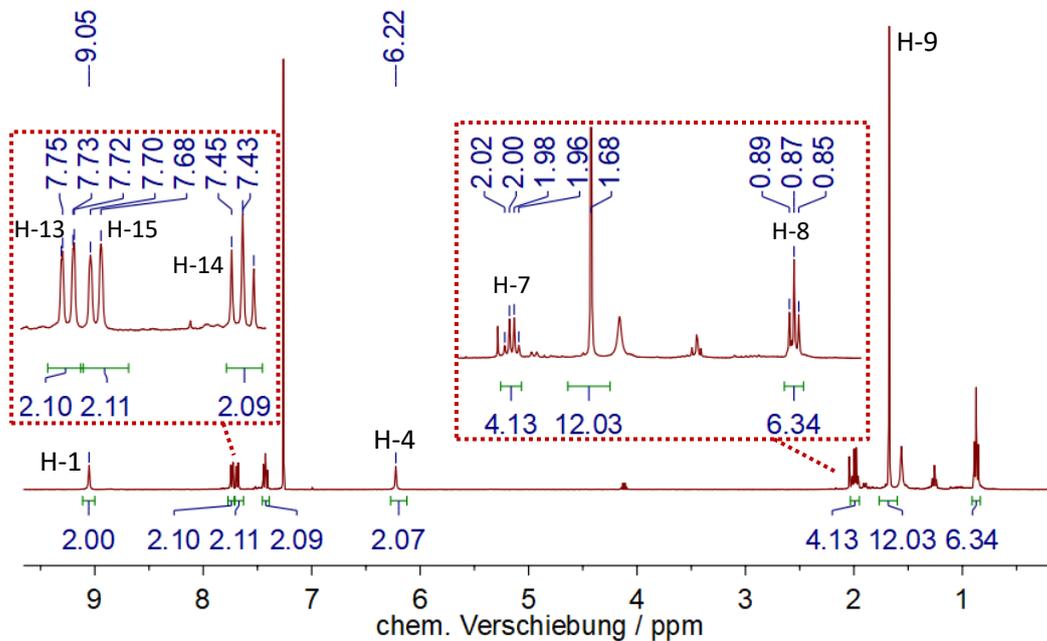


Abb. 120: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **8e**.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **8e** ist in **Abb. 121** dargestellt. Es enthält alle zu erwartenden Signale, deren genaue Zuordnung mittels 2D-NMR-Spektroskopie erfolgte. Bei den chemischen Verschiebungen von 175.5 ppm und 173.4 ppm sind die Signale den Carbonylkohlenstoffatomen C_2 und C_5 zugehörig. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind sechs Signale erkennbar, die den Kohlenstoffatomen des Naphthalins zuzuschreiben sind. Weiterhin ist der quartäre Kohlenstoff C_3 dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 59.5 ppm zugehörig. Im Hochfeldbereich des Spektrums kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 8.7 ppm dem primären Kohlenstoff C_8 der *Tail*-Gruppe zugeordnet werden, während das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 22.8 ppm zu den Methylenkohlenstoffatomen C_7 gehört. Die restlichen Zuordnungen befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

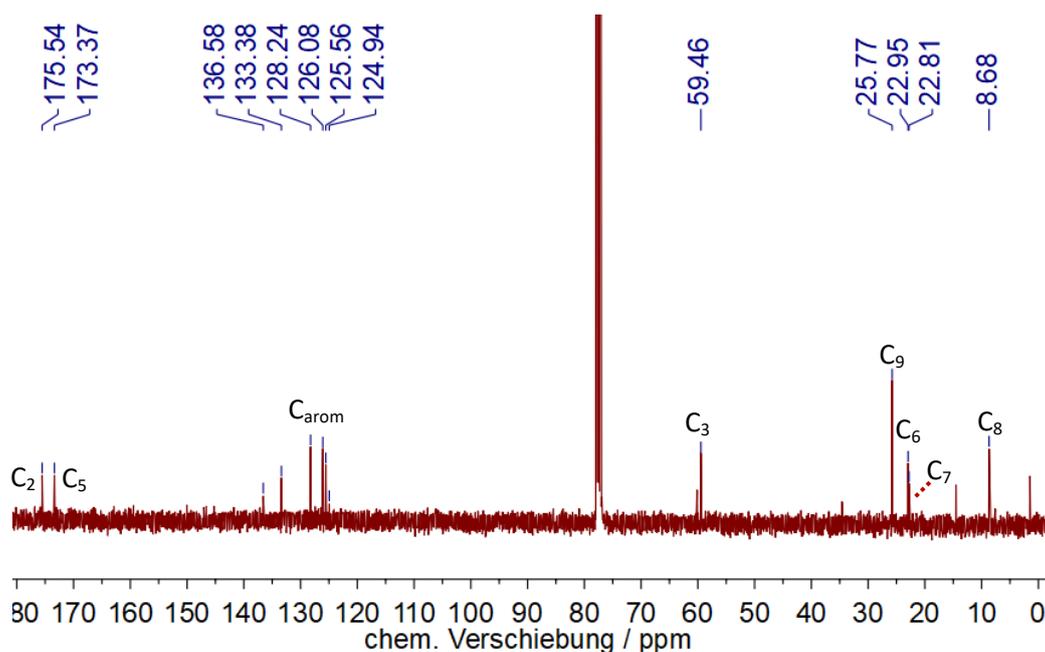


Abb. 121: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **8e**.

Zur abschließenden Charakterisierung des neuartigen Makrozyklus **8e** erfolgte die Messung eines Infrarotspektrums. Im Spektrum sind die Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 3379 cm^{-1} , 3399 cm^{-1} und 3361 cm^{-1} den $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungen des Liganden zuzuordnen. Bei den Wellenzahlen 2973 cm^{-1} und 2926 cm^{-1} liegen Schwingungsbanden für aliphatische $\nu(\text{C-H})$. Neben einer Bande für die Carbonylschwingung bei einer Wellenzahl von 1680 cm^{-1} , ist eine Bande für aromatische $\nu(\text{C-C})$ bei einer Wellenzahl von 1516 cm^{-1} erkennbar.

Verbindung **8f** wurde nach der beschriebenen Kondensationsreaktion und säulenchromatographischen Aufarbeitung als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 50% und einem Schmelzpunkt von $220\text{--}221\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Synthese der Verbindung **8f** verlief reproduzierbar.^[195] Trotz intensiven Trocknens im ÖPV war Ethylacetat, welches aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung stammt, nicht aus dem Produkt **8f** zu entfernen. Dies wird durch die Elementaranalyse aus **Tab. 24** bestätigt.

Zur Charakterisierung von Verbindung **8f** wurde ebenfalls NMR-Spektroskopie verwendet. Neben der eindimensionalen Spektroskopie der ^1H - und ^{13}C -Messungen erfolgten auch

2D-NMR-Experimente wie *H,H*-COSY, HMBC und HMQC. Die ersten Messungen wurden von *W. M. Sönmez* dabei in Chloroform-*d* und DMSO-*d*₆ durchgeführt.

Tab. 24: Elementaranalyse von Verbindung **8f**.

	C	H	N	[%]
C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₄ ber.	66.04	6.47	12.84	
C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₄ x 0.45 EtOAc ber.	65.08	6.69	11.77	
exp. Werte	64.94	6.56	11.88	

Hierbei war jedoch in beiden Fällen eine Überlagerung von Signalen im aliphatischen Bereich der *Tail*-Gruppe mit dem jeweiligen NMR-Lösungsmittel zu beobachten, aber es war möglich, alle Signale zuzuordnen.^[195] Die in **Abb. 123** und **Abb. 124** dargestellten NMR-Spektren wurden im Rahmen dieser Arbeit für den Liganden **8f** durch Messung in Aceton-*d*₆ erhalten. Eine Überlagerung von Signalen war in Aceton-*d*₆ nicht mehr zu beobachten.

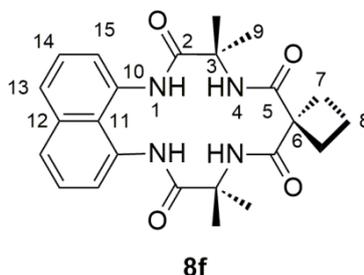


Abb. 122: Atomnummern Verbindung **8f**.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 9.32 ppm und 7.52 ppm den Amidprotonen H-1 und H-4 zuzuschreiben. Im aromatischen Bereich des Spektrums erfolgen die Zuordnungen analog zur Verbindung **8e**. Jedoch ergibt sich im aliphatischen Bereich des Spektrums ein anderes Aufspaltungsmuster. Das Triplettssignal für die Protonen H-7 liegt bei einer chemischen Verschiebung von 2.56 ppm, während die mit

diesen Protonen koppelnden Protonen H-8 ein Quintettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 1.82 ppm hervorrufen.

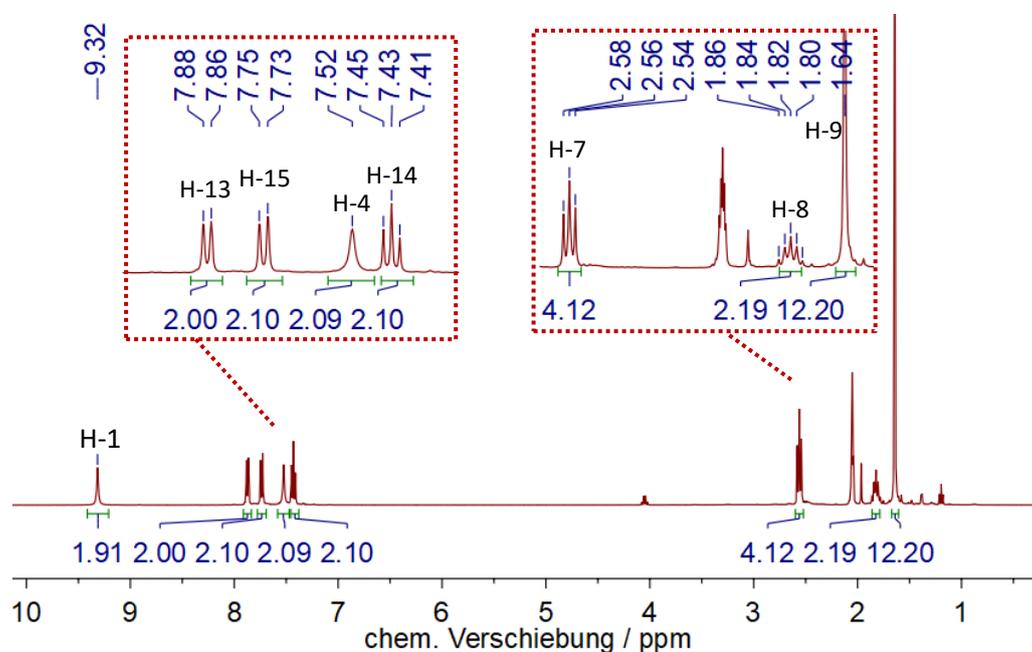


Abb. 123: ^1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **8f**.

Schließlich ist das Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 1.64 ppm den Methylprotonen H-9 zugehörig.

In **Abb. 124** ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **8f** dargestellt. Die Carbonylkohlenstoffatome lassen sich analog zur Verbindung **8e** zuordnen, weisen dahingegen aber eine leicht unterschiedliche chemische Verschiebung auf. Das NMR-Signal für das Kohlenstoffatom C_7 liegt sehr nah am Lösungsmittelsignal bei einer chemischen Verschiebung von 29.2 ppm. Weiterhin sind die Methylkohlenstoffatome C_9 dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 25.7 ppm zuzuordnen. Im üblichen Bereich für quartäre Kohlenstoffatome lassen sich die Signale bei den Verschiebungen 59.1 ppm und 56.4 ppm den Kohlenstoffatomen C_3 und C_6 zuordnen. Abschließend kann das Kohlenstoffatom C_8 der Tail-Gruppe einer chemischen Verschiebung von 15.9 ppm zugeordnet werden.

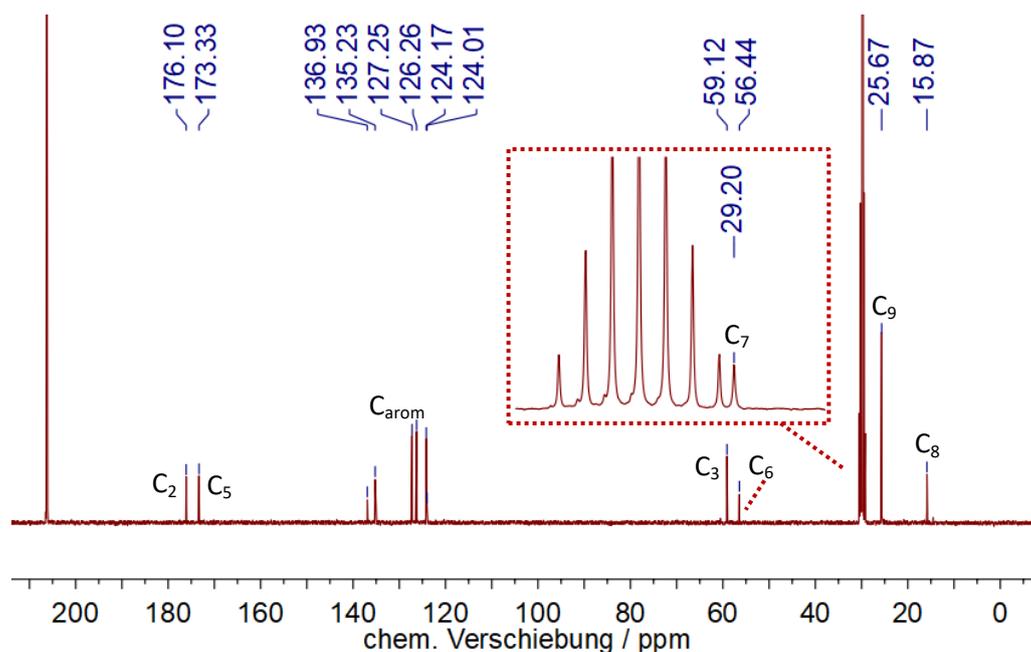


Abb. 124: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **8f**.

Neben der Messung von NMR-Spektren zur Charakterisierung von Verbindung **8f** wurde ebenfalls ein Infrarotspektrum gemessen. Hierbei lassen sich einige charakteristische Schwingungsbanden, den funktionellen Gruppen von Verbindung **8f** zuordnen. Eine genaue Zuordnung befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Zusammenfassend wurden in diesem Abschnitt die tetraamidomakrozyklischen Verbindungen **8e** und **8f** dargestellt und charakterisiert.

3.1.6 Übersicht: Synthese von Verbindung **8g**

Im Rahmen der Variation der *Head*- sowie *Tail*-Gruppen der bisher diskutierten tetraamidomakrozyklischen Verbindungen **8a-f** wurde eine Bandbreite an neuartigen Verbindungen erhalten. Bei den literaturbekannten Verbindungen **8a** und **8b** resultierten aus dieser Arbeit bedeutende Verbesserungen bei Aufarbeitung sowie Durchführung im Vergleich zur Literatur. Das neuartige Grundgerüst Naphthalin wurde bei den Synthesen in

Kombination mit verschiedenen *Tail*-Einheiten zu aufgeweiteten Makrozyklen umgesetzt, hierbei zeigten sich die Ligandenvorstufen des Naphthalins sowie auch die Liganden **8c**, **8e** und **8f** in organischen Lösungsmitteln als schlecht löslich, worin die teilweise geringeren Ausbeuten zu begründen sind. Jedoch wies Verbindung **8e** mit zwei Ethylgruppen als *Tail*-Einheit im Vergleich zur Verbindung **8c** mit zwei Methylgruppen leicht verbesserte Löslichkeitseigenschaften auf. In der Literatur sind einige Beispiele bekannt, bei denen die Einführung großer, unpolarer Alkylgruppen in das Ligandengrundgerüst die Löslichkeit der Liganden und Komplexe in organischen Lösungsmitteln verbesserte.^[156,189,200,201] Neben den synthetischen Vorteilen, die sich aus verbesserten Löslichkeiten ergäben, hätte eine bessere Solvataion in eher unpolaren organischen Lösungsmitteln auch einen Einfluss auf eine mögliche Anwendung wie beispielsweise die Epoxidation von Olefinen, denn die Ringöffnung der Epoxide erfolgt bevorzugt in protischen Lösungsmitteln. Epoxide weisen hohe Stabilitäten in unpolaren organischen Solventien auf, daher wäre eine gute Löslichkeit der Übergangsmetallkomplexe in unpolaren Lösungsmitteln von Vorteil für die Anwendung bei dieser Reaktion.^[200] Aus diesen Gründen wurde eine Synthesestrategie für den in **Abb. 125** dargestellten abgewandelten tetraamidomakrozyklischen Liganden **8g** entwickelt.

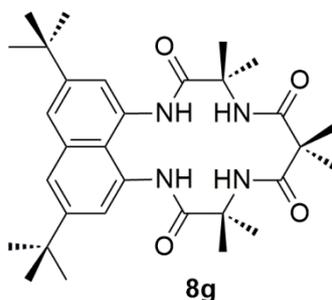
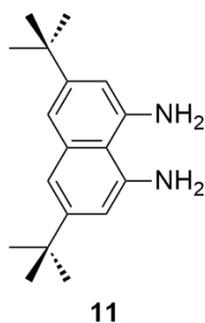


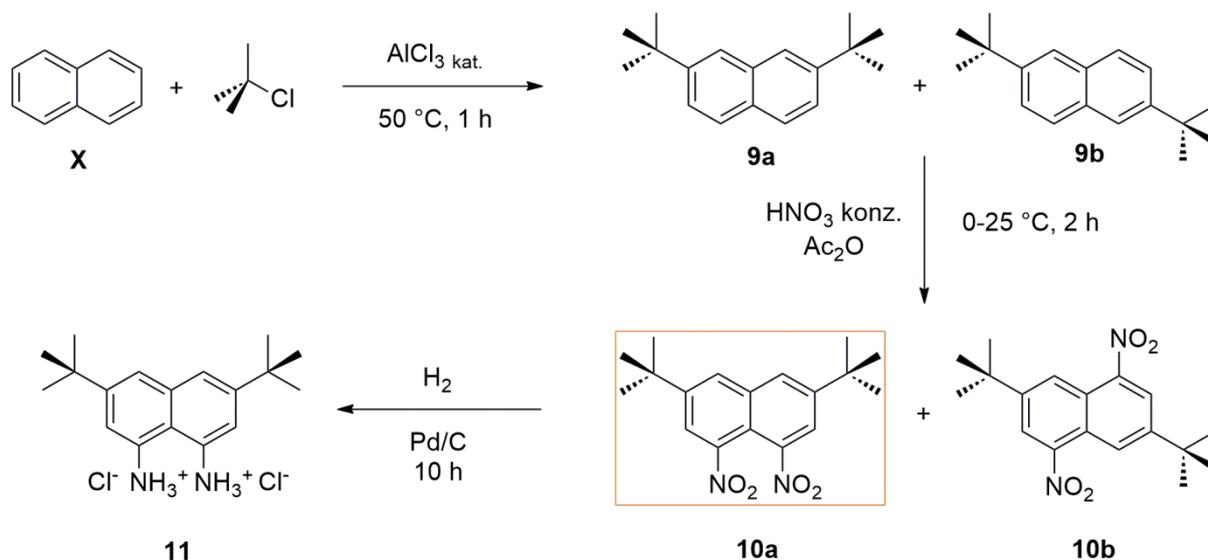
Abb. 125: Verbindung **8g**.

Die Verbindung **8g** weist zwei *tert*-Butyl-Substitutionen am Naphthalin-Grundgerüst auf. Eine mögliche Synthesestrategie orientierte sich an allen bislang diskutierten Liganden und sollte ausgehend von der Diaminoverbindung **11**, welche in **Abb. 126** dargestellt ist, ablaufen.

Abb. 126: Verbindung **11**.

Aufgrund der schlechten kommerziellen Verfügbarkeit von Verbindung **11** sollte eine umsetzbare Strategie zur Synthese der Verbindung erarbeitet werden. Eine bekannte Reaktion zur Alkylierung von Aromaten ist die sog. *Friedel-Crafts*-Alkylierung.^[158] Hierbei reagieren Alkylhalogenide unter Anwesenheit von Aluminium(III)chlorid mit aromatischen Verbindungen. Diese Namensreaktion stellt eine elektrophile aromatische Substitution S_EAr dar, bei der elektronenreiche Aromaten mit elektrophilen Kohlenstoffatomen unter Bildung von Alkyl-substituierten Aromaten reagieren.^[158] Werden bei der Alkylierungsreaktion substituierte Aromaten verwendet, sind die elektronischen sowie sterischen Effekte der Substituenten entscheidend für die Position, an der die Zweitsubstitution stattfindet.^[158] Die bei der Ligandensynthese für Verbindung **8c** verwendete Ausgangsverbindung 1,8-Naphthalindiamin (**VI**) weist aufgrund der Aminogruppen einen dirigierenden Effekt in *ortho*- und *para*-Position auf, wodurch Verbindung **11** nicht erhalten werden kann.^[158] Somit ist Verbindung **VI** kein Ausgangsstoff für die gewünschte Synthese. In der Literatur sind verschiedene Reaktionen zur Alkylierung von Naphthalin beschrieben.^[202,203] In **Abb. 127** ist die Synthesestrategie für Verbindung **11** ausgehend von Naphthalin (**X**) nach der Synthesevorschrift von *W. T. Borden* dargestellt.^[203]

Dabei sollte Naphthalin im ersten Schritt mit 2-Chloro-2-methylpropan und einer katalytischen Menge an Aluminium(III)chlorid zu einem Gemisch der Verbindungen **9a** und **9b** umgesetzt werden. Nach Nitrierung des erhaltenen Isomerengemisches sollte Verbindung **10a** durch Kristallisation analysenrein mit einer Ausbeute von 22% erhalten werden.

Abb. 127: Synthesestrategie von Verbindung **11**.^[203]

Daran anschließend sollte eine Reduktionsreaktion mittels Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle erfolgen, welche zum gewünschten Produkt **11** in der Dihydrochloridform führen sollte.^[203] In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der einzelnen Reaktionsschritt näher erläutert und diskutiert.

3.1.6.1 Synthese der Verbindungen **9a** und **9b**

Die erste elektrophile aromatische Substitution bestand in der Alkylierung von kommerziell erworbenem Naphthalin (**X**) mittels 2-Chloro-2-methylpropan. Als Katalysator für die Reaktion kam Aluminium(III)chlorid zum Einsatz. Das Gemisch aus Verbindung **X** und 2-Chloro-2-methylpropan wurde auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, dann wurde der Katalysator portionsweise hinzugegeben und das Gemisch für 1 h gerührt. Nach etwa zehn Minuten konnte eine Verfestigung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels und wässriger Aufarbeitung wurde ein Gemisch aus Verbindung **9a** und **9b**

erhalten. Aufgrund von sterischen Effekten scheint die bevorzugte Bildung von Verbindung **9b** mit der 2,6-Substitution plausibel.

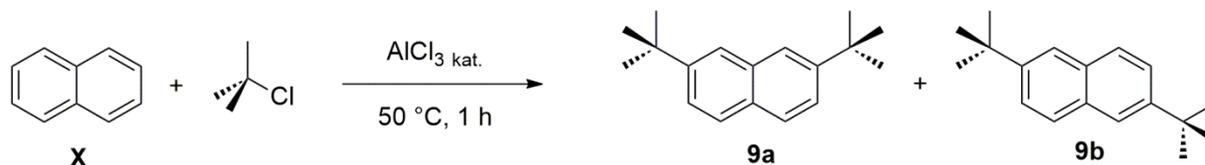


Abb. 128: Synthese von Verbindung **9a** und **9b**.^[202,203]

In der Literatur wurde während der Aufarbeitung ein Anteil der gebildeten Menge an Verbindung **9b** abgetrennt, nach vollständig erfolgter Aufreinigung resultierte ein Gemisch der beiden Verbindungen im Verhältnis von 1:1. Die Bestimmung des Verhältnisses erfolgte durch eine gaschromatographische Messung. Das gebildete 1:1 Produktverhältnis wurde in meinen Arbeiten über GC-Analyse bestätigt.

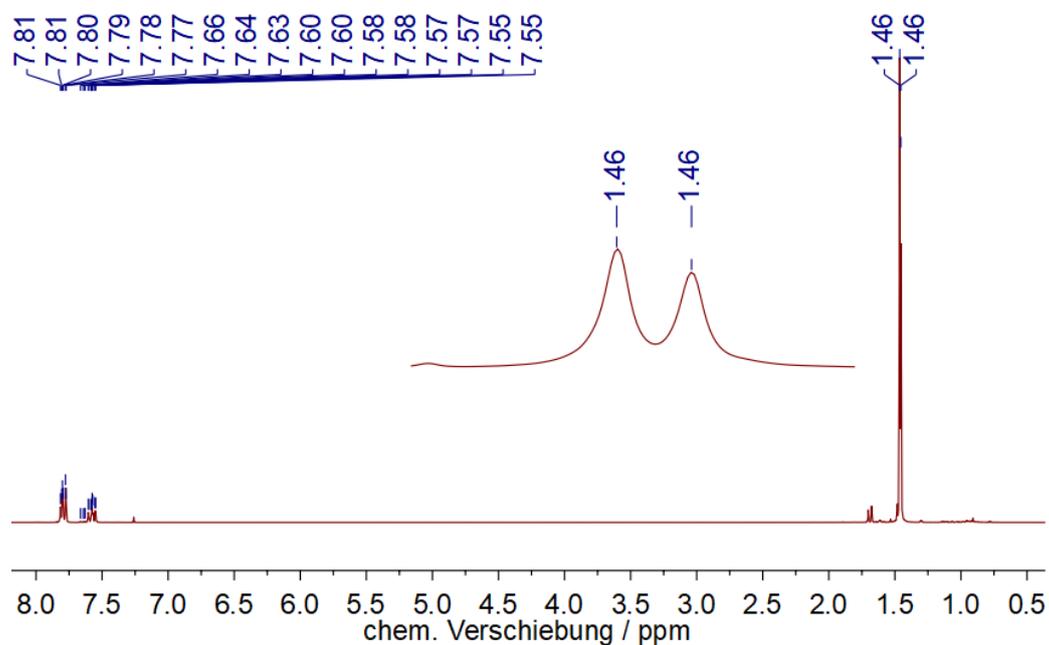


Abb. 129: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **9a** und **9b**.

Eine Auftrennung der Produkte über MPLC-Säulenchromatographie war nicht zu realisieren. Somit war die selektive Darstellung von Verbindung **9a** nicht möglich. Das Gemisch wurde mit einer Ausbeute von 87% in Bezug auf den Ausgangsstoff Naphthalin (**X**) erhalten. Der Schmelzbereich des Produktgemisches wurde mit 85-105 °C gemessen. Um die Verbindungen zu charakterisieren wurde ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen, welches in **Abb. 129** dargestellt ist. Aufgrund der hohen Symmetrie der beiden Verbindungen ist für die Methylprotonen jeweils nur ein Signal zu erwarten. Im Spektrum sind zwei Signale im aliphatischen Hochfeldbereich erkennbar, welche sich überlagern. Eine Integration zur Bestätigung des Produktverhältnisses erscheint somit wenig sinnvoll, jedoch wurde durch das Spektrum ein Vorhandensein zweier Verbindungen bestätigt. Folglich wurde die Synthese des Gemisches aus den Verbindungen **9a** und **9b** erfolgreich realisiert.

3.1.6.2 Synthese der Verbindungen **10a** und **10b**

Nachdem das Gemisch der beiden Verbindungen **9a** und **9b** erfolgreich synthetisiert wurde, sollte im folgenden Reaktionsschritt eine zweite Substitutionsreaktion durchgeführt werden. Um die gewünschte Verbindung **11** zu erhalten, sollte bei Verbindung **9a** die Einführung zweier Nitrogruppen erfolgen, die anschließend in einem weiteren Schritt zu Aminogruppen reduziert werden.^[203] Bei einer zweiten Substitution sind die elektronischen sowie sterischen Effekte der vorhandenen Substituenten entscheidend für die Aktivierung des aromatischen Systems gegenüber Elektrophilen. Durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppen wird der Naphthalinbaustein schwach aktiviert und aufgrund der elektronischen Effekte sollte eine elektrophile aromatische Substitution in *ortho*- und *para*-Position zu den *tert*-Butylgruppen erfolgen. Bei den beiden vorliegenden Verbindungen **9a** und **9b** stehen die *para*-Positionen aufgrund des kondensierten Aromatensystems nicht zur Verfügung. Neben den elektronischen Effekten kommen auch sterische Effekte für die Selektivitäten zum Tragen.^[204] Die neu eingeführten *tert*-Butylgruppen haben einen sehr hohen sterischen Anspruch, sodass die Substitution in *ortho*-Position mit der nach den elektronischen Effekten desaktivierten *meta*-Position konkurriert.^[158,204] Die Geschwindigkeit einer Nitrierung von

tert-Butylbenzol verläuft in *ortho*- und *meta*-Position vergleichbar schnell. Weiterhin ist der kondensierte Aromat Naphthalin bedeutend reaktiver als Benzol.^[158] Aus diesen Gründen sollte die Selektivität der in **Abb. 130** dargestellten Nitrierung überwiegend zu den Produkten **10a** und **10b** führen.

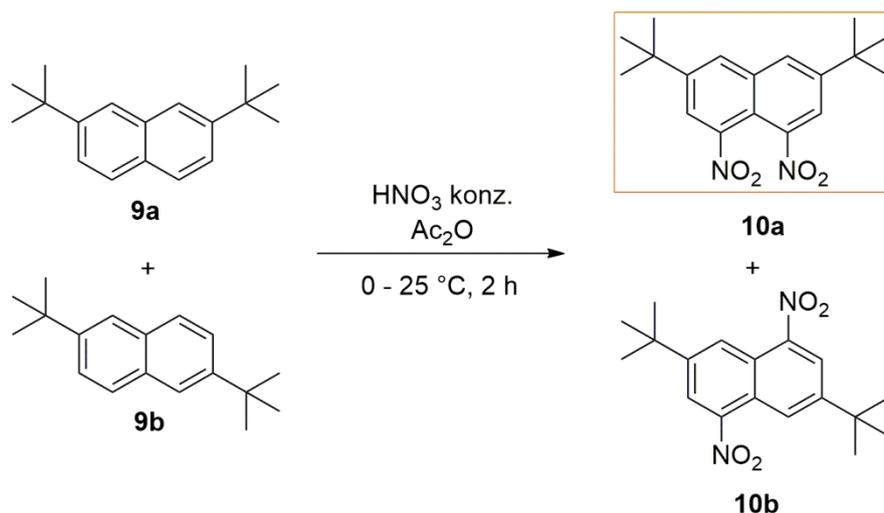


Abb. 130: Synthese von Verbindung **10a** und **10b**.^[203]

Bei der durchgeführten Reaktion wurde das Verbindungsgemisch in einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid für 2 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Während der Reaktion war die Fällung eines gelblichen Feststoffes erkennbar, welcher abgetrennt wurde. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde mit $201\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Durch einen Literaturvergleich handelte es sich dabei um die ausgefallene Verbindung **10b**.^[205] Nach Aufarbeitung des überstehenden Reaktionsgemisches wurde ein orange-gelbes Öl erhalten. Durch Überschichtung des Öles mit Petrolether und anschließender Lagerung im Kühlschrank wurde ein blassgelber Feststoff mit einer geringen Ausbeute von 5% und einem Schmelzpunkt von $215\text{--}216\text{ }^\circ\text{C}$ (Literatur: $216\text{--}218\text{ }^\circ\text{C}$)^[206] erhalten. Eine Aufreinigung des Reaktionsgemisches über MPLC-Säulenchromatographie erwies sich in diesem Reaktionsschritt ebenso als nicht erfolgreich. In **Abb. 131** sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Verbindungen **10a** und **10b** vergleichend dargestellt.

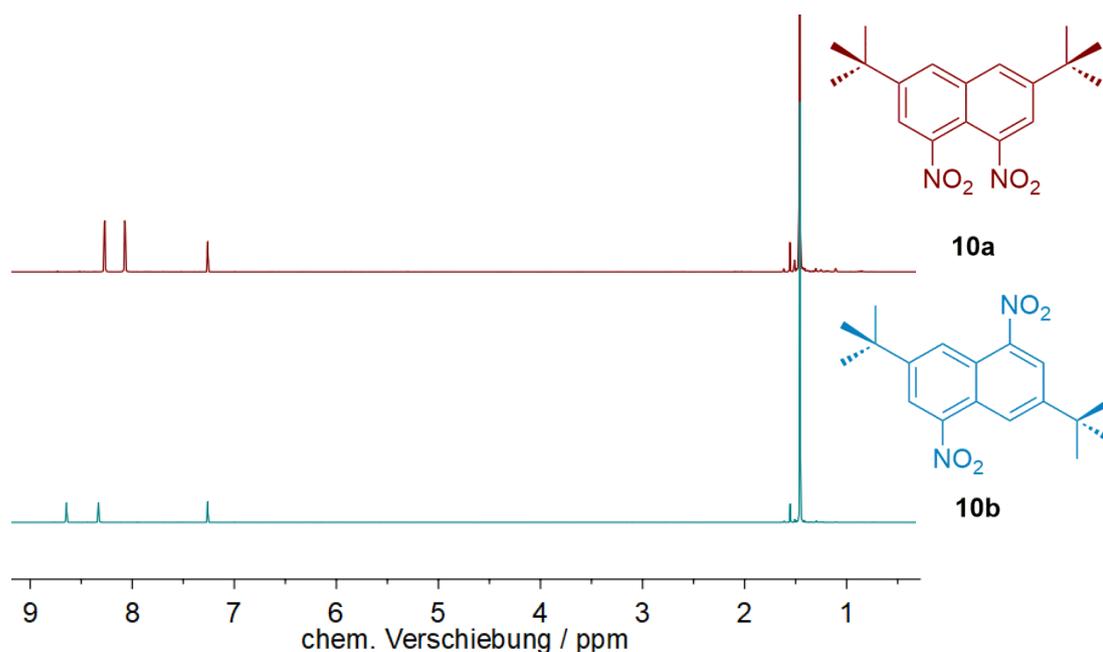


Abb. 131: ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **10a** und **10b**.

Dabei ist eine unterschiedliche chemische Verschiebung bei den Signalen für die aromatischen Protonen der beiden Verbindungen festzustellen. Die aromatischen Protonen der Zielverbindung **10a** sind den Signalen bei den chemischen Verschiebungen von 8.27 ppm und 8.07 ppm zuzuordnen. Das Signal für die Methylprotonen befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 1.46 ppm. Die beschriebenen Signale mit den dazugehörigen chemischen Verschiebungen stehen im Einklang mit dem Literaturspektrum von Verbindung **10a**.^[206] In **Abb. 132** ist das ¹³C-NMR-Spektrum der Zielverbindung **10a** dargestellt. Die Zuordnungen der Kohlenstoffatome wurden mittels eines NMR-Vorhersageprogramms realisiert. Die Anzahl der Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome stimmt mit der Anzahl der zu erwartenden Signale überein. Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 35.4 ppm dem quartären Kohlenstoffatom C₅ zugehörig. Schließlich sind die Methylkohlenstoffatome C₆ dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 31.0 ppm zuzuordnen. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute und des synthetisch hohen Aufwandes bis zu dieser Reaktionsstufe wurde die Synthese für den makrozyklischen Liganden **8g** nicht weiter verfolgt. Es wurde gezeigt, dass die Synthese der Verbindung **10a** prinzipiell möglich ist, jedoch aufgrund der geringen Selektivität ausgehend von Naphthalin viele Nebenprodukte bei den betrachteten Reaktionen aufzufinden sind.

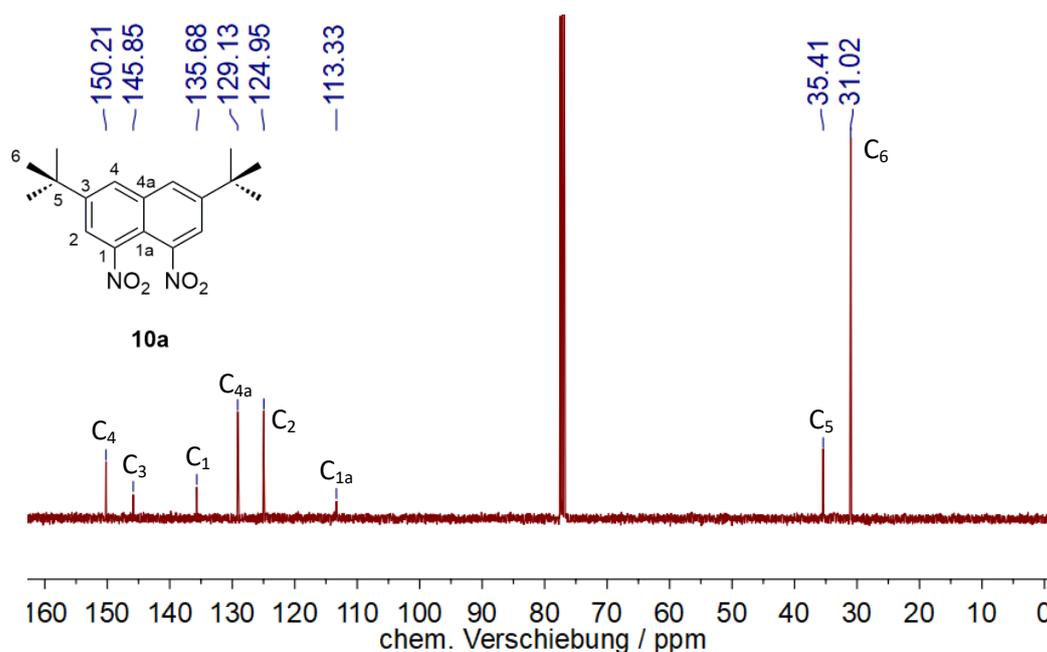
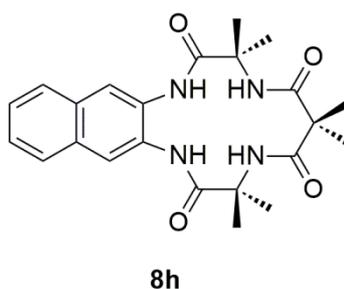


Abb. 132: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **10a**.

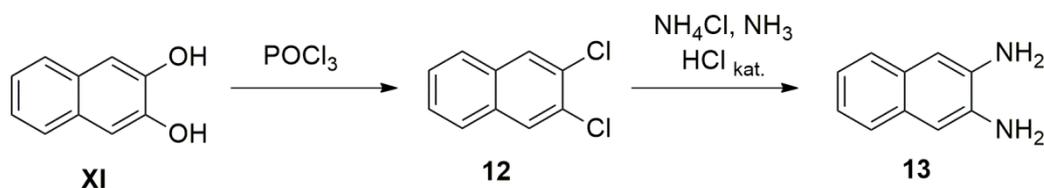
Eine weitere Synthesemöglichkeit wäre es, die Nitrierung am Naphthalin im ersten Schritt durchzuführen mit anschließender Reduktion und abschließender *Friedel-Crafts*-Alkylierung. Jedoch ist eine Nitrierung an unsubstituiertem Naphthalin eine bereits bekannte Reaktion, welche zu den Produkten 1-Nitro- und 2-Nitronaphthalin im Verhältnis von 90:10 führt. Eine doppelte Nitrierung in einem Schritt wurde hierbei nicht beobachtet.^[158]

3.1.7 Übersicht: Synthese von Verbindung **8h**

Im folgenden Abschnitt wurde eine Synthesestrategie für die tetraamidomakrozyklische Verbindung **8h** aus **Abb. 133** entwickelt. Diese Verbindung weist strukturelle Ähnlichkeiten mit dem erfolgreich synthetisierten Liganden **8b** auf. Durch Substitution von Benzol durch das neuartige Grundgerüst Naphthalin könnte eine Änderung der elektronischen Eigenschaften des Ligandensystems erreicht werden. Die grundsätzliche Synthesestrategie sollte wie bei den anderen Liganden **8** durchgeführt werden.

Abb. 133: Verbindung **8h**.

Die Synthese sollte dabei ausgehend von Naphthalin-2,3-diamin (**13**) ablaufen. Aufgrund des hohen Preises von 700€ pro 5 g bestand demnach der Anspruch einer eigenen Synthese im Labormaßstab.^[207] Hierfür wurde eine Literatursynthese herangezogen, welche ausgehend von kommerziell erworbenem Naphthalin-2,3-diol (**XI**) in einer ersten Stufe mit Phosphoroxychlorid in der Bildung von Verbindung **12** resultieren sollte.^[208]

Abb. 134: Literatursynthese von Verbindung **13**.^[208]

In einer Folgereaktion sollte dann die Verbindung **12** anschließend mit Ammoniumchlorid in ammoniakalischer Lösung weiter zum Produkt **13** umgesetzt werden.

3.1.7.1 Synthese von Verbindung **12**

Naphthalin-2,3-diol (**XI**) wurde in Phosphoroxychlorid vorgelegt und das Gemisch unter Rückfluss für 4 h gerührt. Nach den Arbeiten von *S. Drabu* und Mitarbeitern sollte nach

dieser Zeit eine Farbänderung des Reaktionsgemisches nach blassrosa erfolgen.^[208] Dies wurde in meinen Arbeiten nicht beobachtet. Auch eine längere Reaktionszeit von 20 h führte zu keiner Farbänderung.

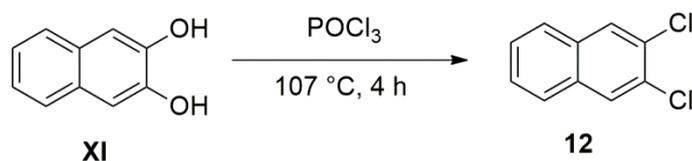


Abb. 135: Synthese von Verbindung **12**.^[208]

Die Suspension wurde dennoch weiter aufgearbeitet. Zur Deaktivierung des Phosphoroxychlorids wurde dafür das Reaktionsgemisch vorsichtig auf Eiswasser gegeben. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde durch Filtration isoliert und getrocknet. Vom entstandenen Rohprodukt wurden NMR-Spektren gemessen.

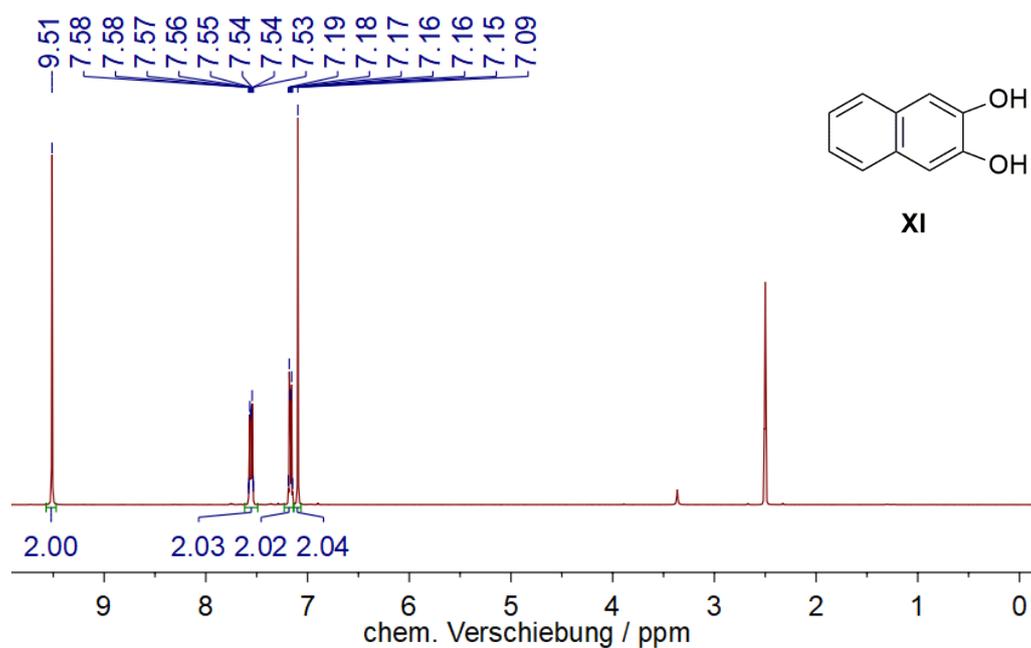


Abb. 136: ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **XI**.

Um das erhaltene Spektrum mit dem Ausgangsstoff **XI** zu vergleichen, wurde zuerst hiervon ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt, welches in **Abb. 136** dargestellt ist. Im Spektrum von Naphthalin-2,3-diol können im aromatischen Bereich vier Signalsätze identifiziert werden, welche jeweils auf zwei Protonen integrieren. Weiterhin ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9.51 ppm den Hydroxyprotonen der Verbindung zuzuordnen. Das gemessene ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes ist in **Abb. 137** dargestellt. Anhand der Signalverschiebungen ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Rohprodukt um verunreinigtes Edukt **XI** handelt. Der Versuch das Rohprodukt, wie in der Literatur beschrieben, aus Dimethylformamid umzukristallisieren führte zu keinen reineren NMR-Spektren.

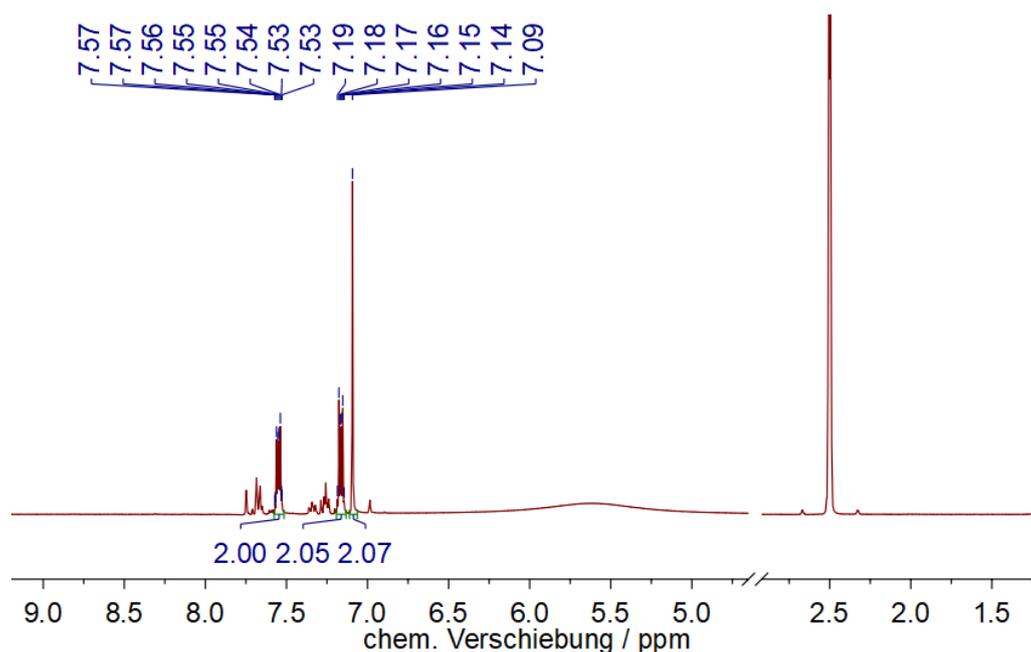
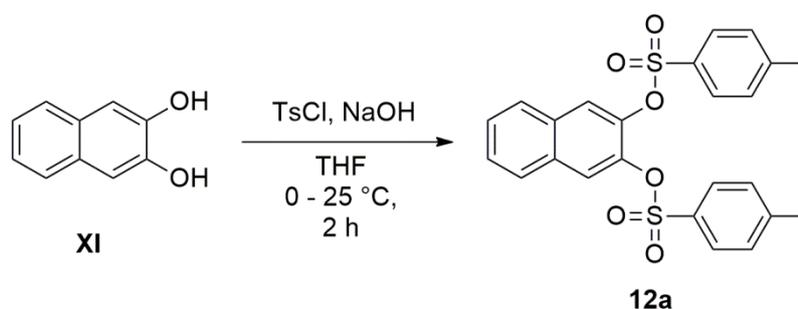


Abb. 137: ^1H -NMR-Spektrum (DMSO- d_6 , 400.1 MHz, RT) des Rohproduktes **12**.

3.1.7.2 Synthese von Verbindung **12a**

Der Grund für die nicht erfolgreiche Darstellung von Verbindung **12** nach der beschriebenen Methode, liegt vermutlich in der schlechten Abgangsfähigkeit der Hydroxygruppen. Aus diesem Grund sollte an dieser Stelle, durch eine Umwandlung in eine bessere Abgangsgruppe, die Reaktivität gesteigert werden.^[158] In Anlehnung an eine Literaturvorschrift sollten die Hydroxygruppen zu *p*-Toluolsulfonsäuregruppen umgesetzt werden.^[209]

Abb. 138: Synthese von Verbindung **12a**.^[209]

Hierzu wurde Verbindung **XI** in Tetrahydrofuran vorgelegt, auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit Hilfe einer wässrigen Natriumhydroxidlösung der pH-Wert auf 14 eingestellt. Im Anschluss daran wurde *p*-Toluolsulfonsäurechlorid hinzuge tropft und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung war Verbindung **12a** mit einer Ausbeute von 74% zu isolieren. Die Charakterisierung von Verbindung **12a** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in **Tab. 25** dargestellt und bestätigen die erfolgreiche Synthese der Verbindung **12a**. Alle gemessenen NMR-Spektren sind im elektronischen Anhang dieser Arbeit zu finden. Im Anschluss an diese Reaktion wurde die erhaltene Verbindung **12a** unter den in **Abb. 135** dargestellten Bedingungen mit Phosphoroxychlorid zur Reaktion gebracht. Außerdem wurde in einem Ansatz mit Ammoniumchlorid in ammoniakalischer Lösung versucht, die Verbindung **13** ohne einen Zwischenschritt über die mit Chlor substituierte Verbindung direkt zu erhalten.

Tab. 25: Elementaranalyse von Verbindung **12a**.

	C	H	S	[%]
C ₂₄ H ₂₀ O ₆ S ₂ ber.	61.52	4.30	13.69	
C ₂₄ H ₂₀ O ₆ S ₂ exp.	61.32	4.29	13.65	

In beiden Fällen wurden NMR-Spektren erhalten, die auf die unreaktierte Verbindung **12a** hindeuteten. In beiden Reaktionen wurde demnach nur der Ausgangsstoff zurückgewonnen.

3.1.7.3 Synthese von Verbindung **13**

Bei weiterer Literaturrecherche ergab sich noch ein weiterer Ansatz, um die Verbindung **13** zu erhalten. Hierbei diente eine Reaktionssequenz ausgehend von 2-Hydroxynaphthalin zu 2-Aminonaphthalin als Basis.^[210] Die zweistufige Reaktionssequenz ist in **Abb. 139** dargestellt.

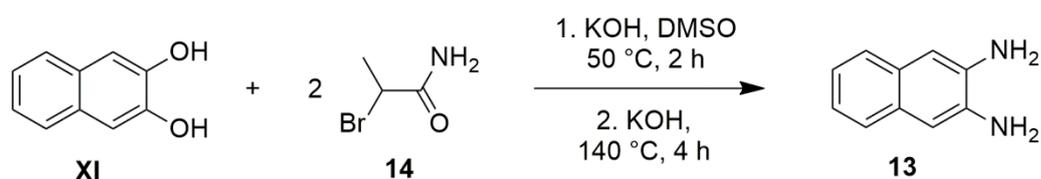


Abb. 139: alternativer Ansatz für Verbindung **13**.^[210]

Das Aminierungsreagenz **14** wurde zuvor in einer eigenen Synthese ausgehend von 2-Brompropanoylebromid (**XII**) dargestellt. Hierfür wurde Verbindung **XII** in konzentrierter Ammoniaklösung für 2 h gezielt hydrolysiert. Der farblose Feststoff wurde durch Filtration der entstandenen Suspension isoliert. Die Umsetzung fand dabei quantitativ statt. Bevor die Substanz **14** bei der in **Abb. 139** dargestellten Reaktion zum Einsatz kam, erfolgte die

Charakterisierung von **14** mittels NMR-Spektroskopie. Die NMR-Spektren sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Beim Vergleich mit den NMR-Daten aus der Literatur stimmen die Signale und chemischen Verschiebungen gut überein.

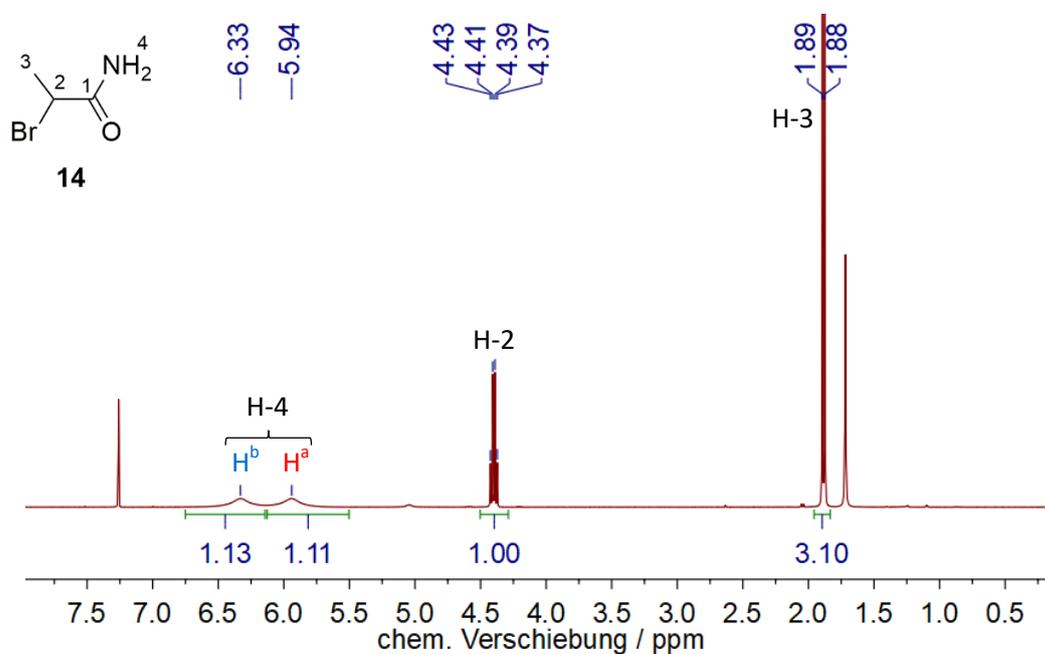


Abb. 140: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **14**.

Die beiden breiten Singulettensignale bei den chemischen Verschiebungen von 6.33 ppm und 5.94 ppm sind den Carbonsäureamidprotonen H-4 zuzuordnen.

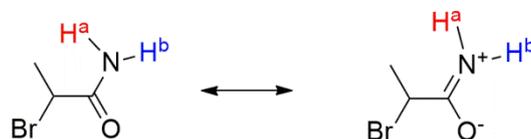


Abb. 141: Mesomeriestrukturen von Verbindung **14**.

Das Phänomen, dass diese Protonen in zwei Signale aufspalten, ist durch die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Protonen zu erklären. Die C,N-Bindung

hat in dieser Verbindungsklasse durch die in **Abb. 141** dargestellte Mesomerie einen partiellen Doppelbindungscharakter. Erst bei höheren Temperaturen erfolgt die Rotation um die C,N-Bindung auf der NMR-Zeitskala so schnell, dass die beiden Protonen spektroskopisch nicht mehr zu unterscheiden sind.^[158]

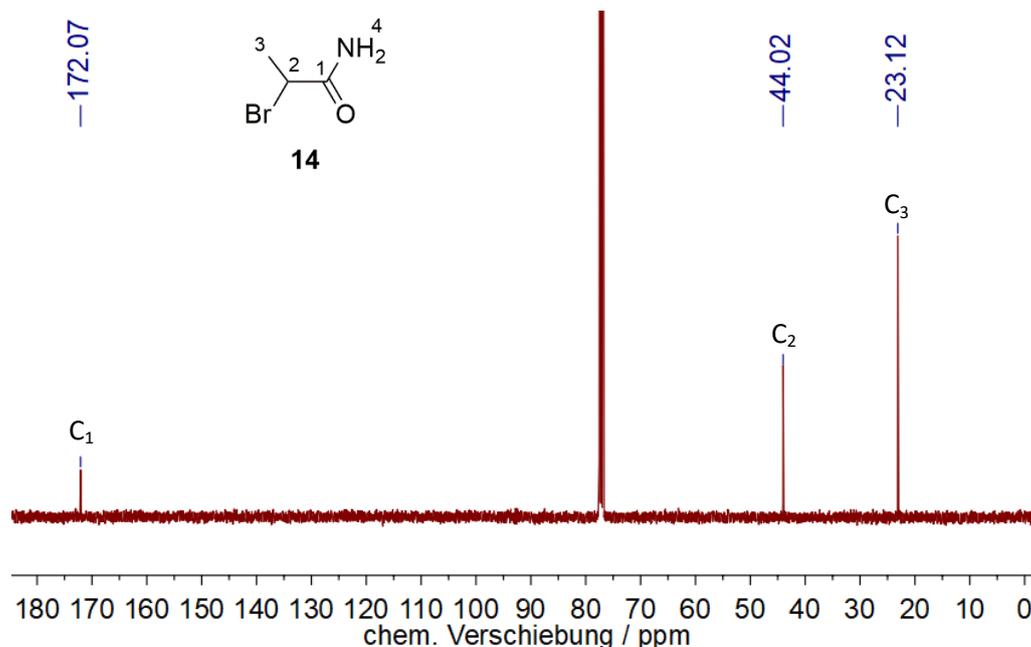


Abb. 142: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100.6 MHz, RT) von Verbindung **14**.

Im ¹³C-NMR-Spektrum aus **Abb. 142** ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 172.1 ppm dem Carbonylkohlenstoffatom C₁ zuzuordnen. Die primären Methylkohlenstoffatome C₃ können dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 23.1 ppm zugeordnet werden. Schließlich ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 44.0 ppm dem Kohlenstoffatom C₂ zugehörig. Aufgrund der analytischen NMR-Daten ist die erfolgreiche Synthese des Aminierungsreagenzes **14** zu bestätigen. Die Spektren stimmen ebenfalls mit Literaturspektren überein.^[211]

Schließlich wurde die in **Abb. 139** dargestellte Synthese durchgeführt. Hierbei wurde Verbindung **XI** in Dimethylsulfoxid vorgelegt und mit der Base Kaliumhydroxid deprotoniert. Danach erfolgte die Zugabe des Aminierungsreagenzes **14** und die Umsetzung für 2 h bei 50 °C. Nach der Zugabe von weiterer Base wurde das Gemisch für weitere 3 h bei 140 °C

gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde ein Feststoff erhalten, dessen Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erfolgte. Hierbei handelte es sich um die Ausgangsverbindung **XI**. Zusammenfassend wurde die Synthese von Verbindung **13**, welche für den Aufbau des Makrozyklus **8h** unabdingbar ist, nach den diskutierten Ansätzen und Synthesestrategien im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich abgeschlossen. Die tetraamidomakrozyklische Verbindung **8h** wurde aus diesem Grund ebenfalls nicht erhalten.

3.1.8 Übersicht: Synthese von Verbindung **8i**

Zum Abschluss des Kapitels Ligandensynthesen sollte eine Abwandlung des literaturbekannten Makrozyklus **8a** erfolgen.

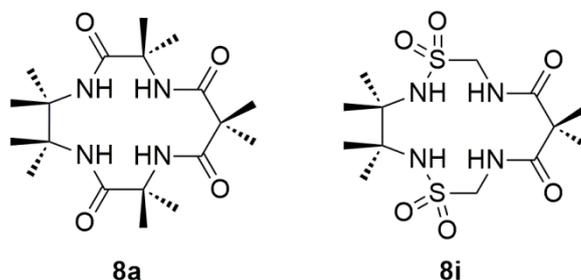


Abb. 143: Verbindung **8a** und **8i** im Vergleich.

Aufgrund der hohen chemischen und metabolischen Stabilität von Sulfonamiden handelt es sich hierbei um eine interessante Verbindungsklasse.^[212] Die neueste Generation von TAML[®] bestand im Jahre 2019 in der Einführung von *N*-Sulfonamidgruppen in der *Tail*-Einheit eines tetraamidomakrozyklischen Liganden.^[213] Ziel dabei war eine höhere Aktivität bei der katalytischen Anwendung zu erreichen, da Sulfonamide resistenter gegenüber nucleophiler Zersetzung sind, als *N*-Carbonamide.^[214] Die höhere Acidität der *N*-Sulfonamide, weshalb die deprotonierte Form einen geringeren σ -Donorcharakter aufweist, könnte zu einer

erwarteten höheren positiven Ladung am Metallzentrum führen, wodurch eine schnellere Oxidationskatalyse erreicht würde.^[215] Im Gegensatz zur Amidbindung in jedem Protein, kommen Sulfonamide selten in der Natur vor.^[216] Weiterhin weisen Sulfonamide einzigartige antimikrobielle Eigenschaften auf.^[217] Dabei kommen sie beispielsweise als Herbizide in landwirtschaftlichen Anwendungen zum Einsatz.^[218] Aufgrund dieser großen Anwendungsbreite wäre ein Zusammenspiel aus den biologisch wirksamen Sulfonamiden im Ligandengrundgerüst und einem Übergangsmetall als Zentralion von großem Interesse. Die Einführung der *N*-Sulfonamidgruppe biete eine Möglichkeit das Ligandengrundgerüst zusätzlich aufzuweiten. Peptide weisen eine *C,N*-Bindungslänge von 1.32 Å^[219,220] und aliphatische Sulfonsäureamide *S,N*-Bindungen mit einer Länge von 1.633 Å^[219] auf. Als ein konkretes Beispiel ist die Bindungslänge in der Verbindung *p*-Methylbenzolsulfonamid mit 1.610(6) Å beschrieben worden.^[221]

Verbindung **8i** sollte demnach eine Abwandlung von Verbindung **8a** darstellen und in Anlehnung an alle bisher erfolgreich dargestellten makrozyklischen Verbindungen synthetisiert werden.

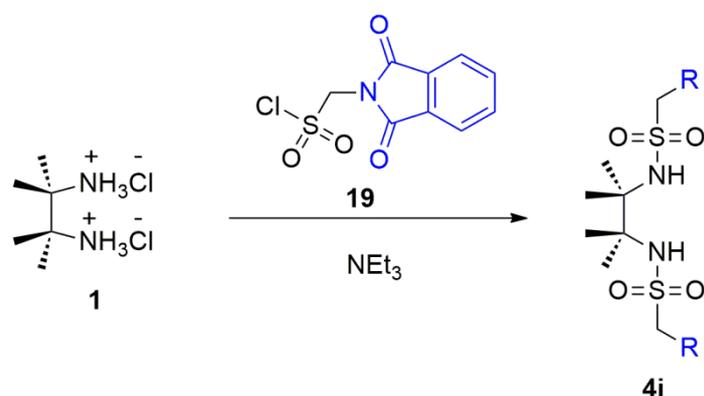


Abb. 144: Synthese der geschützten Verbindung **4i**.

Hierbei stand die Einführung des *N*-Sulfonamides in der *Head*-Einheit im Fokus, um zu untersuchen ob eine dortige Sulfonamid-Gruppe einen vergleichbaren positiven Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften besitzt, wie das bei Sulfonamidgruppen in der *Tail*-Einheit

beobachtet wurde.^[213] Der erste Reaktionsschritt, ausgehend von Verbindung **1** ist in **Abb. 144** dargestellt. Für die dortige Einführung der Schutzgruppen wird Verbindung **18** benötigt.

3.1.8.1 erster Syntheseansatz von Verbindung **19**

In einem ersten Reaktionsansatz wurde versucht, in Anlehnung an die Synthese von Verbindung **2**, kommerziell erworbene Aminomethansulfonsäure (**XIII**) mit Phthalsäureanhydrid (**II**) zur Reaktion zu bringen. Hierfür wurde unter Schutzgasbedingungen Natriummethanolat in Methanol gebildet, um im Anschluss daran Verbindung **XIII** für die Reaktion zu deprotonieren.

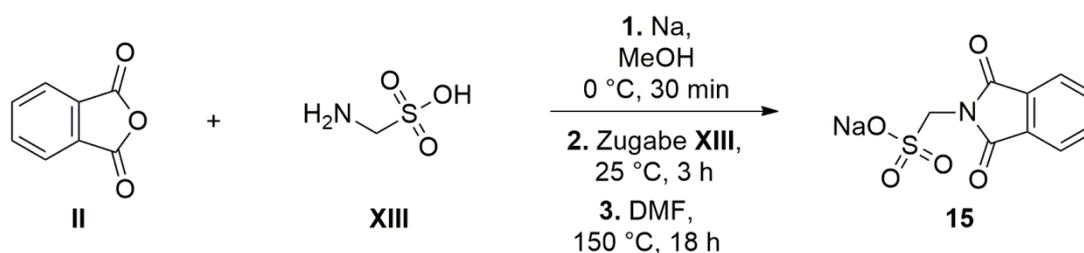


Abb. 145: Synthese von Verbindung **15**.

Nach der Bildung von Natriummethanolat im ersten Schritt, erfolgte anschließend die Zugabe von Verbindung **XIII**. Das Gemisch wurde dann für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der resultierende Rückstand in Dimethylformamid gelöst. Nach der Zugabe von Verbindung **II** wurde das Gemisch für 18 h bei 150 °C gerührt. Nach erfolgter Aufarbeitung wurden zur Charakterisierung des entstandenen farblosen Feststoffes NMR-Spektren in D₂O gemessen. In **Abb. 146** ist das ¹H-NMR-Spektrum des Feststoffes dargestellt. Im aliphatischen Bereich des Spektrums liegt eine leichte Überlagerung des Lösungsmittelsignals von D₂O und dem Signal für die Protonen H-1 vor. Das Multiplettsignal

im aromatischen Bereich des Spektrums ist den aromatischen Protonen H-5 und H-6 von der Zielverbindung **15** zuzuordnen.

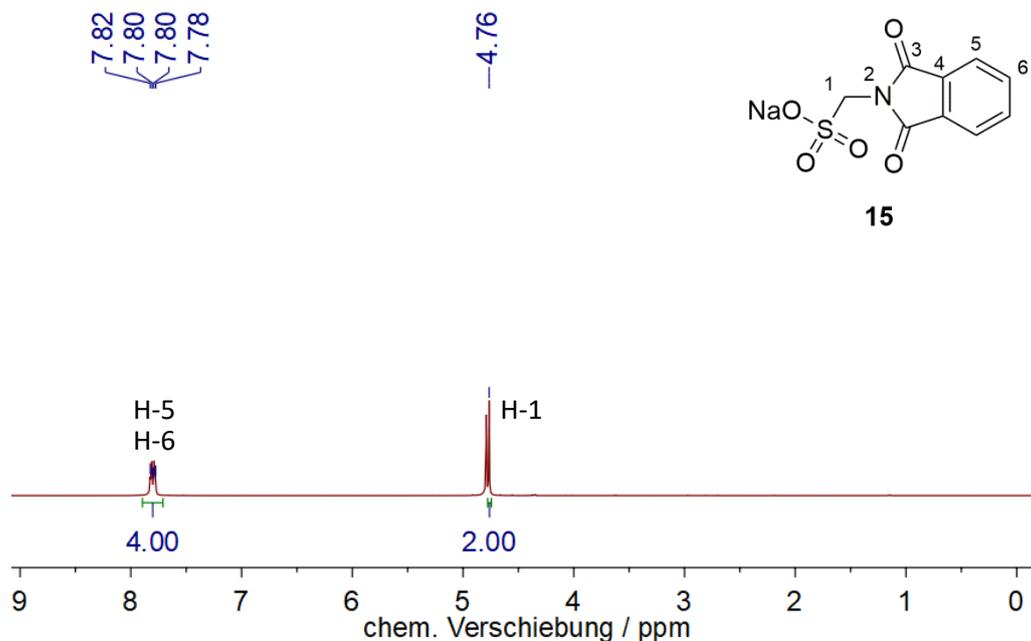


Abb. 146: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (D_2O , 600.1 MHz, RT) von Verbindung **15**.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **15** ist in **Abb. 147** dargestellt. Das Carbonylkohlenstoffatom C_3 kann dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von 168.4 ppm zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind drei Signale zu identifizieren. Diese sind den Kohlenstoffatomen C_6 , C_4 und C_5 zugehörig. Das Signal im aliphatischen Bereich des Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von 53.0 ppm ist dem Kohlenstoffatom C_1 zuzuordnen.

Somit wurde die gewünschte Zwischenverbindung erfolgreich mit einer Ausbeute von 59% synthetisiert. Die Daten zum gemessenen IR-Spektrum von Verbindung **15** befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit und untermauern die erfolgreiche Darstellung der Verbindung.

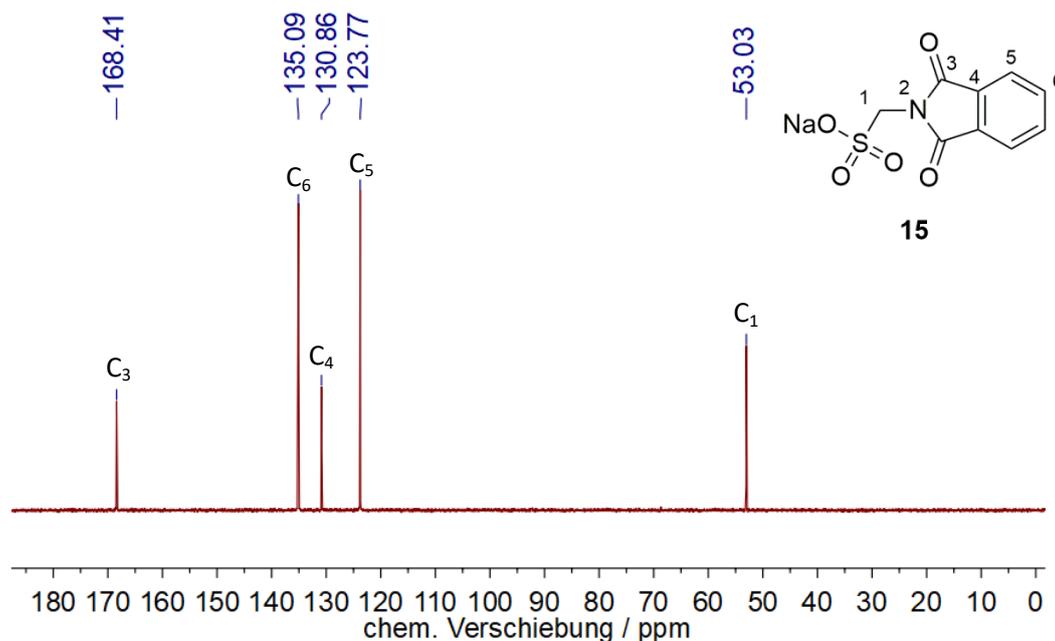


Abb. 147: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (D_2O , 150.9 MHz, RT) von Verbindung **15**.

Nachdem Verbindung **15** erfolgreich synthetisiert wurde, sollte im folgenden Reaktionsschritt Verbindung **19** erhalten werden. Der Ansatz wurde hierbei in Anlehnung an einer Literatursynthese durchgeführt, bei der Methansulfonsäure zu Methansulfonsäurechlorid überführt wurde.^[222]

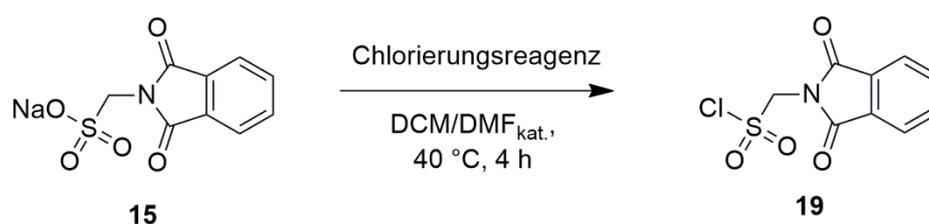


Abb. 148: Syntheseansatz für Verbindung **19**.^[222]

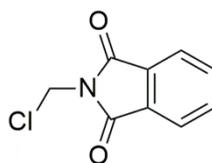
Hierbei kamen unterschiedliche Chlorierungsreagenzien zur Anwendung. In der Originalvorschrift von *Z. Shen* wurde Thionylchlorid verwendet.^[222] Neben Thionylchlorid wurden im Rahmen dieser Arbeit Oxalylchlorid, Phosphorylchlorid und Phosphorpentachlorid verwendet. Die nach den Aufarbeitungen erhaltenen NMR-Spektren

passten bei einer ersten Betrachtung zur gewünschten Verbindung **19**. Im Anschluss daran wurde eine Elementaranalyse gemessen. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in **Tab. 26** dargestellt. Dabei wurde festgestellt, dass im Reaktionsprodukt der betrachteten Reaktion kein Massenanteil für Schwefel vorhanden ist.

Tab. 26: Elementaranalyse von Verbindung **19**.

	C	H	N	S	[%]
Verbindung 19 ber.	41.63	2.33	5.39	12.35	
exp. Werte	55.18	3.15	7.17	0	

Es wurde demnach vermutet, dass die SO₂-Gruppe bei der Reaktion aus dem Molekül verdrängt wurde und somit die in **Abb. 149** dargestellte Struktur **15a** entstanden sein müsste.



15a

C, 55.26; H, 3.09; N, 7.16;

Abb. 149: Verbindung **15a**.

Bei Betrachtung der theoretischen Werte für die Elementaranalyse des postulierten Produktes der durchgeführten Reaktionen kann bestätigt werden, dass Verbindung **15a** anstelle der gewünschten Verbindung **15** erhalten wurde. Gründe hierfür liegen vermutlich in den extremen Reaktionsbedingungen. Die gemessenen NMR-Spektren von Verbindung **15a** sind im Anhang der Arbeit abgebildet und stimmen mit den Literaturspektren

überein.^[223] Bei weiterer Literaturrecherche ergab sich eine neue Synthesestrategie für die gewünschte Verbindung **15**, welche im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

3.1.8.2 zweiter Syntheseansatz von Verbindung **19**

Eine weitere Synthesestrategie für Verbindung **15** erfolgte in Anlehnung an verschiedene literaturbekannte Synthesen ausgehend von Phthalimid (**XIV**). Die geplante Syntheseroute ist in **Abb. 150** dargestellt.

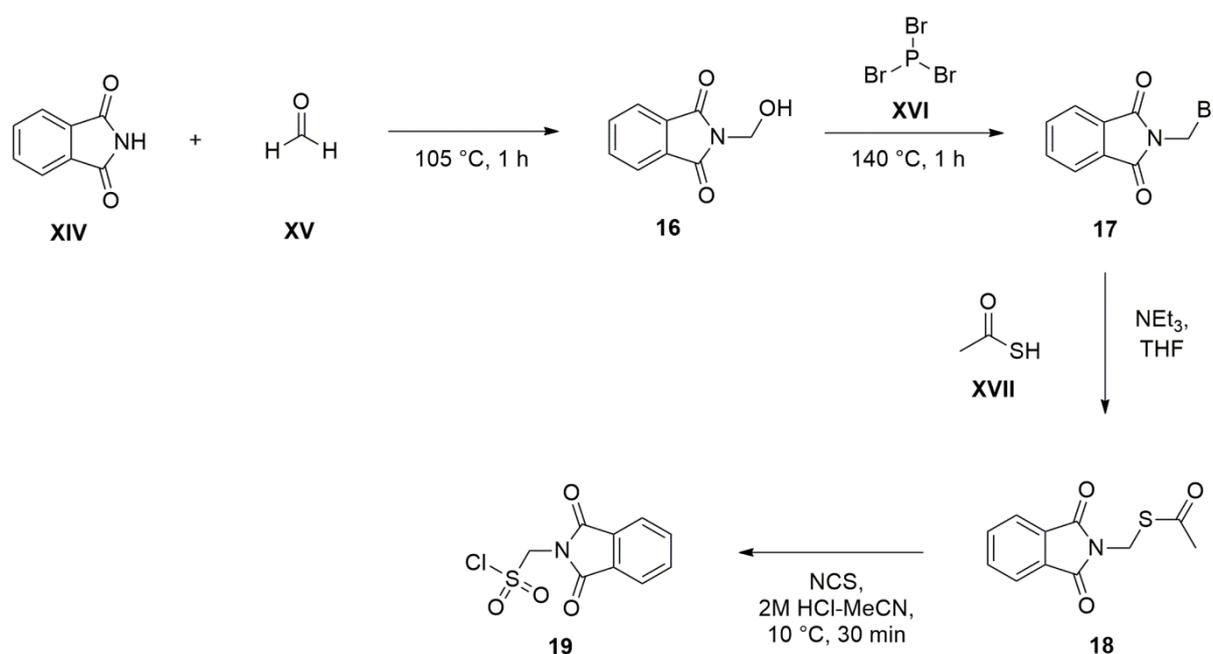


Abb. 150: weitere Synthesestrategie für Verbindung **19**.^[224–226]

3.1.8.3 Synthese von Verbindung **16**

Der erste Schritt der Synthesestrategie bestand in der Umsetzung von Phthalimid (**XIV**) mit Formaldehyd (**XV**) zur Verbindung *N*-(Hydroxymethyl)phthalimid (**16**). Hierbei kam Formaldehyd als 37%ige wässrige Lösung zum Einsatz. Die Reaktanden wurden für 1 h bei 105 °C gerührt. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank gelagert, was die Bildung von Kristallen zur Folge hatte. Diese wurden im Anschluss aus Chloroform umkristallisiert.^[224] Der farblose Feststoff **16** wurde mit einer Ausbeute von 60% analysenrein erhalten. Das zur Charakterisierung gemessene ¹H-NMR-Spektrum ist in **Abb. 151** dargestellt. Die zwei Multiplettsignale im aromatischen Bereich des Spektrums lassen sich den aromatischen Protonen H-7 und H-6 der Verbindung **16** zuordnen. Das Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 5.26 ppm weist eine Kopplungskonstante von 8 Hz auf und ist den Protonen H-2 zugehörig. Schließlich ist ein Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 3.35 ppm zu erkennen. Dieses Signal kann dem Hydroxyproton H-1 zugeordnet werden, da es mit den Protonen H-2 koppelt.

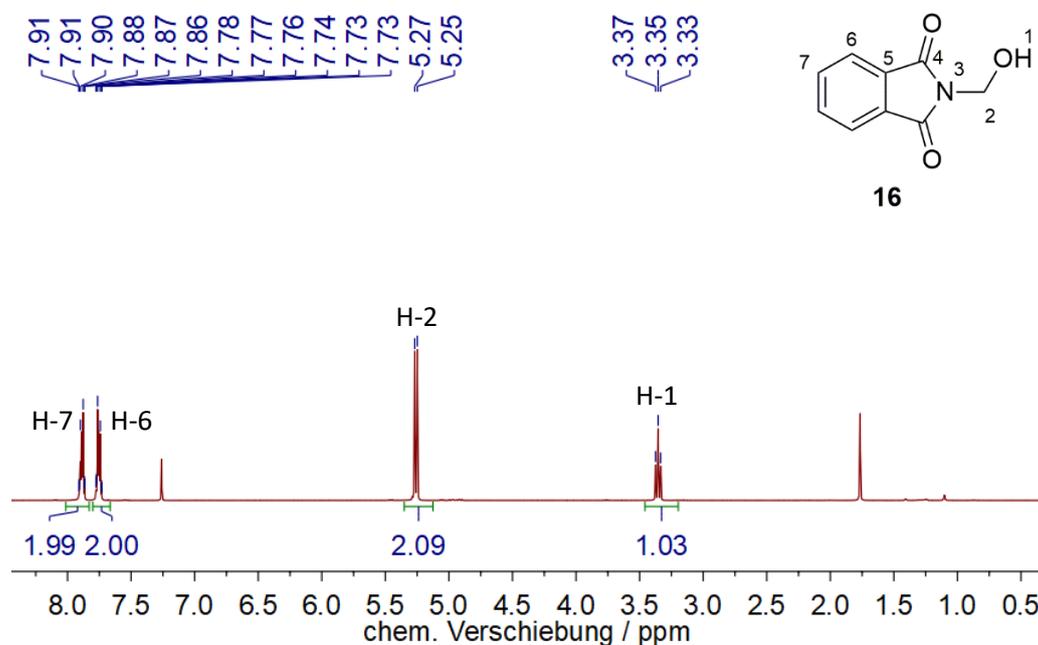


Abb. 151: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **16**.

Das gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum ist in **Abb. 152** dargestellt. Im Tieffeldbereich des Spektrums ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 167.9 ppm erkennbar. Dieses Signal ist dem Carbonylkohlenstoffatom C_4 zuzuordnen. Im aromatischen Bereich des Spektrums lassen sich die drei Signale den Kohlenstoffatomen C_7 , C_5 und C_6 zuordnen. Weiterhin ist im aliphatischen Hochfeldbereich des Spektrums das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 61.7 ppm dem Methylenkohlenstoffatom C_2 zugehörig.

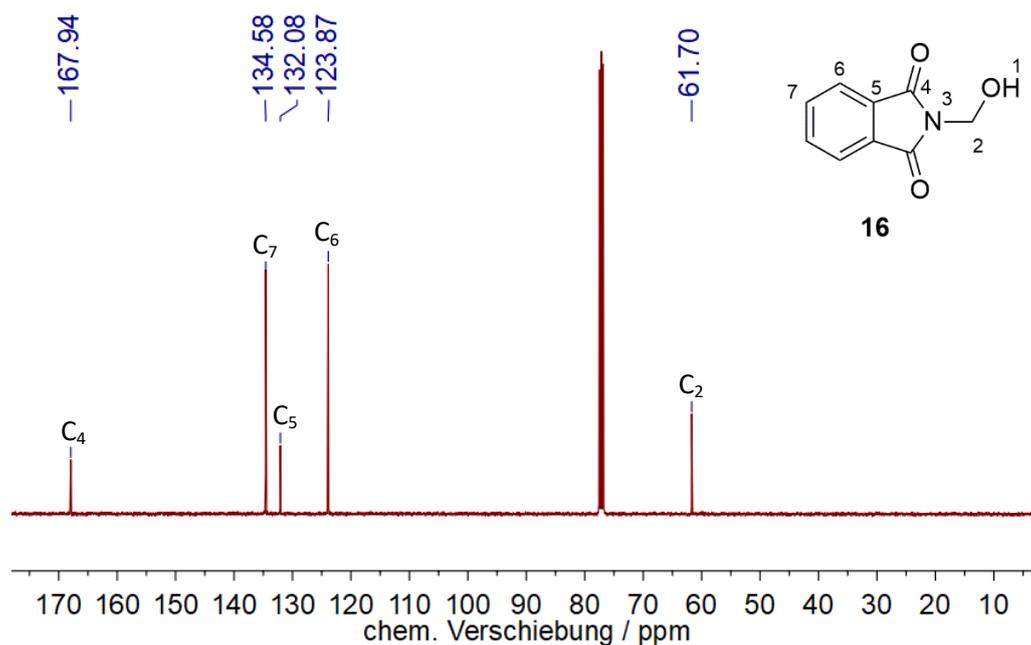


Abb. 152: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **16**.

Neben der Messung der NMR-Spektren wurde Verbindung **16** mittels einer Elementaranalyse sowie eines Infrarotspektrums charakterisiert. Das IR-Spektrum weist eine Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3484 cm^{-1} auf, welche der $\nu(\text{O-H})$ zuzuordnen ist. Diese Schwingungsbande ist charakteristisch für Verbindung **16**. Weiterhin ist die Bande bei einer Wellenzahl von 2958 cm^{-1} charakteristisch für aliphatische $\nu(\text{C-H})$. Das Signal für die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung ist bei einer Wellenzahl von 1699 cm^{-1} zu erkennen.

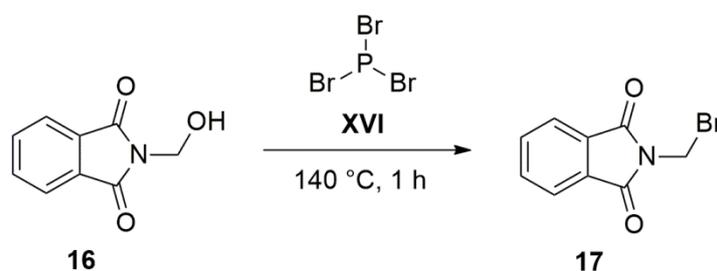
Tab. 27: Elementaranalyse von Verbindung **16**.

	C	H	N	[%]
C ₉ H ₇ NO ₃ ber.	61.02	3.98	7.91	
C ₉ H ₇ NO ₃ exp.	61.18	3.92	7.95	

Schließlich wird die erfolgreiche Synthese von Verbindung **16** durch die in **Tab. 27** dargestellten Ergebnisse der Elementaranalyse untermauert.

3.1.8.4 Synthese von Verbindung **17**

Im zweiten Schritt der Synthesestrategie wurde, wie in **Abb. 153** dargestellt, Verbindung **16** mit Phosphortribromid für 1 h bei 140 °C umgesetzt.^[225]

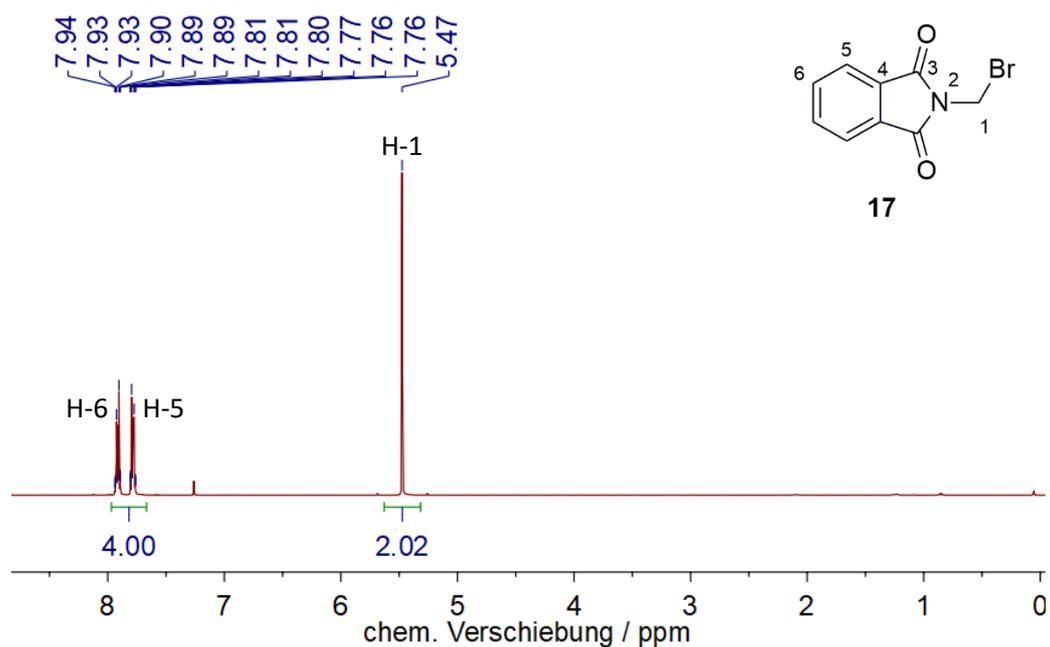
Abb. 153: Synthese von Verbindung **17**.^[225]

Dabei wurde Verbindung **17** nach der Aufarbeitung als blassgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 88% analysenrein erhalten. Zur Charakterisierung wurden NMR-Spektren, ein IR-Spektrum sowie eine Elementaranalyse gemessen. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in **Abb. 154** dargestellt und deutet auf eine erfolgreiche Substitutionsreaktion hin, da im Spektrum kein Signal für das Hydroxyproton erkennbar ist. Schließlich ergibt sich für die Protonen H-2 nur

ein Singulettsignal bei einer chemischen Verschiebung von 5.47 ppm, und kein Dublettsignal wie bei Verbindung **16**. Das gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum ist im Anhang dargestellt. Weiterhin ist die erfolgte Synthese von Verbindung **17** durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt, welche in **Tab. 28** dargestellt sind.

Tab. 28: Elementaranalyse von Verbindung **17**.

	C	H	N	[%]
$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}_2$ ber.	45.03	2.52	5.83	
$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}_2$ exp.	44.99	2.51	5.76	

Abb. 154: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **17**.

3.1.8.5 Synthese von Verbindung **18**

Im nächsten Reaktionsschritt wurde Verbindung **17** mit Thioessigsäure (**XVII**) und Triethylamin in Tetrahydrofuran zum Thioester **18** umgesetzt, da Verbindung **18** nach einer Literaturstelle in einer milden Reaktion zur gewünschten Zielverbindung **19** für die Schützung von Verbindung **1** weiter umgesetzt werden kann.^[226]

Nach der säulenchromatographischer Aufarbeitung über Kieselgel wurde Verbindung **18** als blaugelber Feststoff mit einer Ausbeute von 92% erhalten. Im gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus **Abb. 155** lässt sich die erfolgreiche Umsetzung zum Thioester erkennen, denn das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.36 ppm ist den Methylprotonen H-1 zuzuordnen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist in **Abb. 156** dargestellt. Bei Betrachtung dieses Spektrums ist ebenfalls die erfolgreiche Synthese von Verbindung **18** zu bestätigen.

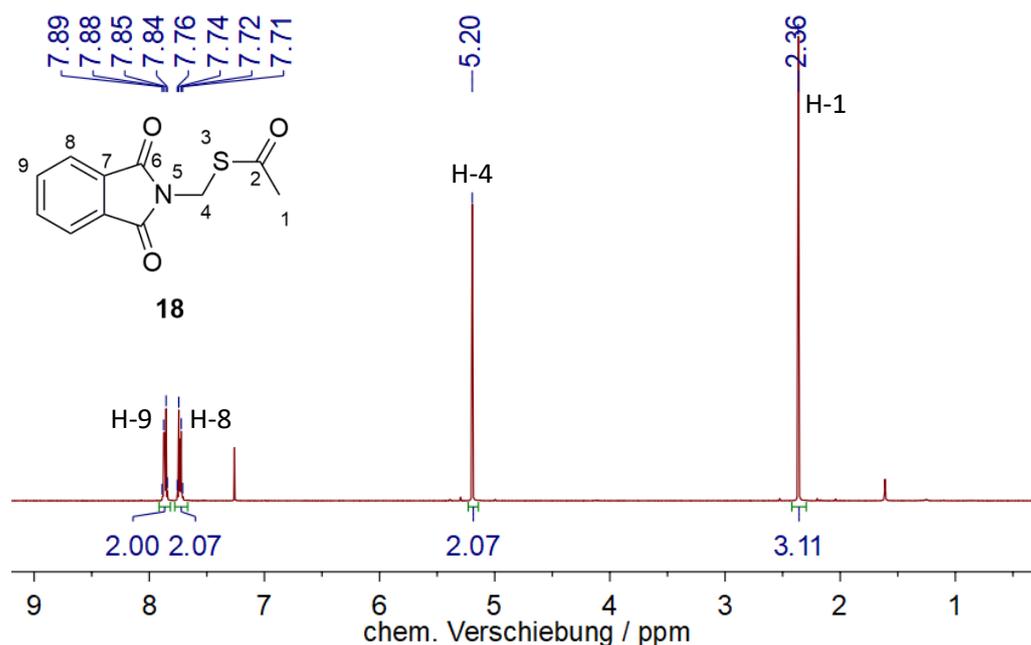


Abb. 155: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **18**.

Da die synthetisierte Verbindung der Verbindungsklasse der Thioester^[158] angehört, ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 192.8 ppm dem Kohlenstoffatom C_2

zuzuordnen, welches dem Schwefel benachbart ist. Diese hohe Verschiebung dieses Signales ins Tieffeld des ^{13}C -NMR-Spektrums ist eine Charakteristik für die Verbindungsklasse der Thioester.^[227] Aufgrund der Ergebnisse der Elementaranalyse kann die erfolgreiche Synthese von Verbindung **18** zusätzlich bestätigt werden.

Tab. 29: Elementaranalyse von Verbindung **18**.

	C	H	N	S	[%]
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ ber.	56.16	3.86	5.95	13.63	
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ exp.	56.07	3.85	5.94	13.72	

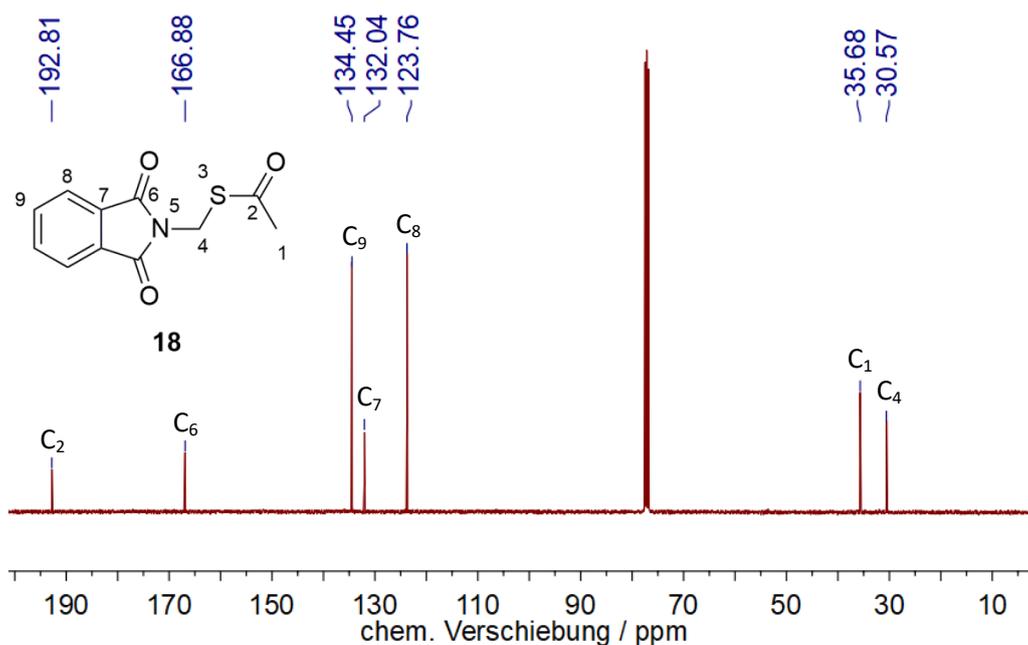


Abb. 156: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **18**.

3.1.8.6 Synthese von Verbindung **19**

Ziel dieses Reaktionsschrittes war die Umsetzung von Verbindung **18** zum entsprechenden Sulfonsäurechlorid **19** mittels *N*-Chlorsuccinimid vermittelter Oxidation nach den Arbeiten von *J. Liu et al.* Hierbei sollte Verbindung **19** mit einer Ausbeute von 49% erhalten werden.^[226] Hierfür wurde *N*-Chlorsuccinimid in einem Gemisch aus wässriger Salzsäurelösung und Acetonitril auf 10 °C abgekühlt.

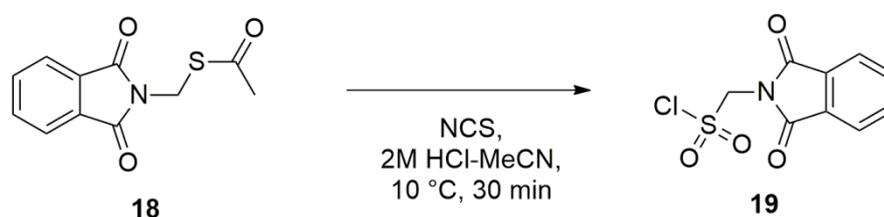


Abb. 157: Synthese von Verbindung **19** nach *J. Liu et al.*^[226]

Im Anschluss daran wurde eine Lösung aus Verbindung **18** in Acetonitril tropfenweise hinzugegeben und das Gemisch für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Extraktion mit Diisopropylether wurde ein blassgelber Feststoff erhalten. Zur Charakterisierung der Verbindung wurden NMR-Spektren und eine Elementaranalyse gemessen. Bei der NMR-Spektroskopie wurde besonders auf die Verwendung trockener Lösungsmittel geachtet. Jedoch konnte anhand der NMR-Spektren und der Ergebnisse der Elementaranalyse auf *N*-(Chlormethyl)phthalimid (**15a**) als entstandenes Produkt geschlossen werden, denn es wurde eine identische Elementaranalyse wie in Abschnitt 3.1.8.1 erhalten. Auch die erhaltenen NMR-Spektren wiesen identische chemische Verschiebungen auf. Zusammenfassend war die Synthese des Sulfonsäurechlorids **19** im Rahmen der Dissertation über zwei unterschiedliche Synthesestrategien nicht erfolgreich.

Demnach war die Darstellung des abgewandelten makrozyklischen Liganden **8i** nicht möglich. Eine Alternative für die Synthese einer solchen Verbindung könnte in einer grundlegend verschiedenen Synthesestrategie liegen, bei der die *Tail*-Einheit zuerst mittels

Hierbei lag die Schwierigkeit bei den Ligandenvorstufen, die aufgrund aufwändiger und nicht sehr selektiver Synthesen meist nicht zum gewünschten Produkt führten. Hier sollte in zukünftigen Forschungsarbeiten der Erwerb der Ligandenvorstufen in Betracht gezogen werden oder die angewandte Synthesestrategie nochmals überdacht werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden einige neuartige tetraamidomakrozyklische Verbindungen erhalten. Die Verbindungen **8c-f** weisen im Vergleich zu den Verbindungen **8a** und **8b** ein aufgeweitetes Ligandengerüst auf. Außerdem war die Einführung einer rein aromatischen planaren *Head*-Gruppe als auch einer flexibleren Benzylgruppe im Ligandensystem gelungen. Schließlich weisen die Verbindungen **8e** und **8f** Unterschiede in den *Tail*-Einheiten auf. Aufgrund dieser Variation an zwei unterschiedlichen Ringgrößen, drei verschiedenen *Tail*-Substituenten und vier verschiedenen *Head*-Gruppen soll im folgenden Abschnitt 3.2 die Komplexierung der synthetisierten Liganden mit unterschiedlichen Metallen getestet und untersucht werden.

3.2 Darstellung der Übergangsmetallkomplexe

In diesem Abschnitt sollten die zuvor erhaltenen tetraamidomakrozyklischen Liganden zu Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden. Die dabei angewandte Synthesestrategie orientierte sich dabei an den Arbeiten von *T. J. Collins et al.*^[39,41,47,49,71,72] Alle resultierenden tetraamidomakrozyklischen Komplexe sollten im Anschluss mittels verschiedener analytischer Methoden charakterisiert werden. Übergangsmetallkomplexe tetraamidomakrozyklischer Liganden sind eine bedeutende Verbindungskategorie mit vielfältigen Anwendungen in der Oxidationskatalyse wie beispielsweise der Oxidation von Benzylalkohol^[90], Toluol^[95], Cyclohexan^[92] oder Cyclohexen.^[93] Auch sind Beispiele für die Oxidation von Wasser bekannt.^[48,107] Somit sollte die Untersuchung der katalytischen Anwendungen im letzten Teil dieser Arbeit erfolgen. In **Abb. 159** sind die in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetalle dargestellt, die in den Komplexbildungsreaktionen zum Einsatz kamen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1,0079																	2 He 4,0026
3 Li 6.94	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.6	53 I 126.905	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La-Lu	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac-Lr	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [277]	110 Ds [281]	111 Rg [281]	112 Uub [285]	113 Uut [285]	114 Uuq [289]	115 Uup [289]	116 Uuh [293]	117 Uuq [293]	118 Uuo [293]
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	Ordnungszahl Elementsymbol rel. Atommasse		27 Co 58.933
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]	[in Klammern] : Massenzahl des stabilsten Isotops		

Abb. 159: Periodensystem der Elemente.^[228]

3.2.1 Übergangsmetallkomplexe der 3d-Metalle Eisen und Cobalt

Die meisten tetraamidomakrozyklischen Liganden aus der Literatur komplexieren die 3d-Metalle Eisen oder Cobalt.^[39–41,47,48] Weitere Komplexe sind mit Mangan^[36], Nickel^[67] oder Chrom^[68] als Zentralion bekannt. Jedoch machen Komplexverbindungen mit diesen Metallen nur einen geringen Anteil der bisher bekannten Verbindungen dieser Art aus. Auch bei den katalytischen Anwendungen ist die Mehrheit auf aktive Eisen- oder Cobalt-Spezies zurückzuführen. Die Grundstruktur der Eisen- und Cobalt-TAML[®]-Komplexe ist in **Abb. 160** an zwei Beispielen aus der Literatur dargestellt.

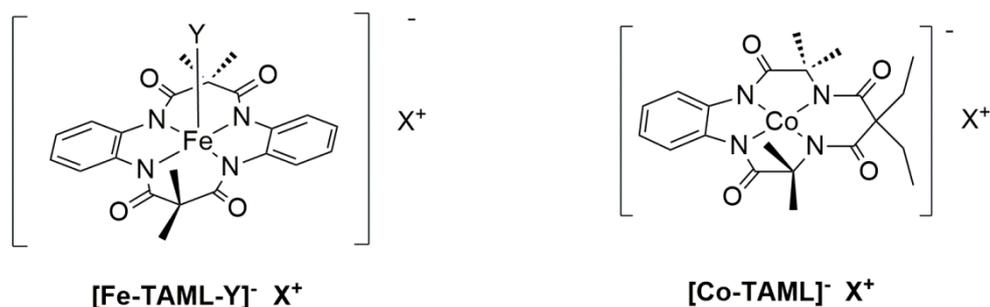


Abb. 160: Eisen(III)-TAML^[38] und Cobalt(III)-TAML-Komplex.^[40]

Zu Beginn der Arbeiten zu den Komplexsynthesen sollten die literaturbekannten Verbindungen **8a** und **8b** zu Übergangsmetallkomplexen der Metalle Eisen und Cobalt umgesetzt werden. Die Synthesen hierfür verliefen in Anlehnung an die Arbeiten von *T. J. Collins*.^[40,41] Strukturell betrachtet wurde bei den Eisen(III)komplexen im Festkörper eine quadratisch-pyramidale Struktur mit einem axialen Liganden **Y** bestimmt.^[39] Hierbei wird der axiale Liganden in den meisten Publikationen als Wasserligand bezeichnet,^[39,74] jedoch sind auch wenige Kristallstrukturen der TAML[®]-Komplexe mit einem Chloridoliganden in der Position **Y** bekannt.^[72] Die Cobalt(III)komplexe hingegen weisen eine quadratisch-planare Struktur auf.^[48] Das Gegenion **X⁺** ist in erster Linie durch die Wahl der Base für die Deprotonierung der makrozyklischen Verbindungen bedingt.

3.2.1.1 Eisen(III)komplex **19a** von Verbindung **8a**

Die Synthese des Eisen(III)komplexes auf Basis des tetraamidomakrozyklischen Liganden **8a** wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *T. J. Collins* realisiert.^[41]

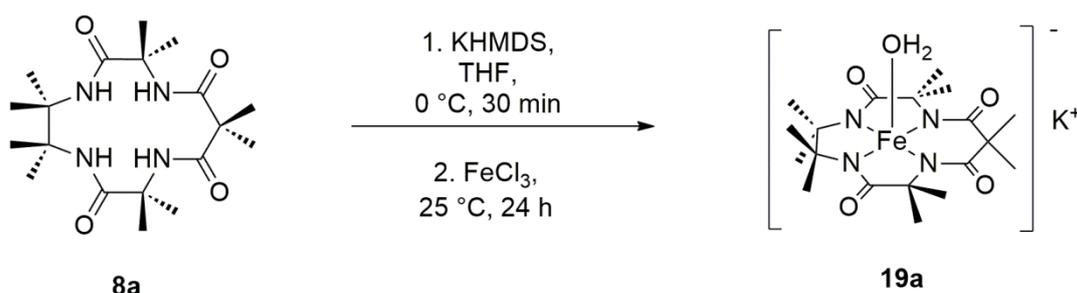


Abb. 161: Synthese von Eisen(III)komplex **19a**.^[41]

Hierfür wurde der Makrozyklus **8a** in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Die Deprotonierung erfolgte dann mit der Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (KHMDS) als frisch angesetzte 1 molare Lösung in Tetrahydrofuran. Zur Deprotonierung wurde das Reaktionsgemisch für 30 min bei 0 °C gerührt, wobei sich eine milchige Trübung ergab. Im nächsten Schritt wurde die Eisen(III)-Vorstufe in Form von wasserfreiem Eisen(III)chlorid hinzugegeben. Danach wurde das Gemisch bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Dabei war eine braun/orangene Reaktionslösung zu beobachten. Die darauffolgende Aufarbeitung verlief ebenfalls nach Literaturvorschrift und unter Verwendung ungetrockneter Lösungsmittel. Hierfür wurde das vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Als Säulenmaterial kam basisches Aluminiumoxid zur Anwendung. Zur Elution wurde ein Gemisch aus Dichlormethan, Methanol und Triethylamin im Volumenverhältnis 90/5/5 verwendet. Die Detektion des gewünschten Produktes war rein visuell aufgrund der orangenen Farbe möglich. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt **19a** im ÖPV getrocknet. Die in der Literatur verwendete Base war Natriumbis(trimethylsilyl)amid, sodass in der Zielverbindung der Literatur das Gegenion Natrium vorlag. Vom erhaltenen orangefarbenen Feststoff wurde ein ESI-MS-Spektrum gemessen, welches in **Abb. 162** dargestellt ist. Im negativen Modus

war der Eisen(III)komplex bei einem m/z -Verhältnis von 434.02 nachzuweisen. Dieses Masse/Ladungsverhältnis entspricht dem Komplex ohne den axialen Liganden, was in den Arbeiten aus der Literatur ebenfalls beobachtet wurde.^[41]

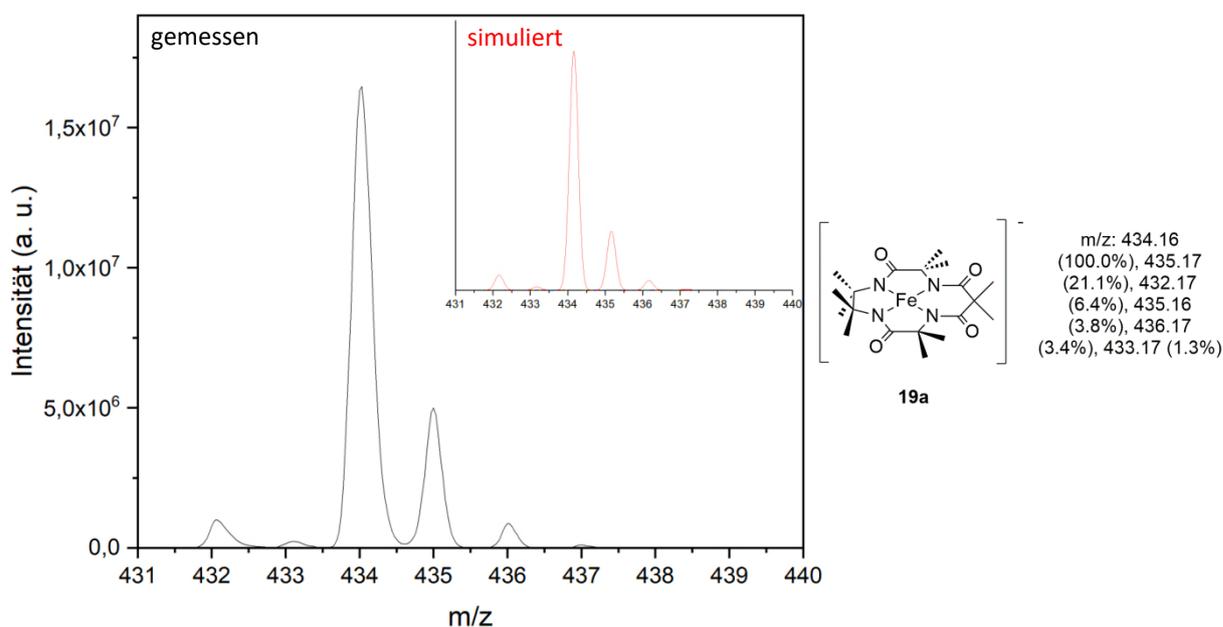


Abb. 162: ESI-MS-Spektrum von Verbindung **19a** im negativen Modus.

Bei Betrachtung der verwendeten Synthesvorschrift und einer Patentschrift zur Synthese von Eisen(III)-TAML-Komplexen wurde bei den analytischen Daten festgestellt, dass bei den Elementaranalysen neben Wasserliganden zusätzlich noch weitere Lösungsmittelmoleküle aus der Reaktion oder deren Aufarbeitung mit eingelagert wurden.^[39,71] In **Tab. 30** sind die Ergebnisse der gemessenen Elementaranalyse von Verbindung **19a** dargestellt.

Tab. 30: Elementaranalyse von Verbindung **19a**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 19a ber.	46.44	6.56	11.40	
Verbindung 19a x 2 NEt ₃ ber.	53.67	9.01	12.11	
exp. Werte	53.85	9.11	12.20	

Hierbei sind ohne Einberechnung von eingelagertem Lösungsmittel große Abweichungen zwischen den theoretisch berechneten Werten von Verbindung **19a** und den experimentellen Werten festzustellen. Über die Webanwendung *Jasper v2.0 CHN Calculator* wurden alle bei der Aufarbeitung verwendeten Lösungsmittel mit einberechnet. Daraus resultierte eine Einlagerung von 2 Äquivalenten Triethylamin in die Verbindung **19a**, welches trotz intensiven Trocknens der Verbindung nicht entfernt wurde. Folglich ist eine Solvataion des Kaliumkations durch Triethylamin möglich. In der Dissertation von A. Damm wurde die Koordination von verschiedenen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, MTBE und auch Triethylamin an Alkalimetallkationen beobachtet und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.^[229] Alternativ wäre eine Wasserstoffbrückenbindung des axialen Wasserliganden zum Triethylamin denkbar.^[230]

Aufgrund dessen wurde bei der Aufarbeitung gezielt auf den Einsatz von Triethylamin verzichtet. Dabei ergab sich jedoch das Problem, dass das gewünschte Produkt mit einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 95/5 nicht von der Säule eluiert wurde. Erst nach Zugabe einiger Tropfen Triethylamin war die Elution möglich. Somit war erst durch die Zugabe von Triethylamin der Komplex **19a** ausreichend in einem Gemisch von organischen Lösungsmitteln solvatisiert. Der isolierte Komplex **19a** zeigte eine sehr gute Löslichkeit in Wasser und eine gute Löslichkeit in Aceton. Dies untermauert die Vermutung, dass das Triethylamin zu besseren Solvataion an das Kaliumkation koordiniert. Verbindung **19a** wurde unter Berücksichtigung des solvatisierenden Triethylamins mit einer Ausbeute von 41% erhalten. Als alternative Basen wurden neben *n*-Butyllithium auch Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Natriumbis(trimethylsilyl)amid getestet. Jedoch wurde bei diesen Ansätzen keine passende Elementaranalyse erhalten und die erhaltenen Mengen waren sehr gering, sodass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

In der Literatur werden Eisen(III)komplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden mit einer quadratisch-pyramidalen Struktur als $S = 3/2$ Spezies beschrieben.^[231] Die Orbitalaufspaltung einer solchen Spezies in quadratisch-pyramidaler Umgebung ist in **Abb. 163** dargestellt und unterscheidet sich deutlich von der Aufspaltung, die sich bei einer oktaedrischen Koordinationsumgebung ergibt.^[52,232]

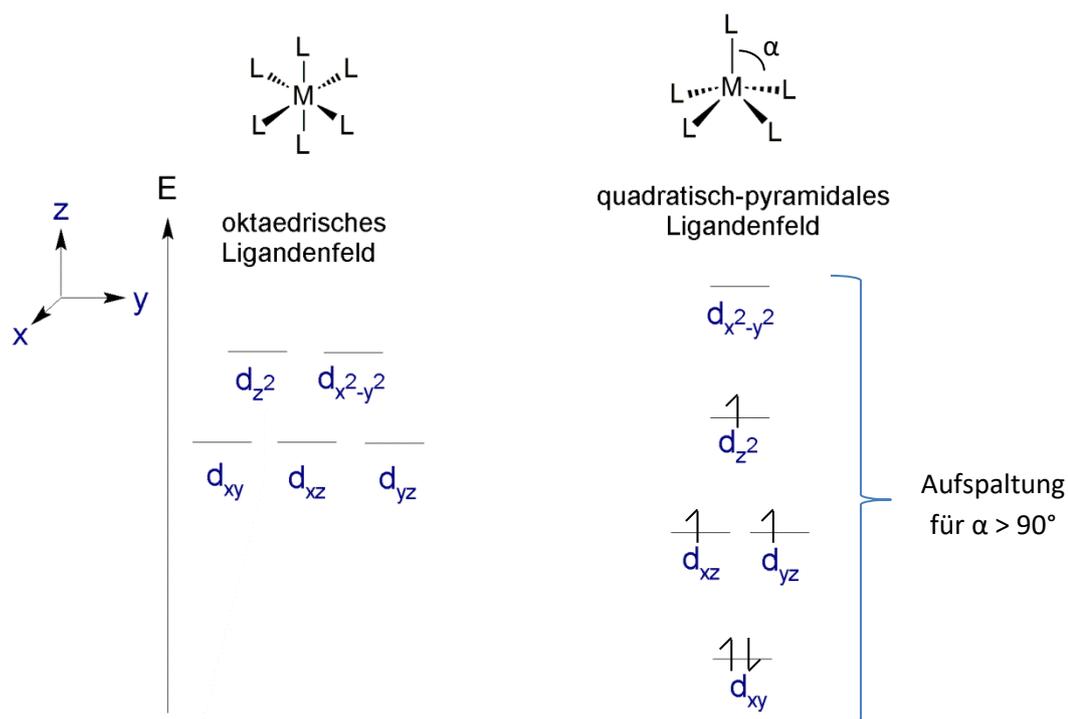


Abb. 163: Ligandenfeldaufspaltung bei oktaedrischer und quadratisch-pyramidalen Ligandenumgebung.^[52,232]

Die in **Abb. 163** dargestellte Orbitalaufspaltung ergibt sich, wenn das Metallatom oberhalb der von vier Ligandendonatoratomen aufgespannten Ebene liegt ($\alpha > 90^\circ$). Dabei kann der Winkel α variabel sein und ist abhängig von der d-Elektronenkonfiguration, woraus Unterschiede in den Orbitalwechselwirkungen resultieren.^[232] Liegt das Metallatom genau in einer Ebene mit den vier Liganden ($\alpha = 90^\circ$), dann ergibt sich im Vergleich zur in **Abb. 163** rechts dargestellten Aufspaltung eine Veränderung der Orbitalreihenfolge durch eine starke energetische Anhebung des d_{xy} - und des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Weiterhin erfolgt in diesem Fall auch eine energetische Anhebung der Orbitale d_{xz} und d_{yz} . Somit ergibt sich eine neue Reihenfolge der Orbitalenergien mit $d_{xz}, d_{yz} < d_{z^2} < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$.^[233] Bei den literaturbekannten Eisen(III)komplexen auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden wurde die quadratisch-pyramidale Struktur beobachtet, bei der das Eisenatom oberhalb der Ebene liegt, weshalb die in **Abb. 163** dargestellte Orbitalaufspaltung anzunehmen ist.^[72,76]

Neben ESI-Massenspektroskopie und Elementaranalyse wurden von Verbindung **19a** zur Charakterisierung UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Konzentrationen im Lösungsmittel

Wasser aufgenommen, welche in **Abb. 164** dargestellt sind. Verbindung **19a** besitzt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 367 nm ($\varepsilon = 2.01 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), was in der Literatur ebenfalls beobachtet wurde. Die Messung in der Literatur erfolgte hierbei in einem großen pH-Bereich. Bei zunehmend höherem pH-Wert wurde eine Abnahme der Intensität der beschriebenen Bande beobachtet.^[47] Weiterhin sind Absorptionsbanden bei den Wellenlängen von 298 nm ($\varepsilon = 1.41 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und 245 nm ($\varepsilon = 2.73 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) zu beobachten. Diese sind Metall-Ligand Charge-Transfer-Banden oder Liganden internen Übergängen zuzuordnen.^[233]

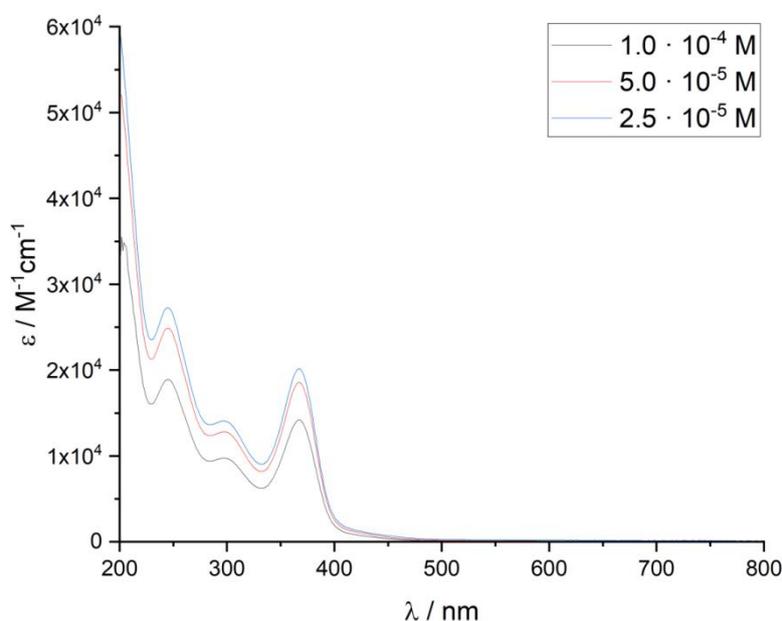


Abb. 164: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **19a**.

In Wasser besitzen viele bekannte Eisen-TAML[®]-Komplexe eine sechsfache Koordination mit zwei Wasserliganden. Die Verbindungen zeigen eine starke Tendenz in Wasser bei basischem pH-Wert einen von zwei Wasserliganden abzustoßen, bei neutralem pH-Wert dominiert die sechsfach koordinierte Spezies.^[53,47] Diese Tatsache betont die strukturelle Komplexität dieser Verbindungsklasse und die Abhängigkeit der Struktur vom Aggregatzustand.

Bei dieser Dissertation war das Ziel, eine Kristallstruktur von Verbindung **19a** zu erhalten. Hierfür wurde Verbindung **19a** in Aceton gelöst und mittels einer *n*-Pentandiffusion

versucht, bei Raumtemperatur Kristalle zu erhalten. Dies hatte jedoch das „Ausölen“ der Verbindung zur Folge. In einem weiteren Kristallisationsansatz wurde zusätzlich 18-Krone-6 zum Übergangsmetallkomplex **19a** hinzugegeben, um eine Koordination des Kaliums zu ermöglichen.^[234] Der Kronenether 18-Krone-6 besitzt einen Hohlraumdurchmesser von 2.6-3.2 Å und komplexiert bevorzugt Kaliumionen.^[158] Jedoch verlief im Rahmen dieser Versuchsreihe die Kristallisation ohne Erfolg. Die in Bezug auf den Kationenaustausch durchgeführten Kristallansätze werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Von Verbindung **19a** wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen, welches in **Abb. 165** dargestellt ist. Hierbei ist die Anwesenheit des gebundenen Wasserliganden durch die Absorptionsbande für $\nu(\text{O-H})$ -Schwingungen bei einer Wellenzahl von 3320 cm^{-1} und für $\delta(\text{O-H})$ bei einer Wellenzahl von 1367 cm^{-1} begründet. Weiterhin sind bei den Wellenzahlen von 2973 cm^{-1} und 2923 cm^{-1} aliphatische $\nu(\text{C-H})$ zu beobachten.

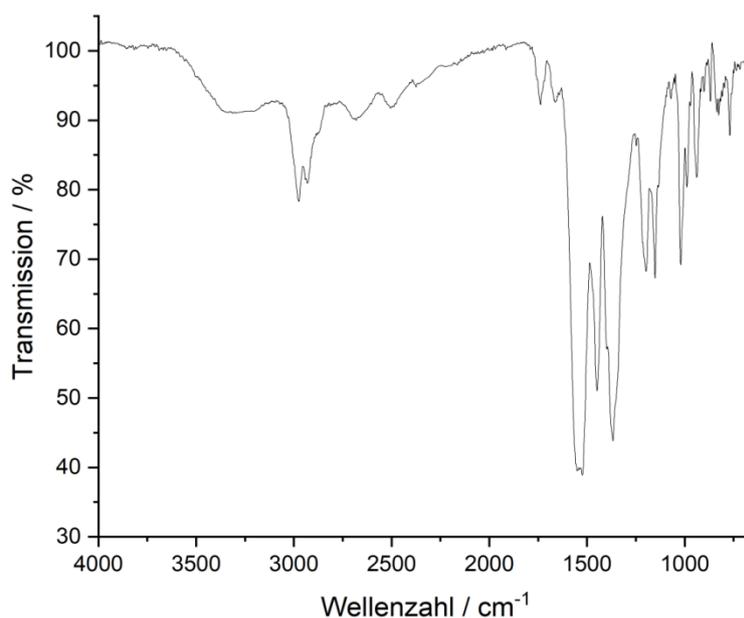


Abb. 165: IR-Spektrum von Verbindung **19a**.

Schließlich ist die Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1523 cm^{-1} der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung zuzuordnen. Zur weiteren Charakterisierung von Verbindung **19a** wurde ein

Mößbauer-Spektrum des Feststoffes ohne extern angelegtes Magnetfeld bei einer Temperatur von 77 K gemessen, welches in **Abb. 166** dargestellt ist.

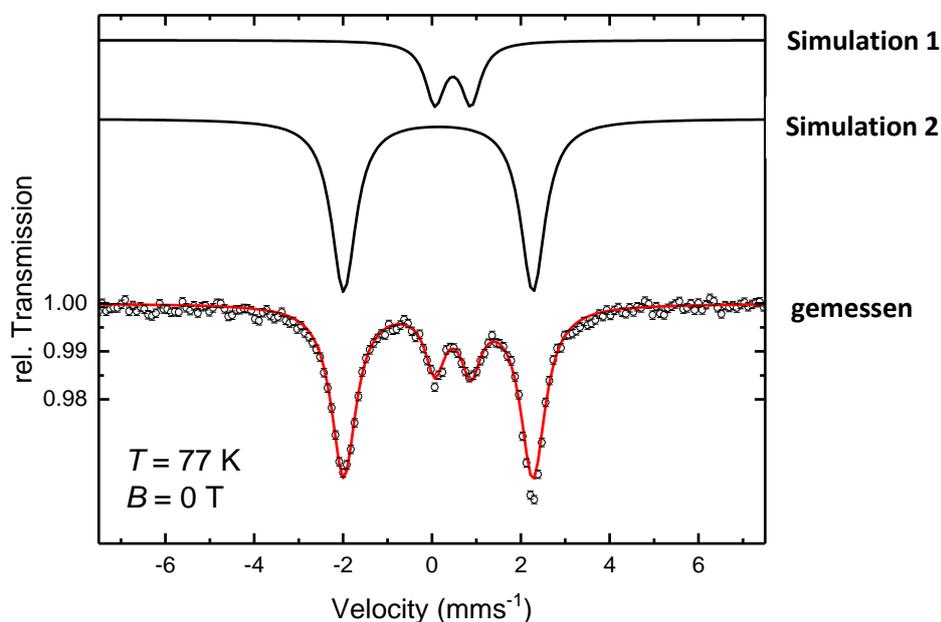


Abb. 166: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **19a**.

Im gemessenen Spektrum sind zwei Spezies zu identifizieren. Die Mößbauer Parameter sind hierfür in **Tab. 31** dargestellt. Komponente **1** liegt hierbei mit einem Anteil von 22% vor, während Komponente **2** mit 78%igem Anteil vorhanden ist. In der Literatur wurden Mößbauer-Spektren in Lösung bei 100 K gemessen. Dabei ergab sich bei pH 2 eine Isomerenverschiebung von $\delta = 0.14$ mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 3.59$ mm/s und bei pH 13 eine Isomerenverschiebung von $\delta = 0.11$ mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.94$ mm/s für die deprotonierte Spezies.^[47] In dieser Messung weist Komponente **2** eine identische Isomerenverschiebung verglichen mit der Literaturmessung bei pH 2 auf, wodurch es sich bei Komponente **2** um die gewünschte Verbindung **19a** handelt. Die Unterschiede bei den Quadrupolaufspaltungen ist vermutlich durch die unterschiedliche Messumgebung von Feststoff und Lösung zu begründen, da die Quadrupolaufspaltung Aussagen zur Symmetrie der Koordinationssphäre erlaubt und die Komplexe in Lösung abhängig vom pH-Wert anders vorliegen als im Feststoff.^[235]

Tab. 31: Mößbauer Parameter von Verbindung **19a**.

	Komponente 1	Komponente 2
δ (mm/s)	0.47	0.14
ΔE_Q (mm/s)	0.81	4.26
Γ (mm/s)	0.53	0.67
Area (%)	22	78

Die Isomerenverschiebung für Komponente **1** deutet auf eine Fe(II) low-spin-Spezies mit $S=1$ oder eine Fe(III) high-spin-Spezies mit $S=5/2$ hin.^[236,237]

Zusammenfassend wurde Verbindung **19a** erfolgreich mit einer Ausbeute von 41% erhalten. Die analytischen Daten stehen im Einklang mit der Literatur, jedoch kann im Festkörper-Mößbauer-Spektrum eine zusätzliche Eisen-Spezies beobachtet werden. Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften von Verbindung **19a** war durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie keine Aussage über Verunreinigungen möglich. Eine Kristallstruktur war auf dieser Stufe nicht zu erhalten. Aus diesem Grund wurde im darauffolgenden Abschnitt ein Ionenaustausch versucht, um einen Komplex mit besseren Kristallisationseigenschaften darzustellen.

3.2.1.2 Kationenaustausch von Verbindung **19a**

Ein Ionenaustausch bei den Eisen(III)-TAML[®]-Komplexen wurde in der Literatur von verschiedenen Derivaten von Verbindung **19a** beschrieben. Hierfür wurde ausgehend von den Komplexen mit Alkalimetallkation ein Ionenaustausch mit Tetraethylammoniumchlorid oder Tetraphenylphosphoniumchlorid durchgeführt, indem die Komplexe in Wasser gelöst und mit einem Überschuss des entsprechenden Salzes versetzt wurden. Hierbei war ein entstehender Niederschlag zu beobachten, der nach Umkristallisation als das gewünschte Produkt identifiziert wurde.^[74,76] Dabei wurden Komplexe mit axialen Wasserliganden

erhalten und es gelang außerdem Komplexe mit Chloridoliganden in axialer Position zu kristallisieren.^[76]

Von Verbindung **19a** ist bis zum heutigen Zeitpunkt nur eine Kristallstruktur mit einem axialen Wasserliganden publiziert worden.^[46,53,231] Für den Ionenaustausch zur Synthese von Verbindung **20a** wurde Verbindung **19a** in etwas Wasser gelöst und eine gesättigte Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid in Wasser hinzugegeben. Dann wurde das Gemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei kein Niederschlag beobachtet wurde. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel entfernt und das Gemisch getrocknet. Zum Testen wurde das Gemisch in Aceton suspendiert, filtriert und in einer *n*-Pentandiffusion zum Kristallisieren bei Raumtemperatur stehen gelassen. Bereits nach wenigen Tagen war, wie in **Abb. 167** dargestellt, die Bildung von orangenen und farblosen Kristallen zu beobachten.



Abb. 167: Kristalle aus Aceton/*n*-Pentan.

Bei den farblosen Kristallen handelte es sich um überschüssiges Tetraphenylphosphoniumchlorid und um Kaliumchlorid aus dem Ionenaustausch. Die gelb bis orangefarbenen Kristalle der monoklinen $P2_1/c$ Raumgruppe wurden röntgenkristallographisch untersucht. Eine Übersicht der verfeinerten Struktur ist in **Abb. 168** dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome ausgeblendet.

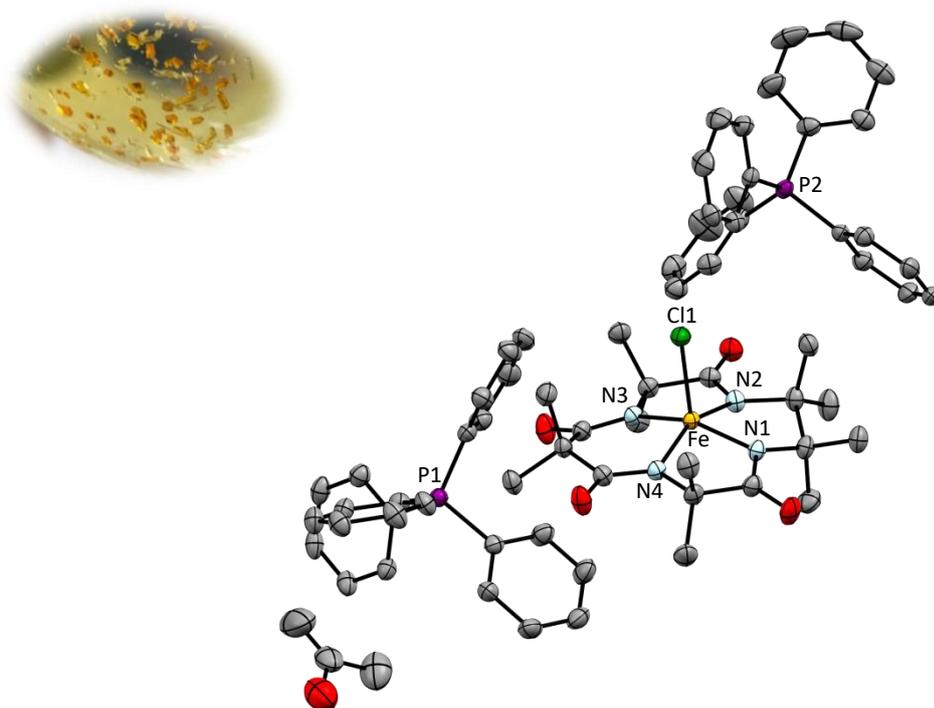


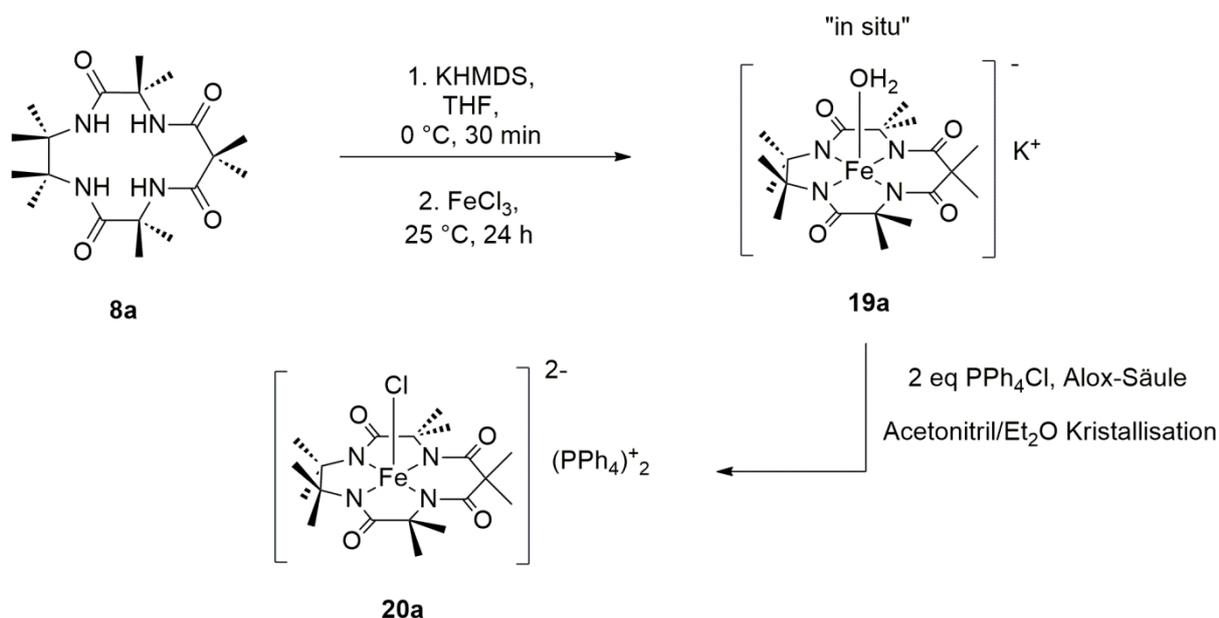
Abb. 168: Kristallstruktur von Verbindung **20a** aus Aceton/*n*-Pentan.

Bei Betrachtung der Struktur lassen sich zwei PPh_4^+ -Gegenionen und ein Chloridoligand in der axialen Position des Komplexes erkennen, außerdem wurde ein Molekül Aceton eingelagert. Somit wurde erfolgreich eine neuartige Kristallstruktur des Eisen(III)komplexes von Makrozyklus **8a** mit axialen Chloridoliganden in einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung erhalten. In **Tab. 32** sind ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel des dianionischen Eisen(III)komplexes **20a** dargestellt. Hierbei kann ein mittlerer Fe-N -Abstand von 1.895 \AA angegeben werden, der für andere tetraamidomakrozyklische Komplexe mit einer 3,4-chlorsubstituierten Benzol-*Head*-Einheit und einem axialen Chloridoligand im Mittel mit 1.897 \AA angegeben wurde.^[76] Der Fe-Cl -Abstand wurde mit 2.413 \AA bestimmt wobei diese Bindung im Vergleich gegenüber $[\text{FeCl}_4]^-$ ($2.182\text{-}2.187 \text{ \AA}$)^[238] und Eisen(III)-Porphyrinen (2.218 \AA ^[239] und 2.223 \AA ^[240]) deutlich länger ist.

Tab. 32: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex **20a**.

Komplex 20a	
Bindungslänge / Å	
Fe1-N _{Mittelwert}	1.895
Fe1-Cl1	2.4143(4)
Bindungswinkel / °	
N1-Fe1-N3	152.69(6)
N2-Fe1-N4	153.92(6)
N1-Fe1-N4	85.00(6)
N1-Fe1-N2	82.92(6)
N2-Fe1-N3	84.49(6)
N3-Fe1-N4	96.13(6)

Bei Betrachtung der ersten beiden tabellierten Bindungswinkel kann schlussgefolgert werden, dass das Fe(III)-Zentrum oberhalb der, von den vier Stickstoffatomen aufgespannten Ebene liegt. Bei einer planaren Konformation würden diese Winkel bei 180° liegen. Demnach ist die quadratisch-pyramidale Struktur im Festkörper bestätigt. Auf dieser Synthesestufe war es allerdings noch nicht möglich den Komplex **20a** ohne die Verunreinigungen PPh₄Cl und KCl zu erhalten. Hierfür wurde die Synthese nochmals überdacht. Es wurde die in **Abb. 169** dargestellte Synthesekaskade durchgeführt. Der erste Schritt verlief in Analogie zur bereits diskutierten Verbindung **19a**, jedoch ohne diese zu isolieren. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurden zum Reaktionsgemisch zwei Äquivalente Tetraphenylphosphoniumchlorid in Bezug auf den Liganden **8a** hinzugegeben und das Gemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde die bereits diskutierte Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid durchgeführt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der orangefarbene Feststoff in wenig Acetonitril gelöst und das Gemisch über einen Spritzenfilter filtriert. Über Etherdiffusion wurde Verbindung **20a** ohne Verunreinigungen erhalten.

Abb. 169: detaillierte Synthesestrategie für Verbindung **20a**.

Die Ausbeute beträgt nach dieser Methode über alle Stufen 22%. Eine Methode, bei der eine höhere Ausbeute erreicht wurde, war die Isolierung und Bestimmung der Masse von Verbindung **19a** gefolgt vom Lösen in Aceton und der Zugabe von zwei Äquivalenten PPh₄Cl in Bezug auf die isolierte Menge an Verbindung **19a** mit sich anschließender *n*-Pentandiffusion. Hierbei war neben der Bildung von Kristallen des Produktes **20a** auch die Bildung kleiner Kristalle von Kaliumchlorid zu beobachten. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von Kaliumchlorid in Acetonitril, wurden die isolierten Kristalle in wenig Acetonitril gelöst, filtriert und einer Etherdiffusion zugeführt.^[241] Hierbei wurden nach wenigen Wochen analysenreine Kristalle erhalten, welche in **Abb. 170** dargestellt sind. Aufgrund der beobachteten Einlagerung von Lösungsmittel im Kristallgitter, musste dies bei der Elementaranalyse berücksichtigt werden.

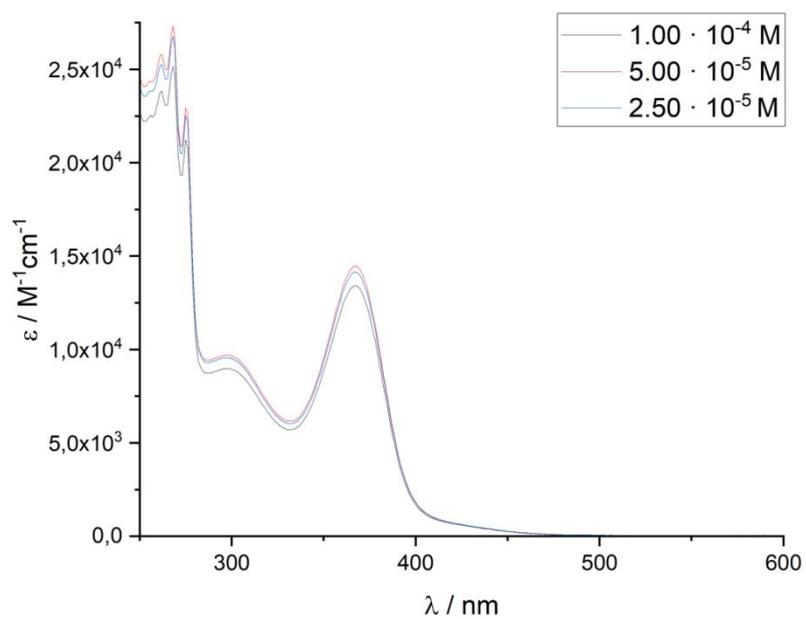
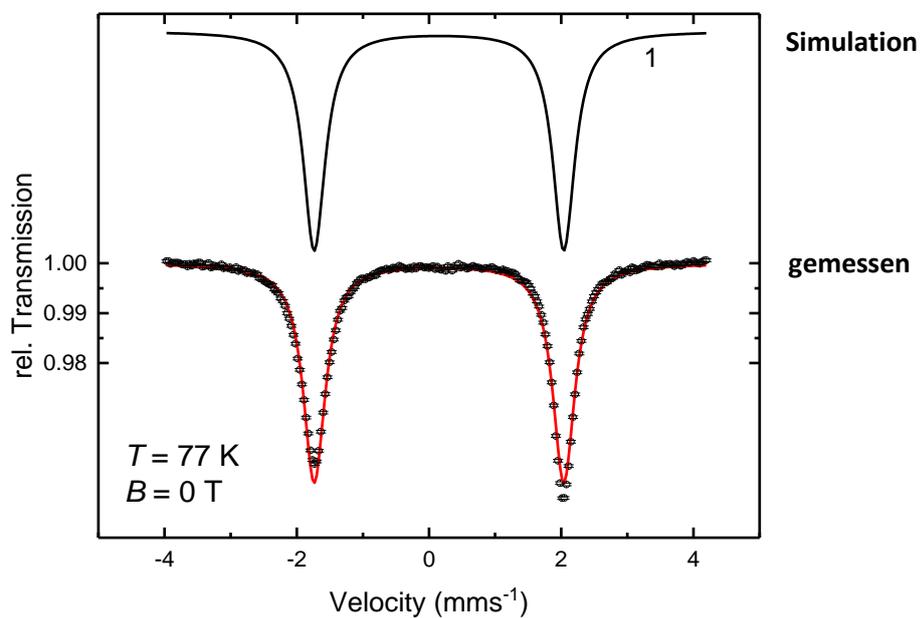
Die Elementaranalyse von Verbindung **20a** ist in **Tab. 33** dargestellt und bestätigt die erfolgreiche Synthese des Eisen(III)komplexes **20a**. Unter Berücksichtigung der Einlagerung eines Moleküls Acetonitril in den Kristall wurde die Verbindung entlang dieser nochmals modifizierten Synthesestrategie mit einer Ausbeute von 36% erhalten.

Abb. 170: Kristalle von Verbindung **20a** aus Acetonitril/Et₂O.Tab. 33: Elementaranalyse von Verbindung **20a**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 20a x 1 MeCN ber.	69.67	6.19	5.89	
Verbindung 20a x 1 MeCN exp.	69.48	6.35	5.57	

Zur weiteren Charakterisierung von Verbindung **20a** wurde ein UV/Vis-Spektrum bei verschiedenen Konzentrationen im Lösungsmittel Wasser aufgenommen, welches in **Abb. 171** dargestellt ist. Wie Verbindung **19a** besitzt auch Verbindung **20a** Absorptionsmaxima bei den Wellenlängen 367 nm ($\epsilon = 1.34 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und 298 nm ($\epsilon = 8.97 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Weiterhin sind im Bereich unter 300 nm weitere Absorptionsmaxima zu erkennen. Die identifizierten Absorptionsmaxima sind Metall-Ligand Charge-Transfer-Banden oder ligandeninternen Übergängen zuzuordnen.^[233]

Im Infrarotspektrum von Verbindung **20a** ist im Vergleich zu Verbindung **19a** keine *O,H*-Schwingungsbande erkennbar, was durch den erfolgreichen Austausch des axialen Liganden zu begründen ist. Das Spektrum befindet sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit. Das bei 77 K gemessene Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **20a** ist in **Abb. 172** dargestellt.

Abb. 171: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **20a**.Abb. 172: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **20a**.

In dieser Messung ist nur eine Eisenspezies erkennbar, was durch den selektiven Ionenaustausch und die Kristallisationsschritte bei der Aufreinigung zu erklären ist. In der folgenden Tabelle sind die Mößbauer-Parameter dieser Messung mit den Parametern für den Eisen(III)komplex **19a** mit axialem Wasserligand vergleichend dargestellt. Dabei liegt die Isomerenverschiebung in beiden Fällen nur 0.01 mm/s auseinander. Die unterschiedliche Ligandenumgebung kommt in einer Änderung der Quadrupolaufspaltung zum Tragen. Die leichte Asymmetrie des Dublettsignals wurde ebenfalls in der Literatur bei fünffach koordinierten Eisenatomen beobachtet.^[242–245]

Tab. 34: Vergleich der Mößbauer-Parameter von Verbindung **20a** mit Verbindung **19a**.

	Verbindung 20a	Verbindung 19a
δ (mm/s)	0.15	0.14
ΔE_Q (mm/s)	3.77	4.26
Γ (mm/s)	0.40	0.67

Eine weitere Methode zur Charakterisierung paramagnetischer Eisen(III)komplexe bietet die sehr selektive Methode der SQUID Magnetometrie. Wird ein Körper in ein homogenes Magnetfeld gebracht, so sind zwei Fälle möglich. Bei paramagnetischen Körpern werden die magnetischen Feldlinien in seinem Inneren verdichtet, bei diamagnetischen Körpern werden die Feldlinien auseinander gedrängt. Dadurch ändert sich im Inneren des Körpers die magnetische Flussdichte nach folgender Formel.^[233]

$$B_{\text{innen}} = B_{\text{außen}} + B' \quad (4)$$

Bei paramagnetischen Stoffen ist der Anteil B' aufgrund der Feldlinienverdichtung positiv. Die magnetische Suszeptibilität χ_V stellt dabei den Proportionalitätsfaktor zwischen dem hinzukommenden Anteil B' und dem ursprünglichen Magnetfeld $B_{\text{außen}}$ dar.^[233]

$$B' = \chi_V \cdot B_{\text{au\ss}en} \quad (5)$$

Bei paramagnetischen Stoffen ist die Suszeptibilität gr\u00f6\u00dfer Null. Zur Ermittlung des magnetischen Moments μ kann somit die magnetische Suszeptibilit\u00e4t in Abh\u00e4ngigkeit von der Temperatur gemessen werden und experimentell nach der folgenden Formel in der Einheit Bohr'sche Magnetonen bestimmt werden.^[233]

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi \cdot T} \mu_B \quad (6)$$

Somit ist es m\u00f6glich, die aus der SQUID-Messung erhaltenen magnetischen Suszeptibilit\u00e4ten mit den berechneten Momenten zu vergleichen. Hierbei kann bei komplexgebundenen Ionen der 1. \u00dcbergangsmetallreihe die folgende *spin-only*-Formel verwendet werden. Dabei sei zu erw\u00e4hnen, dass hierbei der Gesamtbahnmoment vernachl\u00e4ssigt wird.^[233]

$$\mu_{\text{eff}} = g_e \sqrt{S(S + 1)} \mu_B \quad (7)$$

Nach der spin-only-Formel ergeben sich demnach f\u00fcr die verschiedenen Spinsysteme die in **Tab. 35** dargestellten berechneten magnetischen Momente. Durch Ausrichtung der magnetischen Momente von Elektronen entsteht zus\u00e4tzlich ein Magnetfeld. Dieses zus\u00e4tzlich erzeugte Magnetfeld dient als Ma\u00df f\u00fcr die Magnetisierung M und ist proportional zum \u00e4u\u00dferen Magnetfeld H . Dieser Zusammenhang kommt durch die folgende Formel **8** zum Ausdruck.^[246]

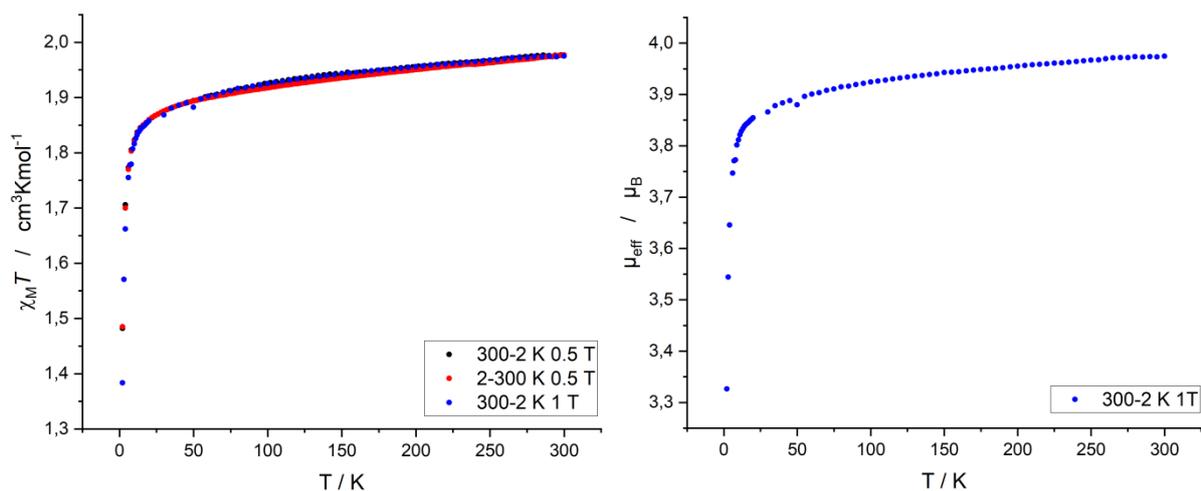
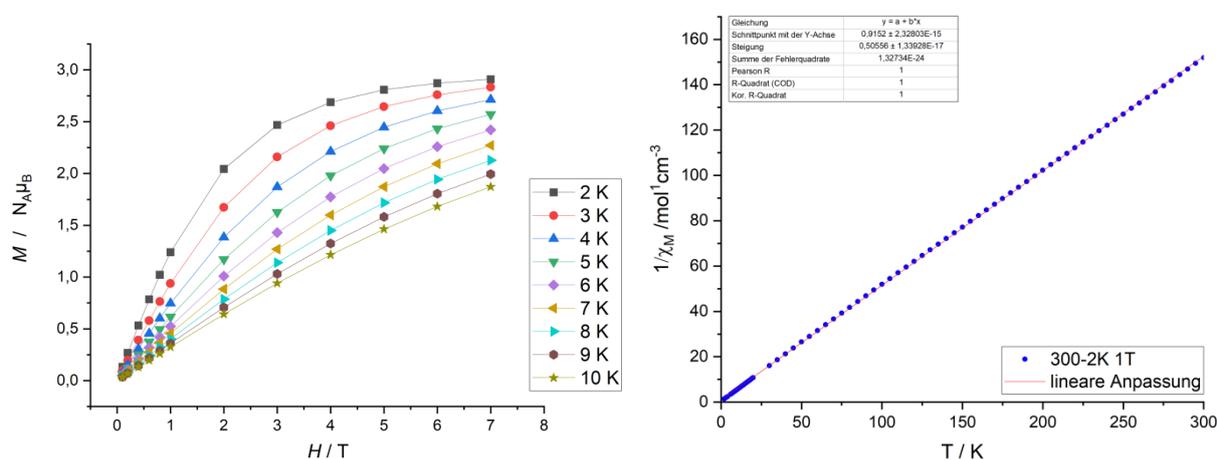
$$M = \chi \cdot H \quad (8)$$

Tab. 35: *spin-only* Werte für verschiedene Spinsysteme.

S	$\mu_{\text{mag}} / \mu_{\text{B}}$
1/2	1.73
1	2.83
3/2	3.87
2	4.90
5/2	5.92

Die Ausrichtung der magnetischen Momente ist temperaturabhängig, was durch SQUID-Messungen untersucht wird. Die Ergebnisse der SQUID-Messung sind in **Abb. 173** dargestellt. Dabei ist in der Abbildung links die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur bei den äußeren Magnetfeldstärken von 0.5 T und 1 T dargestellt. Die Messung wurde dabei einmal von 2 K bis 300 K gemessen und im anderen Fall von hoher zu niedriger Temperatur. Die Kurven liegen dabei deckungsgleich, was auf einen stabilen Spinzustand hindeutet. Somit wurde kein Spin-Crossover beobachtet, da dies generell einen anderen Verlauf der Kurve zur Folge hätte.^[247] In der Abbildung rechts ist das effektive magnetische Moment gegen die Temperatur bei einer Feldstärke von 1 T aufgetragen. Bei einer Temperatur von 300 K liegt das effektive magnetische Moment bei einem Wert von $3.98 \mu_{\text{B}}$. Wird dieser Werte mit den *spin-only* Werten aus **Tab. 35** verglichen, so passt dieser zu einen $S = 3/2$ Spin-System. Somit stehen die Ergebnisse der SQUID-Messungen mit den restlichen Charakterisierungen von Verbindung **20a** im Einklang.

In **Abb. 174** ist die Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Dabei war zu beobachten, dass die Magnetisierung mit steigender Temperatur abnimmt. Bei der Auftragung der reziproken molaren magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur war durch eine Ausgleichsgerade ein y-Achsenabschnitt von 0.92 mol cm^{-3} zu ermitteln. Somit handelt es sich um nahezu rein paramagnetisches Verhalten der Probe.^[248]

Abb. 173: SQUID-Messung von Verbindung **20a**.Abb. 174: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie-Weiss.^[248]

Zur Bestimmung der Redoxpotentiale von Verbindung **20a** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Diese sind vergleichend im weiteren Verlauf der Arbeit in Abschnitt 3.2.1.10 dargestellt.

Zusammenfassend wurde Verbindung **20a** mit einem axialen Chloridoliganden gezielt reproduzierbar synthetisiert und kristallisiert. Bei diesem Komplex handelt es sich um eine *intermediate-spin* $S = 3/2$ Spezies, was durch SQUID-Messungen bestätigt wurde.

3.2.1.3 Eisen(III)komplex **19b** von Verbindung **8b**

Die Synthese des Eisen(III)komplexes auf Basis des tetraamidomakrozyklischen Liganden **8b** wurde in Anlehnung an die Synthese von Verbindung **19a** realisiert.

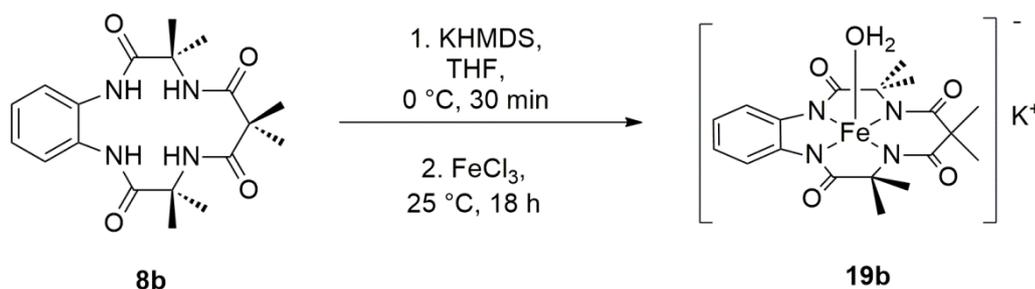


Abb. 175: Synthese von Verbindung **19b**.

Dabei verliefen die Reaktion sowie auch die Aufarbeitung durch Säulenchromatographie in analoger Weise zu Verbindung **19a**. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein orange/roter Feststoff mit einer Ausbeute von 58% isoliert. Vom erhaltenen Feststoff wurde eine Elementaranalyse gemessen, bei der eine erneute Einlagerung von zwei Molekülen Triethylamin zu beobachten war. Die Ergebnisse dieser Elementaranalyse sind in **Tab. 36** dargestellt.

Tab. 36: Elementaranalyse von Verbindung **19b**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 19b ber.	49.04	4.77	12.04	
Verbindung 19b x 2 NEt ₃ ber.	54.30	7.94	12.26	
exp. Werte	54.24	8.11	12.20	

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein ESI-MS-Spektrum gemessen. Dabei wurde im negativen Modus bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 426.16 der anionische Eisen(III)komplex ohne den axialen Wasserliganden nachgewiesen. Das im elektronischen Anhang dieser Arbeit enthaltene simulierte Isotopenmuster dieser Spezies stimmt gut mit dem gemessenen Isotopenmuster überein. Die in Wasser gemessenen UV/Vis-Spektren von Verbindung **19b** sind in **Abb. 176** dargestellt.

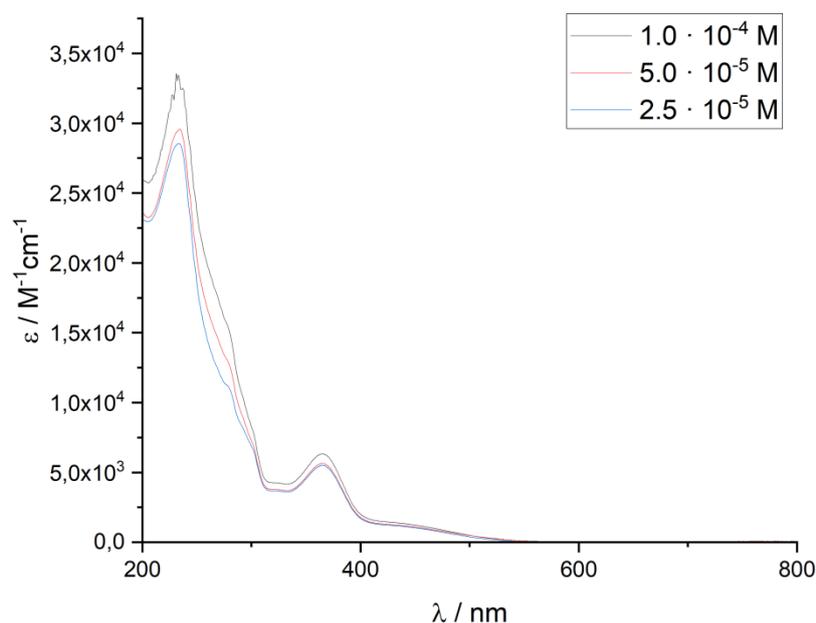


Abb. 176: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **19b**.

Verbindung **19b** besitzt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 365 nm ($\epsilon = 6,33 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) welches auch bei Verbindung **19a** beobachtet wurde. Weiterhin war ein sehr intensiver Übergang bei einer Wellenlänge von 234 nm ($\epsilon = 2,98 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) zu beobachten. Die identifizierten Absorptionsmaxima sind Metall-Ligand Charge-Transfer-Banden oder ligandeninternen Übergängen zuzuordnen.^[233] Zur weiteren Charakterisierung von Verbindung **19b** wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen. Die Anwesenheit des axialen Wasserliganden kann hierbei durch die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3326 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die Banden bei den Wellenzahlen von 2980 cm^{-1} und 2932 cm^{-1} sind aliphatischen $\nu(\text{C-H})$ -

Schwingungen zugehörig. Bei einer Wellenzahl von 1560 cm^{-1} liegt eine Bande für Carbonylschwingungen während bei den Wellenzahlen von 1473 cm^{-1} und 1447 cm^{-1} Absorptionsbanden für aromatische C,C-Valenzschwingungen zu finden sind. Weiterhin wurde von Verbindung **19b** ein Festkörper-Mößbauer-Spektrum bei einer Temperatur von 77 K aufgenommen.

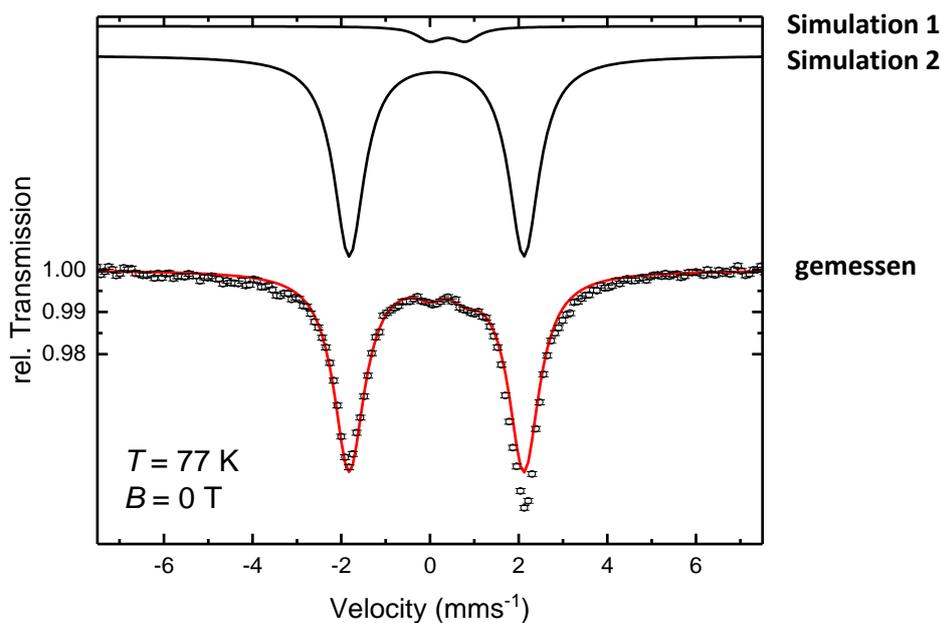


Abb. 177: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **19b**.

Im gemessenen Spektrum aus **Abb. 177** sind zwei Spezies identifizierbar. Der Anteil der Minderkomponente **1** liegt in diesem Fall bei 5% im Vergleich zu 22% bei Verbindung **19a**. Die Mößbauer Parameter sind in **Tab. 37** dargestellt. Dabei ist Komponente **2** der Verbindung **19b** zuzuordnen, da die Isomerenverschiebung, verglichen mit Verbindung **19a**, um nur 0.01 mm/s abweicht. Die Quadrupolaufspaltung lag bei Verbindung **19a** bei 4.26 mm/s was auf eine unterschiedliche Symmetrie der beiden Komplexe hindeutet, was durch die Unterschiede im Ligandengerüst erklärt werden kann. Die Asymmetrie des Dublettsignals ist auf Relaxationseffekte zurückzuführen und wurde häufig bei fünffach koordinierten Eisenatomen beobachtet.^[242–245] Die Isomerenverschiebung von Komponente **1** deutet hier ebenfalls auf eine Fe(III) high-spin-Spezies mit $S = 5/2$ hin.^[236]

Tab. 37: Mößbauer Parameter von Verbindung **19b**.

	Komponente 1	Komponente 2
δ (mm/s)	0.40	0.15
ΔE_Q (mm/s)	0.80	3.94
Γ (mm/s)	0.70	0.83
Area (%)	5	95

Eine Kristallisation von Verbindung **19b** verlief auf dieser Stufe nicht mit Erfolg. Um geeignete Kristalle zur röntgenkristallographischen Messung zu erhalten erfolgte ebenfalls ein Ionenaustausch, welcher im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.2.1.4 Kationenaustausch von Verbindung **19b**

Für den Ionenaustausch des Kalium-Kations gegen das Tetraphenylphosphonium-Kation wurde Verbindung **18b** in etwas Aceton gelöst und Tetraphenylphosphoniumchlorid im Überschuss als Feststoff unter Rühren hinzugegeben. Dann wurde das Gemisch abgedeckt für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei kein Niederschlag zu beobachten war. Nach Filtration wurde eine Diffusion mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur durchgeführt. Dies führte zur Bildung von dunkelorangeen Kristallen und von farblosen Kristallen. Die dunkelorangeen Kristalle waren geeignet, um röntgenkristallographisch vermessen zu werden. Eine Ansicht der verfeinerten Struktur mit ausgeblendeten Wasserstoffatomen der gebildeten Kristalle der monoklinen $P2_1/c$ Raumgruppe ist in **Abb. 178** dargestellt.

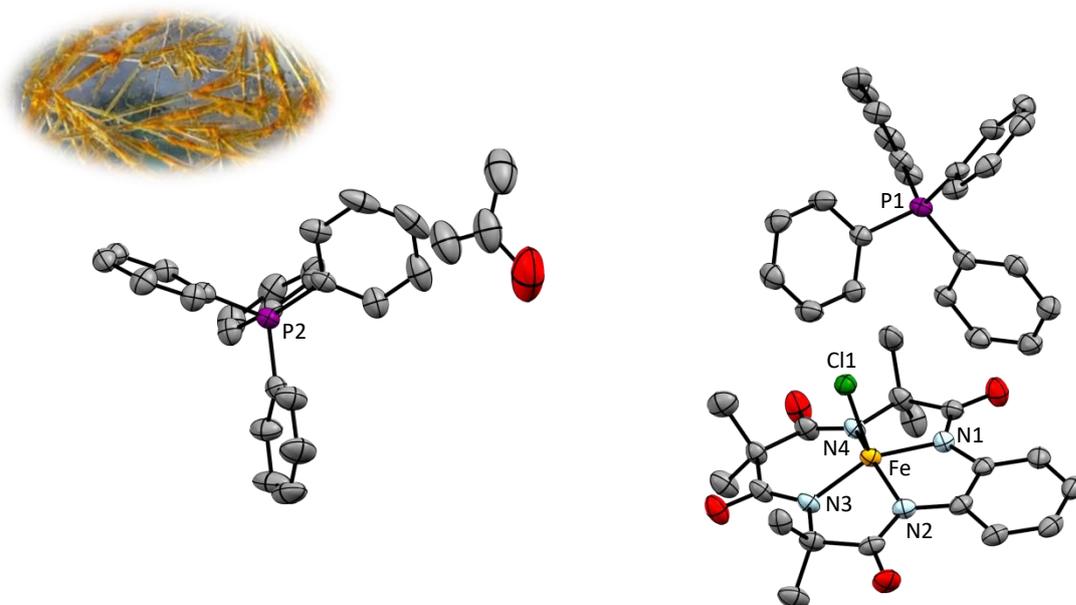


Abb. 178: Kristallstruktur von Verbindung **20b** aus Aceton/*n*-Pentan.

Bei Betrachtung der Struktur ist ein erfolgreicher Ionenaustausch festzustellen. Außerdem gelang die Kristallisation des Komplexes mit axialen Chloridoliganden. Wie bei Verbindung **20a** wurde hier ebenfalls ein Molekül Aceton im Kristall mit eingelagert. Bei Betrachtung der ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel aus **Tab. 38** ergibt sich eine quadratisch-pyramidale Struktur die eine leichte Verzerrung aufweist. Dies ist damit zu begründen, dass der N3-Fe1-N4-Winkel bei 97.74° liegt. Die restlichen N-Fe-N-Winkel liegen im Bereich von 82.36° bis 84.39° . Weiterhin besitzt die Fe1-Cl1-Bindung eine Länge von 2.391 \AA , bei Verbindung **20a** lag eine Bindungslänge von 2.414 \AA vor. Somit ist der Chloridoligand in diesem Komplex näher am Eisenzentrum gebunden, was vermutlich durch eine unterschiedliche Ligandenstruktur zu erklären ist. Aufgrund der hohen Kristallisationstendenz von Verbindung **20b** und der guten Abtrennbarkeit von den farblosen Kristallen war auf dieser Stufe bereits die Messung einer Elementaranalyse sinnvoll.

Tab. 38: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex **20b**.

Komplex 20b	
Bindungslänge / Å	
Fe1-N _{Mittelwert}	1.897
Fe1-Cl1	2.3909(11)
Bindungswinkel / °	
N1-Fe1-N3	154.25(15)
N2-Fe1-N4	152.26(15)
N1-Fe1-N4	84.39(14)
N1-Fe1-N2	82.36(14)
N2-Fe1-N3	84.29(14)
N3-Fe1-N4	97.74(14)

Unter Einberechnung eines Aceton-Moleküls stimmen die experimentellen Werte mit den theoretisch berechneten Werten sehr gut überein. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in **Tab. 39** dargestellt.

Tab. 39: Elementaranalyse von Verbindung **20b**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 20b x 1 Aceton ber.	70.15	5.72	4.46	
Verbindung 20b x 1 Aceton exp.	69.76	5.63	4.72	

Verbindung **20b** wurde ausgehend vom Liganden **8b** mit einer Ausbeute von 53% erhalten. Dabei wurde der erste Schritt der Synthese von Verbindung **19b** wie bereits diskutiert durchgeführt. Vor der säulenchromatographischen Auftrennung wurden 2 Äquivalente Tetraphenylphosphoniumchlorid in Bezug auf die Stoffmenge des eingesetzten Liganden **8b**

zur Reaktionslösung hinzugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgten die Auftrennung über basischem Aluminiumoxid und eine Kristallisation aus Aceton und *n*-Pentan. Zur weiteren Charakterisierung von Verbindung **20b** wurde ein UV/Vis-Spektrum bei verschiedenen Konzentrationen im Lösungsmittel Wasser aufgenommen, welches sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit befindet.

Verbindung **20b** besitzt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 364 nm ($\epsilon = 4.61 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) welches auch bei Verbindung **19b** beobachtet wurde. Weiterhin ist ein sehr intensiver Übergang bei einer Wellenlänge von 228 nm ($\epsilon = 7.37 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) zu beobachten. Die identifizierten Absorptionsmaxima sind Metall-Ligand Charge-Transfer-Banden oder ligandeninternen Übergängen zugehörig.^[233] Weiterhin war im Infrarotspektrum von Verbindung **20b** keine *O,H*-Schwingungsbande erkennbar, wodurch aufgrund der nicht mehr vorliegenden Überlagerung, eine Absorptionsbande für aromatische $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zusetztieren war. Das bei 77 K gemessene Festkörper-Mößbauer-Spektrum der Kristalle von Verbindung **20b** ist in **Abb. 179** dargestellt.

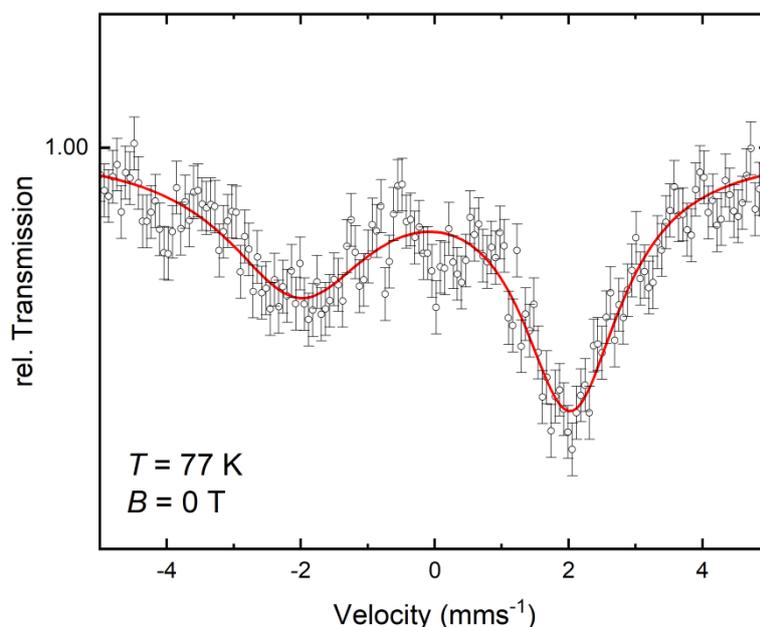


Abb. 179: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **20b**.

Hierbei zeigen sich eine große Linienbreite und eine hohe Asymmetrie des Dublettsignals was vermutlich auf Relaxationseffekte zurückzuführen ist. Die ermittelte Quadrupolaufspaltung ist für die Probe mit 4.05 mm/s anzugeben. Anschließend wurde eine weitere Messung unter Verwendung einer pulverisierten Probe durchgeführt, jedoch war bei dieser Messung ebenfalls nur ein sehr schwacher Mößbauer-Effekt zu beobachten. Eine darauffolgende SQUID-Messung sollte den vermuteten $S=3/2$ Zustand bestätigen. Die Ergebnisse der SQUID-Messung sind in **Abb. 180** dargestellt. Im linken Teil der Abbildung ist die magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen. Dabei wurde bei zwei verschiedenen Magnetfeldstärken gemessen. Wie bei Verbindung **20a** wurde hier ebenfalls kein Spin-Crossover beobachtet.

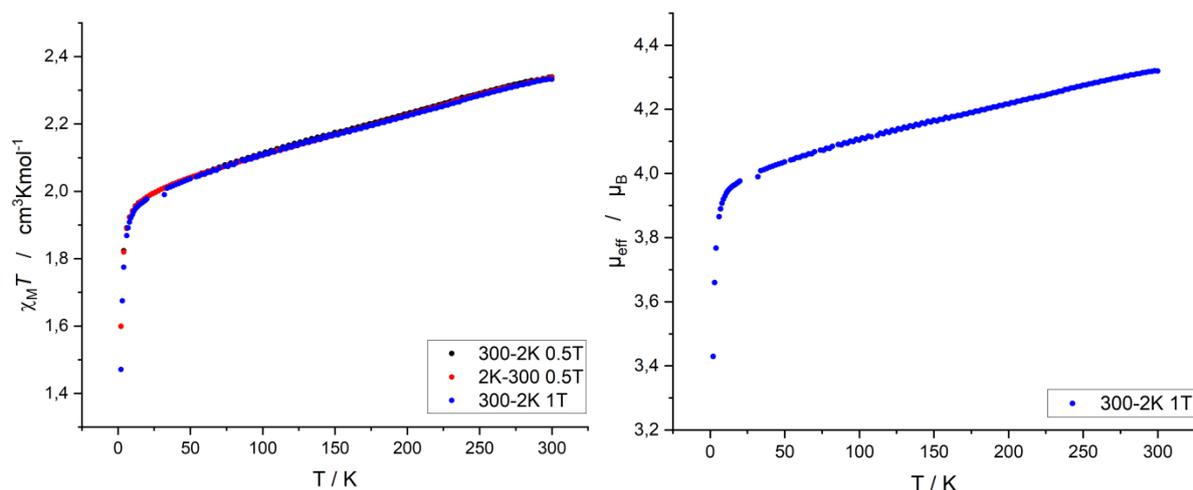


Abb. 180: SQUID-Messung von Verbindung **20b**.

Bei 300 K liegt der Wert für das effektive magnetische Moment bei $4.31 \mu_B$ was verglichen mit den Werten aus der *spin-only* Formel für ein $S=3/2$ System spricht, der Wert jedoch leicht erhöht ist.

Auch bei Verbindung **20b** wurde mit steigender Temperatur eine geringere Magnetisierung gemessen. Verbindung **20b** zeigte im Temperaturbereich von 2-300 K Curie-Weiss-Verhalten. Zur Bestimmung der Redoxpotentiale von Verbindung **20b** wurden cyclovoltammetrische

Messung durchgeführt. Diese sind im weiteren Verlauf dieser Arbeit vergleichend dargestellt.

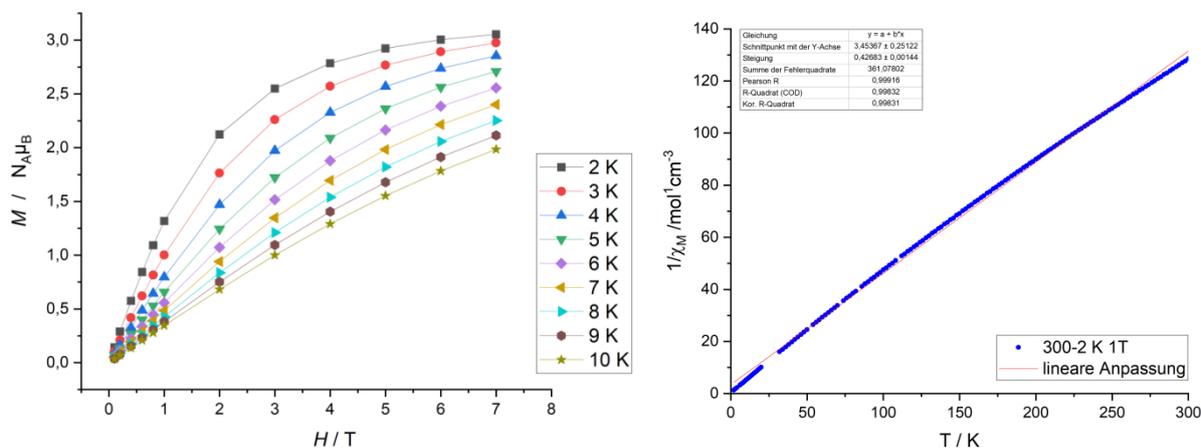
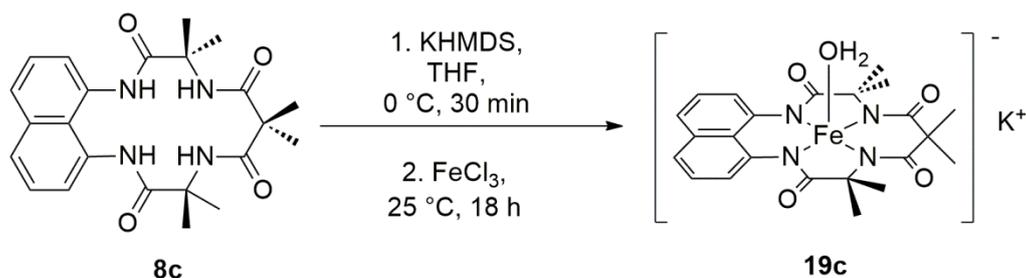


Abb. 181: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie-Weiss.^[248]

Bei beiden bisher diskutierten Komplexverbindungen **20a** und **20b** wurde ein reproduzierbarer Ionenaustausch erreicht. Weiterhin war es dabei möglich, die axialen Wasserliganden gegen Chloridliganden zu substituieren. Dies konnte während des Kristallisationsprozesses erreicht werden. Im folgenden Abschnitt soll die Synthese des Eisen(III)komplexes **19c** mit dem neuartigen tetraamidomakrozyklischen Liganden **8c** diskutiert werden.

3.2.1.5 Eisen(III)komplex **19c** von Verbindung **8c**

Die Synthese des Eisen(III)komplexes auf Basis des tetraamidomakrozyklischen Liganden **8c** wurde in Anlehnung an die Synthesen der Verbindungen **19a** und **19b** realisiert.

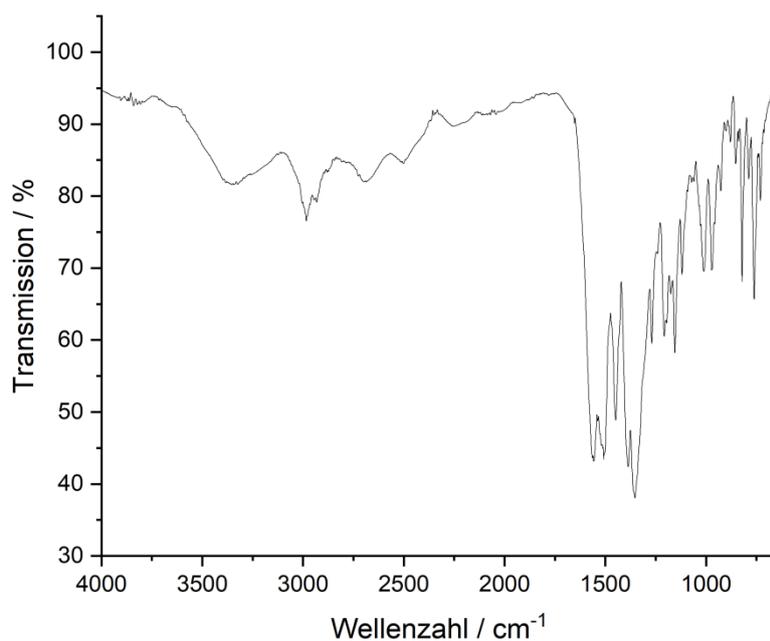
Abb. 182: Synthese von Verbindung **19c**.

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde ein dunkelroter Feststoff isoliert, von welchem im ersten Schritt eine elementaranalytische Untersuchung durchgeführt wurde. Hierbei ergab sich eine Einlagerung von zwei Äquivalenten Triethylamin in die Verbindung **19c** wie es aus **Tab. 40** zu entnehmen ist. Unter Berücksichtigung dieser Stöchiometrie wurde Komplex **19c** mit einer Ausbeute von 56% erhalten.

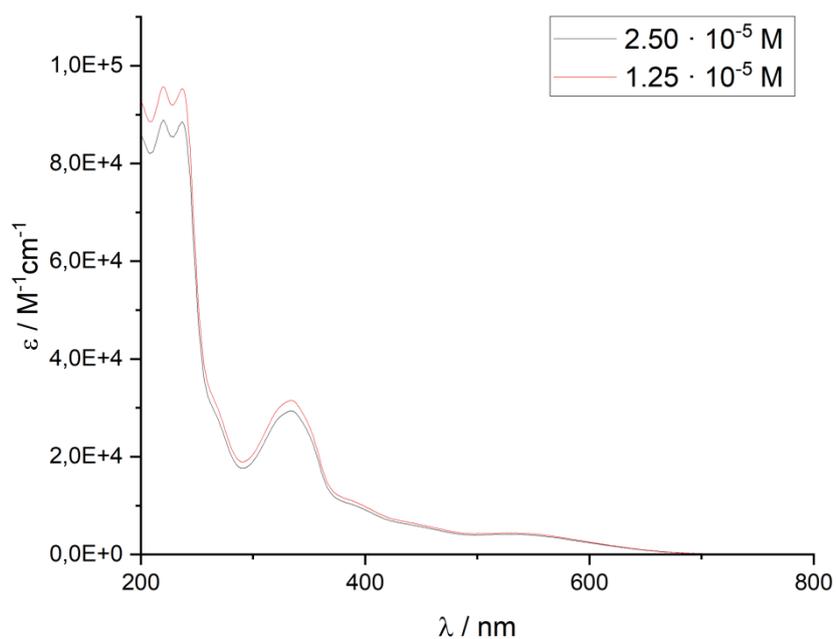
Tab. 40: Elementaranalyse von Verbindung **19c**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 19c ber.	53.60	4.69	10.87	
Verbindung 19c x 2 NEt ₃ ber.	57.13	7.67	11.42	
exp. Werte	57.36	7.71	11.63	

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Infrarotspektrum gemessen, welches in **Abb. 183** dargestellt ist. Die Anwesenheit des axialen Wasserliganden ist hierbei durch die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3352 cm^{-1} begründet. Die Bande bei einer Wellenzahl von 2984 cm^{-1} kann aliphatischen $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Bei einer Wellenzahl von 1556 cm^{-1} liegt eine Bande für Carbonylschwingungen, während bei den Wellenzahlen von 1507 cm^{-1} und 1448 cm^{-1} Absorptionsbanden für aromatische C,C-Valenzschwingungen zu finden sind.

Abb. 183: IR-Spektrum von Verbindung **19c**.

Zur weiteren Charakterisierung von Verbindung **19c** wurde ein UV/Vis-Spektrum bei zwei Konzentrationen im Lösungsmittel Wasser aufgenommen, welches in **Abb. 184** dargestellt ist.

Abb. 184: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **19c**.

Verbindung **19c** besitzt ein lokales Absorptionsmaximum im Bereich der Wellenlängen 500 nm bis 550 nm was auf d-d-Übergänge am Metall schließen lässt.^[233] Weiterhin ist ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 333 nm ($\epsilon = 3.15 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) erkennbar. Ligandeninterne Übergänge sind den Signalen bei den Wellenlängen 237 nm ($\epsilon = 9.53 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und 220 nm ($\epsilon = 9.57 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) zuzuordnen.^[249]

Von Verbindung **19c** wurde außerdem ein ESI-MS-Spektrum gemessen. Im negativen Modus wurde dabei der anionische Komplex ohne axialen Liganden bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 476.1 bestimmt. Bei Isolation dieses Signals wurde das in **Abb. 185** dargestellte Fragmentierungsmuster erhalten.

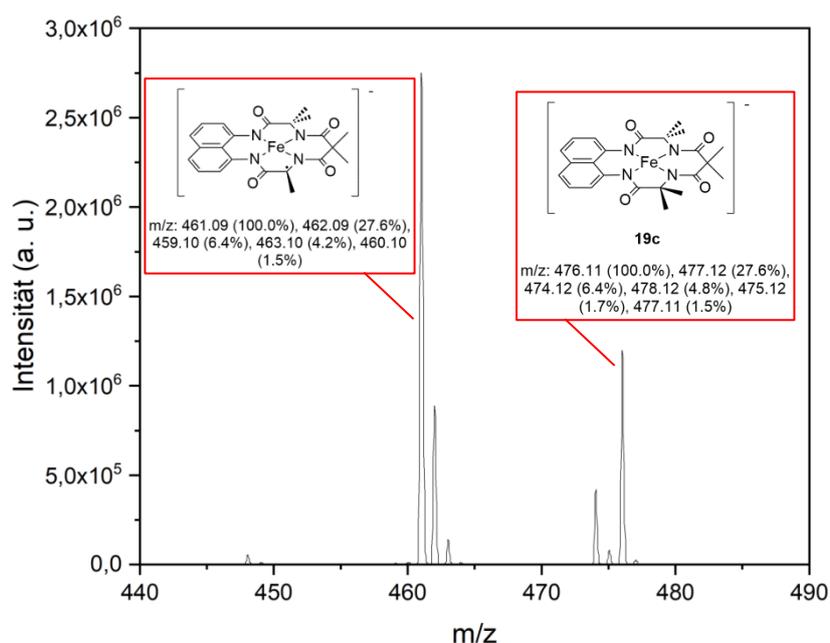


Abb. 185: Fragmentierung im ESI-Massenspektrometer.

Bei dem Fragmentierungssignal bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 461.0 handelt es sich um ein Fragment, welches aus der Abspaltung einer Methylgruppe des Ligandengrundgerüsts resultiert.

Um die Komplexbildung des Übergangsmetalls Eisen durch den tetraamidomakrozyklischen Liganden **8c** zu untermauern, erfolgte für Verbindung **19c** die Messung eines Festkörper-Mößbauer-Spektrums bei einer Temperatur von 77 K ohne extern angelegtes Magnetfeld.

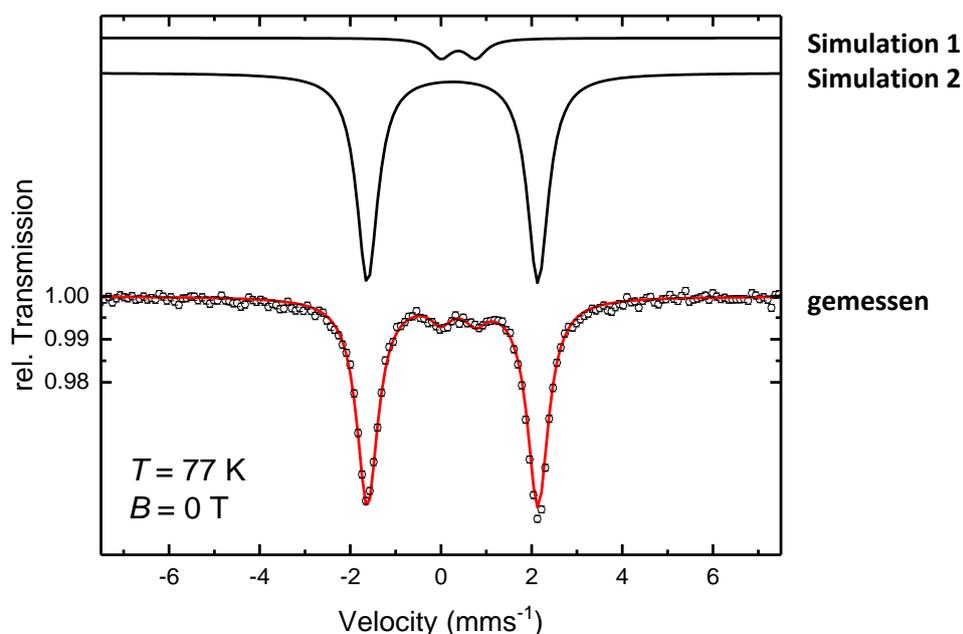


Abb. 186: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **19c**.

Im gemessenen Spektrum sind zwei Spezies identifizierbar. Dabei liegt Komponente **1** mit einem Anteil von 8% vor und entspricht aufgrund der Mößbauer Parameter aus **Tab. 41** den Komponenten **1** aus den zuvor diskutierten Verbindungen **19a** und **19b**. Verbindung **19c** besitzt eine Isomerenverschiebung von 0.26 mm/s, welche im Vergleich zu Verbindung **19a** (0.14 mm/s) und **19b** (0.15 mm/s) etwas erhöht ist, was auf eine höhere Elektronendichte oder eine andere Elektronendichteverteilung am ^{57}Fe -Zentrum schließen lässt.^[250]

Tab. 41: Mößbauer Parameter von Verbindung **19c**.

	Komponente 1	Komponente 2
δ (mm/s)	0.38	0.26
ΔE_Q (mm/s)	0.76	3.76
Γ (mm/s)	0.55	0.56
Area (%)	8	92

Die Quadrupolaufspaltung von Verbindung **19c** liegt verglichen mit den zuvor diskutierten Verbindungen bei vergleichbaren Werten. Im nächsten Schritt sollte der Eisen(III)komplex mit NaphthalinGrundgerüst kristallisiert werden. Dies sollte in Anknüpfung an die vorherigen Strategien zum Ionenaustausch realisiert werden.

3.2.1.6 Kationenaustausch von Verbindung **19c**

Für den Ionenaustausch des Kalium-Kations gegen Tetraphenylphosphonium wurde Verbindung **18c** in Wasser gelöst, dann Tetraphenylphosphoniumchlorid hinzugegeben und das Gemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei war ein Niederschlag im Reaktionsgefäß zu beobachten. Dieser wurde durch Filtration isoliert und mit Wasser gewaschen. Im Anschluss daran wurde eine Umkristallisation aus einem 1:1 Gemisch aus Acetonitril und Wasser durchgeführt. Durch Entfernung des Acetonitrils am Rotationsverdampfer war die Bildung eines dunkelbraunen bis schwarzen Feststoffes zu beobachten. Der Feststoff war durch eine *n*-Pentandiffusion aus einer Acetonlösung erfolgreich zu kristallisieren. Dabei ergaben sich Kristalle der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. Eine Strukturübersicht ist in **Abb. 188** dargestellt. Außerdem wurden auch sehr dünne lange Kristalle durch eine Kristallisation aus Acetonitril/Diethylether erhalten. Eine Aufnahme der bei diesem Kristallansatz erhaltenen Kristalle ist in **Abb. 187** dargestellt. Die maximale Ausbeute betrug 23%.



Abb. 187: erhaltene Kristalle von Verbindung **20c** aus Acetonitril/Diethylether.

Bei der gemessenen Kristallstruktur ist in der asymmetrischen Einheit ein zusätzliches Wassermolekül im Kristallgitter eingelagert. In diesem Fall war ein monoanionischer Eisen(III)aquakomplex zu isolieren. Dieser wies keine Wasserlöslichkeit auf und war aus diesem Grund durch Filtration isolierbar.

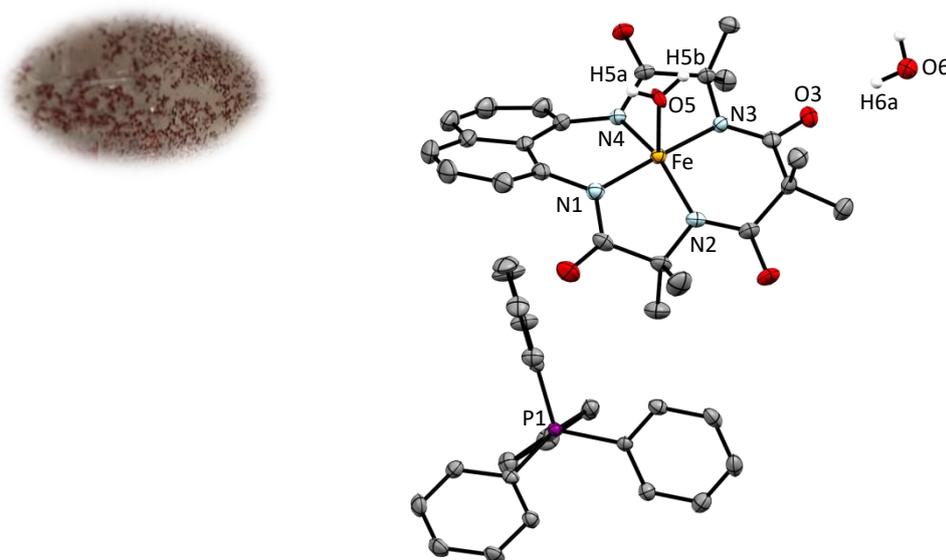


Abb. 188: Kristallstruktur von Verbindung **20c** aus Aceton/*n*-Pentan.

Bei Betrachtung der Bindungslängen aus **Tab. 42** ist festzustellen, dass die mittlere *Fe-N*-Bindungslänge bei 1.907 Å liegt, was im Vergleich zu den Komplexen **20a** und **20b** eine verlängerte Bindung darstellt. Die *Fe-O5*-Bindung ist mit 2.193 Å anzugeben, was eine um 0.1 Å verlängerte Bindung darstellt, als bei einem literaturbekannten Eisen(III)komplex auf Basis eines tetraamidomakrozyklischen Liganden mit Benzolgrundgerüst (2.097 Å).^[76] Bei Betrachtung der ersten beiden Bindungswinkel ist eine große Abweichung von der bisher beobachteten quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung zu entdecken. Die Winkel N1-Fe1-N3 mit 173.18 ° und N2-Fe1-N4 mit 149.93 ° zeigen, dass die Atome N1, N3 und Fe1 nahezu in linearer Koordinationsumgebung zueinander angeordnet sind. Jedoch liegen die Atome N2 und N4 nicht mit Fe1 auf einer Geraden. Demnach ergibt sich eine ungleiche Verzerrung der quadratischen Pyramide entlang der Fe1-O5 Achse. Bei allen bisher

diskutierten Komplexen ergab sich eine gleichmäßige Verzerrung. Die neuartige verzerrte Geometrie ist durch folgende Abbildung veranschaulicht.

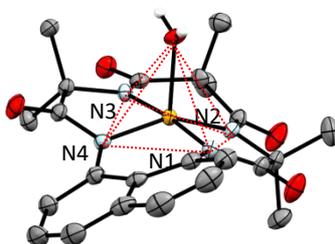


Abb. 189: verzerrte Struktur von Verbindung **20c**.

Die Koordination des Wassermoleküls ist durch den Vergleich der H5b-O5 Bindungslänge und des H5a-O5-H5b Bindungswinkel mit den entsprechenden Parametern von nicht koordinierendem Wasser zu untermauern. Die Bindungslänge wurde in der Kristallstruktur mit 0.82 Å und der Bindungswinkel mit 117° bestimmt. In freiem Wasser beträgt die Bindungslänge 0.96 Å und der Bindungswinkel 104.5°.^[251] Der größere Bindungswinkel ist dadurch zu erklären, dass Wasser für die Bindung zum Metall eines der beiden freien Elektronenpaare zur Verfügung stellt. Nach dem VSEPR-Modell beanspruchen freie Elektronenpaare mehr Raum als bindende Elektronenpaare. Bei Koordination an das Eisenzentrum besitzt das Wasser ein freies und drei bindende Elektronenpaare, wodurch sich der beschriebene Bindungswinkel vergrößert.

Aufgrund der resultierenden positiven Formalladung am Sauerstoff werden die elektrostatischen Wechselwirkungen des Sauerstoffes auf die Bindungselektronen aufgrund der hohen Elektronegativität größer.^[252]

Tab. 42: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex **20c**.

Komplex 20c	
Bindungslänge / Å	
Fe1-N _{Mittelwert}	1.907
Fe1-O5	2.193(4)
H5b-O5	0.82(3)
H6a-O3	2.06(1)
Bindungswinkel / °	
N1-Fe1-N3	173.18(19)
N2-Fe1-N4	149.93(19)
N1-Fe1-N4	92.37(19)
N1-Fe1-N2	85.31(19)
N2-Fe1-N3	94.66(18)
N3-Fe1-N4	84.24(18)
N1-Fe1-O5	92.93(17)
N3-Fe1-O5	93.50(16)
N2-Fe1-O5	109.72(17)
N4-Fe1-O5	100.33(17)
H5a-O5-H5b	117

Bei Betrachtung der Struktur in der Elementarzelle zeigt sich zusätzlich die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die über Wassermoleküle zwei anionische Komplexeinheiten elektrostatisch fixieren. Dies ist in **Abb. 190** dargestellt. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen entspricht nach der Klassifizierung nach *Jeffrey* im Bereich von 1.5-2.2 Å mäßig starken H-Brücken mit hauptsächlich elektrostatischem Charakter.^[253]

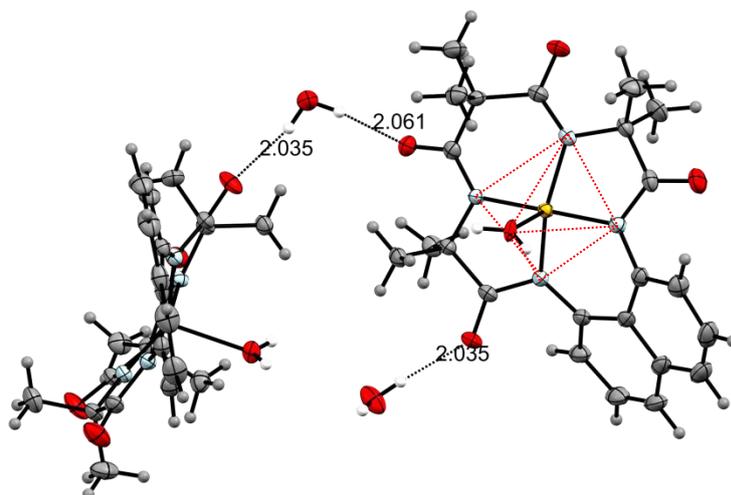


Abb. 190: Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung **20c**; Bindungslängen in Å.

Von den Kristallen wurde eine Elementaranalyse gemessen. Zusätzlich zum vorhandenen axialen Wasserliganden erfolgte die Berechnung der theoretischen Werte dabei unter Berücksichtigung des eingelagerten Wassermoleküls. Es stimmen die theoretisch berechneten Werte mit den experimentellen Werten sehr gut überein.

Tab. 43: Elementaranalyse von Verbindung **20c**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 20c x 1 H ₂ O ber.	66.20	5.79	6.57	
Verbindung 20c x 1 H ₂ O exp.	66.31	5.67	6.78	

Das in Acetonitril gemessene UV-Vis-Spektrum von Verbindung **20c** befindet sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit. Verbindung **20c** besitzt ein lokales Absorptionsmaximum im Bereich der Wellenlängen 500 nm bis 560 nm welches d-d-Übergängen des Metalls zuzuordnen ist.^[233] Weiterhin ist ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 347 nm ($\epsilon = 7.76 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $2.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) erkennbar. Ligandeninterne Übergänge und elektronische Übergänge des Tetraphenylphosphoniumions sind bei Wellenlängen unterhalb von 300 nm angedeutet. Das bei 77 K gemessene

Mößbauer-Spektrum der Kristalle ist in **Abb. 191** dargestellt. Bei der Messung ist nur eine Spezies erkennbar, was auf eine erfolgreiche Aufreinigung durch den Ionenaustausch schließen. Außerdem ist aufgrund der Isomerenverschiebung auf Eisen in der Oxidationsstufe +III zu schließen, denn die Isomerenverschiebung weicht um 0.05 mm/s von den Verbindungen **20a** und **20b** ab. Gründe für die Abweichungen könnten Unterschiede im Ligandengerüst oder die stark verzerrte quadratisch-pyramidale Geometrie von Verbindung **20c** sein, die sich erheblich von den Strukturen der Komplexe **20a** und **20b** unterscheidet. Außerdem wäre ein veränderter Spinzustand für den Unterschied denkbar, denn die größere Isomerenverschiebung deutet auf eine andere Elektronendichteverteilung am Eisenzentrum hin.^[254]

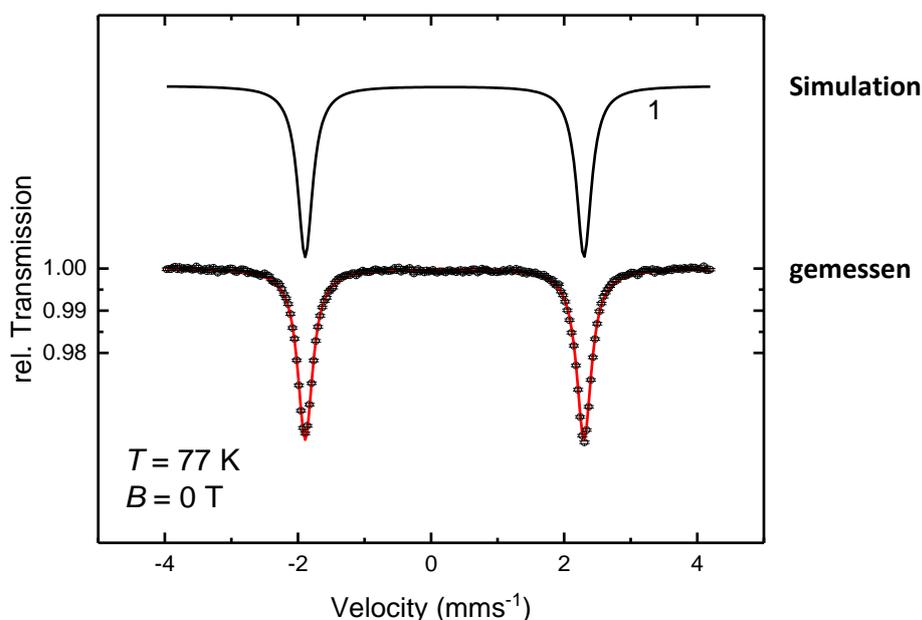


Abb. 191: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **20c**.

Tab. 44: Mößbauer Parameter von Verbindung **20c**.

	Verbindung 20c
δ (mm/s)	0.20
ΔE_Q (mm/s)	4.19
Γ (mm/s)	0.27
Area / %	100

Die leichte Asymmetrie des Dubletts wurde auch von anderen Autoren bei Komplexen mit Fünffachkoordination am Eisenatom beobachtet und ist auf Relaxationseffekte zurückzuführen.^[242–245] Bei der Quadrupolaufspaltung liegt der Wert für Verbindung **20c** im Bereich der Verbindungen **19a** (4.26 mm/s) und **19b** (3.94 mm/s), welche ebenfalls über einen axialen Wasserliganden verfügen. Die Werte für die Verbindungen mit axialen Chloridoliganden liegen jeweils bei 3.77 mm/s (Verbindung **20a**) und 4.05 mm/s (Verbindung **20b**).

Weiterhin wurde der Komplex mittels SQUID-Messungen auf den Spinzustand untersucht. Aufgrund der verzerrten Geometrie, die erheblich von einer idealen quadratischen Pyramide abweicht, ist diese Messung von besonderem Interesse. Hierbei erfolgte eine Messung mit einer amorphen Pulverprobe und nach erneuter Kristallisation wurden die erhaltenen Kristalle ebenfalls auf das magnetische Verhalten untersucht. Hierbei waren zwischen den beiden Messungen keine Unterschiede festzustellen. Die Ergebnisse der SQUID-Messung der kristallinen Probe sind in **Abb. 192** dargestellt.

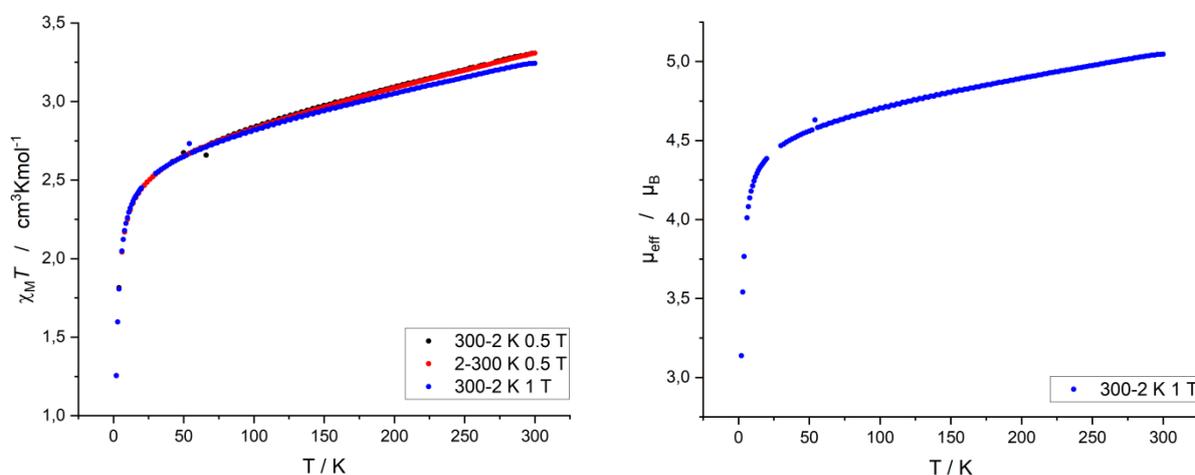


Abb. 192: SQUID-Messung von Verbindung **20c**.

Hierbei zeigt sich eine Abhängigkeit der $\chi_M T$ -Werte vom angelegten Magnetfeld. Die Werte sind für die Messung bei einem Magnetfeld von 0.5 T größer als bei der Messung bei 1 T. Bei Betrachtung des effektiven magnetischen Moments bei 300 K ist ein Wert von $5.04 \mu_B$

anzugeben. Beim Vergleich mit den *spin-only* Werten ist hierbei in erster Näherung kein eindeutiger Spinzustand zuzuordnen.

Bei Betrachtung literaturbekannter Eisen(III)komplexe zeigt sich eine Vielfalt der dort vorliegenden Spinzustände. Wie bereits in dieser Arbeit gezeigt wurde, sind neben den oktaedrischen *high-spin* Eisen(III) mit $S=5/2$ und *low-spin* Eisen(III) mit $S=1/2$ auch bei niedrigeren Koordinationszahlen *intermediate-spin* Eisen(III)-Spezies mit $S=3/2$ möglich.^[255] Weiterhin ist eine geringe Anzahl von einkernigen Eisen(III)komplexen mit einem speziellen magnetischen Verhalten, der sog. „quantenmechanischen Spin-Mischung“ bekannt. Bei diesem Phänomen mischen die Spinzustände $S=5/2$ und $S=3/2$ aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zu einem neuen diskreten Spinzustand.^[255–260] Im Jahre 2001 wurde der erste zweikernige Eisen(III)komplex mit dieser Spin-Mischung publiziert.^[255] Auch quantenmechanische Rechnungen trugen zur Plausibilität dieses möglichen Mischzustandes bei.^[260] Die Tatsache, dass Spin-Zustände von Eisen(III)-Porphyrinen abhängig von den axialen Liganden und der geometrischen Umgebung um das Eisenzentrum sind, ist seit langem bekannt.^[259] Weiterhin zeigen fünffach koordinierte Eisen(III)komplexe dieser Art große Mößbauer Quadrupolaufspaltungen über einen weiten Temperaturbereich.^[261] In den Arbeiten von *S.-M. Peng* wurde an makrozyklischen Eisen(III)porphyrinkomplexen der Einfluss einer verzerrten Geometrie auf den Spinzustand untersucht. Hierbei war bei einer Deformation des Porphyrin-Makrozyklus eine Änderung beim Spinzustand festzustellen. Die Deformation des Makrozyklus war dabei durch Einführung sperriger Substituenten zu erreichen. Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ergaben bei 300 K einen Wert von $5.1 \mu_B$ für das effektive magnetische Moment. Die Curie-Weiss-Auftragung schloss ein thermisches Gleichgewicht zwischen zwei Spinzuständen aus, war aber nicht linear genug um mit entweder $S=3/2$ oder $S=5/2$ eine adäquate Beschreibung der Situation zu liefern. Damit ergab sich ein *mixed-intermediate* Spinsystem mit $S=3/2$ und $S=5/2$ im Verhältnis von 35%/65%.^[258,262]

Die Curie-Weiss-Auftragung aus **Abb. 193** zeigt bei der magnetischen Messung von Verbindung **20c** ebenfalls einen Verlauf der keiner perfekten Linearität entspricht. Zusammen mit der verzerrten Geometrie, die durch die Kristallstruktur bestätigt wurde und dem Wert für das effektive magnetische Moment von $5.1 \mu_B$ bei einer Temperatur von

300 K, ist bei dieser Verbindung auch ein *mixed-intermediate* Spinsystem anzunehmen. Die Verlängerung der *Fe-N*-Bindungen im Vergleich zu bereits charakterisierten $S = 3/2$ Komplexen in dieser Arbeit ist durch die Einmischung des *high-spin* $S = 5/2$ Zustandes erklärbar. Die Bindungslänge zwischen dem Eisenatom und dem Sauerstoffatom des Wasserliganden ist bei dieser Verbindung **20c** im Vergleich zum Eisen(III)aquakomplex mit Ligand **8b** aus der Literatur um 0.1 Å ebenfalls verlängert.^[76] Aufgrund der ungleichartigen verzerrten Geometrie ergeben sich Abweichungen bei der Orbitalaufspaltung im Vergleich zu quadratisch-pyramidalen Geometrien mit höherer Symmetrie.

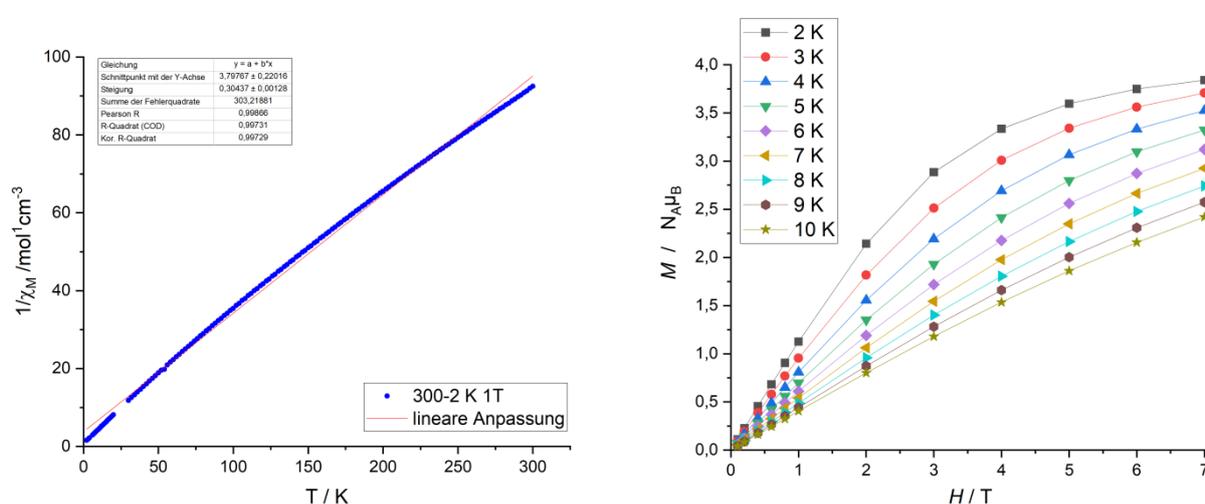


Abb. 193: links: Auftragung nach Curie-Weiss; rechts: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung.

Für Verbindung **20c** ist bei 300 K ein *mixed-intermediate* Spinsystem aus $S = 3/2$ und $S = 5/2$ in einem Verhältnis von 60%/40% bestimmbar. Aufgrund der Mößbauer Parameter ist eine Kombination aus einem Fe(II) *high-spin* Zentrum mit einem oxidierten Naphthalinliganden auszuschließen, da *high-spin* Fe(II)-Komplexe mit tetradentaten makrozyklischen Liganden Isomerenverschiebungen von mindestens 0.80 mm/s aufweisen.^[263]

3.2.1.7 Eisen(III)komplex **19d** von Verbindung **8d**

Die Synthese des Eisen(III)komplexes auf Basis des Makrozyklus **8c** wurde in Anlehnung an die vorherigen Komplexsynthesen durchgeführt.

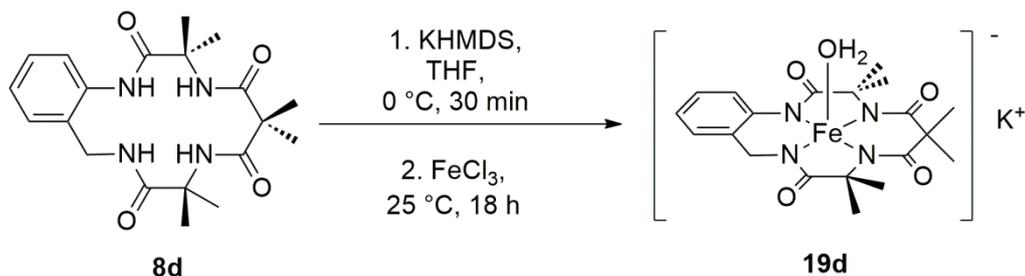


Abb. 194: Synthese von Verbindung **19d**.

Dabei wurde die beste Ausbeute unter den etablierten Bedingungen erhalten. Die Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalyse, welche in **Tab. 45** dargestellt sind, bestätigen die erfolgreiche Synthese des gewünschten Eisen(III)komplexes **19d**. Unter Berücksichtigung der ebenfalls eingelagerten Triethylaminmoleküle wurde der Komplex mit einer Ausbeute von 35% erhalten.

Tab. 45: Elementaranalyse von Verbindung **19d**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 19d ber.	48.30	5.27	11.26	
Verbindung 19d x 2 NEt ₃ ber.	54.92	8.07	12.01	
exp. Werte	54.74	7.98	12.12	

Weiterhin wurde neben der Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid auch die Verwendung von *n*-Butyllithium und Natriumhydrid zur Deprotonierung gefolgt von der Umsetzung mit

Eisen(II)chlorid in Anlehnung an alternative Synthesevorschriften getestet. Die Oxidation zum Eisen(III)komplex gelang nach einer Reaktionszeit von 18 h mit Luftsauerstoff. Von den Testansätzen war nach säulenchromatographischer Aufreinigung keine passende Elementaranalyse zu erhalten.^[49] Eine weitere Aufreinigung durch Kristallisation wurde aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht realisiert. Somit waren erfolgreiche Anpassungen der Reaktionsbedingungen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

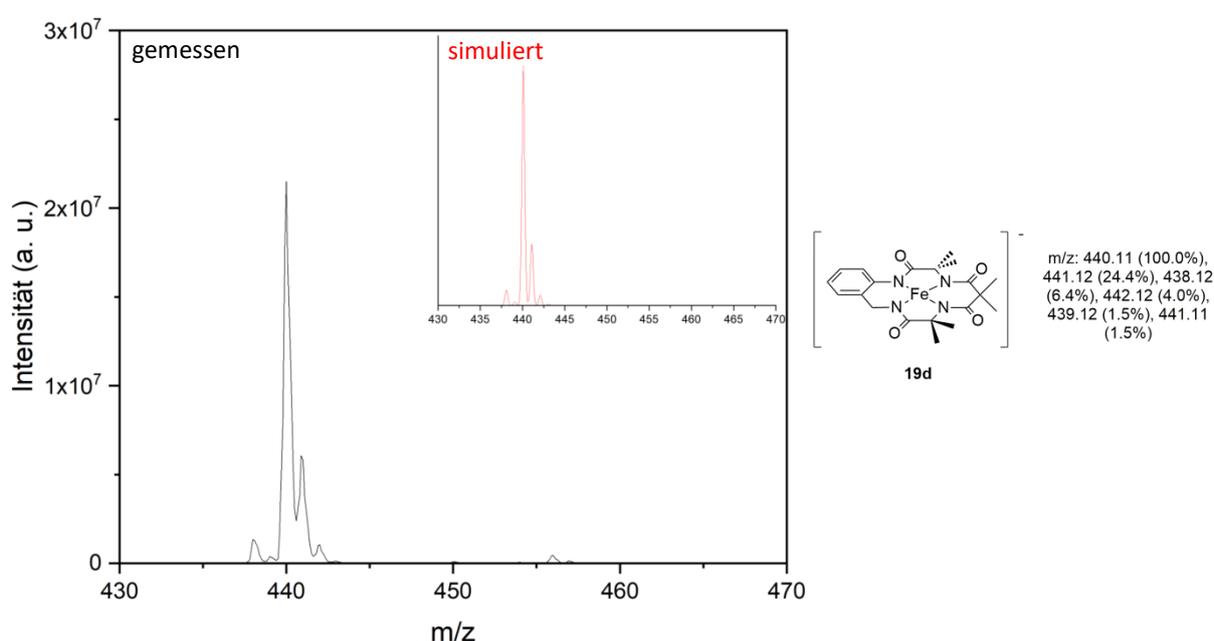


Abb. 195: ESI-MS-Spektrum von Verbindung **19d** im negativen Modus.

Von Verbindung **19d** wurde ein ESI-MS-Spektrum im negativen Modus gemessen, wovon die isolierte Spezies bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 440.1 in **Abb. 195** dargestellt ist. Dieses m/z-Verhältnis entspricht dem anionischen Komplex **19d** ohne den axialen Wasserliganden. Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen. Der axiale Wasserligand kann durch die $\nu(\text{O-H})$ -Bande bei einer Wellenzahl von 3369 cm^{-1} begründet werden. Bei den Wellenzahlen von 2981 cm^{-1} und 2941 cm^{-1} sind Signale, die aliphatischen $\nu(\text{C-H})$ zuzuordnen sind. Weiterhin ist die Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1520 cm^{-1} einer Carbonylschwingung in Nachbarschaft zu einem

Amidstickstoffatom zuzuschreiben. Schließlich sind bei einer Wellenzahl von 1450 cm^{-1} aromatische $\nu(\text{C-C})$ zu finden. Das in Wasser gemessene UV-Vis-Spektrum von Verbindung **19d** befindet sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit. Verbindung **19d** besitzt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 246 nm ($\varepsilon = 1.82 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5}\text{ M}$). Weiterhin liegt im Wellenlängenbereich von $300\text{-}450\text{ nm}$ eine breite Bande, die vermutlich auf d-d-Übergänge des Metalls zurückzuführen sind.

Zur weiteren Charakterisierung von Verbindung **19d** wurde ein Festkörper-Mößbauer-Spektrum bei einer Temperatur von 77 K aufgenommen. Dieses ist in **Abb. 196** dargestellt und deutet auf eine einzige entstandene Eisen(III)spezies hin.

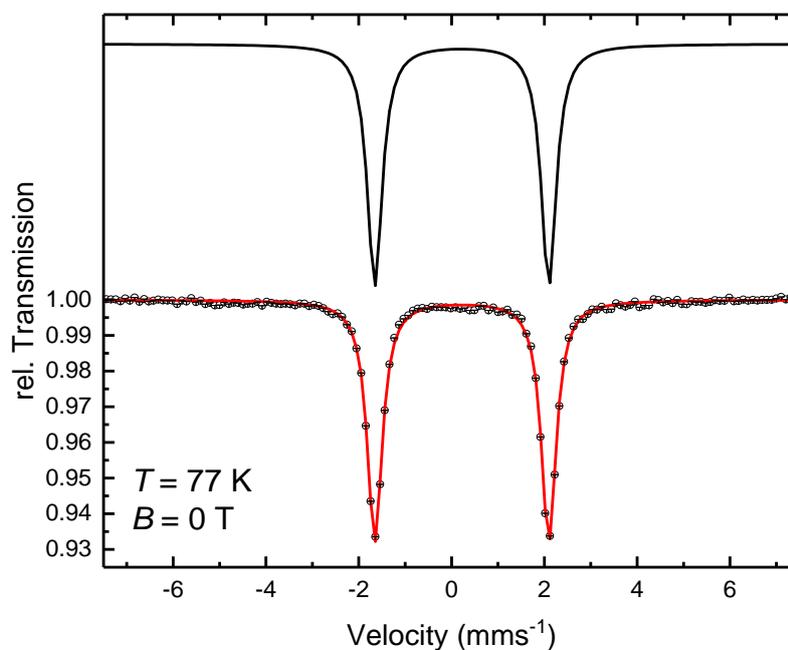


Abb. 196: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung **19d**.

Tab. 46: Mößbauer Parameter von Verbindung **19d**.

	Verbindung 19d
δ (mm/s)	0.22
ΔE_Q (mm/s)	3.75
Γ (mm/s)	0.39

Ein Ionenaustausch von Verbindung **19d** sollte in Anlehnung an alle bereits zuvor diskutierten Verbindungen durchgeführt werden. Dabei wurde keine Bildung eines Niederschlages beobachtet. Weiterhin war unter Verwendung verschiedenster Lösungsmittelkombinationen eine Kristallisation nicht erfolgreich, wie dies bei den Verbindungen **19a** und **19b** umzusetzen war. Zur Untersuchung des Spinzustandes von Verbindung **19d** wurden Messungen am SQUID-Magnetometer durchgeführt. Bei der Probe handelte es sich um einen amorphen Feststoff, da keine Kristalle erhalten wurden.

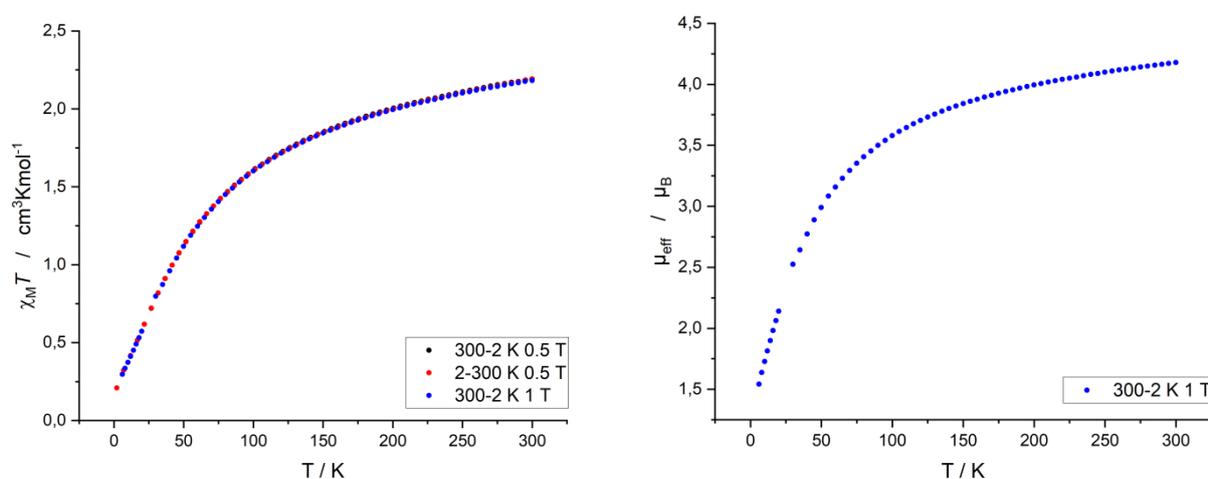


Abb. 197: SQUID-Messung von Verbindung **19d**.

Bei den Messungen aus **Abb. 197** war bei Raumtemperatur ein effektives magnetisches Moment von $4.16 \mu_B$ zu bestimmen, was verglichen mit den *spin-only* Werten auf ein $S = 3/2$ System hindeutet. Bei Betrachtung des Curie-Weiss-Plots aus **Abb. 198** zeigt sich im Temperaturbereich von 2-30 K kein ideal lineares Verhalten. Weiterhin ist festzustellen, dass die angepasste Gerade keine Ursprungsgerade darstellt. In der Theorie lässt eine Gerade mit positivem Achsenabschnitt auf antiferromagnetische Wechselwirkungen schließen.^[264] Diese Beobachtung ist vermutlich auf die verwendete amorphe Probe zurückzuführen, da aufgrund der sehr hohen Sensitivität von SQUID-Messungen jede Verunreinigung ersichtlich wird.

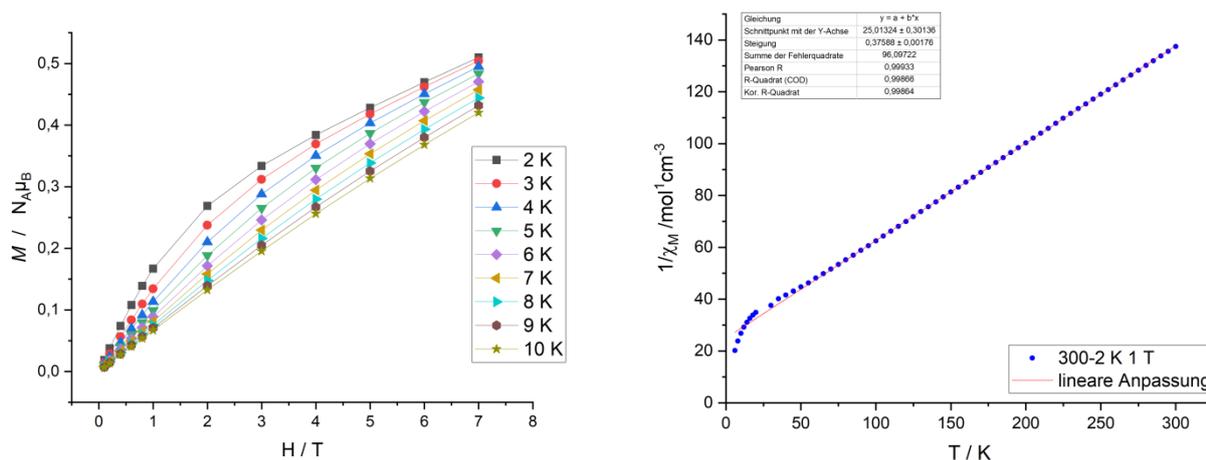


Abb. 198: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie-Weiss.

Die Synthese von Verbindung **19d** wurde erfolgreich realisiert, was mittels unterschiedlicher analytischer Methoden bestätigt wurde. Jedoch war eine Kristallisation der Verbindung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

3.2.1.8 Eisen(III)komplex **20e** von Verbindung **8e**

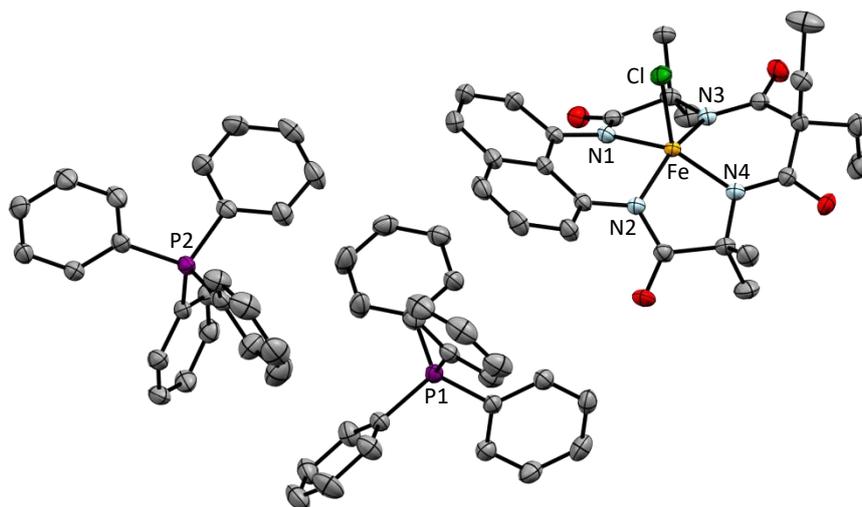
Im Rahmen der Bachelorarbeit von *W. M. Sönmez* sollte der Eisen(III)komplex von Makrozyklus **8e** erhalten werden.^[195] Hierfür verlief die Synthesestrategie nach den bereits etablierten Bedingungen. Ein Unterschied zu den zuvor durchgeführten Synthesen lag im direkten Ionenaustausch des Komplexes ohne Isolierung des Komplexes mit Kaliumgegenion. Somit erfolgte die Deprotonierung mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid für 30 min bei 0 °C, gefolgt von der Zugabe von wasserfreiem Eisen(III)chlorid. Das Reaktionsgemisch wurde dann für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine Säule aus basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Das braune Rohprodukt wurde in etwas Wasser gelöst und filtriert. Nachfolgend wurde Tetraphenylphosphoniumchlorid für den Ionenaustausch hinzugegeben. Hierbei war kein Niederschlag wie bei den Verbindungen **19a** und **19b** zu beobachten. Aus

diesem Grund wurde das Lösungsmittel entfernt und eine Kristallisation aus Aceton und *n*-Pentan versucht. Hierbei wurden keine Kristalle erhalten. Ein weiterer Kristallisationsversuch bestand in der Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung. Hierbei wurden die in **Abb. 199** dargestellten Kristalle mit einer Ausbeute von 21% erhalten.



Abb. 199: Kristalle von Verbindung **20e** aus Acetonitril/Diethylether.

Die Kristalle der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ waren für röntgenkristallographische Untersuchungen geeignet. Im Gegensatz zu Verbindung **20c** besitzt Verbindung **20e** in der axialen Position einen Chloridoliganden, wodurch zwei Tetraphenylphosphonium Gegenionen in der Struktur zu finden waren. In der asymmetrischen Einheit wurde keine Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen festgestellt. Die gemessene Struktur ist in **Abb. 200** dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine quadratisch-pyramidale Struktur, welche im Vergleich zur Verbindung **20c** einem deutlich geringeren Verzerrungsgrad aufweist. Die Winkel N2-Fe1-N3 mit 155.08° und N1-Fe1-N4 mit 152.02° sind sehr ähnlich, wodurch die Stickstoffdonoratome nahezu in einer Ebene liegen. Aufgrund des größeren Makrozyklus **8e** im Vergleich zu den Verbindungen **8a** und **8b**, sind die Mittelwerte der Fe-N-Bindungen im Vergleich zu Komplex **20a** (1.895 \AA) und **20b** (1.897 \AA) mit 1.917 \AA etwas länger. Bei den Fe-C/1-Bindungen ist der Wert im Vergleich zu **20a** (2.414 \AA) und **20b** (2.391 \AA) mit 2.354 \AA kleiner und die Bindung somit im Vergleich die kürzeste. In der Literatur wird die Fe-C/1-Bindung bei einem Eisen(III)komplex von einem Makrozyklus mit substituiertem Benzolgrundgerüst mit 2.357 \AA angegeben.^[76]

Abb. 200: Kristallstruktur von Verbindung **20e** aus Acetonitril/Diethylether.Tab. 47: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex **20e**.

Komplex 20e		
Bindungslänge / Å		
Fe1-N _{Mittelwert}		1.917
Fe1-Cl1		2.3544(6)
Bindungswinkel / °		
N1-Fe1-N3		84.62(7)
N2-Fe1-N4		82.78(7)
N1-Fe1-N4		152.21(8)
N2-Fe1-N3		155.07(8)
N1-Fe1-N2		89.18(7)
N3-Fe1-N4		91.55(7)

Bei Betrachtung der Koordinationsumgebung weisen die Verbindungen **20a**, **20b** und **20e** sehr starke Ähnlichkeiten zueinander auf. Verbindung **8c** besitzt, trotz der zu Verbindung **8e** sehr ähnlichen Ligandenarchitektur und einer identischen Anzahl an Ringatomen, bei Komplexierung eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Struktur. In **Abb. 201** ist die

Konformation der verschiedenen Makrozyklen bei Komplexierung dargestellt, welche aus den röntgenkristallographischen Daten erhalten wurde.

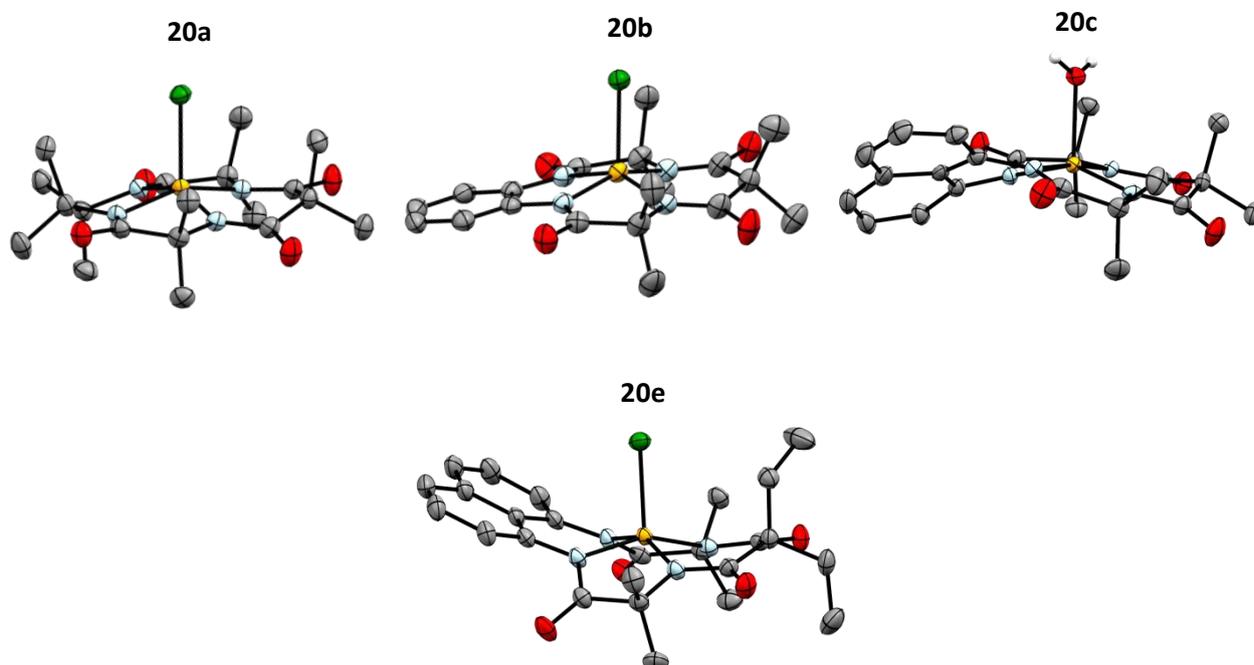


Abb. 201: konformeller Vergleich der Verbindungen **20a**, **20b**, **20c** und **20e**.

Hierbei ist das Grundgerüst bei den Verbindungen **20a** und **20b** relativ planar bis leicht gewellt und bei Verbindung **20e** klappt die *Head*-Naphthalineinheit sowie die *Tail*-Diethylmalonsäureeinheit aus der Ebene nach oben heraus. Bei Verbindung **20c** ist die *Head*-Naphthalineinheit leicht nach vorne gedreht, wodurch die Stickstoffatome nicht mehr in einer Ebene liegen. Die Unterschiede in der Konformation sind einerseits durch die Ringgrößen zu begründen und andererseits könnten die Unterschiede bei Verbindung **20c** aufgrund des axialen Wasserliganden zustande kommen, da dieser eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung im Vergleich zum Chloridoliganden zur Folge hat.^[233] Um diese stärkere Ligandenfeldaufspaltung wieder zu kompensieren, weicht das System auf die verzerrte quadratisch-pyramidale Struktur mit niedrigerer Symmetrie aus. Dies spiegelt sich auch in der elektronischen Struktur des Metallzentrum wider, wodurch hier kein reiner

intermediate-spin $S=3/2$ Zustand vorliegt, sondern aufgrund der Verzerrung auch die Einmischung des *high-spin* $S=5/2$ Zustandes über Spin-Bahn-Wechselwirkung möglich ist. Von Verbindung **20e** wurde ein Infrarotspektrum gemessen. Dabei wurden aromatische $\nu(\text{C-H})$ bei einer Wellenzahl von 3061 cm^{-1} und aliphatische $\nu(\text{C-H})$ bei den Wellenzahlen von 2967 cm^{-1} und 2930 cm^{-1} detektiert. Die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1551 cm^{-1} ist der Carbonylvalenzschwingung zuzuordnen. Schließlich sind aromatische $\nu(\text{C-C})$ bei einer Wellenzahl von 1432 cm^{-1} zu finden. Das in Acetonitril gemessene UV/Vis-Absorptionsspektrum ist in **Abb. 202** dargestellt.

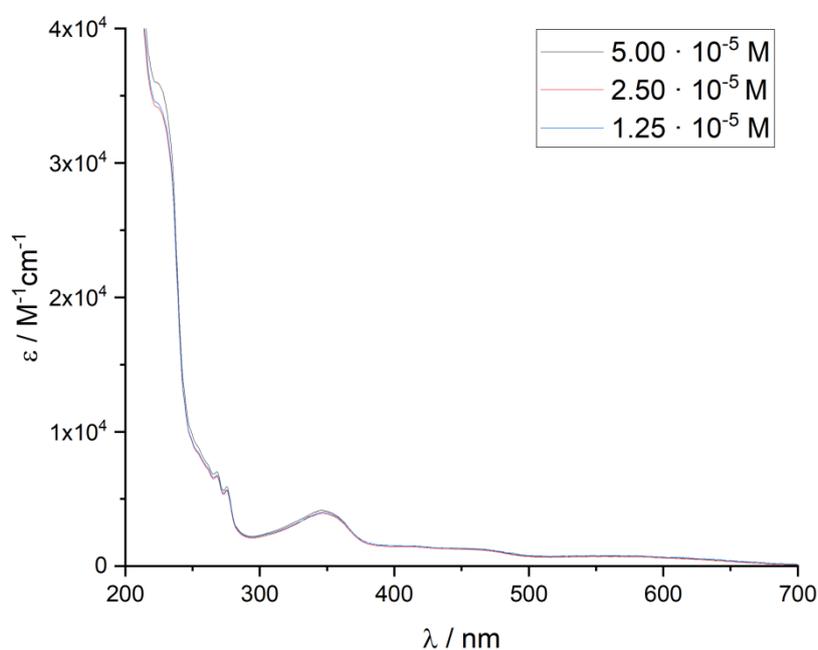


Abb. 202: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **20e**.

Verbindung **20e** besitzt ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 346 nm ($\epsilon = 4.14 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Weiterhin liegen im Wellenlängenbereich unterhalb von 300 nm Absorptionsbanden bei 276 nm ($\epsilon = 5.88 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und 268 nm ($\epsilon = 7.03 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) welche Charge-Transfer-Banden oder ligandeninterne Übergänge darstellen. Zur weiteren Charakterisierung wurde von Verbindung **20e** eine Elementaranalyse gemessen. Die experimentellen Ergebnisse aus **Tab. 48** stimmen dabei mit den theoretisch berechneten Werten überein ohne, dass dabei

eingelagertes Lösungsmittel berücksichtigt werden muss. Diese Tatsache passt zu den Beobachtungen aus der röntgenkristallographischen Analyse, bei der im Kristall ebenfalls kein Lösungsmittelmolekül beobachtet wurde.

Tab. 48: Elementaranalyse von Verbindung **20e**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 20e ber.	71.95	5.62	4.60	
Verbindung 20e exp.	71.50	5.56	4.68	

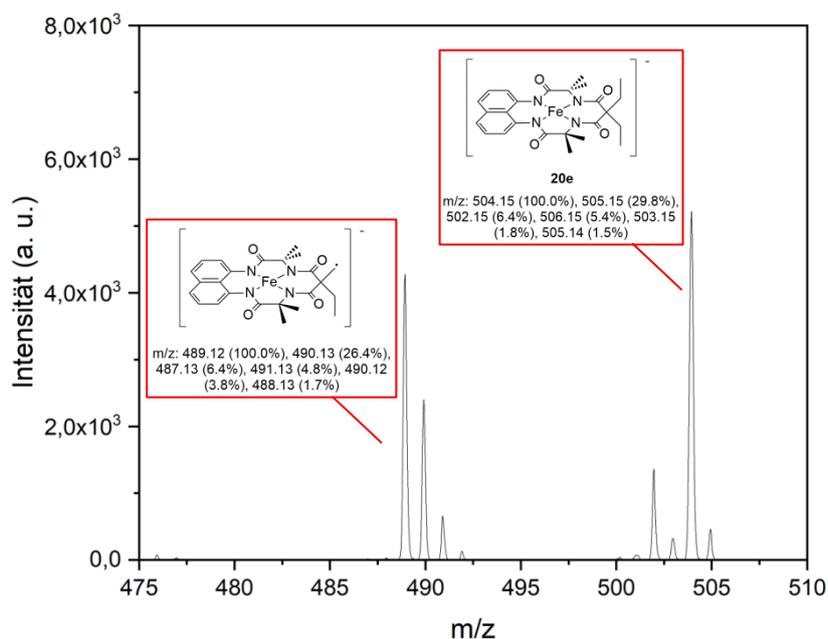


Abb. 203: Fragmentierung im ESI-Massenspektrometer.

Durch ESI-MS-Spektroskopie wurde die erfolgreiche Synthese von Verbindung **20e** ebenfalls bestätigt. Hierbei war die Zielverbindung im negativen Modus des Spektrums einem m/z-Verhältnis von 504.1 zu finden. Hierbei handelt es sich um den monoanionischen Teil des Komplexes ohne den axialen Chloridoliganden. Bei der Fragmentierung wurde, wie in **Abb. 203** dargestellt, die Abspaltung eines CH_3 -Fragmentes beobachtet. Die Ergebnisse der

magnetischen Messungen am SQUID-Magnetometer sind in **Abb. 204** dargestellt. Hierbei ist bei einer Temperatur von 35 K ein effektives magnetisches Moment von $4.18 \mu_B$ anzugeben, was auf ein $S=3/2$ Spinsystem schließen lässt.

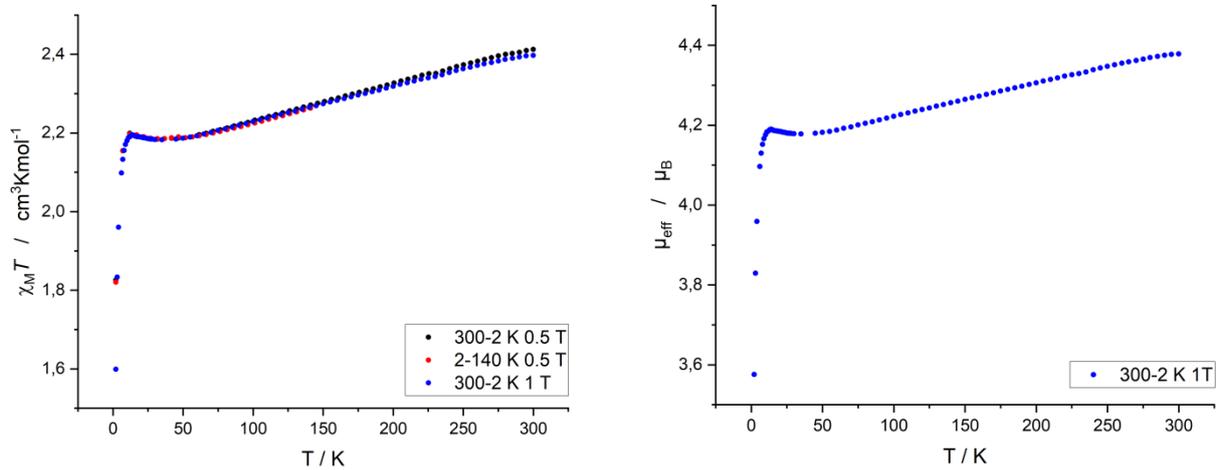


Abb. 204: SQUID-Messung von Verbindung **20e**.

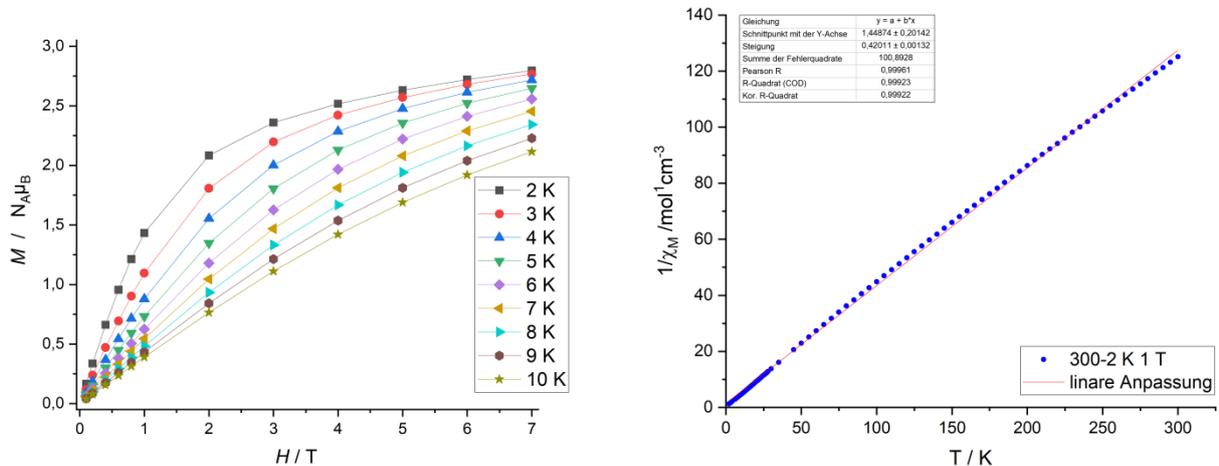


Abb. 205: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie Weiss.

Nach diesem lokalen Minimum erfolgt ein weiterer Anstieg des magnetischen Momentes bis zu einem Grenzwert bei 300 K. Dabei beträgt das magnetische Moment $4.38 \mu_B$. Dabei kann weiterhin von einem $S=3/2$ System ausgegangen werden, mit geringer Tendenz zum *mixed-intermediate* $3/2-5/2$ Spinsystem. Das effektive magnetische Moment von Verbindung **20e**

liegt im ähnlichen Bereich wie bei Verbindung **20b**. Aufgrund der guten Linearität der Curie-Weiss-Auftragung ist ein thermisches Gleichgewicht zwischen zwei Spinzuständen auszuschließen.

3.2.1.9 Eisen(III)komplex **19f** von Verbindung **8f**

Neben der Synthese des Eisen(III)komplexes **20e** wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von *W. M. Sönmez* ebenfalls die Synthese des Eisen(III)komplexes **19f** mit dem makrozyklischen Liganden **8f** getestet.^[195] Hierbei wurde zu Beginn eine analoge Reaktion mit direktem Ionenaustausch, wie in Abschnitt 3.2.1.8 beschrieben, getestet. Jedoch war eine Kristallisation des Komplexes mit Tetraphenylphosphoniumionen im Rahmen der Arbeit nicht erfolgreich. Somit wurde das Produkt nach der Umsetzung über basischem Aluminiumoxid aufgereinigt und analysiert.^[195]

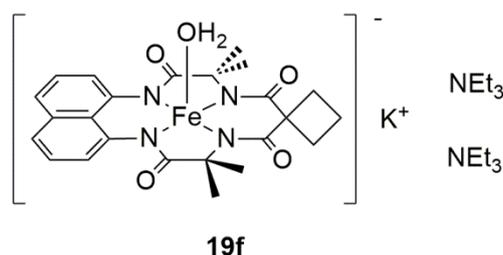


Abb. 206: Struktur von Verbindung **19f**.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in **Tab. 49** dargestellt und lassen auf eine erfolgreiche Synthese schließen, jedoch konnte eine analysenreine Darstellung der Verbindung **19f** im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

Tab. 49: Elementaranalyse von Verbindung **19f**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 19f x 2 NEt ₃ ber.	57.82	7.55	11.24	
Verbindung 19f x 2 NEt ₃ exp.	57.44	6.84	11.01	

Zur Bestätigung, dass Verbindung **19f** im Rohprodukt erhalten wurde, erfolgte die Messung eines ESI-MS-Spektrums. Dabei wurde im negativen Modus bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 487.9 ein Signal detektiert, welches dem anionischen Teil des Komplexes ohne den axialen Liganden zuzuordnen ist. Die Fragmentierung des beschriebenen Signals ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

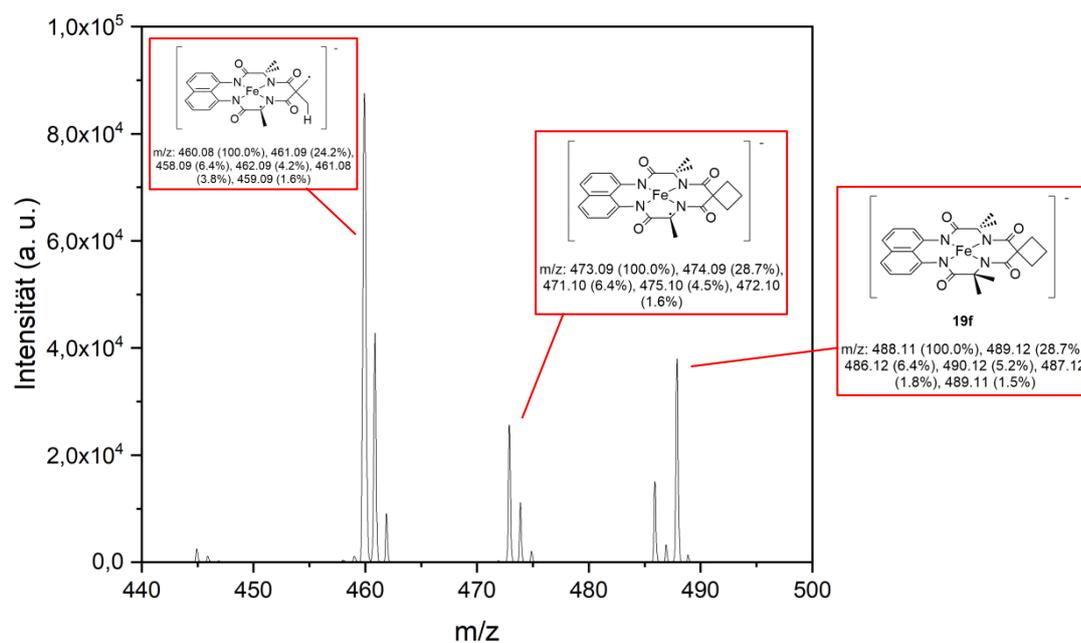


Abb. 207: Fragmentierung im ESI-Massenspektrometer.

Hierbei zeigte sich eine höhere Fragmentierungstendenz als bei den Verbindungen **19c** und **20e**. Dies ist auf den gespannten Cyclobutanring in der *Tail*-Einheit des Makrozyklus zurückzuführen. Das Infrarotspektrum bestätigt die Koordination eines Wassermoleküls in

axialer Position durch die beobachtete Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3360 cm^{-1} . Weiterhin sind bei einer Wellenzahl von 2979 cm^{-1} aliphatische $\nu(\text{C-H})$ erkennbar. Die Bande bei einer Wellenzahl von 1561 cm^{-1} ist der Carbonylschwingung zugeordnet. Das aromatische Liganden Grundgerüst der Verbindung ist durch das Signal bei einer Wellenzahl von 1450 cm^{-1} für aromatische $\nu(\text{C-C})$ nachgewiesen. Ein in Wasser gemessenes UV/Vis-Spektrum ist in **Abb. 208** dargestellt. Verbindung **19f** besitzt mehrere Absorptionsmaxima unterhalb von 300 nm welche Charge-Transfer-Banden oder ligandeninterne Übergänge darstellen. Die Absorptionsmaxima liegen bei den Wellenlängen von 275 nm ($\epsilon = 2.00 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-5}\text{ M}$), 269 nm ($\epsilon = 2.35 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-5}\text{ M}$), 262 nm ($\epsilon = 1.83 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-5}\text{ M}$) und 225 nm ($\epsilon = 1.86 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-5}\text{ M}$).

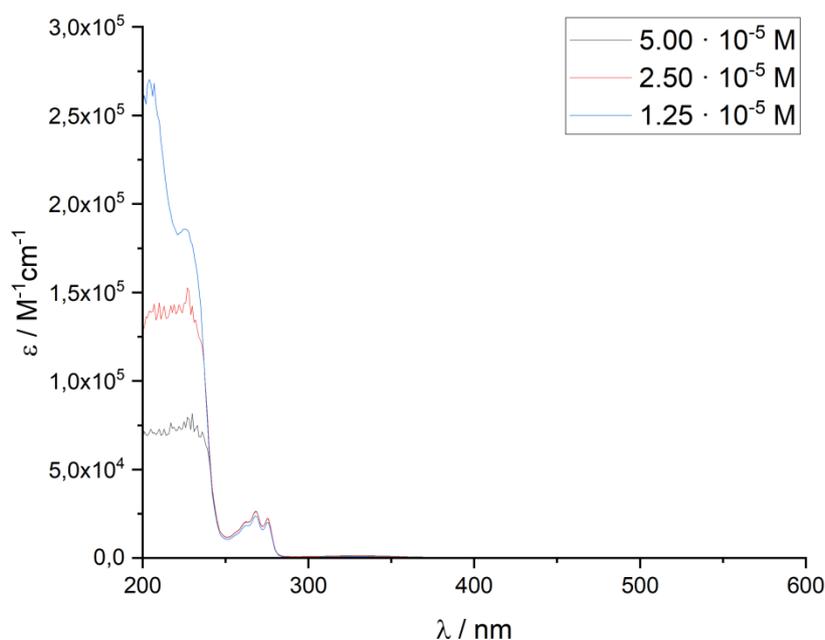


Abb. 208: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **19f**.

Aufgrund der analytischen Daten ist der Nachweis einer erfolgreichen Synthese des Komplexes **19f** erbracht. Jedoch war es weiterführend in Anlehnung an die Arbeiten von *W. M. Sönmez* im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich, Verbindung **19f** analysenrein zu erhalten. Ebenso war die erfolgreiche Durchführung eines Ionenaustauschs nicht möglich. Eine Kristallisation wurde auf dieser Synthesestufe getestet, war aber ebenfalls nicht

erfolgreich. In zukünftigen Arbeiten sollten alternative Synthesestrategien sowie Aufreinigungsschritte für diesen Komplex getestet werden. Zusammenfassend wurde eine Reihe Eisen(III)komplexe mit tetraamidomakrozyklischen Liganden erfolgreich dargestellt. Hierbei war die Synthese von Komplexen mit verschiedenen *Head*- und *Tail*-Einheiten im Ligandengerüst sowie mit verschiedenen Kationen möglich. Außerdem wurden erhebliche Unterschiede bezüglich der räumlichen- sowie elektronischen Struktur der Komplexe festgestellt.

3.2.1.10 Cyclovoltammetrie der Eisen(III)komplexe

Zur elektrochemischen Charakterisierung der erhaltenen Eisen(III)komplexe wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Hierbei erfolgten die Messungen der Komplexe **19** durch *Dr. M. Ringenberg* in einem $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ Puffer. Die Potentiale wurden gegen Ferrocen referiert. Die Komplexe **20** wurden in einem $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4/\text{MeCN}$ Puffer gegen eine Ag/AgNO_3 Referenzelektrode vermessen. Im Folgenden sollen zuerst die Komplexe **19** miteinander verglichen werden. Beispielhaft sind die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **19a**, **19b** und **19c** in **Abb. 209** dargestellt. Aufgrund der katalytischen Anwendung der synthetisierten Komplexe sind die Potentiale für die Redoxpaare $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{IV}}$ und $\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{V}}$ von besonderem Interesse. Die erste Oxidationswelle in Position 1 entspricht der Oxidation des Eisen(III)komplexes zu einem Komplex mit Eisen in der Oxidationsstufe +IV. Die darauffolgende Oxidationswelle an Position 2 ist der weiteren Oxidation zu Eisen(V) zuzuschreiben. Aufgrund der elektrochemischen Quasireversibilität bzw. Irreversibilität der Prozesse werden im Folgenden die anodischen Peakpotentiale und keine Halbstufenpotentiale angegeben. Bei Verbindung **19b** ist die erste Oxidationswelle α auf die Oxidation des Ligandensystems zurückzuführen, die auch im späteren Verlauf der Arbeit bei Verbindung **21b** beobachtet wurde. Bei Verbindung **19c** war im Rahmen der Messungen ein Peak mit geringer Intensität für die Oxidation des Eisenzentrums zur Oxidationsstufe +IV zu beobachten, eine vermutete Oxidation des Liganden wurde bei einem Peakpotential von

0.57 V beobachtet. Jedoch war keine Bildung einer Eisen(V)spezies zu beobachten, wodurch sich diese Verbindung von den übrigen Verbindungen **19** deutlich unterscheidet. Die Oxidation des Liganden wurde ebenfalls in Abschnitt 3.2.2.1 bei Verbindung **22c** bemerkt. In **Tab. 50** sind die anodischen Oxidationspotentiale der Verbindungen **19** vergleichend dargestellt.

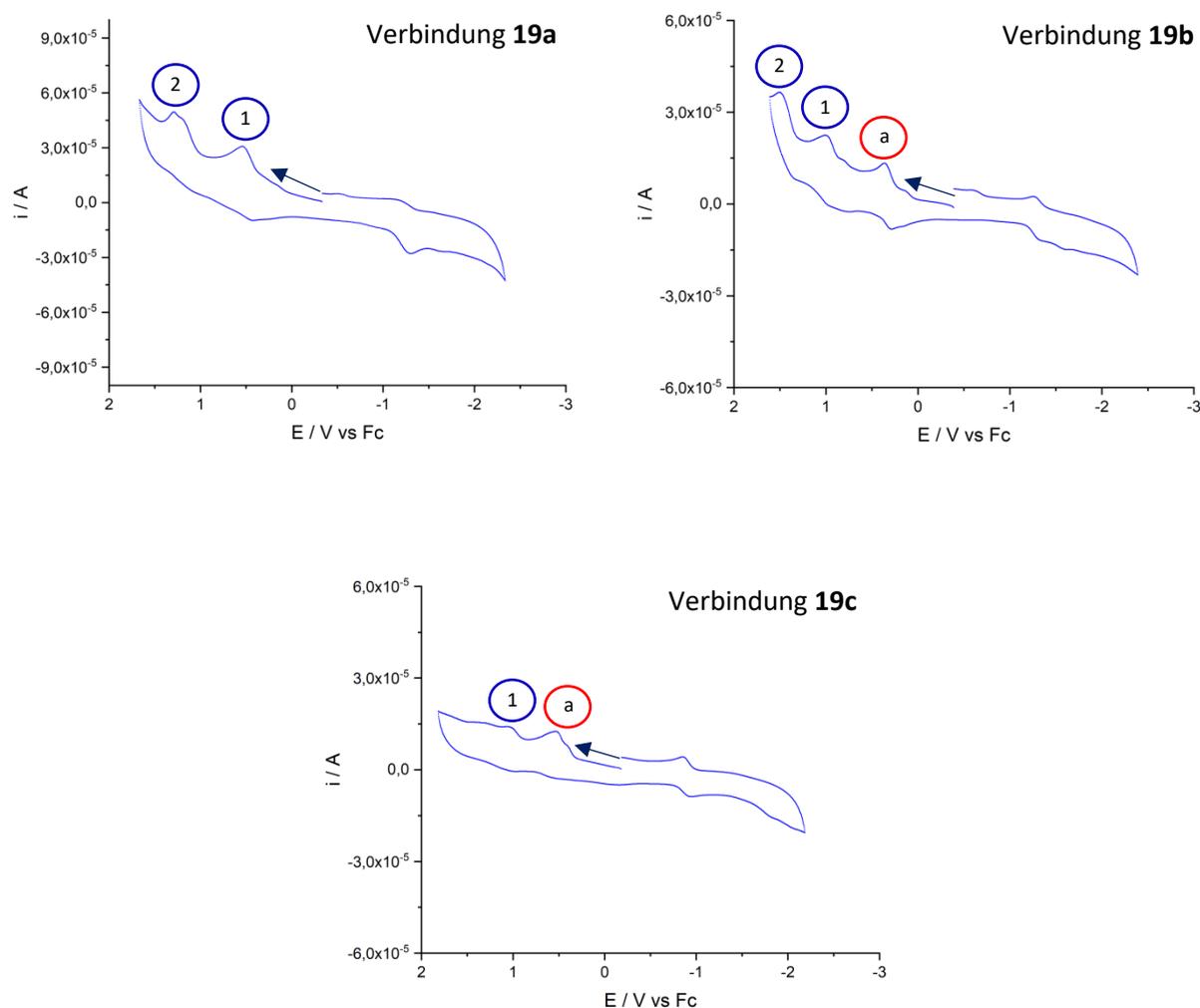


Abb. 209: Cyclovoltammogramm von **19a**, **19b** und **19c** in 0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN-Lösung.

Beim Vergleich der Peakpotentiale der ersten Oxidation zeigt sich, dass Verbindung **19a** aufgrund des niedrigsten Potentials am leichtesten zu einem Komplex mit Eisen in der Oxidationsstufe +IV oxidierbar ist. Das größte anodische Peakpotential für diese Oxidation

wurde bei Verbindung **19d** bestimmt, weshalb diese Verbindung am schwersten oxidierbar ist. Auch bei Verbindung **19d** war eine Ligandenoxidation bei einem Potential von 0.58 V zu bemerken.

Tab. 50: Vergleich der anodischen Oxidationspotentiale (vs Fc) der Verbindungen **19**.

Verbindung	$E_p(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{IV}}) / \text{V}$	$E_p(\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{V}}) / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
19a	0.55	1.27	0.72
19b	1.00	1.49	0.49
19c	1.03	-	-
19d	1.19	1.49	0.30

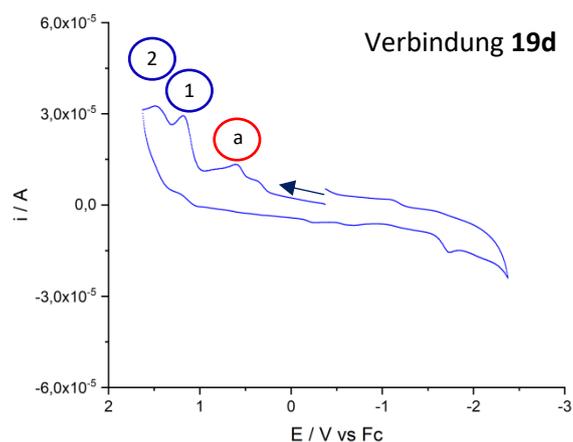


Abb. 210: Cyclovoltammogramm von **19d** in 0.2 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ -Lösung.

Bei den Potentialen der Oxidation von Eisen(IV) zu Eisen(V) ist der Einfluss des Ligandensystems nicht so ausschlaggebend wie beim ersten Oxidationsprozess, da die Potentialwerte eine geringe Abhängigkeit von den unterschiedlichen Ligandensystemen aufweisen. Dieses Phänomen wurde ebenfalls bei dieser Verbindungsklasse in der Literatur beobachtet.^[265] Aufgrund der aromatischen Einheiten im Ligandengrundgerüst der Verbindungen **19b**, **19c** und **19d** liegen die Peakpotentiale für die Oxidationen von Eisen(III)

zu Eisen(IV) im vergleichbaren Bereich, während der Komplex **19a** mit rein aliphatischem Ligandengrundgerüst leichter zu oxidieren ist.

In **Tab. 51** sind die gemessenen anodischen Oxidationspotentiale (vs Ag/AgNO₃) der Verbindungen **20** dargestellt. Hierbei ist ebenfalls eine leichtere Oxidation der Verbindung **20a** im Vergleich zu den anderen Verbindungen **20** festzustellen. Bei Betrachtung der Potentialdifferenzen ist für den Prozess vom Eisen(III)komplex zum Eisen(V)oxokomplex eine leichtere Oxidierbarkeit der Verbindungen **20a** und **20b** im Vergleich zu **19a** und **19b** festzumachen. Bei den Verbindungen **20c** und **20e** wurde bei einem anodischen Peakpotential von 0.33-0.35 V ein Übergang *a* beobachtet, der vermutlich einer ligandenzentrierter Oxidation zuzuordnen ist. Der darauffolgende Peak *1* bei 0.85-0.87 V ist vermutlich auf eine metallzentrierte Oxidation zurückzuführen.

Tab. 51: Vergleich der anodischen Oxidationspotentiale (vs Ag/AgNO₃) der Verbindungen **20**.

Verbindung	$E_p(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{IV}}) / \text{V}$	$E_p(\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{V}}) / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
20a	0.10	0.69	0.59
20b	0.47	0.77	0.30
20c	0.86	-	-
20e	0.87	-	-

Bei diesen Oxidationswellen unterscheiden sich die Signalintensitäten zwischen den beiden Verbindungen. Bei Verbindung **20c** ist die Peakintensität bei der Ligandenoxidation *a* im Vergleich zur Metalloxidation größer. Bei Verbindung **20e** hingegen besitzt der Peak *1* für die Metalloxidation eine größere Intensität. Dies ist vermutlich durch die Unterschiede bei den axialen Liganden zu begründen.

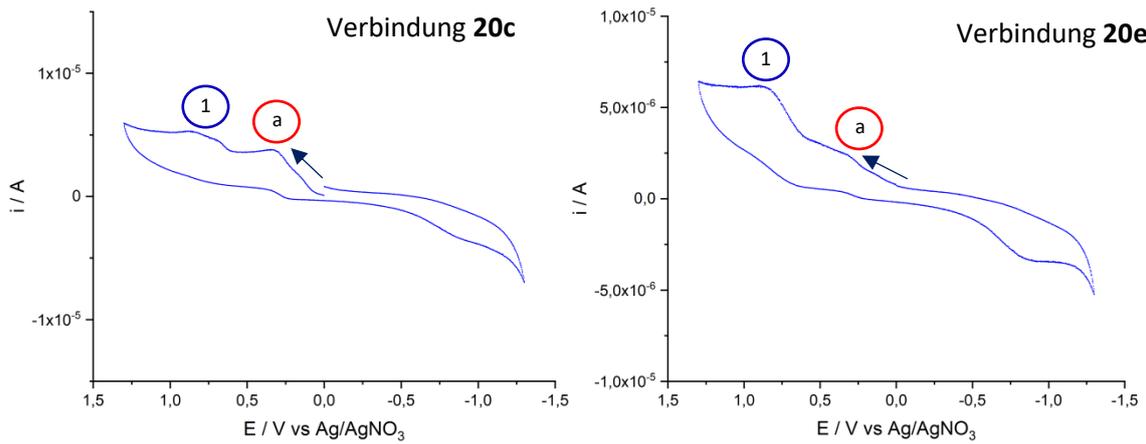


Abb. 211: Cyclovoltammogramm von **20c** und **20e** in 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4/\text{MeCN}$ -Lösung.

3.2.1.11 ESR-Messungen der Eisen(III)komplexe

In diesem Abschnitt werden die ESR-Messungen der paramagnetischen Eisen(III)komplexe **19** und **20** diskutiert. Bei ESR-Spektroskopie wird die Wechselwirkung ungepaarter Elektronen mit einem extern angelegten Magnetfeld untersucht, was unter dem Begriff *Zeeman* Effekt bekannt ist. Bei einem einzelnen Elektron spaltet das magnetische Moment im Magnetfeld in zwei Energielevel mit niedrigster und höchster Energie auf, wie es in **Abb. 212** dargestellt ist.^[266]

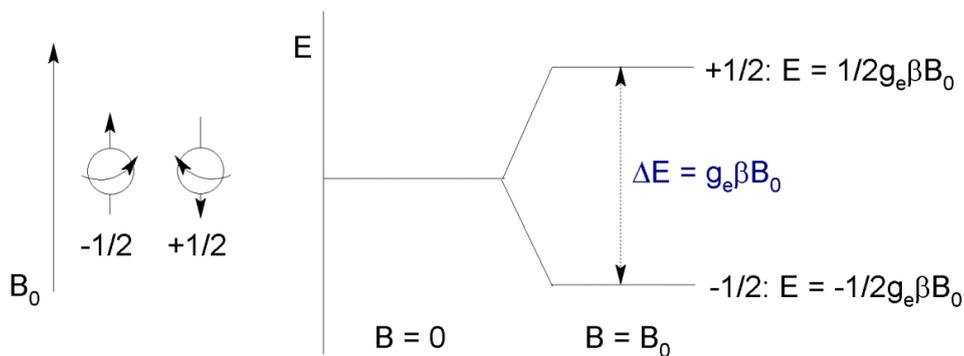


Abb. 212: links: mögliche Orientierungen des magnetischen Moments eines Elektrons im Magnetfeld; rechts: Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld.^[266]

Über ESR-Spektroskopie kann das Feld gemessen werden, bei dem eine Absorption der Probe erfolgt, was einer Aufspaltung der Niveaus entspricht. Das ESR-Signal entspricht dabei der ersten Ableitung des Absorptionssignals. Für $S=3/2$ Spinsysteme ergibt sich im Magnetfeld das in **Abb. 213** dargestellte Aufspaltungsmuster mit vier äquidistanten Energiezuständen.^[267]

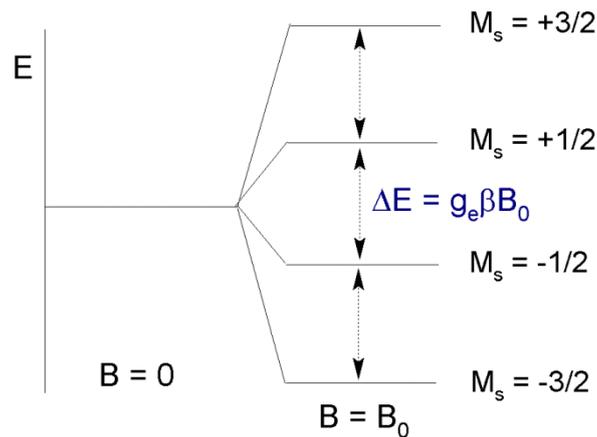


Abb. 213: Aufspaltung der Energieniveaus für ein paramagnetisches Zentrum mit $S=3/2$ in einem Magnetfeld.^[267]

In den ESR-Spektren sind die Übergänge zwischen diesen Energieniveaus zu beobachten. Dabei sind nur Übergänge zwischen benachbarten Niveaus möglich, wodurch die Auswahlregel $\Delta M_s = \pm 1$ resultiert. Bei der Resonanzbedingung der Absorption entspricht die Energie des angelegten Feldes dem Energieunterschied der aufgespaltenen Spin Niveaus. Somit ist die Bestimmung des g -Faktors möglich. Der g -Faktor kann nach folgender Gleichung berechnet werden. Dabei sind β und h Konstanten und sind in einer neuen Konstanten zu verrechnen.^[266]

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad \rightarrow \quad g = \frac{h\nu}{\beta B_0} = 0.7145 \frac{\nu(\text{MHz})}{B_0(\text{G})} \quad (9)$$

Der g-Faktor ist eine positive dimensionslose Zahl, die das paramagnetische Zentrum charakterisiert.^[267]

Es gilt zu beachten, dass das Vorliegen äquidistanter Energieniveaus nur der Idealfall darstellt. Im Allgemeinen sind die niedrigsten Energieniveaus von paramagnetischen Zentren mit einem Spin größer als 1/2 bereits in Abwesenheit eines Magnetfeldes aufgespalten. Befinden sich diese Metallzentren in einem Magnetfeld, ergeben sich keine äquidistanten Energieniveaus, wodurch die Resonanzlinien an unterschiedlichen Positionen im Spektrum zu finden sind. Außerdem sind Spin-Bahn-Kopplungen der paramagnetischen Zentren mit benachbarten Kernen möglich, weshalb die Interpretation der ESR-Spektren komplex sein kann.^[267]

Die in dieser Arbeit aufgenommenen ESR-Spektren der Eisen(III)komplexe wurden in den Lösungsmitteln *n*-Butyronitril und Acetonitril als gefrorene Lösungen vermessen, um eine Abhängigkeit des g-Wertes von der Orientierung des Moleküls im Magnetfeld auszuschließen. Bei den ESR-Signalen sind drei verschiedene Klassen von Anisotropie bekannt. In der isotropen Klasse sind alle drei g-Faktoren identisch. Bei der axialen Klasse gibt es eine Achse, die sich von den beiden anderen unterscheidet ($g_x = g_y \neq g_z$). Schließlich kann ein Signal als rhombisch bezeichnet werden, wenn alle drei g-Werte unterschiedlich sind.^[266]

Die Verbindungen **19** wurden sowohl als $3 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen in *n*-Butyronitril als auch als Feststoff vermessen. In **Abb. 214** sind die gemessenen Spektren von Verbindung **19a** in Lösung und als Feststoff exemplarisch vergleichend dargestellt. Hierbei ergibt sich für die Messung in Lösung ein rhombisches Signal mit den g-Werten 5.60, 3.91, 2.04 und für die Messung als Feststoff ein axiales Signal mit den g-Werten 4.47 und 1.99. Die unterschiedlichen Signale sind dabei vermutlich auf Unterschiede in den Geometrien der Eisen(III)komplexe im Feststoff gegenüber in Lösung zurückzuführen. In Lösung liegen die Komplexe in oktaedrischer Koordinationsumgebung vor, während im Festkörper eine quadratisch-pyramidale Geometrie vorliegt. Dabei koordiniert in Lösung als zweiter Ligand vermutlich *n*-Butyronitril, wodurch eine niedrigere Symmetrie der Verbindung in Lösung vorliegt.

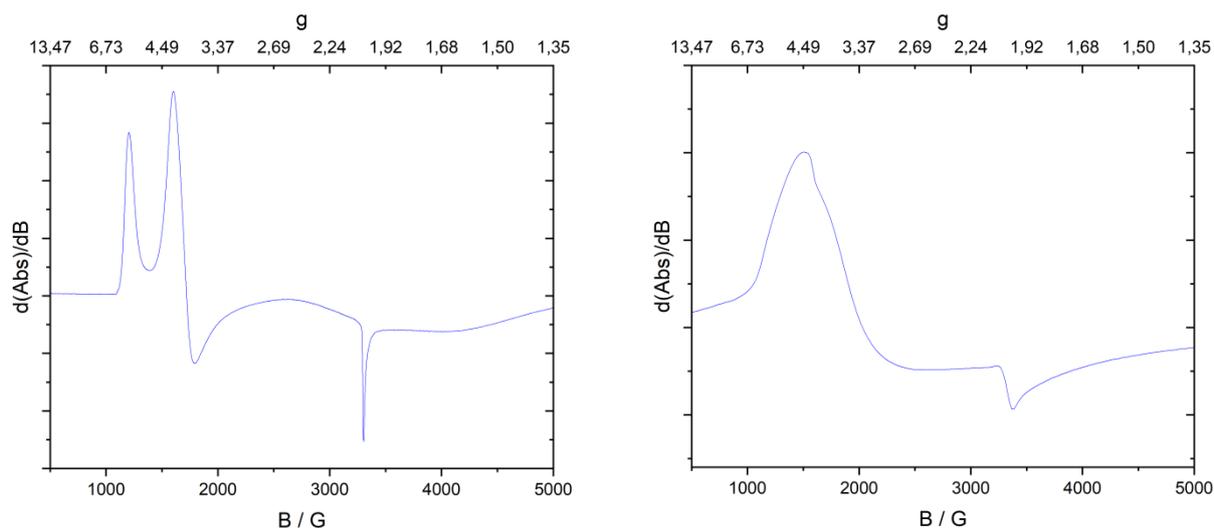


Abb. 214: ESR-Spektren (10K, 9.424207 GHz) von Verbindung **19a** in gefrorener *n*-BuCN-Lösung (links) und als Feststoff (rechts).

Diese Abhängigkeit der ESR-Signale vom Aggregatzustand der Komplexe wurde bei allen anderen Komplexen **19** ebenfalls beobachtet. Für Komplex **19b** wurden in Lösung die g -Werte 5.57, 3.91 und 2.04 bestimmt. Für Verbindung **19c** ist das ESR-Spektrum in *n*-Butyronitril, welches bei einer Temperatur von 10 K gemessen wurde in **Abb. 215** dargestellt.

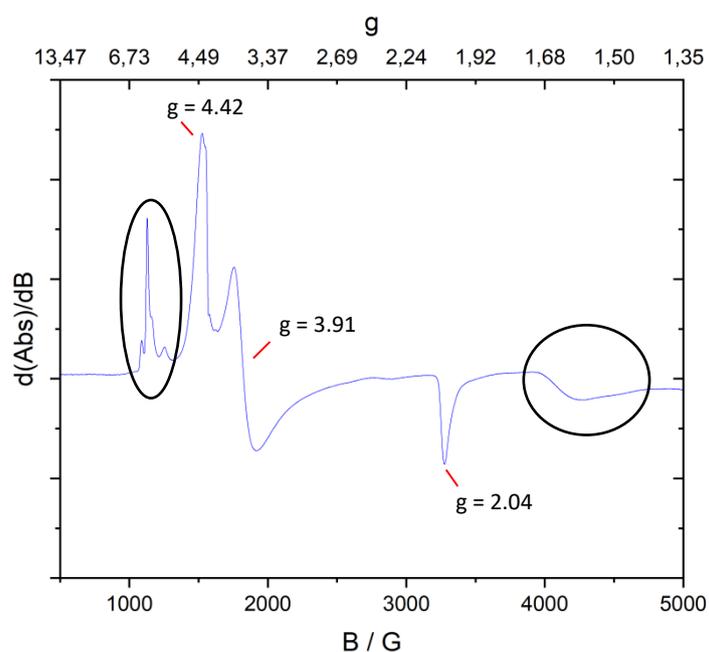


Abb. 215: ESR-Spektrum (10K, 9.424207 GHz) von Verbindung **19c** in gefrorener *n*-BuCN-Lösung.

Die größten Resonanzen sind dabei bei den g -Werten von 4.42, 3.69 und 2.06 zu finden. Ähnliche Werte wurden bei einem Eisen(III)komplex mit tetraamidomakrozyklischem Liganden und Chlorid in axialer Position in einer Acetonitrillösung in der Literatur beobachtet. Hierbei wurden diese Resonanzen dem $M = \pm 1/2$ Dublett eines $S = 3/2$ Systems zugeordnet. Für die $M = \pm 3/2$ Zustände war ein g -Wert von 6.19 zu bestimmen.^[83] Bei der Messung des Spektrums bei einer Temperatur von 30 K ist eine Abnahme der Intensität der in **Abb. 215** schwarz markierten Signale festzustellen. Im Gegenzug nimmt die Intensität der Signale für die $M = \pm 1/2$ Zustände zu, weshalb diese Zustände als angeregt zu bezeichnen sind. Ein vergleichbares Spektrum wurde bei Verbindung **19d** erhalten.

Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen **20a** und **20b** mit axialen Chloridoliganden wurden zur Vergleichbarkeit mit Komplexen aus der Literatur bei 6 K in Acetonitril vermessen. Hierbei wurde bei Verbindung **20a** ein rhombisches ESR-Signal mit den g -Werten von 4.94, 3.43 und 2.01 beobachtet. Diese g -Werte sind charakteristisch für ein $S = 3/2$ Spinsystem. Das gemessene ESR-Spektrum ist in **Abb. 216** dargestellt.

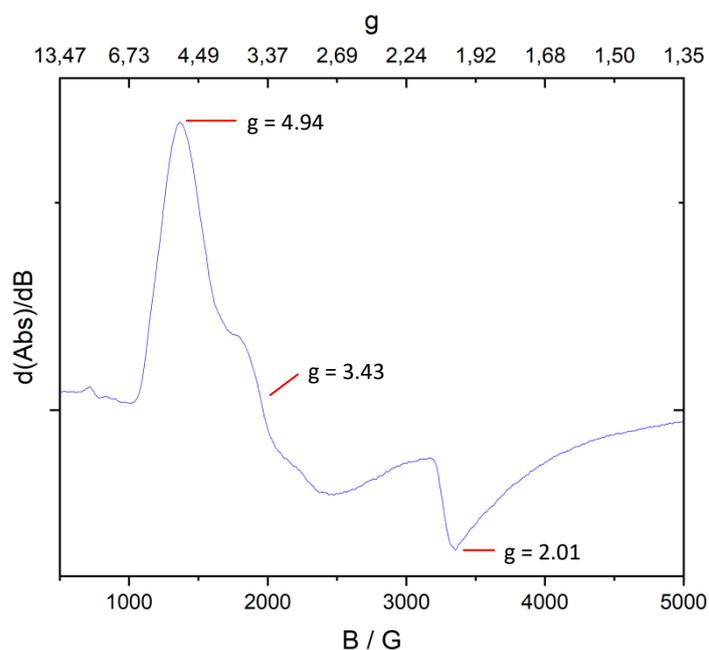


Abb. 216: ESR-Spektrum (6 K, 9.424207 GHz) von Verbindung **20a** in gefrorener MeCN-Lösung.

Bei Verbindung **20b** war im ESR-Spektrum bei allen gemessenen Temperaturen von 6-12 K eine Feinaufspaltung des rhombischen Signales festzustellen. In **Abb. 217** ist beispielhaft das ESR-Spektrum von **20b** bei 6 K dargestellt, dabei sind die beobachteten Feinaufspaltungsmuster markiert.

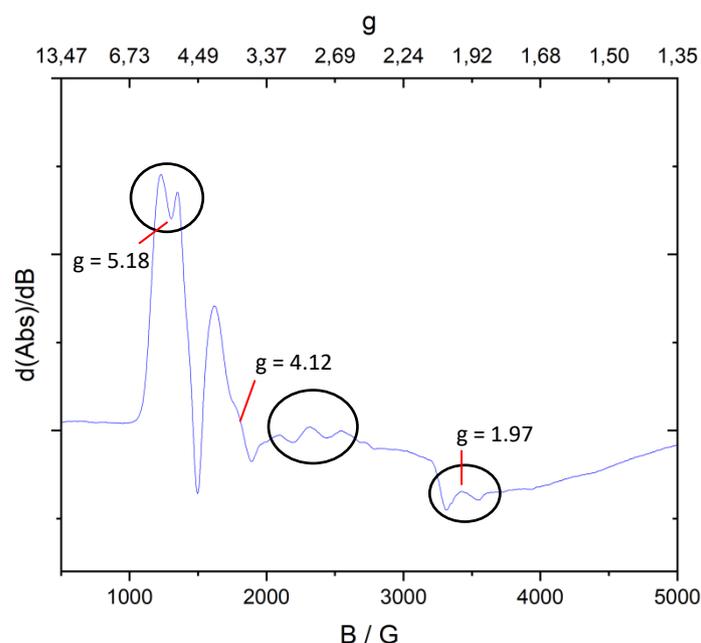


Abb. 217: ESR-Spektrum (6 K, 9.424207 GHz) von Verbindung **20b** in gefrorener MeCN-Lösung.

Die Feinaufspaltung kann vermutlich auf eine Wechselwirkung der Elektronen des Eisenzentrums mit dem aromatischen Ringsystem des Liganden zurückgeführt werden, da bei Verbindung **20c** ebenfalls Feinaufspaltungsmuster erkennbar sind. Es konnten für diese Verbindung die g -Werte 5.42, 3.31 und 2.04 bestimmt werden. Hierbei ist der g -Wert von 5.42 im Vergleich zu den Komplexen **20a** und **20b** höher. Im Vergleich konnten bei *high-spin* Eisen-Porphyrin-Systemen entsprechende g -Werte von bis zu 6 bestimmt werden, während der Wert in der Literatur bei *intermediate-spin* Eisen-Porphyrinen mit 4 angegeben wird.^[258,260] Das verbreiterte Signal bei einem g -Wert von 5.42 von Komplex **20c** ist vergleichbar mit den entsprechenden ESR-Signalen der Cytochrome *c'* von *Rb. capsulatus* und *Rps. palustris* bei 6 K, für die ein *mixed-intermediate* Spinzustand postuliert wurde.^[258,268]

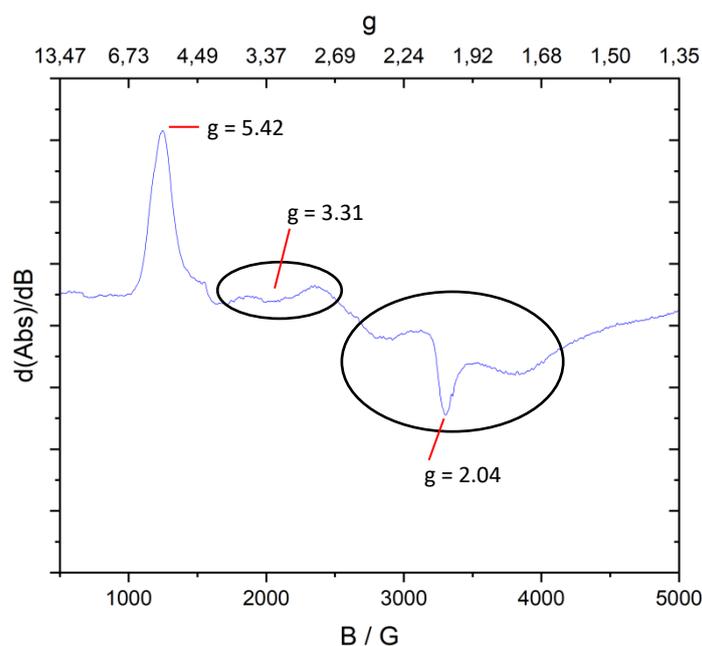


Abb. 218: ESR-Spektrum (6 K, 9.424207 GHz) von Verbindung **20c** in gefrorener MeCN-Lösung.

Zusammenfassend wurde durch ESR-Spektroskopie gezeigt, dass Eisen(III)komplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden in Abhängigkeit vom Aggregatzustand verschiedene ESR-Spektren aufweisen. Durch Vergleich der erhaltenen g-Werte mit literaturbekannten Verbindungen wurde der Oxidationszustand des Eisenzentrums bestätigt. Durch Unterschiede der axialen Liganden und der Verwendung der Lösungsmittel Acetonitril und *n*-Butyronitril in den Messungen resultierten unterschiedliche Spektren. Bei den Eisenkomplexen von Liganden mit aromatischen Grundstrukturen konnte in Acetonitril eine Feinaufspaltung der ESR-Signale beobachtet werden.

3.2.1.12 Cobalt(III)komplex **21a** von Verbindung **8a**

Die Synthese von Cobalt(III)komplexen auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden erfolgte in Anlehnung an bekannte Literatursynthesen.^[40,48,50] Ziel war, die Synthesen zu reproduzieren, anschließend zu optimieren und danach auf die neuartigen aufgeweiteten

Makrozyklen zu übertragen. Dabei lag das Interesse darin, ob Cobalt aufgrund des aufgeweiteten Grundgerüsts komplexiert werden kann.

Für die grundlegenden Synthesen wurden die makrozyklischen Verbindungen im ersten Schritt mittels einer Base deprotoniert und dann unter Sauerstoffausschluss mit Cobalt(II)chlorid versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgefäß zur Exposition mit Luftsauerstoff geöffnet, wodurch eine Oxidation des Komplexes stattfand.

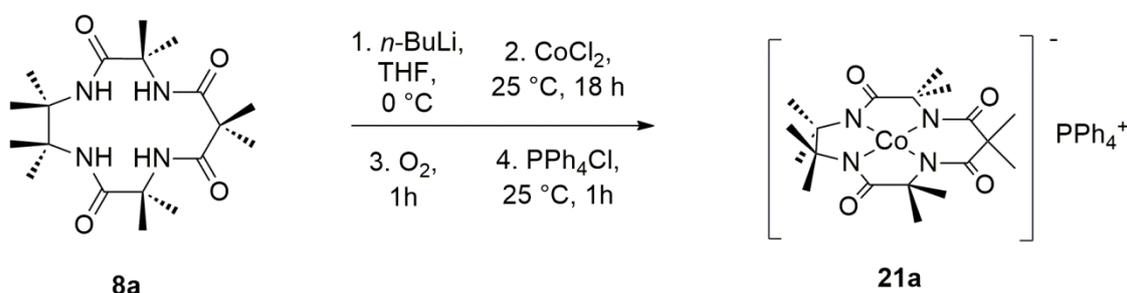


Abb. 219: Synthese von Verbindung **21a**.

Danach erfolgte ein direkter Ionenaustausch mit Tetraphenylphosphoniumchlorid.^[40,48,50] Die Synthesestrategie für Verbindung **21a** ist in **Abb. 219** schematisch dargestellt.

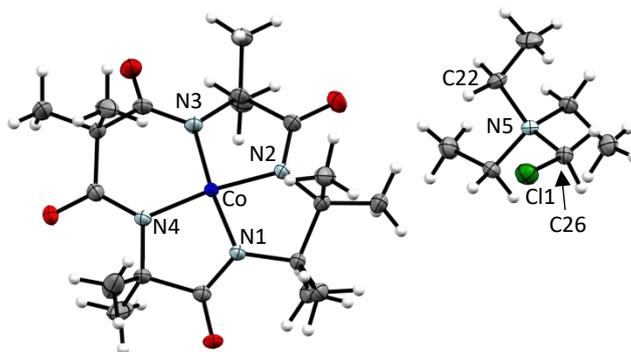
Die resultierenden Cobalt(III)- d^6 -Systeme besitzen nach den Arbeiten aus der Literatur eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie.^[48] Es wurden die Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid und *n*-Butyllithium zur Deprotonierung getestet. Hierbei wurde festgestellt, dass der Ionenaustausch bei der Verwendung von *n*-Butyllithium in einer höheren Ausbeute resultiert. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in Wasser gelöst. Im Anschluss an Filtration wurde eine Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid in Wasser hinzugegeben und das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde ein roter Niederschlag beobachtet, welcher aus einem 1:1 Gemisch von Acetonitril und Wasser umkristallisiert wurde. Verbindung **21a** konnte dabei mit einer Ausbeute von 53% erhalten werden. Bei der Elementaranalyse aus **Tab. 52** stimmen die experimentellen mit den theoretischen Werten

unter Einberechnung von einem Äquivalent Wasser gut überein und untermauern eine erfolgreiche Darstellung von Verbindung **21a**.

Tab. 52: Elementaranalyse von Verbindung **21a**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 21a x 1 H ₂ O ber.	64.98	6.59	7.05	
Verbindung 21a x 1 H ₂ O exp.	65.30	6.65	7.21	

Durch ESI-MS-Spektroskopie wurde Verbindung **21a** im negativen Modus bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 437.1 detektiert. Dieses m/z-Verhältnis kann dem anionischen Teil der Verbindung zugeordnet werden. Zur Kristallisation wurde Verbindung **21a** in Aceton gelöst und mittels einer Diffusion von *n*-Pentan kristallisiert. Die entstandenen Kristalle wiesen dabei einen hohen Verwachsungsgrad auf, wodurch eine röntgenkristallographische Messung nicht möglich war. Eine Kristallisation war auf der Stufe vor dem Ionenaustausch zu erreichen. Dabei wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus Dichlormethan, Methanol und Triethylamin im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde dann in Aceton gelöst und mit einer Lösung aus zwei Äquivalenten 18-Krone-6 in Aceton gemischt. Durch *n*-Pentandiffusion in diese Lösung wurden rote Kristalle der monoklinen P2₁/c Raumgruppe erhalten und röntgenkristallographisch untersucht. Dabei war ein außergewöhnliches Gegenion für den Cobalt(III)komplex **21a** zu beobachten, welches vermutlich bei der Reaktion zwischen Triethylamin und Dichlormethan auf der basischen Aluminiumoxidsäule gebildet wurde. Dieses Ion ist der Literatur^[269] bekannt und kam bereits als Gegenionen für Berylliumkomplexe^[270] oder Platinkomplexe^[271] zur Anwendung.

Abb. 220: Kristallstruktur von Verbindung **21a** mit verändertem Gegenion.

Bei Betrachtung der angegebenen Bindungswinkel wird die quadratisch-planare Koordinationsumgebung bestätigt. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Eisen(III)komplexen liegt das Cobaltatom in der Ebene der vier Stickstoffdonoratome, was durch eine vergleichsweise kürzere Bindungslänge von 1.832 Å zum Tragen kommt. In der Literatur wird eine mittlere *Co-N*-Bindungslänge von 1.828 Å angegeben.^[48] Die *Cl1-C26*-Bindung des Kations stimmt mit einer Länge von 1.773 Å plausibel mit der Literaturangabe einer kovalenten *C-Cl*-Bindung von 1.76 Å überein.^[272]

Tab. 53: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Cobalt(III)komplex **21a**.

Komplex 21a	
Bindungslänge / Å	
Co1-N _{Mittelwert}	1.832
N5-C22	1.524(3)
N5-C26	1.510(3)
Cl1-C26	1.773(2)
Bindungswinkel / °	
N1-Co1-N3	173.01(8)
N2-Co1-N4	172.16(8)
N1-Co1-N4	86.76(7)
N1-Co1-N2	86.86(8)

Alle weiteren Charakterisierungen wurden mit der Verbindung **21a** mit Tetraphenylphosphoniumion durchgeführt. Im gemessenen Infrarotspektrum ist die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3063 cm^{-1} aromatischen $\nu(\text{C-H})$ zuzuordnen. Bei den Wellenzahlen von 2971 cm^{-1} und 2928 cm^{-1} sind die Banden für aliphatische $\nu(\text{C-H})$ zu finden. Schließlich kann die Valenzschwingung der Carbonylgruppe einer Wellenzahl von 1594 cm^{-1} zugeordnet werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus **Abb. 221** sind die, für quadratisch-planare Cobalt(III)komplexe mit einem Spin von $S=1$ typischen, paramagnetisch verschobenen Signale zu beobachten.^[48] Hierbei sind die Signale im aromatischen Bereich des Spektrums den Protonen H-5, H-4 und H-3 des Tetraphenylphosphonium-Kations zugehörig. Die Protonensignale für das Ligandengerüst sind stark verbreitert und im Vergleich zum freien Liganden verschoben. Hierbei ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6.51 ppm vermutlich den Protonen H-7 zuzuordnen, da diese aufgrund der Nähe zu zwei Stickstoffdonoratomen am stärksten entschirmt werden.

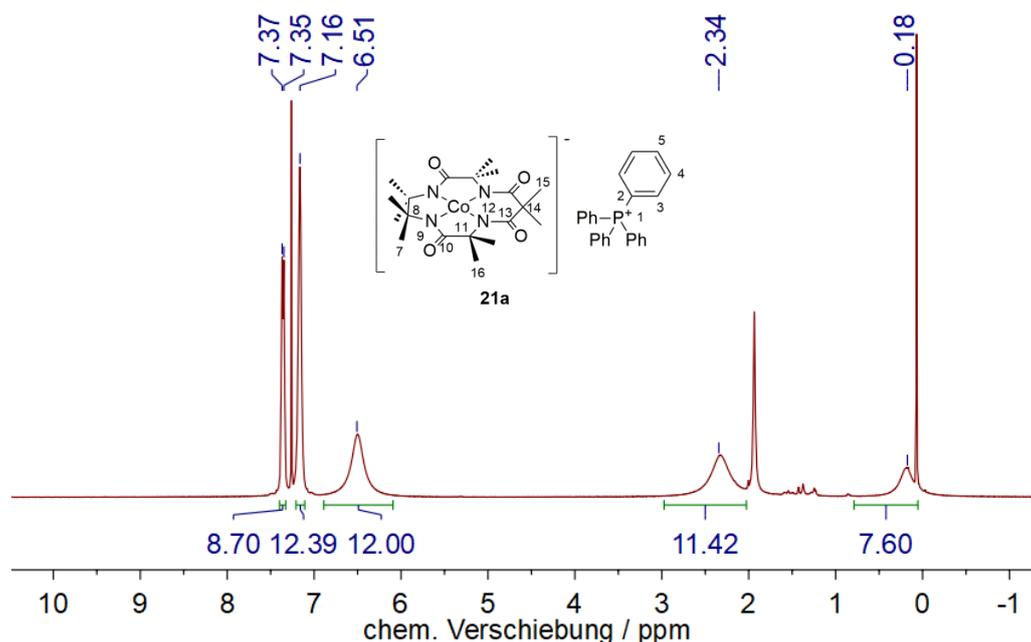


Abb. 221: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 600.1 MHz, RT) von Verbindung **21a**.

Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.34 ppm kann den Protonen H-16 und das Signal bei 0.18 ppm den Protonen H-15 zugeordnet werden. Aufgrund der stark

verbreiterten Signale stimmen die Integrale nur in etwa mit der zu erwartenden Integralgröße überein.

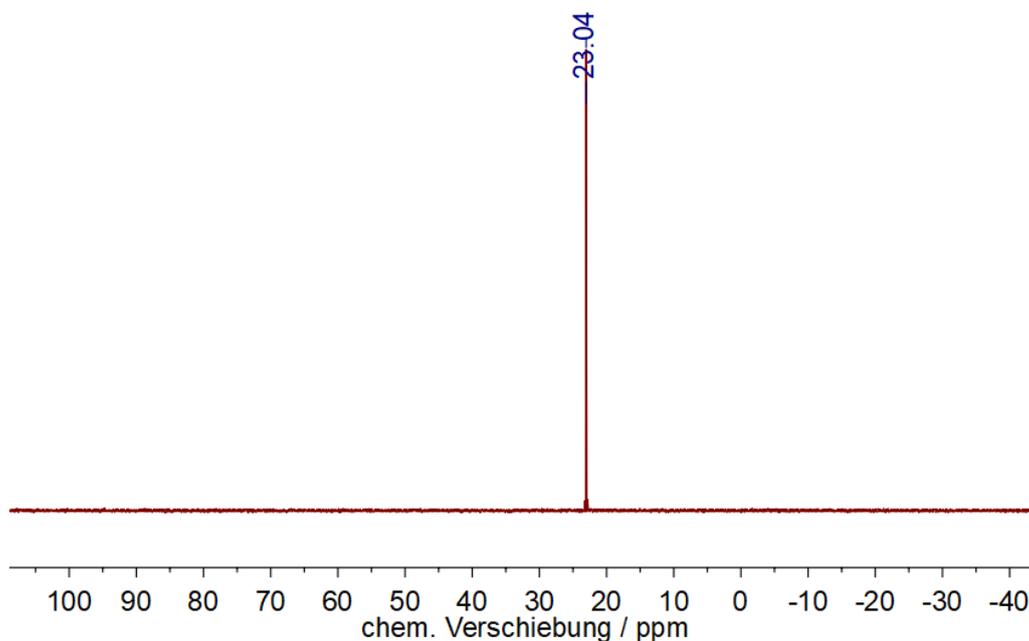
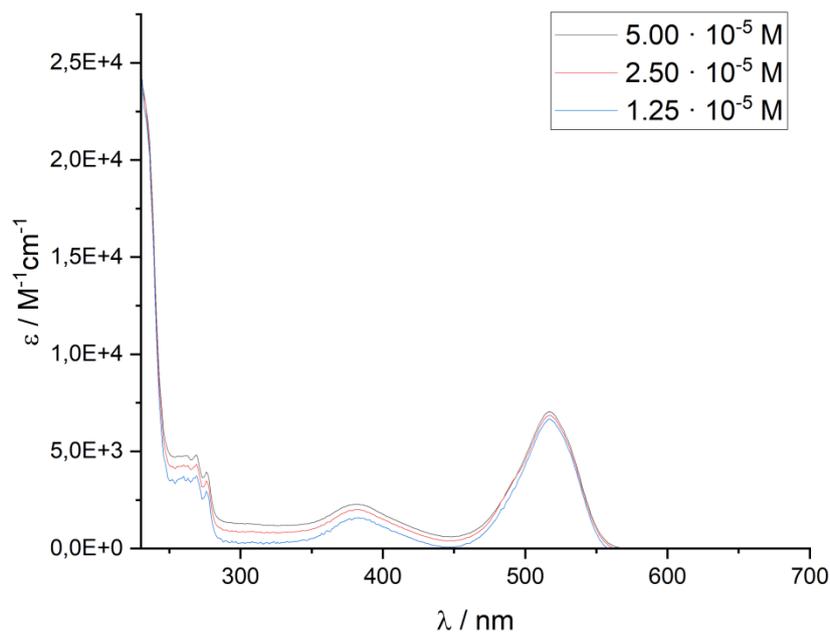


Abb. 222: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 243.0 MHz, RT) von Verbindung **21a**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum aus **Abb. 222** ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 23.0 ppm erkennbar, welches dem Phosphoratom des Kations zugehörig ist (Literatur: 23.1 ppm).^[273]

Das in Dichlormethan gemessene UV/Vis-Spektrum ist in **Abb. 223** dargestellt. Verbindung **21a** besitzt mehrere Absorptionsmaxima unterhalb von 300 nm welche Charge-Transfer-Banden oder ligandeninterne Übergänge darstellen. Weitere Absorptionsmaxima liegen bei den Wellenlängen von 380 nm ($\epsilon = 2.27 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und 517 nm ($\epsilon = 7.04 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Abb. 223: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **21a**.

Zur elektrochemischen Untersuchung des synthetisierten Cobalt(III)komplexes **21a** wurde Cyclovoltammetrie durchgeführt. Hierbei wurden die Potentiale gegen Ferrocen als Referenz gemessen. Verbindung **21a** zeigt in **Abb. 224** eine erste Oxidationswelle bei einem Potential von 0.77 V gegen Fc, welche der Oxidation des Cobalt(III)zentrums zum Cobalt in der Oxidationsstufe +IV entspricht. Die darauffolgende Reduktion zu Co^{+III} erfolgt bei einem Peakpotential von 0.64 V gegen Fc. Die Potentialdifferenz beträgt für das Redoxpaar $\text{Co}^{+III}/\text{Co}^{+IV}$ somit 0.13 V. Anschließend findet die zweite Reduktion zu Cobalt(III) bei einem Peakpotential von -1.57 V statt. An der Position 4 im Cyclovoltammogramm bei einem Peakpotential von -1.48 V erfolgt dann die Oxidation zu Cobalt in der Oxidationsstufe +III. Bei beiden beobachteten Redoxprozessen wurde ein quasi-reversibler Verlauf der Strom/Spannungskurve beobachtet. Im Fall einer reversiblen Reaktion beträgt der Abstand zwischen den Peakpotentialen der Reduktion und der Oxidation 58 mV/n. Das Ausmaß der Abweichung gibt somit die Abweichung des betrachteten Prozesses von der Reversibilität an. Im gemessenen Cyclovoltammogramm sind beide Prozesse als quasi-reversibel einzuordnen.^[274,275] Die beobachteten Peakpotentiale stimmen mit den Angaben in der Literatur überein.^[48]

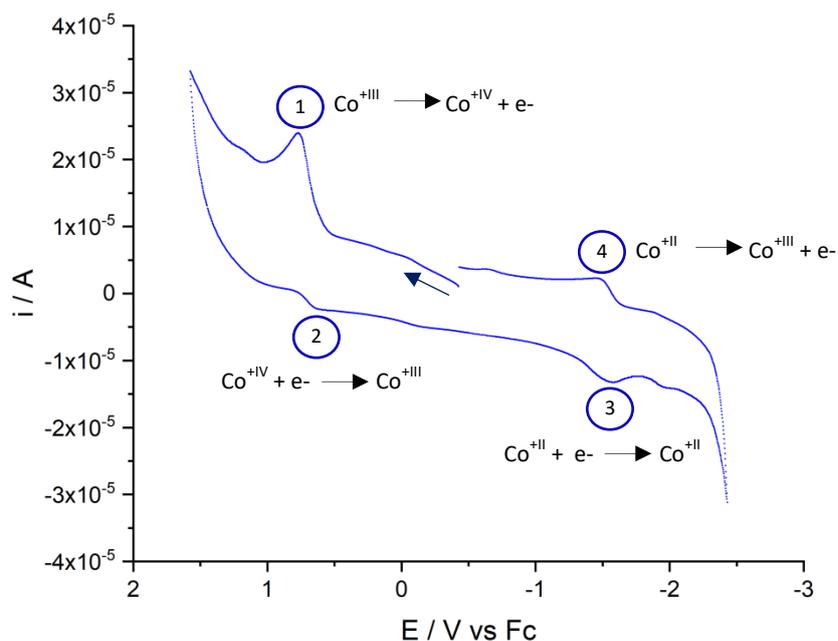


Abb. 224: Cyclovoltammetrie von Verbindung **21a** in 0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN-Lösung.

3.2.1.13 Cobalt(III)komplex **21b** von Verbindung **8b**

Die Synthese von Cobalt(III)komplex **21b** erfolgte in Anlehnung an bekannte Literatursynthesen.^[40,48,50] Hierbei ergab sich eine identische Synthesestrategie im Vergleich zu Verbindung **21a**. Nach Ionenaustausch wurde die Verbindung mit einer Ausbeute von 48% analysenrein erhalten. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in **Tab. 54** dargestellt.

Tab. 54: Elementaranalyse von Verbindung **21b**.

	C	H	N	[%]
Verbindung 21b ber.	67.18	5.51	7.29	
Verbindung 21b exp.	67.08	5.48	7.37	

Von Verbindung **21b** wurden dunkelviolette Kristalle isoliert röntgenkristallographisch untersucht. Die Kristallisation erfolgte mittels *n*-Pentandiffusion in eine Acetonlösung bei Raumtemperatur. In **Abb. 225** ist eine perspektivische Ansicht der gemessenen Kristallstruktur dargestellt. Die Kristalle entstammen der triklinen $P\bar{1}$ Raumgruppe.

In **Tab. 55** sind ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **21a** und **21b** vergleichend dargestellt. Hierbei ist bei beiden Verbindungen gleichermaßen eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung erkennbar. Ein wesentlicher Unterschied ist durch die unterschiedlichen Ligandengrundstrukturen gegeben. Der Winkel N1-Co1-N2 ist bei Verbindung **21b** kleiner, was durch die kürzere aromatische C,C-Bindung im Vergleich zu einer aliphatischen Einfachbindung zu erklären ist. Die aromatische C3-C4 Bindung in Verbindung **21b** weist eine Bindungslänge von 1.416 Å auf, während die entsprechende aliphatische Bindung bei Verbindung **21a** eine Länge von 1.570 Å hat.

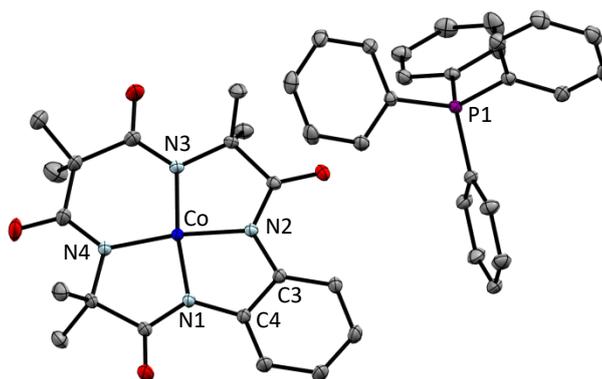
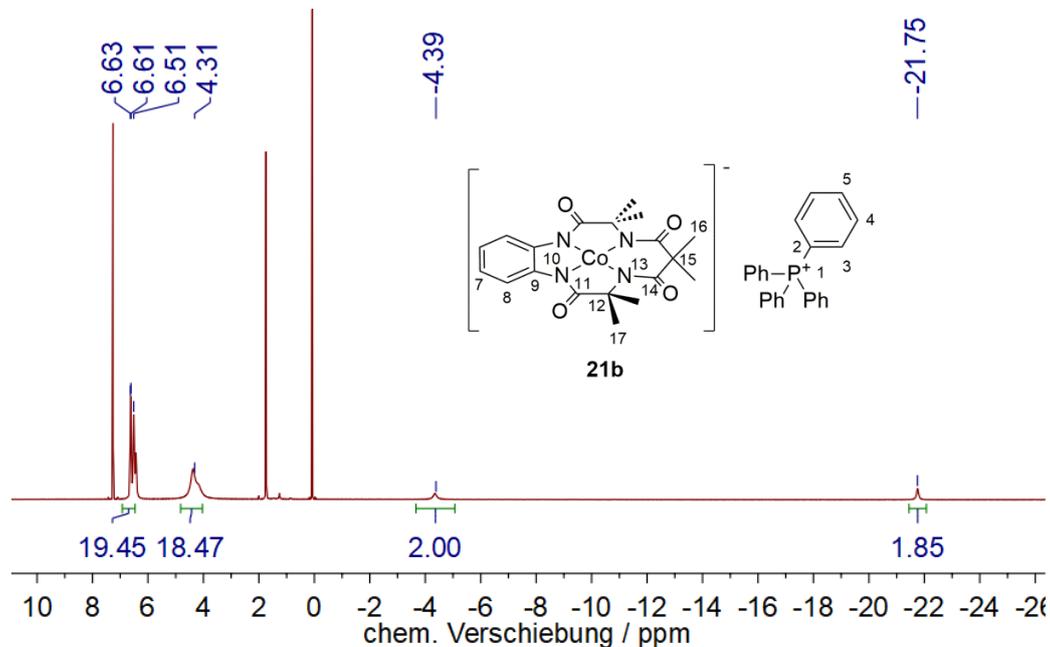


Abb. 225: Kristallstruktur von Verbindung **21b** aus Aceton/*n*-Pentan.

Tab. 55: Bindungslängen und -winkel von Verbindung **21a** und **21b** im Vergleich.

	Komplex 21a	Komplex 21b
Bindungslänge / Å		
Co1-N _{Mittelwert}	1.832	1.839
Bindungswinkel / °		
N1-Co1-N3	173.01(8)	171.74(5)
N2-Co1-N4	172.16(8)	171.84(5)
N1-Co1-N4	86.76(7)	86.85(5)
N1-Co1-N2	86.86(8)	85.03(5)

Im ESI-Massenspektrometer wurde der Cobalt(III)komplex **21b** bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 429.1 detektiert. Neben einem Infrarotspektrum wurden auch NMR-Spektren gemessen. Im ¹H-NMR-Spektrum aus **Abb. 226** ist eine starke Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonensignale erkennbar.

Abb. 226: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 600.1 MHz, RT) von Verbindung **21b**.

Das Signal mit dem größten Shift bei einer chemischen Verschiebung von -21.75 ppm ist den Protonen H-7 zugehörig, während das Signal bei einer chemischen Verschiebung von -4.39 ppm den Protonen H-8 zuzuordnen ist. Für die Protonen H-16 und H-17 ergibt sich bei einer chemischen Verschiebung von 4.31 ppm ein gemeinsames Signal, welches trotz der Messung bei einer Frequenz von 600 MHz nicht besser auflösen war. Im Bereich von 6.63-6.51 ppm sind die Signale für die Protonen des Tetraphenylphosphoniumions erkennbar.

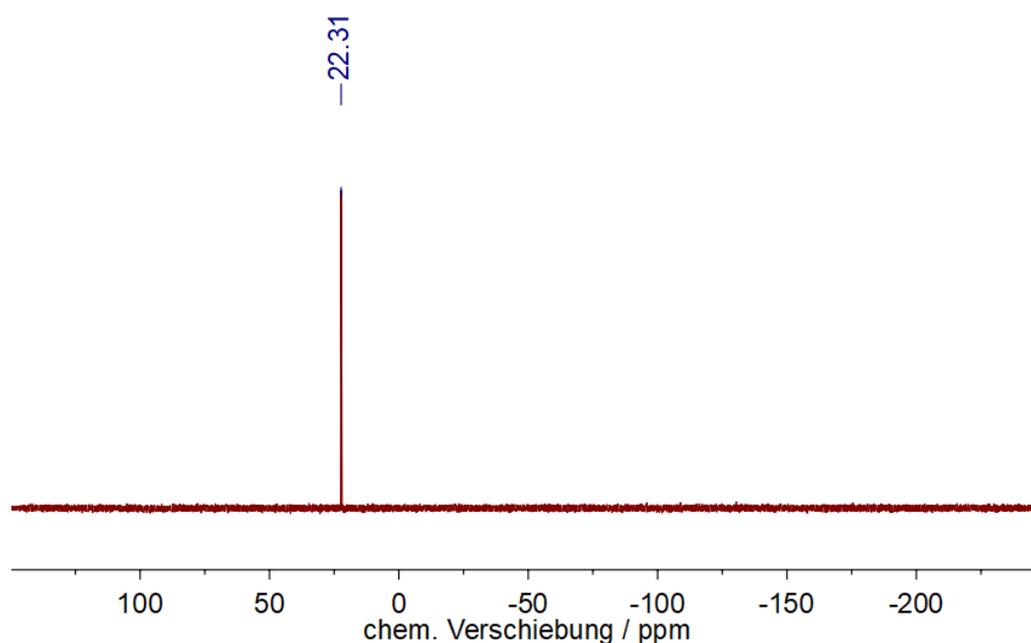


Abb. 227: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 243.0 MHz, RT) von Verbindung **21b**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 22.3 ppm dem Phosphoratom P_1 zugeordnet. Das in Dichlormethan gemessene UV/Vis-Spektrum ist in **Abb. 228** dargestellt. Verbindung **21b** besitzt mehrere Absorptionsmaxima unterhalb von 300 nm welche Charge-Transfer-Banden oder ligandeninterne Übergänge darstellen. Diese liegen bei den Wellenlängen 232 nm ($\epsilon = 3.69 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und 269 nm ($\epsilon = 1.50 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Ein weiteres Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 511 nm ($\epsilon = 6.57 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Die beobachteten Banden sind vergleichbar mit den Absorptionsbanden von Verbindung **21a**. Zur Untersuchung der

elektrochemischen Unterschiede zwischen Verbindung **21a** und **21b** sind die gemessenen Cyclovoltammogramme in **Abb. 230** vergleichend dargestellt.

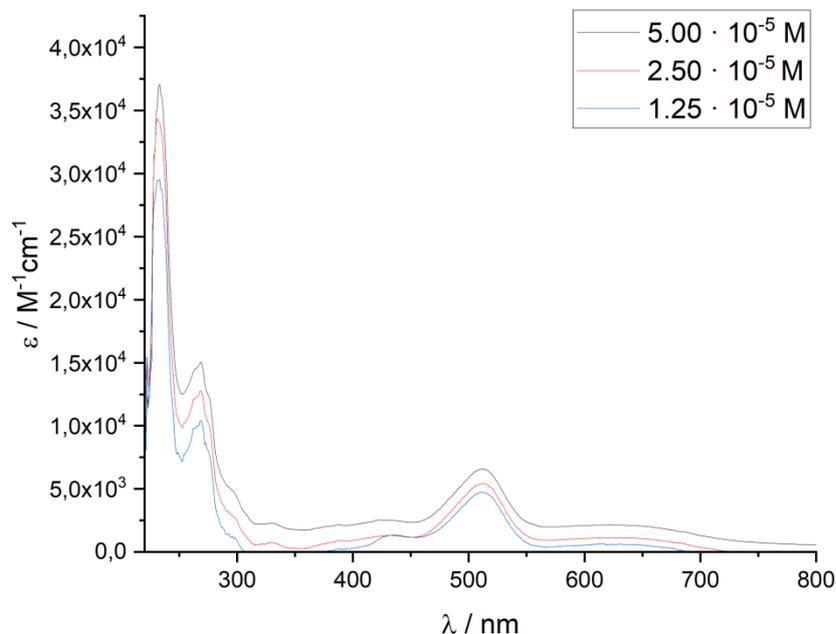
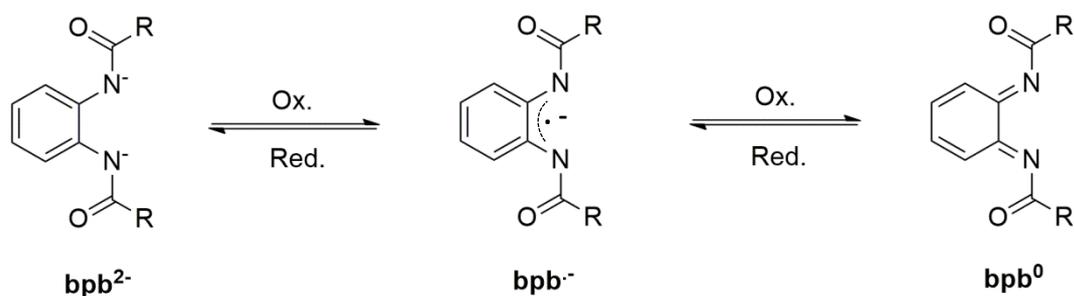
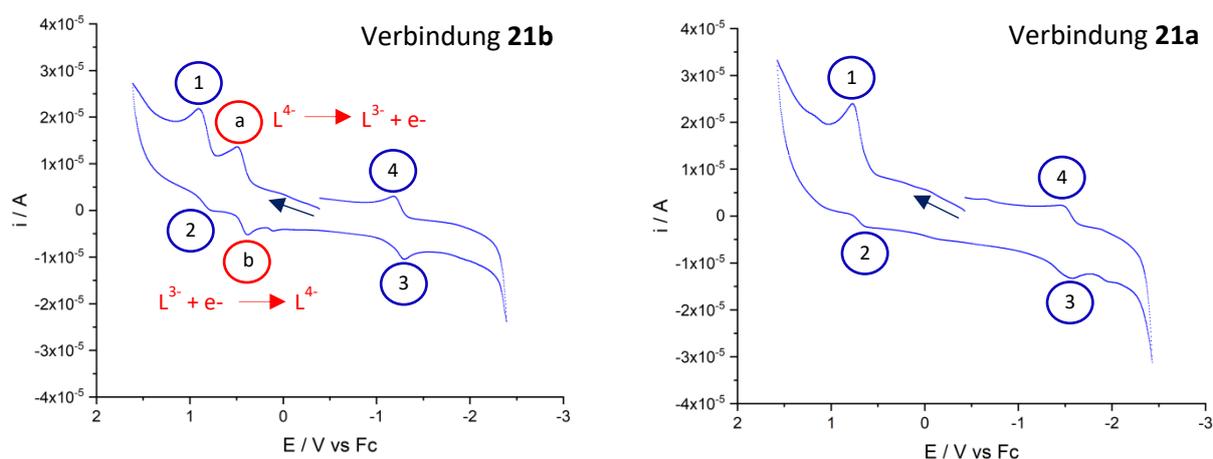


Abb. 228: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **21b**.

Hierbei ist bei Verbindung **21b** eine Oxidations- und Reduktionswelle mehr im Vergleich zur Verbindung **21a** erkennbar. Diese sind mit den Buchstaben *a* und *b* gekennzeichnet. Die zusätzliche Oxidationswelle bei einem Peakpotential von 0.49 V kann auf die Oxidation des Ligandengrundgerüsts zurückgeführt werden. Die sich anschließende Reduktion des Liganden findet dann bei einem Potential von 0.39 V statt.^[48,276] In **Abb. 229** sind mögliche Oxidations- sowie Reduktionsprozesse am Beispiel von *o*-Diphenylendicarboxamid dargestellt, da die *Head*-Einheit des Liganden von Verbindung **21b** ein Derivat dieser Verbindung ist. Der Oxidationsprozess *a* ist demnach vermutlich eine ligandenzentrierte Oxidation. Der nachfolgende Oxidationsprozess *1* bei einem Potential von 0.90 V entspricht der Oxidation von Co^{+III} zu Co^{+IV} . Dadurch wird ersichtlich, dass das Ligandensystem leichter zu oxidieren ist als das Metallzentrum.^[48] Bei einem Potential von 0.78 V erfolgt die Reduktion *2* von Co^{+IV} gefolgt von der Reduktion *b* des Ligandensystems bei einem anodischen Potential von 0.39 V.

Abb. 229: Oxidation von *o*-Diphenylendicarboxamid (bpb^{2-}).^[277]Abb. 230: Cyclovoltammetrie in 0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN-Lösung; links: **21b**; rechts: **21a**.

Die Reduktion 3 bei einem Potential von -1.30 V entspricht der Bildung von Co^{+II} . Weiterhin kann die Oxidation 4 der Bildung von Co^{+III} bei einem Potential von -1.17 V zugeordnet werden. Bei Betrachtung der Potentiale für die Metalloxidation ist schließlich festzustellen, dass der Cobalt(III)komplex **21a** aufgrund des geringeren Peakpotentials leichter oxidierbar als der Cobalt(III)komplex **21b** ist.

3.2.1.14 Cobalt(III)komplexe von aufgeweiteten Makrozyklen

In Anlehnung an die zuvor diskutierten Verbindungen **21a** und **21b** sollte anschließend getestet werden, ob die neuartigen aufgeweiteten Makrozyklen **8c** und **8d** ebenfalls stabile Cobalt(III)komplexe bilden.

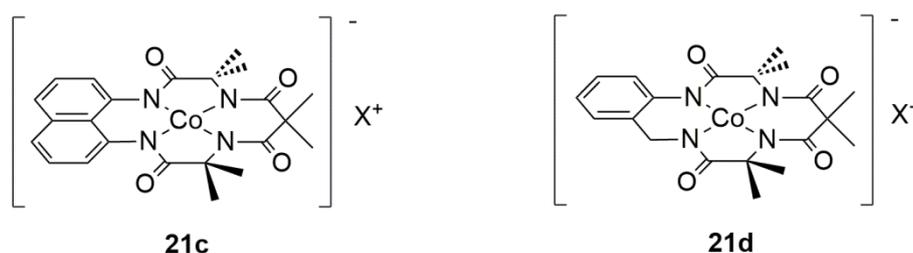


Abb. 231: Cobalt(III)komplexe mit aufgeweitetem Ligandengerüst.

Hierfür kamen die Basen *n*-Butyllithium und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid zur Deprotonierung der Ligandensysteme zum Einsatz. Im ersten Ansatz wurde versucht, nach der Umsetzung mit wasserfreiem Cobalt(II)chlorid und einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur einen direkten Ionenaustausch durchzuführen. Hierbei wurde kein Niederschlag isoliert. Eine anschließende Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmittelkombinationen verlief bei beiden Verbindungen ohne Erfolg. Außerdem wurde versucht nach der Umsetzung mit der Metallvorstufe das Produkt als Rohprodukt zu isolieren und im ESI-Massenspektrometer zu vermessen. Dabei waren keine Signale mit passenden *m/z*-Verhältnissen und Isotopenmustern für die gewünschten anionischen Cobalt(III)komplexe erkennbar. Die Verbindungen waren somit nicht mit Erfolg darzustellen, weshalb weiterführende Versuche mit den makrozyklischen Liganden **8e** und **8f** nicht erfolgten. Im Periodensystem steht Cobalt mit der Ordnungszahl 27 rechts neben dem Element Eisen. Aufgrund der höheren effektiven Kernladung ist der Atomradius aus von Cobalt kleiner als von Eisen.^[55] Da die Metalle bei der Komplexbildung jedoch formal als Ionen vorliegen, muss die Ionenladung dabei ebenfalls betrachtet werden. Je höher positiv geladen ein Ion des betrachteten Metalls ist, desto kleiner ist sein Ionenradius. Eisen(III)ionen

besitzen bei einer Koordinationszahl von sechs einen Ionenradius zwischen 55-65 pm. Dabei gilt der kleinere Radius für den *low-spin* Fall und der größere Radius für den *high-spin* Fall. Für Cobalt(III)ionen mit der gleichen Koordinationszahl liegen die Radien im vergleichbaren Bereich.^[278] Der Unterschied bei den Cobalt(III)komplexen mit tetraamidomakrozyklischen Liganden liegt darin, dass diese mit einer Koordinationszahl von vier vorliegen. Bei dieser Koordinationszahl besitzen Cobalt(II)ionen einen Ionenradius von 56 pm wodurch sie bei dieser Koordinationszahl eine ähnliche Größe aufweisen wie Eisen(III)ionen in der Koordinationszahl sechs.^[278] Diese Koordinationszahl liegt bei Eisen-TAML[®]-Komplexen in Lösung vorwiegend vor und ermöglicht somit einen Vergleich.^[47] Wird der intermediäre Cobalt(II)komplex wie gewünscht durch Luftsauerstoff oxidiert, so sinkt der Ionenradius von 56 pm deutlich ab (bei Fe²⁺ zu Fe³⁺ bei gleichbleibender Koordinationszahl sinkt der Ionenradius von 61-78 pm nach 55-65 pm ab).^[278] Vermutlich besitzen die aufgeweiteten Makrozyklen eine zu große Bindungstasche für das Cobalt(III)ion mit der Koordinationszahl vier.

3.2.2 Übergangsmetallkomplexe der 4d-Metalle Molybdän und Niob

Die makrozyklischen Liganden **8c**, **8d**, **8e** und **8f** besitzen im Vergleich zu den Verbindungen **8a** und **8b** ein aufgeweitetes Ligandengerüst, weshalb in diesem Abschnitt der Arbeit die Synthese von Komplexen mit den 4d-Metallen Molybdän und Niob getestet wurde, da bisher in der Literatur kein Komplex auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden mit den genannten Metallen bekannt ist. Dabei weist Molybdän eine große Vielfalt an möglichen Koordinationsumgebungen und Oxidationszuständen auf.^[279] Bei Niob sind ebenfalls viele Oxidationszustände möglich, aber in den meisten chemischen Verbindungen liegt Niob in der Oxidationsstufe +V vor.^[280] Da die Synthese der Komplexe in Lösung stattfinden, sollte zur Betrachtung der passenden Ionenradien ein Vergleich mit Eisen in der Oxidationsstufe +III hinzugezogen werden. Eisen(III)komplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden liegen in Lösung mit einer sechsfachen Koordination vor.^[47] Für eine sechsfache Koordination sind in der Literatur Ionenradien von 55-65 pm zu finden.^[278] Eine ähnliche Ionengröße ergäbe sich für Molybdän bei identischer Koordinationszahl in den Oxidationsstufen +VI (59 pm), +V (61 pm) oder +IV (65 pm). Für Niob kann in der Oxidationsstufe +V ein Ionenradius von 64 pm angegeben werden.^[278]

Somit wurde in ersten Ansätzen für Molybdän die Vorstufe Molybdän(VI)oxytetrachlorid und für Niob die Vorstufe Niob(V)pentachlorid verwendet.

3.2.2.1 Molybdänkomplex von Verbindung **8c**

Die Synthese der benötigten Metallvorstufe Molybdän(VI)oxytetrachlorid erfolgte nach einer Literaturvorschrift ausgehend von Molybdän(VI)oxid.^[281] Hierfür wurde Molybdän(VI)oxid in Thionylchlorid für 12 h bei 80 °C umgesetzt. Nach Filtration war ein dunkelgrüner Feststoff isolierbar, welcher unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Im Anschluss daran wurde die Metallvorstufe direkt für die Komplexsynthese eingesetzt. Hierfür wurde

Verbindung **8c** in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran vorgelegt und mittels einer geeigneten Base deprotoniert. Nach einigen Ansätzen wurde festgestellt, dass für die Deprotonierung bei dieser Synthese *n*-Butyllithium essentiell ist, denn mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid war kein Produkt zu erhalten. In **Abb. 232** sind die Synthesestrategie, sowie die erwartete Struktur des Molybdänkomplexes **22c** dargestellt.

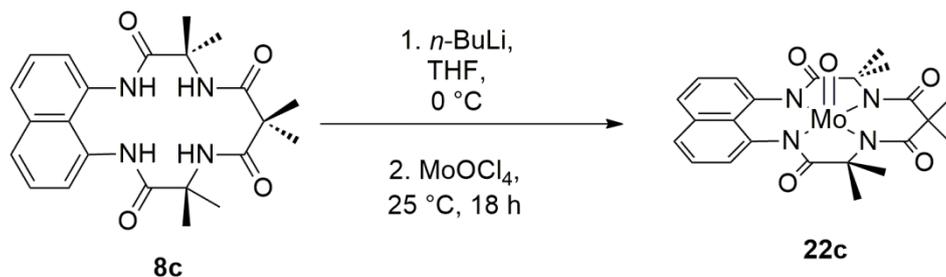


Abb. 232: Synthese von Verbindung **22c**.

Nach Deprotonierung wurde die Metallvorstufe hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei ergab sich eine braungrüne Lösung.

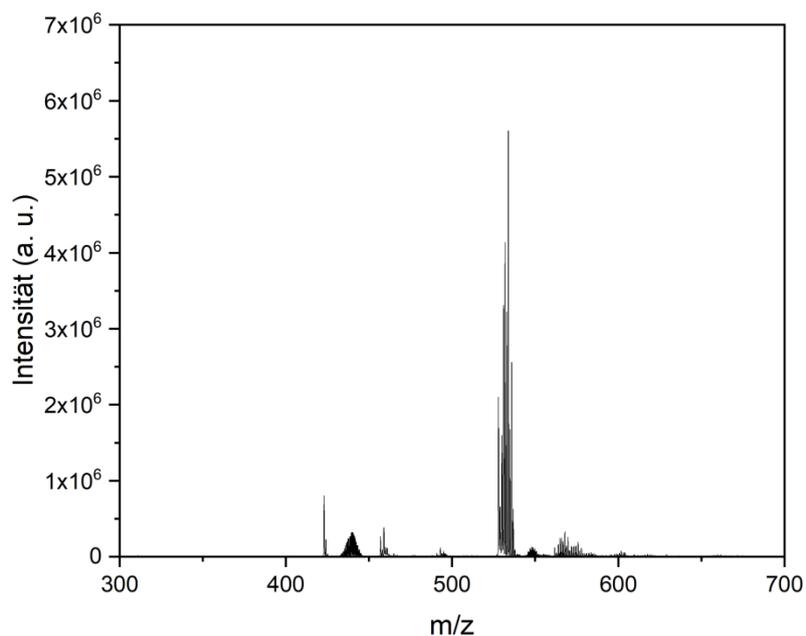


Abb. 233: ESI-MS-Übersichtsspektrum von Verbindung **22c** im negativen Modus.

Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein ESI-MS-Spektrum im negativen Modus gemessen, welches in **Abb. 233** dargestellt ist. Das Signal mit der höchsten Intensität wurde bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 533.9 festgestellt. Eine Vergrößerung dieses Signales ist in **Abb. 234** dargestellt. Hierbei beträgt der Abstand zwischen den Signalen eine Masseneinheit, weshalb auf eine einfach negativ geladene Spezies geschlossen wurde. Die Simulation des ESI-MS-Signales stimmt mit Verbindung **22c** sehr gut überein. Es ergibt sich dabei für den Komplex eine einfach negative Ladung, wodurch die Oxidationsstufe des Molybdäns bei +V einzuordnen ist.

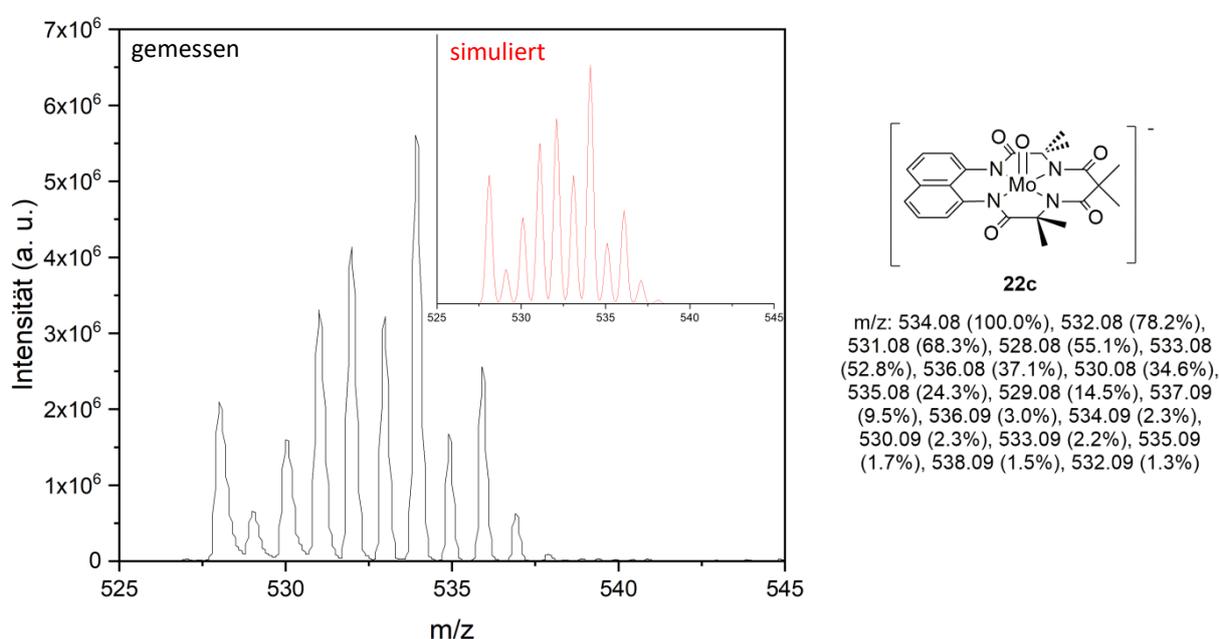


Abb. 234: Ausschnitt aus dem ESI-MS-Übersichtsspektrum von Verbindung **22c**.

Zur Aufreinigung von Verbindung **22c** sollte der Komplex kristallisiert werden. Hierfür wurde das Rohprodukt in Aceton suspendiert und filtriert. Zu der erhaltenen Lösung wurde bis zur eintretenden Trübung *n*-Pentan hinzugegeben. Der entstandene grüne Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und getrocknet. Im Anschluss daran wurde ein Kristallansatz durchgeführt, indem der Feststoff im ersten Schritt in Aceton gelöst wurde. Durch Etherdiffusion bei Raumtemperatur konnten zweierlei Arten an grünen Kristallen erhalten werden. Hiervon war eine Art dafür geeignet, um röntgenkristallographisch untersucht zu

werden. Bei der Kristallbildung war eine Einlagerung von Diethylether und Wasser in das Kristallgitter zu beobachten. Die Diethylethermoleküle sowie alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in **Abb. 235** ausgeblendet.

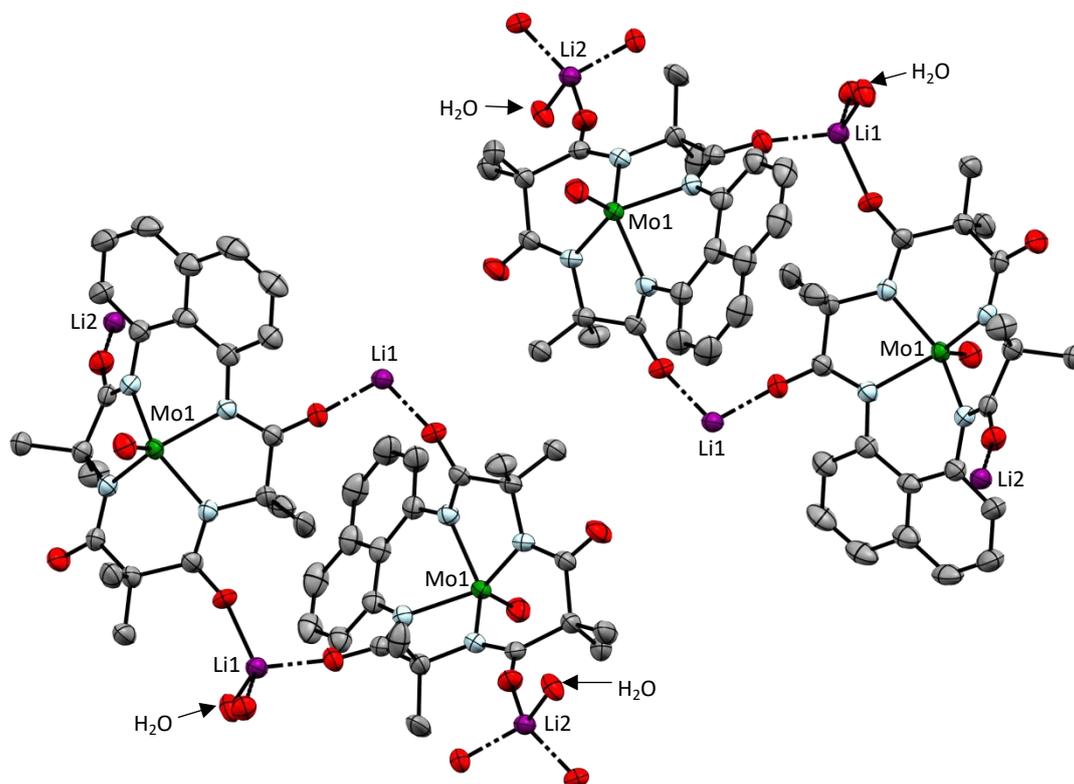


Abb. 235: Schichtstruktur von Verbindung **22c**.

Es ergeben sich Ketten von gegenüberliegenden Komplexen, die über Lithiumkationen verbunden sind. Hierbei werden jeweils zwei Lithiumkationen von zwei Komplexmolekülen koordiniert, sodass eine Stöchiometrie von einem Lithiumkation pro Komplexmolekül erhalten wird. Die in der Zeichnung mit Li2 beschrifteten Lithiumkationen liegen außerhalb der Elementarzelle und koordinieren an ein Komplexmolekül der benachbarten Elementarzellen. Dies ist in **Abb. 236** nochmals zur Veranschaulichung dargestellt. Für die Lithiumkationen ergibt sich eine tetraedrische Koordinationsumgebung mit jeweils drei Sauerstoffatomen von drei verschiedenen Komplexmolekülen und einem Sauerstoffatom von einem eingelagerten Wassermolekül. Durch die röntgenkristallographische

Untersuchung kann auf einen monoanionischen Molybdän(V)komplex mit einem Lithiumkation als Gegenion geschlossen werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der ESI-MS-Messung.

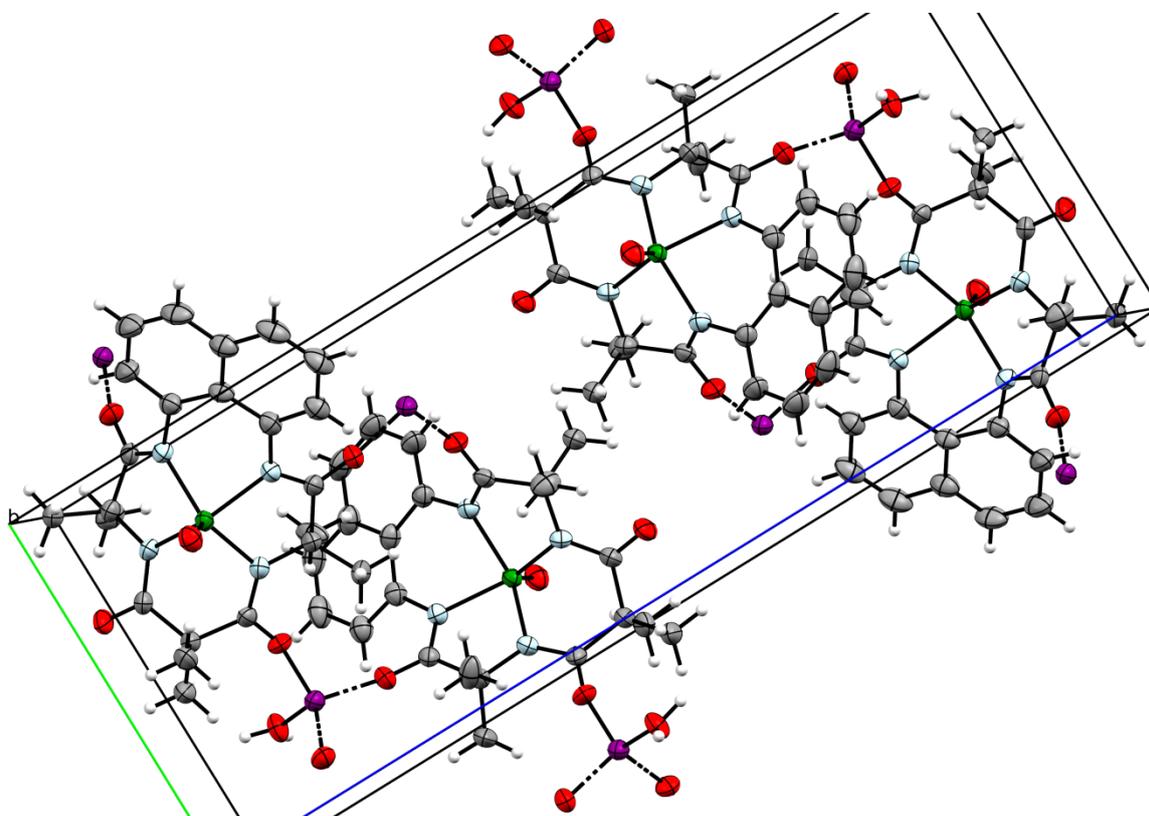


Abb. 236: Elementarzellen von Verbindung **22c**.

Zur Betrachtung charakteristischer Bindungslängen ist in **Abb. 237** ein Ausschnitt der Kristallstruktur eines Komplexmoleküls dargestellt. In **Tab. 56** sind die Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Die Mo1-O1-Bindungslänge wurde mit 1.679 Å bestimmt. In der Literatur wird die entsprechende Mo-O-Bindungslänge von Molybdänoxy(V)trichlorid mit einem neutralen bidentaten Schwefelliganden in der Kristallstruktur mit 1.674(1) Å angegeben.^[282] Bei der Ausgangsverbindung Molybdän(VI)oxytetrachlorid beträgt die Bindungslänge 1.640(8) Å.^[283] Die beim Vergleich von Komplex **22c** mit der Ausgangsverbindung verlängerte Bindung untermauert zusätzlich die Oxidationsstufe +V. Aufgrund der d^1 -Konfiguration des

Komplexes **22c** ist der Ionenradius des Molybdäns vergleichsweise größer ist als bei Molybdän(+VI) in der Ausgangsverbindung.

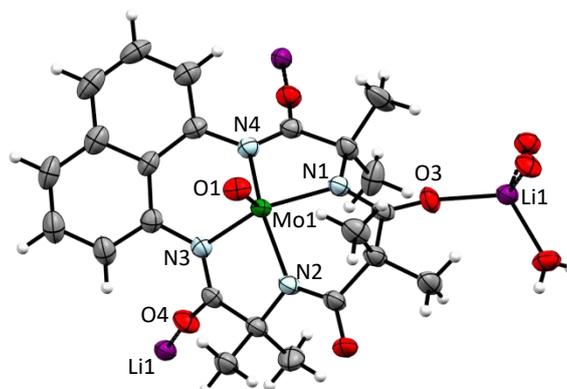


Abb. 237: perspektivische Ansicht von Verbindung **22c**.

Tab. 56: charakteristische Bindungslängen und -winkel von Verbindung **22c**.

Komplex 22c	
Bindungslänge / Å	
Mo1-N _{Mittelwert}	2.046
Mo1-O1	1.679(3)
Li1-O4	1.936(7)
Bindungswinkel / °	
N1-Mo1-N3	133.60(13)
N2-Mo1-N4	137.63(13)
N1-Mo1-N4	78.75(12)
N1-Mo1-N2	85.69(12)
N3-Mo1-O1	109.91(14)

Die Mo1-N-Bindungen haben im Mittel eine Länge von 2.046 Å, während beim Eisen(III)komplex **20e** mit axialem Chloridoliganden die Fe1-N-Bindungslänge mit 1.917 Å

bestimmt wurde. Die Bindungswinkel N1-Mo1-N3 und N2-Mo1-N4 haben die Werte 133.60 ° und 137.63 ° und lassen auf eine quadratisch-pyramidale Struktur schließen. Dabei sitzt das Molybdänatom im Vergleich zu den Eisen(III)komplexen mit axialen Chloridoliganden deutlicher über der von den Stickstoffatomen aufgespannten Ebene. Dementsprechend war durch Kristallstrukturanalyse und ESI-Massenspektrometrie die erfolgreiche Komplexbildung von Molybdän in der Oxidationsstufe +V nachgewiesen. Probleme bei der Synthese dieses Komplexes **22c** liegen in der analysenreinen Darstellung, da bei einer Kristallisation mehrere Kristallarten erhalten wurden und eine alternative Kristallisation im Rahmen dieser Dissertation nicht zum Erfolg führte. Die von der Kristallmischung gemessene Elementaranalyse ist in **Tab. 57** dargestellt. Dabei wurden bei der Berechnung der theoretischen Werte jeweils ein eingelagertes Wasser- und Diethylethermolekül berücksichtigt, da diese in der Kristallstruktur beobachtet wurden.

Tab. 57: Elementaranalyse von Verbindung **22c**.

	C	H	N	[%]
22c x 1 H ₂ O x 1 Et ₂ O ber.	51.35	5.75	8.87	
exp. Werte	40.50	5.11	7.72	

Bei den Ergebnissen wurde eine große Abweichung beim Kohlenstoffwert beobachtet, weshalb ebenfalls bestätigt ist, dass es sich bei den beiden beobachteten Kristallarten nicht um das gleiche Produkt handelt. Im Rahmen dieser Arbeit war eine analysenreine Darstellung der Verbindung **22c** nicht möglich.

Zur weiteren Charakterisierung von Verbindung **22c** wurden UV/Vis-Spektren in Acetonitril gemessen, die in **Abb. 238** dargestellt sind. Verbindung **22c** besitzt Absorptionsmaxima bei den Wellenlängen 235 nm ($\epsilon = 1.22 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), 339 nm ($\epsilon = 2.92 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und 433 nm ($\epsilon = 5.27 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). Bei der Messung mit einer Konzentration von $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ wurde ein weiteres Absorptionsmaximum in einem Wellenlängenbereich von 625 nm bis 700 nm bestimmt.

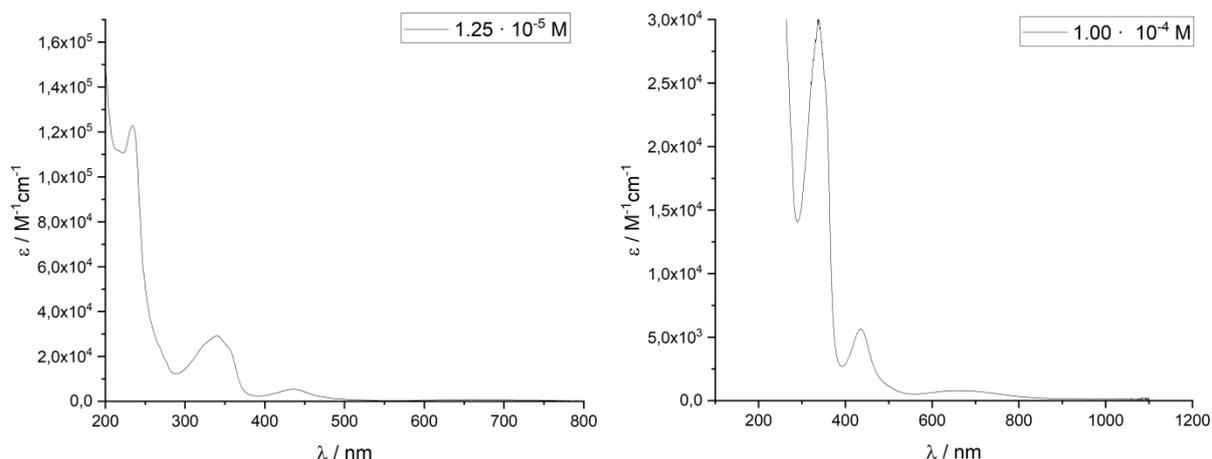


Abb. 238: UV/Vis-Spektrum von Verbindung **22c**; links: $c_1 = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; rechts: $c_2 = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Im Rahmen theoretischer DFT-Rechnungen war es möglich diese Absorptionsbande einem Charge-Transfer-Übergang vom Liganden zum Metall zuzuordnen. Dabei erfolgt der Ladungstransfer, wie in **Abb. 239** dargestellt, in das einfach besetzte d_{xy} -Orbital.

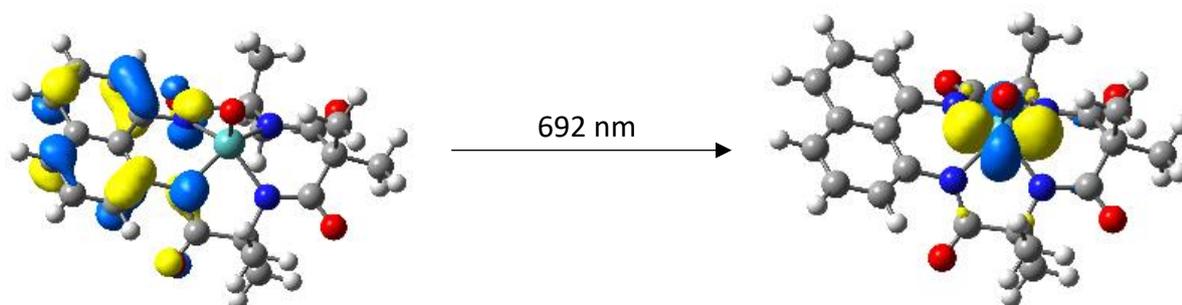


Abb. 239: berechneter Charge-Transfer-Übergang im UV/Vis-Spektrum von Verbindung **22c** (B3LYP/Def2-TZVP).

Weiterhin wurde ein Infrarotspektrum gemessen. Dabei wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen charakteristische Absorptionsbanden von Verbindung **22c** im Fingerprintbereich des Spektrums zugeordnet. Die Bande bei einer Wellenzahl von 1036 cm^{-1} kann der Valenzschwingung der *Mo-N*-Bindungen der *Tail*-Einheit zugeordnet werden. Weiterhin ist bei einer Wellenzahl von 1006 cm^{-1} eine Kombinationsbande aus der *Mo-O*-

Valenzschwingung und der *Mo-N*-Valenzschwingung der *Head*-Einheit zu erkennen. Aufgrund der d^1 -Elektronenkonfiguration des Metallzentrums wurde zur abschließenden Charakterisierung eine ESR-Messung durchgeführt. Hierfür wurde die Probe in trockenem, entgastem Acetonitril gelöst und bei 77 K bei einer Messfrequenz von 9.424207 GHz vermessen. Das von Verbindung **22c** gemessene ESR-Spektrum ist in **Abb. 240** dargestellt. Der *g*-Faktor wurde daraus mit 1.97 bestimmt. Für ein freies Elektron beträgt der *g*-Faktor ≈ 2.00 .^[266] Das Signal ist ein isotropes Signal, bei dem keine Hyperfeinkopplung erkennbar ist. Somit wurde darauf geschlossen, dass sich das ungepaarte Elektron am Metallzentrum befindet und nicht in das Ligandensystem eindringt. Ein vergleichbares Verhalten war bei einem Molybdän(V)oxokomplex mit xdt-Liganden (4,5-Dimethyl-1,2-benzoldithiol) ebenfalls in der Literatur zu beobachten.^[284] Weiterhin steht diese Beobachtung ebenfalls mit den Ergebnissen aus theoretischen DFT-Rechnungen zur Spindichtevertellung des Molybdän(V)komplexes im Einklang. Hierbei ist, wie in **Abb. 241** dargestellt, die Spindichte hauptsächlich am Molybdän lokalisiert.

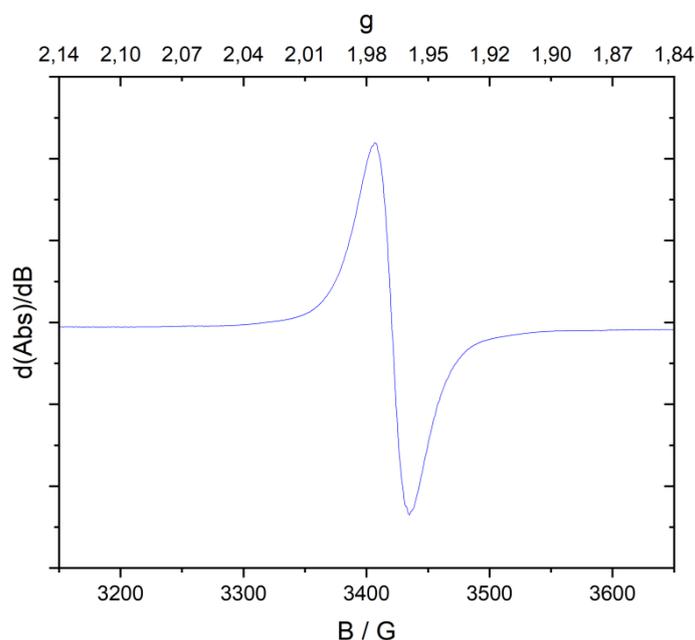


Abb. 240: ESR-Spektrum (77K, 9.424207 GHz) von Verbindung **22c**.

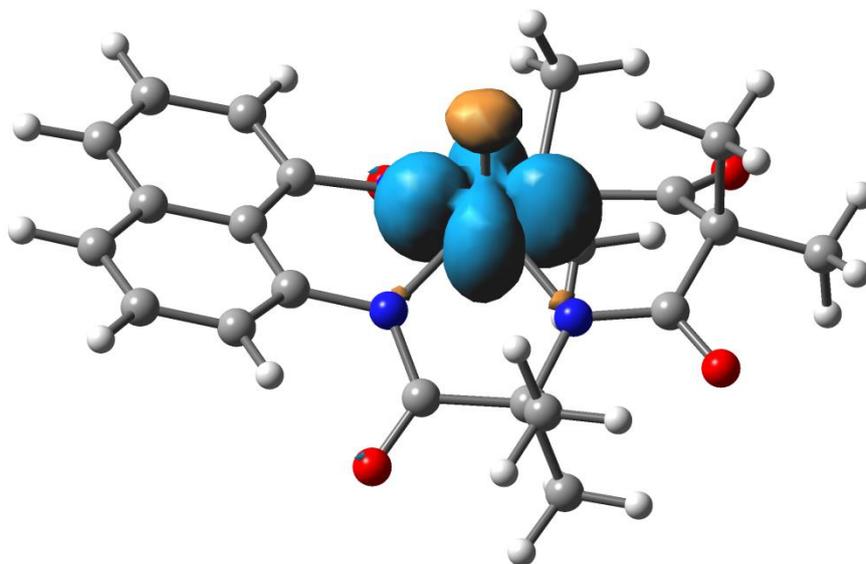


Abb. 241: berechnete Spindichte von Verbindung **22c** (B3LYP/Def2-TZVP).

Bei der cyclovoltammetrischen Messung von Verbindung **22c** wurden mehrere Oxidations- und Reduktionsprozesse beobachtet.

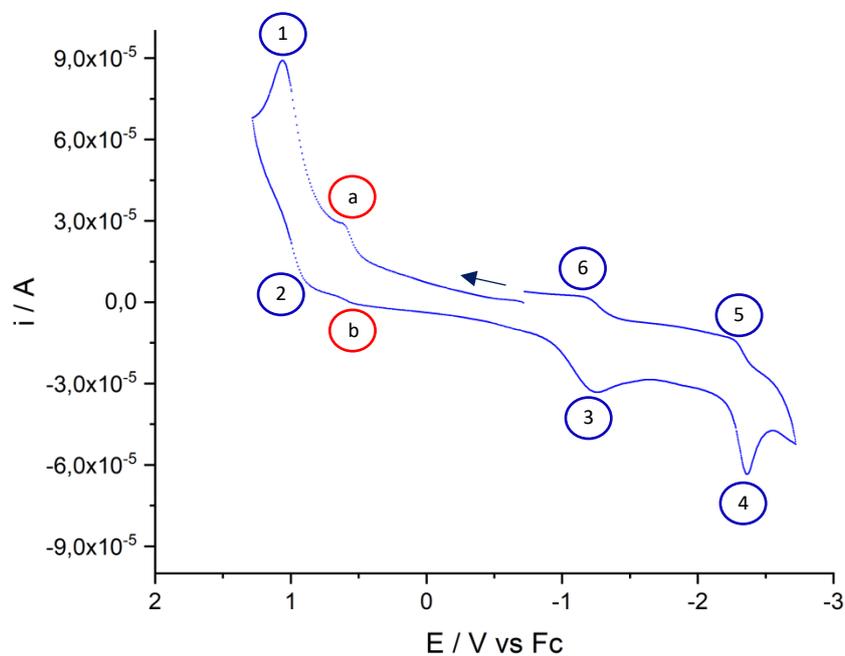


Abb. 242: Cyclovoltammetrie von Verbindung **22c** in 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$ -Lösung.

Wie in der Messung nochmals ersichtlich, handelt es sich bei Ligand **8c** um einen redoxaktiven Liganden. Dabei findet die Oxidation *a* des Liganden bei einem Peakpotential von 0.61 V statt. Zum Vergleich wurde das Oxidationspotential von Ligand **8b** bei Verbindung **19b** mit 0.49 V bestimmt. Die zweite Oxidationswelle *1* im Cyclovoltammogramm ist der Oxidation des Molybdäns von der Oxidationsstufe +V zur Oxidationsstufe +VI bei einem Potential von 1.06 V zuzuordnen. Die Reduktion *2* zu Molybdän(V) findet bei einem Potential von 0.83 V statt. Bei Position *b* erfolgt dann die Reduktion des Liganden. Bei einem Peakpotential von -1.24 V (Position *3*) wird das Molybdän(V) zu Molybdän(IV) reduziert. Außerdem wurde eine anschließende Reduktion *4* zu Molybdän(III) bei einem Potential von -2.36 V beobachtet. Die Positionen *5* und *6* sind den nachfolgenden Oxidationen zugehörig. Durch die cyclovoltammetrische Messung war die Bestätigung der Oxidationsstufe des Komplexes **22c** zusätzlich möglich. Außerdem wurde eine Redoxaktivität des Liganden festgestellt.

Zusammenfassend wurde Komplex **22c** im Rahmen dieser Dissertation erfolgreich erhalten und somit eine neuartige Komplexierung eines 4d-Metalls durch tetraamidomakrozyklische Liganden realisiert. Hierbei fand eine *in situ* Reduktion von Molybdän(VI) zu Molybdän(V) statt. Eine Herausforderung in zukünftigen Arbeiten ist die Darstellung des Komplexes in hohen Ausbeuten sowie in analytisch reiner Form.

3.2.2.2 Molybdänkomplex von Verbindung **8d**

In Anlehnung an die Synthese von Verbindung **22c** wurde getestet, ob der Makrozyklus **8d** ebenfalls das Übergangsmetall Molybdän komplexiert. Hierfür wurde der Ligand mit *n*-Butyllithium deprotoniert und mit der Molybdänvorstufe Molybdän(VI)oxytetrachlorid umgesetzt. Hierbei war am darauffolgenden Tag eine tiefrote Suspension erkennbar. Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel entfernt und vom resultierenden Feststoff ein ESI-MS-Spektrum aufgenommen. Hierbei wurde kein Signal beim Masse zu Ladungsverhältnis der gewünschten Verbindung detektiert. Ein weiterer Ansatz lag im Einsatz der alternativen

Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid, dies führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Somit war es nicht möglich einen Molybdänkomplex mit dem tetraamidomakrozyklischen Liganden **8d** zu erhalten. Ein Grund hierfür wäre die größere Flexibilität des Ligandengrundgerüsts aufgrund der Methylengruppe, die im Gegensatz zur starren Head-Gruppe von Verbindung **8c** steht.

3.2.2.3 Niobkomplex von Verbindung **8c**

Ein weiterer Übergangsmetallkomplex auf Basis des aufgeweiteten tetraamidomakrozyklischen Liganden **8c** sollte mit Niob realisiert werden. Als kommerziell verfügbare Metallvorstufe sollte dabei Niob(V)pentachlorid zum Einsatz kommen. Nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium wurde die Metallvorstufe hinzugegeben, wodurch eine braune Färbung des suspensionsartigen Reaktionsgemisches beobachtet wurde. Nach einer Reaktionszeit von 18 h erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels. Dabei wurde ein dunkelbrauner Feststoff mit geringer Löslichkeit isoliert. Über ESI-Massenspektrometrie wurde kein Nachweis des gewünschten Produktes erbracht. Aufgrund der dunklen Verfärbung wurde eine Zersetzung der Metallvorstufe vermutet.

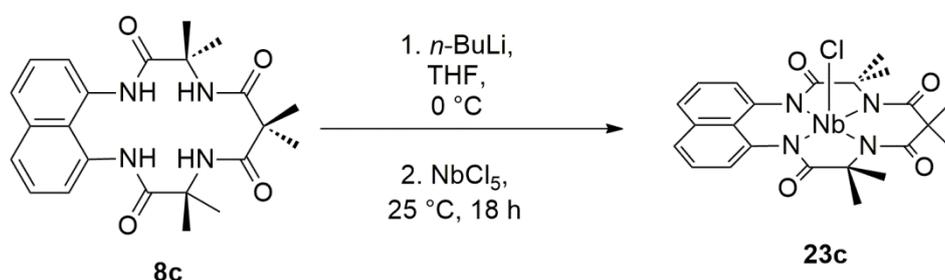


Abb. 243: Synthesestrategie für Verbindung **23c**.

In einem anderen Ansatz kam die alternative Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid zum Einsatz, dabei resultierte ebenfalls ein dunkler Feststoff. Durch den nachfolgenden Einsatz der

alternativen Metallvorstufe Niob(V)oxytrichlorid war ebenfalls keine Synthese eines Übergangsmetallkomplexes möglich. Die Problematik bei dieser Synthese könnte in der Wahl der Base liegen, da die Reduktion von Molybdän(VI) zu Molybdän(V) in Komplex **22c** vermutlich durch *n*-Butyllithium erfolgte, da *n*-Butyllithium neben der Wirkung als Base auch als Reduktionsmittel wirken kann.^[285]

Zusammenfassend wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von Eisen(III)komplexen mit bekannten und neuartigen makrozyklischen Liganden synthetisiert und charakterisiert. Dabei war bei einigen Verbindungen durch einen Ionenaustausch die Kristallisation der Komplexe erfolgreich zu realisieren. Insbesondere für die Verbindungen **19a**, **19b** und **19e** war die Entwicklung einer reproduzierbaren Strategie möglich, um einen gezielten Austausch des axialen Liganden von Wasser zu Chlorid zu erreichen. Bei Verbindung **19c** hingegen wurde kein Ligandenaustausch zu Chlorid beobachtet, jedoch wies die Struktur dieser Verbindung einige Besonderheiten auf, wodurch sich ein entscheidender Einfluss auf den Spinzustand der Verbindung ableiten lässt. Weiterhin wurde die Synthese und Charakterisierung der Cobalt(III)komplexe **21a** und **21b** erfolgreich in Anlehnung an die Literatur durchgeführt. Auf dieser Grundlage sollte dann die Synthese von Cobalt(III)komplexen mit den aufgeweiteten Liganden **8c** und **8d** erfolgen, was jedoch nicht erfolgreich war. Schließlich war es im Rahmen der Komplexsynthesen möglich, das 4d-Metall Molybdän durch den tetraamidomakrozyklische Liganden **8c** zu komplexieren.

3.3 Katalyseexperimente

Eisen(III)komplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden kamen bereits in der Vergangenheit bei verschiedenen homogen katalysierten Oxidationsreaktionen als Katalysatoren zum Einsatz und sind auch weiterhin aktueller Gegenstand der Forschung. Hierbei sind auch einige technische Anwendungen unter zusätzlicher Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in Wasser bekannt.^[89] Beispiele hierfür sind das Bleichen von wasserlöslichen Farbstoffen^[286], die Entfärbung von Abwässern aus Zellstofffabriken, die Delignifizierung von Holzzellstoff^[287] sowie die selektive Oxidation von Thiophenverbindungen in Benzin und Diesel.^[288]

Die aktiven Zwischenstufen in allen Reaktionen sind Eisenkomplexe, bei denen das Zentralatom in den höheren Oxidationsstufen +IV oder +V vorliegt.^[38] Der erste vollständig charakterisierte Eisen(V)oxokomplex wurde von *J. Groves* ausgehend von Verbindung **19b** durch Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Acetonitril bei -40 °C erhalten.^[97] Hierbei erfolgt die Umsetzung der Eisen(III)komplexe zu den Eisen(V)oxokomplexen über ein Eisen(IV) μ -oxodimer als Intermediat. Dabei besitzen das verwendete Lösungsmittel und die Reaktionstemperatur einen Einfluss darauf, welche aktive Eisenspezies gebildet wird.^[38]

Bei den katalytischen Anwendungen in dieser Arbeit, sollte ein besonderes Augenmerk auf einfache Reaktionsapparaturen, gut steuerbare Reaktionsbedingungen und auf die Verwendung möglichst umweltfreundlicher Oxidationsmittel gelegt werden. Hierbei wurde als Modellreaktion die Oxidation von Cyclohexen ausgewählt. Zu Beginn der katalytischen Studien sollten verschiedene oxidative Aktivierungsmethoden für TAML[®]-Komplexe untersucht werden. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen sollte zunächst mit den Verbindungen **19b** und **20b** erfolgen, bevor andere in dieser Arbeit synthetisierte Komplexe vergleichend bei den optimierten Bedingungen ausgetestet wurden. Im Anschluss daran wurde außerdem die Oxidation von Cumol näher untersucht.

3.3.1 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Sauerstoffaktivierung

Oxidationen in Allylposition sind von fundamentaler und wichtiger Bedeutung für *C,H*-Funktionalisierungen, da die entstehenden Produkte oft Zwischenprodukte der pharmazeutischen Produktion darstellen.^[289,290,291] Dabei werden solche Reaktionen oft durch den stöchiometrischen Einsatz von toxischen Oxidationsmittel wie beispielsweise Chromreagenzien realisiert.^[289,291] Eine weitere Herausforderung ist die geringe Selektivität solcher Reaktionen.^[292] Bei der Oxidation von Cyclohexen als Modellreaktion sollte zu Beginn Sauerstoff als Oxidationsmittel zum Einsatz kommen. Katalytische Oxidationen von Cyclohexen mit Sauerstoff existieren bereits, führen jedoch zu Gemischen aus Cyclohex-2-enol **a**, Cyclohex-2-enon **b**, Cyclohexenoxid **c**, Cyclohexenyl-hydroperoxid **d** und 1,2-Cyclohexandiol **e**.^[293]

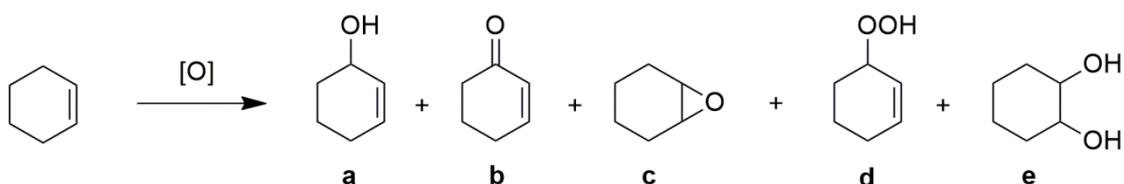


Abb. 244: Oxidationsprodukte von Cyclohexen.^[93]

Eine selektive katalytische Oxidation von Cyclohexen mit Sauerstoff unter milden Reaktionsbedingungen wurde erstmals durch *S. Fukuzumi et al.* publiziert. Dabei kam $\text{Na}[(\text{TAML-8b})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ bei der Oxidation von Cyclohexen mit Sauerstoff in reinem Acetonitril als Lösungsmittel bei 298 K zur Anwendung.^[93] Verbindung **19b** unterscheidet sich von der verwendeten Verbindung nur durch das Kation, weshalb im ersten Schritt Verbindung **19b** in der katalytischen Reaktion in Anlehnung an diese Publikation zum Einsatz kam. Hierfür wurde die in **Abb. 245** dargestellte Reaktionsapparatur verwendet.



Abb. 245: Reaktionsapparatur für die Oxidation von Cyclohexen mit Sauerstoff.

Für die katalytische Reaktion mit einer Ansatzgröße von 500 μmol Cyclohexen wurde Verbindung **19b** (4 mol%) in Acetonitril (10 mL) gelöst, die Lösung auf 25 °C erwärmt und für 10 min mit Hilfe eines Luftballons Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Dabei war auf ausreichende Kühlung zu achten. Der Sauerstoffstrom wurde mit Hilfe eines Absaugstückes auf dem Dimrothkühler eingestellt. Nach 10 min wurde das Substrat Cyclohexen durch ein Septum hinzugespritzt und der Sauerstofffluss weiterhin konstant gehalten. Es wurden Proben in festen Zeitabständen genommen, deren Auswertung über Gaschromatographie erfolgte.

In diesen Vorversuchen wurde keine katalytische Aktivität von Verbindung **19b** beobachtet, denn nach 24 h Reaktionszeit war keine Produktausbeute im Chromatogramm feststellbar. Ein Grund hierfür kann die beobachtete geringe Löslichkeit der Eisen(III)komplexe mit Kaliumgegenion in Acetonitril sein. Die Tatsache, dass die Löslichkeiten sowie Gegenionen der Komplexe einen Einfluss auf die katalytische Aktivierbarkeit besitzen, wurde bereits in vergangenen Arbeiten beobachtet. Hierbei war durch die Wahl alternativer Lösungsmittel eine bessere Aktivierung der Komplexe zu erreichen.^[89]

In einer weiteren Publikation war die Bildung der aktiven Eisen(V)oxospezies ausgehend von Eisen(III)TAML[®]-Komplexen und Sauerstoff in Aceton zu beobachten.^[94] Aus diesem Grund wurde eine Testreaktion mit Verbindung **19b** in Aceton zur Oxidation von Cyclohexen im

gleichen Reaktionsaufbau durchgeführt. Bei Auswertung der gaschromatographischen Messungen konnten dabei keine Signale bei den Retentionszeiten möglicher Oxidationsprodukte von Cyclohexen festgestellt werden. Allerdings ergab sich ein zusätzliches Signal bei einer Retentionszeit von 6.8 min. Diese Retentionszeit war zunächst keiner bekannten Substanz zuzuordnen. Deshalb wurde ein größerer Ansatz durchgeführt und versucht das Produkt NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Aufgrund der Signale im ^1H -NMR-Spektrum aus **Abb. 246** wurde das Aceton-Dimer 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon **f** vermutet.

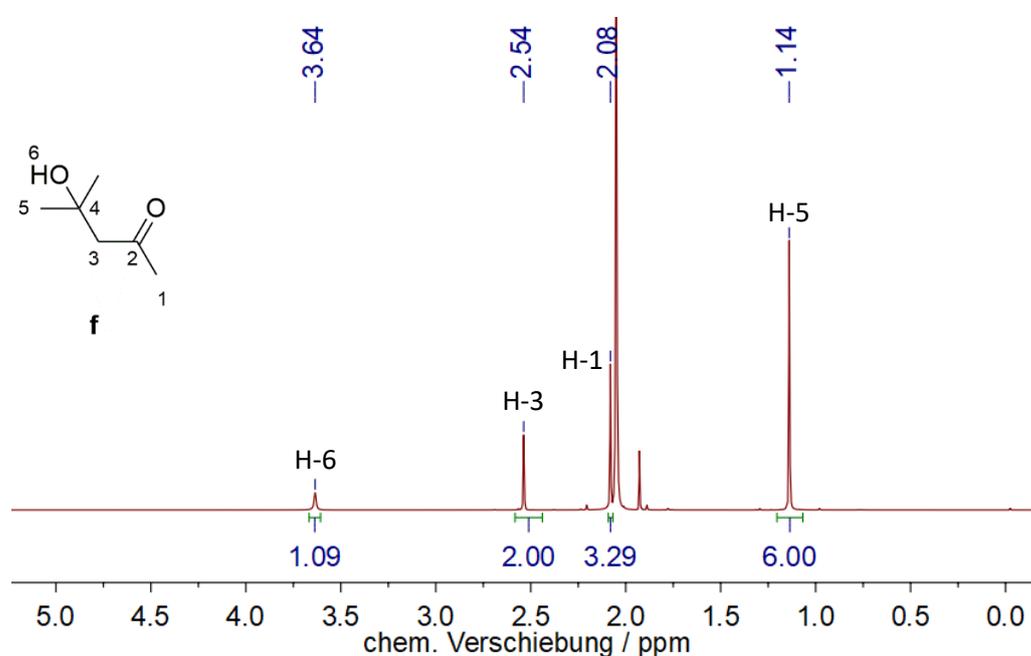


Abb. 246: ^1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **f**.

Diese Vermutung wurde durch Messung eines GC-MS-Spektrums bestätigt. Hierbei konnte im Reaktionsgemisch das Signal mit der größten Intensität dieser Verbindung zugeordnet werden. Als Blindprobe wurde die Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen, nur ohne den Eisen(III)komplex **19b**, durchgeführt. Bei diesem Ansatz wurde keine Bildung des Produktes **f** beobachtet. Die zusätzlich getestete Verwendung von Eisen(III)komplex **19a** führte ebenfalls zur Bildung dieses Produktes. Bei den verwendeten Reaktionsbedingungen wurde in den Arbeiten von *S. Fukuzumi et al.* nach der initialen Bildung einer kleinen Menge

an Eisen(V)oxospezies $[(\text{TAML})\text{Fe}(\text{O})]^-$ eine autokatalytische Bildung dieser Spezies postuliert. Dabei reagiert der Eisen(V)komplex mit Aceton unter Bildung eines Eisen(IV)komplexes $[(\text{TAML})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OOC}(\text{CH}_3)_2)]^-$ mit kohlenstoffzentriertem Radikal.^[94] Im Anschluss daran wäre die Reaktion mit einem weiteren Molekül Aceton zur Bildung von Verbindung **f** denkbar. Dieser Reaktionspfad kann jedoch aufgrund der ausbleibenden charakteristischen Farbe von Eisen(V)oxokomplexen ausgeschlossen werden.^[88,89,94] Vermutlich ist die Bildung von Produkt **f** auf die Lewis-Acidität des Eisen(III)metallzentrums in Kombination mit dem in den Verbindungen **19a** und **19b** eingelagerten Triethylamin zurückzuführen.^[158,294] Somit war unter diesen Reaktionsbedingungen keine oxidative Aktivierung der Komplexe **19a** und **19b** möglich.

Im nächsten Schritt sollte die Aktivierbarkeit des dianionischen Eisen(III)komplexes **20b** mit Tetraphenylphosphoniumgegenionen untersucht werden. Bei diesen Untersuchungen sollte zu Beginn die reine Aktivierung der Verbindung **20b** durch Sauerstoff in Aceton bei einer Temperatur von 25°C untersucht werden. Dabei wurde die Katalysatormenge in verschiedenen Ansätzen variiert. Die Ansatzgröße betrug 250 µmol Cyclohexen und das Lösungsmittelvolumen lag bei 5 mL. Bereits nach wenigen Minuten war eine sichtbare Veränderung der Farbe des Reaktionsgemisches erkennbar. Alle Ansätze wurden mindestens zweimal wiederholt, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Es wurden die Produkte Cyclohex-2-enon **b**, Cyclohexenoxid **c** und 2,3-Epoxy-cyclohexanon **g** isoliert und mittels GC-MS-Messungen zugeordnet. Die Ausbeuten waren dabei leichten Schwankungen unterworfen, denn besonders bei kleinen Integralen im Chromatogramm des Gaschromatographen wirken sich Fehler bei der Integration verhältnismäßig stark aus. Die in **Tab. 58** gelisteten Ausbeuten sind die maximalen Ausbeuten, die im Rahmen dieser Arbeit erreicht wurden.

Tab. 58: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit Katalysator **20b** bei 25 °C mit verschiedenen Katalysatormengen.

Zeit	Y (b) / %			Y (c) / %			Y (g) / %		
	1	2	4	1	2	4	1	2	4
	mol%			mol%			mol%		
0.5 h	7	7	38	0	2	0	2	2	2
1 h	10	9	40	0	3	0	0	1	4
1.5 h	8	12	43	0	3	0	1	4	2
2 h	10	13	46	0	2	0	1	2	4
2.5 h	10	15	46	0	1	2	2	2	5
3 h	11	17	57	0	1	0	1	1	9
3.5 h	13	21	59	0	1	2	1	1	8
4 h	14	23	69	0	2	1	2	2	8

b: Cyclohex-2-enon, **c**: Cyclohexenoxid, **g**: 2,3-Epoxycyclohexenon

Bei den gewählten Reaktionsbedingungen wurde bei allen verwendeten Katalysatormengen nach einer Reaktionszeit von 4 h eine gute Selektivität in Bezug auf das Produkt Cyclohex-2-enon **b** erreicht. Bei einer Katalysatormenge von 4 mol% war nach 4 h eine Gesamtausbeute von 78%, bei 2 mol% eine Gesamtausbeute von 27% und bei 1 mol% eine Gesamtausbeute von 16% zu ermitteln. In **Abb. 247** sind die Ausbeuten von Produkt **b** bei den jeweiligen Katalysatormengen vergleichend dargestellt. Demnach wurde bei Komplex **20b** eine katalytische Aktivität in Bezug auf Cyclohexen beobachtet. Das Aceton-Dimer **f** war bei diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls als Produkt zu detektieren.

Um dieses Nebenprodukt zu vermeiden, wurde Verbindung **20b** in den alternativen Lösungsmitteln Isopropanol, Tetrahydrofuran und Acetonitril unter Sauerstoffeinleitung mit Cyclohexen umgesetzt. In allen Ansätzen war jedoch keine katalytische Aktivität zu beobachten.

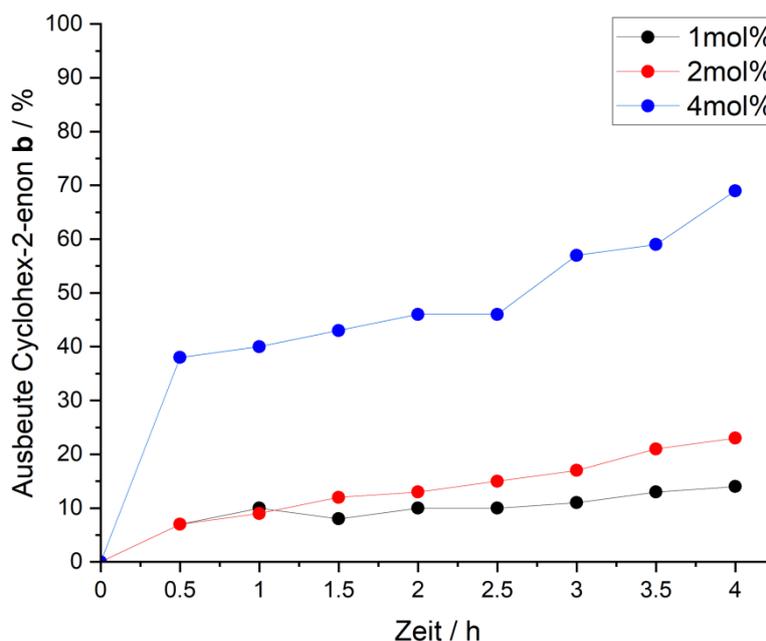


Abb. 247: Ausbeute an Cyclohex-2-enon **b** bei verschiedenen Katalysatormengen.

Um die Abhängigkeit von Selektivität und Ausbeute in Bezug auf die Konzentration der Probe zu untersuchen, wurde ein Ansatz von 4 mol% Verbindung **20b** in Aceton mit der doppelten Menge an Lösungsmittel getestet, wodurch die Konzentration des Katalysators bei einem 4 mol% Ansatz von $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L auf $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L verringert wurde. In **Tab. 59** sind die Ansätze bei zwei verschiedenen Konzentrationen vergleichend dargestellt. Hierbei war bei höherer Verdünnung eine geringere Katalysatoraktivität festzustellen, da die Gesamtausbeute bei einer Reaktionszeit von 4 h von 78% bei der höheren Konzentration auf 52% bei der niedrigeren Konzentration abfiel. Außerdem war eine geringere Produktselektivität und die Bildung von Produkt **f** ebenfalls zu beobachten.

Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion näher zu untersuchen erfolgte die Testung der Oxidationsreaktion zusätzlich bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C. Dabei kam die Katalysatormenge von 4 mol% zum Einsatz. In **Abb. 248** sind die resultierenden Gesamtausbeuten dieser Ansätze bei beiden Temperaturen vergleichend dargestellt.

Tab. 59: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit Katalysator **20b** bei 25 °C bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen.

Zeit	Y (b) / %		Y (c) / %		Y (g) / %	
	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$1 \cdot 10^{-3}$ M	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$1 \cdot 10^{-3}$ M	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$1 \cdot 10^{-3}$ M
0.5 h	38	10	0	1	2	4
1 h	40	10	0	2	4	4
1.5 h	43	14	0	1	2	2
2 h	46	14	0	1	4	2
2.5 h	46	19	2	1	5	7
3 h	57	25	0	1	9	7
3.5 h	59	25	2	3	8	9
4 h	69	31	1	8	8	13

b: Cyclohex-2-enon, **c**: Cyclohexenoxid, **g**: 2,3-Epoxycyclohexanon

Dabei wurde eine deutlich geringere Gesamtausbeute bei Temperaturerhöhung festgestellt. Bei Betrachtung der Produktverhältnisse, kann bei einer Temperatur von 40 °C ein Verhältnis **b/c/g** von 32/0/5 festgestellt werden. Somit bleibt die Selektivität bei der höheren Reaktionstemperatur im Rahmen der Messfehler erhalten. Die oxidationsaktiven Eisen(IV)- μ -oxo-Dimere oder Eisen(V)-oxokomplexe mit tetraamidomakrozyklischen Liganden zeigten in der Literatur bei Temperaturen von -40 °C sehr gute sowie bei 25 °C gute Stabilitäten.^[38,90] Somit wäre eine weitere Temperaturzunahme ein Grund für einen negativen Einfluss auf die Stabilität der aktiven Spezies, denn die Löslichkeit von Sauerstoff in Aceton nimmt im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C geringfügig zu, weshalb eine geringere Sauerstoffkonzentration in Lösung auszuschließen ist.^[295] Auch die Bildung des Acetonadduktes **f** wurde bei der höheren Temperatur in geringerem Maße festgestellt.

Zusammenfassend wurde für Verbindung **20b** eine katalytische Oxidation von Cyclohexen zu den Produkten Cyclohex-2-enon **b**, Cyclohexenoxid **c** sowie 2,3-Epoxycyclohexanon **g** unter Verwendung von Sauerstoff in Aceton beobachtet. Hierbei konnte bei unterschiedlichen

Katalysatormengen und zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen das Hauptprodukt Cyclohex-2-enon **b** mit guten Selektivitäten erhalten werden.

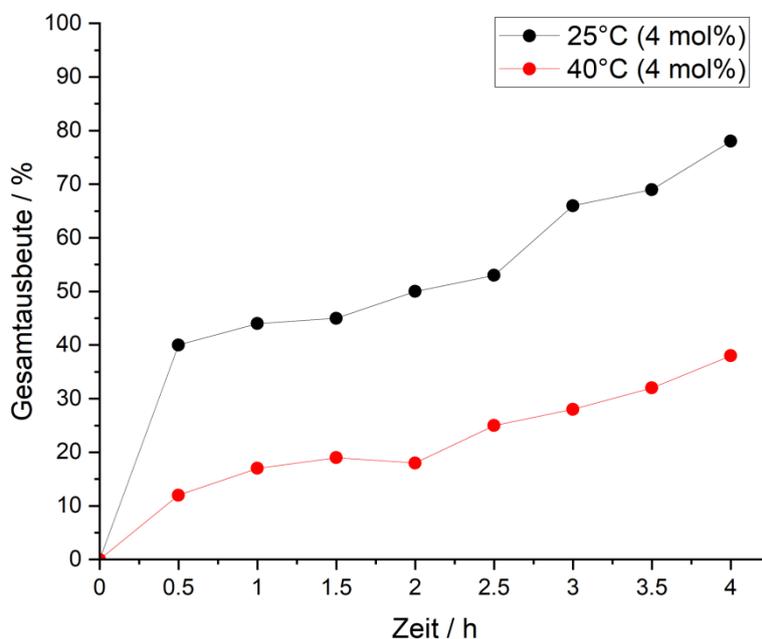


Abb. 248: Gesamtausbeuten der Oxidation von Cyclohexen bei 25 °C und 40 °C mit Verbindung **20b** und Sauerstoff in Aceton.

Die höchsten Produktausbeuten ergaben sich bei einer Katalysatormenge von 4 mol% und einer Reaktionstemperatur von 25 °C. Eine Blindprobe ohne die Verwendung von **20b** hatte keine Produktbildung zur Folge. Bei den Verbindungen **19a** und **19b** wurde unter diesen Reaktionsbedingungen keine Aktivierung durch Sauerstoff beobachtet. Weiterhin war für die Verbindungen **19a**, **19b** und **20b** unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Bildung von Verbindung **f** stets festzustellen. Somit wurde gezeigt, dass Eisen(III)komplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden in Aceton die beschriebene Aldolkondensationsreaktion katalysieren. Aus diesem Grund sollte im weiteren Verlauf dieser Arbeit durch Veränderungen der Reaktionsbedingungen und des verwendeten Oxidationsmittels die Bildung dieses Nebenproduktes vermieden werden. Auch sollte die Verwendung einer geschlossenen Reaktionsapparatur zur Vermeidung von Verdampfungseffekten bevorzugt werden.

3.3.2 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit *m*-CPBA

Als literaturbekanntes Oxidationsmittel, mit dem Eisen(III)komplexe bei Raumtemperatur aktiviert werden können, sollte im weiteren Verlauf *m*-Chlorperbenzoesäure zum Einsatz kommen.^[90–93]

Ein erster Testansatz sollte mit Verbindung **19b** durchgeführt werden, um eine Aktivierung in Aceton zu erzwingen. Hierzu wurde zu Beginn der Reaktion ein Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure (in Bezug auf den Komplex **19b**) hinzugegeben. Die Reaktion verlief dabei bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C mit 4 mol% Verbindung **19b** in einem Katalysevial. Das Katalysevial wurde dabei durch eine Aluminiumbördelkappe mit teflonbeschichtetem Gummiseptum zur Probenentnahme verschlossen. Die Reaktionstemperatur wurde durch einen temperierten Aluminiumblock, wie in **Abb. 249** dargestellt, konstant gehalten.



Abb. 249: geschlossenes Reaktionssystem für die Aktivierung von **19b** durch *m*-CPBA in Aceton.

Es wurden dabei die Produkte Cyclohex-2-enon **b**, Cyclohexenoxid **c** und 2,3-Epoxycyclohexanon **g** isoliert und mittels GC-MS-Messungen zugeordnet. Die Ergebnisse sind in **Tab. 60** dargestellt. Für die Bildung der drei Produkte wurde nach 4 h eine Gesamtausbeute von 45% beobachtet. Folglich war eine niedrigere Aktivität von Verbindung

19b unter *m*-CPBA-Aktivierung in Aceton im Vergleich zur Aktivität von Verbindung **20b** unter reiner Sauerstoffaktivierung in Aceton festzustellen. Die Gesamtausbeuten sind in **Abb. 250** vergleichend dargestellt. Neben den gewünschten Oxidationsprodukten von Cyclohexen wurde unter diesen Bedingungen ebenfalls die Bildung von Verbindung **f** beobachtet.

Tab. 60: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit Katalysator **19b** (4 mol%, 25 °C) mit Aktivierung durch *m*-CPBA.

Zeit	Y (b) / %	Y (c) / %	Y (g) / %
	25°C	25°C	25°C
0.5 h	24	0	4
1 h	29	1	5
1.5 h	27	2	7
2 h	33	1	7
2.5 h	32	1	7
3 h	35	2	5
3.5 h	32	1	9
4 h	36	2	7

b: Cyclohex-2-enon, **c**: Cyclohexenoxid, **g**: 2,3-Epoxycyclohexenon

Weiterhin gilt zu erwähnen, dass eine durchgeführte Aktivierung von Verbindung **20b** in Aceton durch *m*-CPBA vergleichbare Ergebnisse wie bei reiner Sauerstoffaktivierung lieferte. Somit war von einer generell höheren Aktivität der Eisen(III)komplexe mit Tetraphenylphosphoniumgegenion auszugehen. Eine Vermutung für die höhere Aktivität könnte in der Ladung des Komplexanions, des axialen Liganden oder in einer besseren Löslichkeit durch das veränderte Gegenion liegen. Aufgrund der erschwerten Aktivierung von Komplex **19b** sollte die weitere Optimierung der Reaktion auf den Komplex **20b** beschränkt werden.

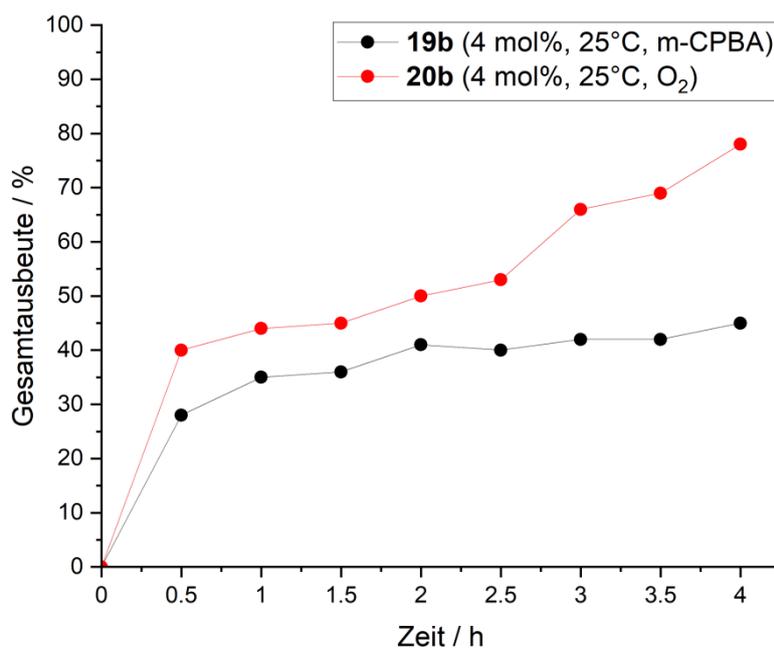


Abb. 250: Vergleich der Gesamtausbeute von Katalysator **19b** und **20b** mit unterschiedlichen Aktivierungsmethoden.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass bei Verwendung der Komplexe **19a** und **19b** in Aceton mit reinem Sauerstofffluss keine katalytische Aktivität in Bezug auf die Oxidation von Cyclohexen vorliegt. Durch Aktivierung von Komplex **19b** mit *m*-CPBA war eine Aktivität zu beobachten, welche jedoch im Vergleich zu Verbindung **20b** deutlich geringer einzuordnen war. Im weiteren Verlauf sollte das Lösungsmittel Aceton aufgrund der unerwünschten Nebenreaktion zum Produkt **f** substituiert werden.

3.3.3 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid

3.3.3.1 allgemeine Reaktionsbedingungen

In den Arbeiten von *S. S. Gupta et al.* wurde der in **Abb. 251** links dargestellte Eisen(III)komplex in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Acetonitril durch *m*-CPBA quantitativ bei Raumtemperatur zur aktiven Eisen(V)oxospezies umgesetzt.^[92,96] Für die katalytische Anwendung der *C,H*-Bindungsoxidation kam eine große Substratbandbreite wie beispielsweise *cis*-2,3-Dimethylcyclohexan, *cis*-Decalin oder Pivalat zum Einsatz. Es erfolgte ein Zusatz von Dikaliumhydrogenphosphat zum Lösungsmittelgemisch.^[96]

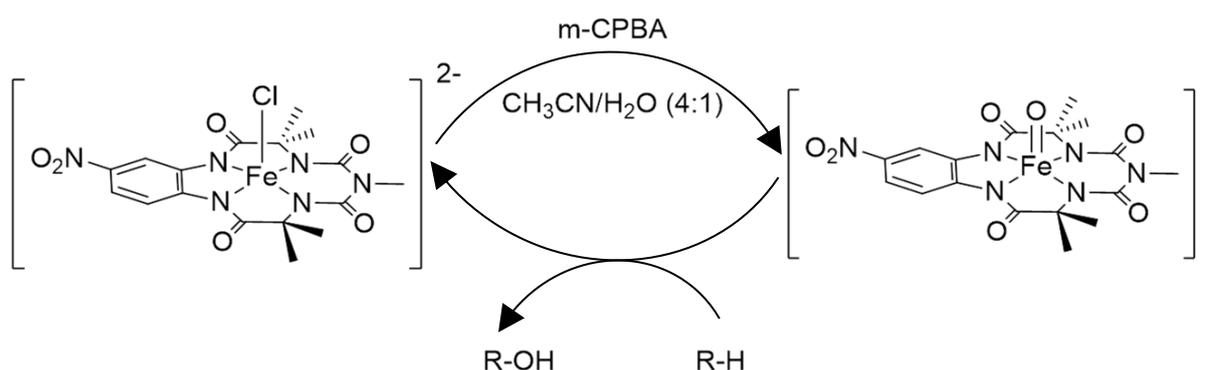


Abb. 251: oxidative Aktivierung von Eisen(III)TAML-Komplexen durch *m*-CPBA in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch.^[96]

Der gleiche Komplex war in anderen Arbeiten durch Wasserstoffperoxid in einem Phosphatpuffer aktiviert worden. In Anlehnung an diese Arbeiten sollte für die Oxidation von Cyclohexen das gleiche Lösungsmittelsystem zum Einsatz kommen. Für Komplex **20b** wurde in der Literatur bei Phosphatkonzentrationen größer als 0.1 mol/L eine rasche Zersetzung des Komplexes aufgrund von Phosphat-induzierter Demetallierung beobachtet. In ungepuffertem Wasser hingegen war der Komplex über Monate hinaus stabil.^[103] Aus diesem Grund sollte in einem ersten Ansatz die Reaktion ohne Anwesenheit von Dikaliumhydrogenphosphat mit Komplex **20b** und Wasserstoffperoxid stattfinden. Der

allgemeine Versuchsaufbau für die folgenden Testreaktionen ist in **Abb. 252** dargestellt. Hierbei erfolgte die Zugabe von Wasserstoffperoxid mittels einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 4 h.

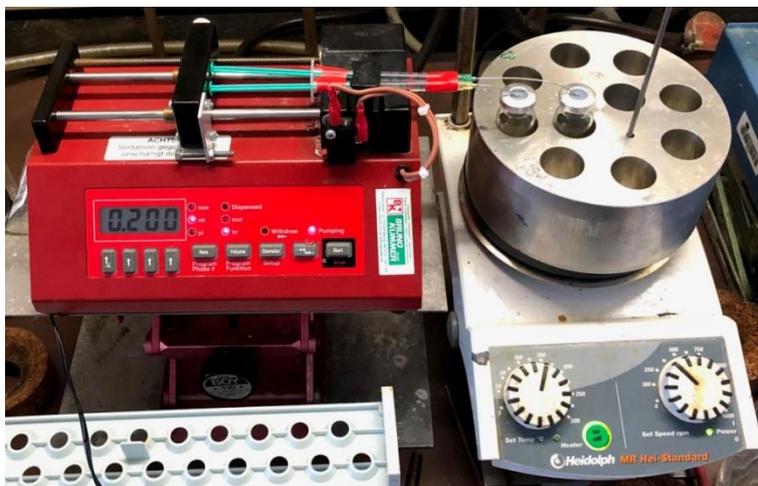


Abb. 252: Versuchsaufbau für die Oxidation von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid.

Der Ansatz bestand zu Beginn aus 200 μmol Cyclohexen, welches zu einem Gemisch aus 4 mL Acetonitril, 1 mL Wasser und 3 mol% Verbindung **20b** gegeben wurde. Danach wurde das Gemisch auf 25 °C temperiert. Es wurden zwei Äquivalente Wasserstoffperoxid in Bezug auf Cyclohexen in 800 μL Acetonitril gelöst und mit der Spritzenpumpe mit der Zugabegeschwindigkeit von 200 $\mu\text{L}/\text{h}$ zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Entnahme von Proben in regelmäßigen Abständen, die nach Aufarbeitung über die im vorherigen Abschnitt erwähnten Säulen über Gaschromatographie analysiert wurden, ermöglichte die Identifikation der Reaktionsprodukte.

Bei der Reaktion ohne Phosphatpuffer wurde nach einer Reaktionszeit von 24 h eine Ausbeute an Cyclohex-2-enon **b** von lediglich 5% beobachtet, was aufgrund der im Anschluss durchgeführten Blindprobe ohne Komplex **20b** durch die rein oxidative Wirkung von Wasserstoffperoxid begründet werden kann. Bei einem Reaktionsansatz unter Zusatz von Kaliumbromid war ebenfalls keine Ausbeute an Produkten zu isolieren. Somit wurde vermutet, dass bei der Reaktion eine gewisse Pufferwirkung vonnöten war, da in der

Literatur extreme pH-abhängige Eigenschaften der TAML[®]-Komplexklasse beobachtet wurde.^[45,53,76] Daher erfolgte die Zugabe des Dikaliumhydrogenphosphates als Kompromiss zwischen katalytischer Aktivität und Demetallierung des Komplexes. Zur Lösungsmittelmenge von insgesamt 5 mL erfolgte pro Reaktionsansatz die Zugabe von 400 µmol K₂HPO₄, wodurch eine Phosphatkonzentration von 0.08 mol/L resultierte, die unter dem kritischen Wert von 0.1 mol/L lag.

3.3.3.2 Variation der Katalysatormenge **20b**

Zu Beginn der katalytischen Testungen sollten die optimalen Reaktionsbedingungen in Bezug auf Verbindung **20b** ausgetestet werden, bevor andere in dieser Arbeit erhaltenen Komplexe **20** getestet wurden. Zu Beginn wurde bei einer konstanten Menge von zwei Äquivalenten Wasserstoffperoxid die Menge an Verbindung **20b** variiert. In diesen Vorversuchen bei 25 °C wurden Proben nach jeweils 1 h bis zu einer Reaktionszeit von 6 h genommen. Außerdem wurde am Folgetag jeweils eine Probe nach 24 h gezogen. Unter diesen Reaktionsbedingungen war die Identifikation der Produkte Cyclohex-2-enol **a**, Cyclohex-2-enon **b** und Cyclohexenoxid **c** über GC möglich. Die erhaltenen Ausbeuten der Reaktionsprodukte sind in **Tab. 61** dargestellt.

Es konnte bei allen Ansätzen nach einer Reaktionszeit von 1 h die maximale Ausbeute an Cyclohex-2-enol **a** erreicht werden. Im Anschluss daran war eine abnehmende Ausbeute dieser Verbindung zu beobachten. Dies kann dadurch begründet werden, dass Verbindung **a** ein Zwischenprodukt ist, welches anschließend zu Verbindung **b** weiter reagiert. In der Literatur wurde der in **Abb. 253** dargestellte Mechanismus der schrittweisen Oxidation ausgehend von Cyclohexen zu Cyclohex-2-enon postuliert.^[93]

Tab. 61: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit verschiedenen Mengen **20b** (25 °C) mit Aktivierung durch Wasserstoffperoxid (2 eq).

Zeit	Y (a) / %			Y (b) / %			Y (c) / %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	mol%			mol%			mol%		
1 h	19	18	16	30	34	23	0	7	6
2 h	11	10	17	28	50	47	5	8	13
3 h	17	12	10	30	51	62	5	14	15
4 h	13	10	12	29	53	57	7	15	16
5 h	16	12	6	27	52	63	9	13	14
6 h	15	11	6	32	53	63	9	12	15
24 h	15	10	6	28	60	72	21	19	16

a: Cyclohex-2-enol, b: Cyclohex-2-enon, c: Cyclohexenoxid

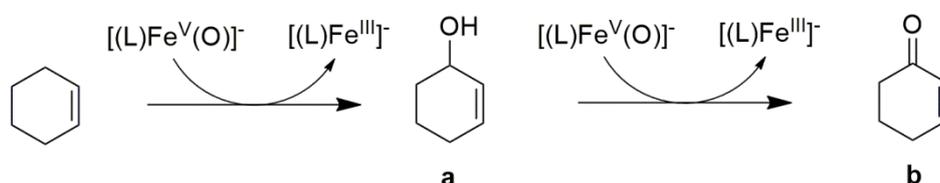


Abb. 253: schrittweise Oxidation von Cyclohexen.^[93]

Die ermittelten Gesamtausbeuten sind vergleichend in **Abb. 254** dargestellt. Dabei sind leichte Schwankungen feststellbar, die auf Mess- und Integrationsfehler bei der gaschromatographischen Auswertung zurückzuführen sind.

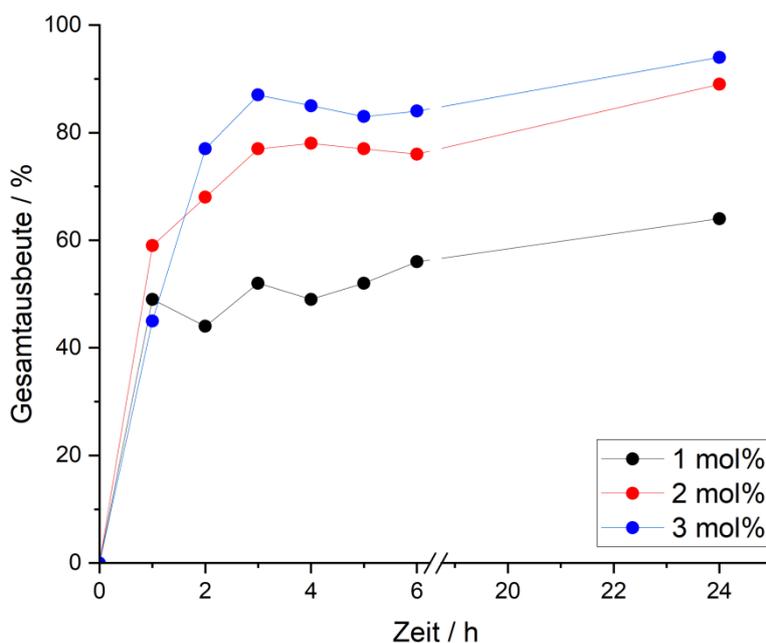


Abb. 254: Gesamtausbeute der wasserstoffperoxidvermittelten Oxidation von Cyclohexen bei verschiedenen Katalysatormengen **20b**.

Die höchste Gesamtausbeute konnte beim Einsatz von 3 mol% von Verbindung **20b** beobachtet werden. Aus diesem Grund sollte im Anschluss daran die Menge an Oxidationsmittel bei der Verwendung von 3 mol% Katalysator variiert werden.

3.3.3.3 Variation der Menge an Oxidationsmittel bei konstanter Katalysatormenge **20b**

In diesem Abschnitt sollte die Ausbeute unter Verwendung von zwei Äquivalenten Wasserstoffperoxid mit den Ausbeuten verglichen werden, die bei Verwendung von einem und drei Äquivalenten Oxidationsmittel erreicht werden. Zur Erhöhung der Genauigkeit zu Beginn der Reaktion wurden zusätzlich Proben bei den Zeiten 0.5 h, 1.5 h und 2.5 h genommen. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse sind in **Tab. 62** dargestellt.

Tab. 62: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit **20b** (3 mol%, 25 °C) mit verschiedenen Mengen Wasserstoffperoxid.

Zeit	Y (a) / %			Y (b) / %			Y (c) / %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
		eq H ₂ O ₂			eq H ₂ O ₂			eq H ₂ O ₂	
0.5 h	7	7	7	20	17	23	6	5	7
1 h	12	16	20	23	23	26	5	6	8
1.5 h	17	16	11	31	36	43	8	10	10
2 h	15	17	7	44	47	57	10	13	12
2.5 h	7	12	0	52	55	59	12	15	14
3 h	5	10	0	60	62	71	14	15	10
4 h	0	12	0	68	57	72	16	16	15
5 h	0	6	0	64	63	64	16	14	17
6 h	0	6	0	70	63	60	16	15	21
24 h	4	6	0	65	72	72	14	16	18

a: Cyclohex-2-enol, b: Cyclohex-2-enon, c: Cyclohexenoxid

In **Abb. 255** sind die ermittelten Gesamtausbeuten in Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Wasserstoffperoxids graphisch dargestellt. Die höchste Gesamtausbeute wird nach 24 h bei der Verwendung von 2 eq und 3 eq Wasserstoffperoxid festgestellt. In Bezug auf die Selektivität kann bei der Verwendung von 3 eq Wasserstoffperoxid nach 24 h kein Vorliegen der Verbindung Cyclohex-2-enol **a** festgestellt werden. Das Produktverhältnis von Cyclohex-2-enon **b** zu Cyclohexenoxid **c** beträgt 80/20. Unter Verwendung von 2 eq Wasserstoffperoxid wurde nach 24 h zwischen diesen beiden Produkten ein identisches Verhältnis bestimmt, jedoch liegt zusätzlich das Produkt Cyclohex-2-enol **a** vor. Demnach ist bei Verwendung von 3 eq Oxidationsmittel die höchste Produktselektivität festzustellen.

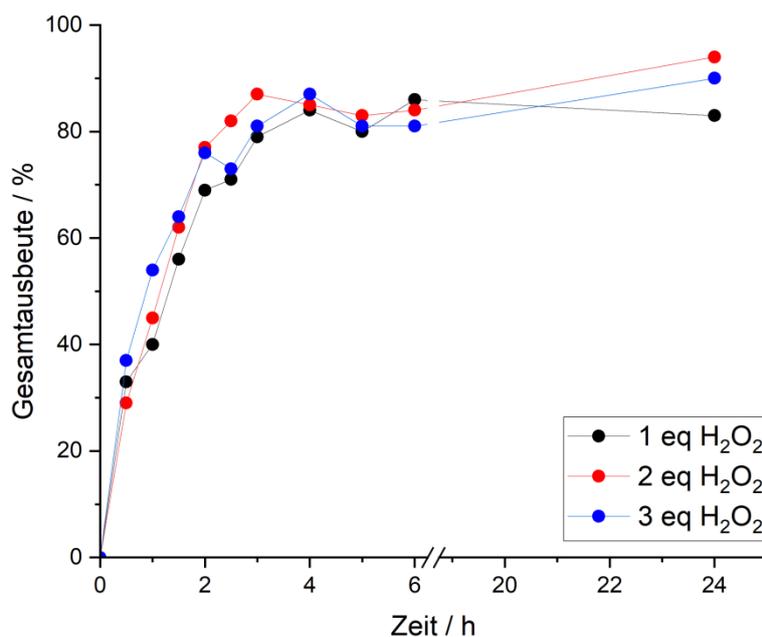


Abb. 255: Gesamtausbeute der wasserstoffperoxidvermittelten Oxidation von Cyclohexen mit 3mol% Verbindung **20b** bei verschiedenen Menge an Oxidationsmittel.

Somit führte bei 25 °C die Verwendung von 3 mol% **20b** und 3 eq Wasserstoffperoxid zu einer hohen Gesamtausbeute und zur höchsten Produktselektivität. Bezüglich der Gesamtausbeute, liegt diese bei allen untersuchten Mengen von Oxidationsmittel auf einem vergleichbaren Niveau.

3.3.3.4 Vergleich der Verbindungen **20a**, **20b**, **20c** bei der Oxidation von Cyclohexen

bei 25 °C

Nachdem die Optimierung der Reaktionsbedingungen für Verbindung **20b** erfolgte, sollten die Komplexe **20a** und **20c** bei den optimierten Reaktionsbedingungen (3 mol% Katalysator, 3 eq Wasserstoffperoxid, Zugabe über 4 h, 25 °C) bei der Modellreaktion getestet werden. Die Ergebnisse sind in **Tab. 63** dargestellt. Hierbei kann für Verbindung **20a** im Vergleich zu Verbindung **20b** eine höhere Aktivität festgestellt werden. In Bezug auf die Selektivität kann nach 24 h Verbindung **a** nachgewiesen werden, jedoch ist die Selektivität trotz dessen mit

17/1/1 (**b/c/a**) im Vergleich zur Verbindung **20b** mit 4/1/0 (**b/c/a**) höher. Im Katalyseansatz bei dem Verbindung **20c** getestet wurde, war nach 24 h eine Gesamtausbeute von 28% zu beobachten. Somit kann für diese Verbindung bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C nur eine geringe Aktivität festgestellt werden, die mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Messungen im Einklang steht.

Tab. 63: Vergleich der Verbindungen **20a**, **20b** und **20c** bei der Oxidation von Cyclohexen (3 mol%, 3 eq H₂O₂, 25 °C).

Zeit	Y (a) / %			Y (b) / %			Y (c) / %		
	20a	20b	20c	20a	20b	20c	20a	20b	20c
0.5 h	8	7	0	14	23	1	0	7	1
1 h	16	20	0	36	26	5	2	8	9
1.5 h	15	11	0	55	43	7	3	10	7
2 h	13	7	5	63	57	5	4	12	10
2.5 h	11	0	7	69	59	6	3	14	7
3 h	9	0	5	79	71	5	2	10	6
4 h	7	0	5	78	72	5	2	15	10
5 h	6	0	6	73	64	6	9	17	11
6 h	6	0	1	80	60	6	4	21	17
24 h	5	0	9	85	72	5	4	18	14

a: Cyclohex-2-enol, b: Cyclohex-2-enon, c: Cyclohexenoxid

Die Unterschiede der Gesamtausbeuten in Bezug auf den verwendeten Katalysator sind in **Abb. 256** übersichtlich zusammenfassend dargestellt. Dabei sind Schwankungen bei den Ausbeuten auf Fehler bei der gaschromatographischen Messung und der Integration der Signale zurückzuführen.

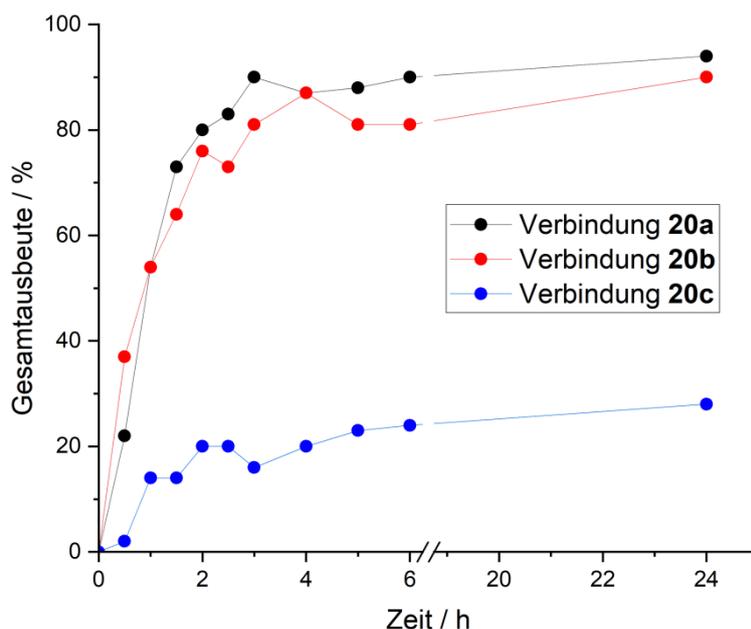


Abb. 256: Vergleich der Verbindungen **20a**, **20b** und **20c** bei der Oxidation von Cyclohexen bei 25 °C.

Zusammenfassend wurden bei Raumtemperatur hohe Aktivitäten sowie gute Selektivitäten für die Verbindungen **20a** und **20b** beobachtet. Bei Verbindung **20c** war unter identischen Bedingungen nur eine geringe Aktivität festzustellen. Im abschließenden Optimierungsschritt der Oxidation von Cyclohexen sollte die Reaktion bei 0 °C durchgeführt werden.

3.3.3.5 Vergleich der Verbindungen **20a**, **20b**, **20c** und **20e** bei der Oxidation von Cyclohexen bei 0 °C

Die Reaktionsführung bei 0 °C wurde durch ein Eisbad ermöglicht, weshalb innerhalb der Reaktionszeit von 6 h die Temperatur bei 0 °C konstant gehalten wurde. Zusätzlich wurde Verbindung **20e** unter diesen Reaktionsbedingungen getestet. Bei diesem Reaktionsansatz war keine Ausbeute an oxidiertem Cyclohexen zu isolieren. Die durch gaschromatographische Messungen bestimmten Gesamtausbeuten bei dieser Reaktionstemperatur sind in **Abb. 257** dargestellt. Hierbei ist ein Anstieg der

Gesamtausbeute bei Verbindung **20b** und **20c** zu beobachten. Im Gegensatz dazu kann eine deutlich geringere Gesamtausbeute bei der Reaktion mit Verbindung **20a** festgestellt werden. In der Literatur wurden Eisen(V)oxo-TAML-Komplexe mit den gleichen Liganden bei der *C,H*-Aktivierung von 1,4-Cyclohexadien bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf ihre Reaktivität untersucht. Hierbei wurde ebenfalls bei dem Komplex mit dem Liganden **8b** eine höhere Oxidationsaktivität beobachtet.^[52]

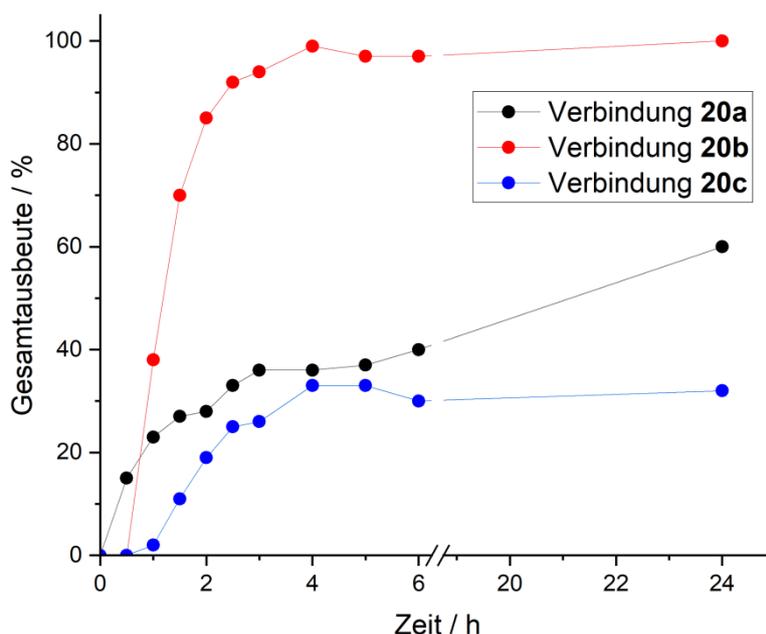


Abb. 257: Vergleich der Verbindungen **20a**, **20b** und **20c** bei der Oxidation von Cyclohexen bei 0°C .

Bei den cyclovoltammetrischen Messungen bei Raumtemperatur konnte die Oxidation von Eisen(III) zu Eisen(IV) bzw. Eisen(V) bei Komplex **20a** aufgrund des geringeren Oxidationspotentials einfacher erfolgen. Somit ist die oxidative Aktivierung von Komplex **20a** etwas leichter als von Komplex **20b**. Dies hat jedoch zur Folge, dass der gebildete Eisen(V)oxokomplex von Verbindung **20a** oxidativ stabiler ist und erst bei geringeren Potentialen reduziert wird. Somit resultiert eine geringere Aktivität in Bezug auf die Oxidation eines Substrates bei gleichzeitiger Reduktion des Komplexes. Anschaulich kann das durch die Architektur des Ligandengerüsts erklärt werden. Verbindung **20a** besitzt durch die Alkylgruppen eine größere sterische Hinderung als das planare aromatische

Grundgerüst von Verbindung **20b** wodurch die Interaktion von Substrat mit dem Komplex **20a** deutlich erschwert ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C wurde eine deutlich erhöhte Reaktivität von Verbindung **20a** beobachtet. Aufgrund der höheren Temperatur kann der thermodynamische Effekt der sterischen Hinderung bei Komplex **20a** verringert werden, wodurch die Aktivität ansteigt.^[296] Die leicht geringere Aktivität von Komplex **20b** bei höherer Temperatur ist vermutlich durch die geringere Stabilität der Eisen(IV/V)oxospezies bei höherer Temperatur begründet.

Somit wurde gezeigt, dass der sterisch anspruchsvolle Eisen(III)komplex **20a** bei 25 °C eine hohe Aktivität aufweist. Bei 0 °C hingegen fällt die Aktivität extrem ab und die sterische Hinderung dominiert aufgrund der geringeren Teilchenenergie. Bei den Verbindungen **20b** und **20c** wird die Aktivität nicht durch sterische Effekte bestimmt, weshalb die oxidative Aktivierung sowie die Stabilität der Eisen(IV/V)oxostufe für die Aktivität von Bedeutung sind.

Somit ist die optimale Reaktionstemperatur abhängig vom verwendeten Eisen(III)komplex. Ein guter Kompromiss zwischen apparativer Umsetzbarkeit im Labor und der Reaktivität bietet die Reaktion bei 25 °C. Zum Abschluss der katalytischen Untersuchungen sollte die Oxidation von Cumol nach den optimierten Reaktionsbedingungen erfolgen.

3.3.4 Katalytische Oxidation von Cumol durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid

Die Oxidation von Cumol ist von besonderem technischem Interesse. Bei der Phenolsynthese nach *Hock* wird in einem ersten Reaktionsschritt Cumolhydroperoxid **i** ausgehend von Cumol und Sauerstoff bei 100 °C gebildet. Durch Umsetzung mit verd. Schwefelsäure bei 50-90 °C wird Phenol und Aceton erhalten.^[158] In der Literatur sind Beispiele für die Silber katalysierte Oxidation von Cumol^[297] oder der Oxidation durch Sauerstoff bei 200 °C zu Acetophenon^[298] bekannt. Bei vielen Prozessen sind hohe Temperaturen notwendig.^[297-299]

In diesem Abschnitt sollte die katalytische Oxidation von Cumol mit Übergangsmetallkomplexen auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden bei

Raumtemperatur näher untersucht werden. Die Aktivierung der Komplexe erfolgte durch Wasserstoffperoxid mit den optimierten Reaktionsbedingungen aus Abschnitt 3.3.3 in einer geschlossenen Apparatur. Getestet wurde die Reaktion mit den Katalysatoren **20a** und **20b**. Durch gaschromatographische Analytik und das Vermessen von Referenzsubstanzen gelang die Identifikation der meisten Produkte. Bei Verbindung **20a** wurde bei Raumtemperatur kein Umsatz festgestellt, was durch den hohen sterischen Anspruch von Cumol zu begründen ist. Demnach ist möglicherweise keine Wechselwirkung zwischen Cumol und dem katalytisch aktiven Eisenkomplex von Verbindung **20a** möglich. Eine Umsetzung mit Verbindung **20c** führte ebenfalls zu keiner Produktbildung, was auf die zuvor beobachtete geringe katalytische Aktivität von Verbindung **20c** zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu wurde bei Verbindung **20b** ein Umsatz festgestellt. In **Abb. 258** ist das Chromatogramm von der Messung der 3 h Probe am Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) dargestellt.

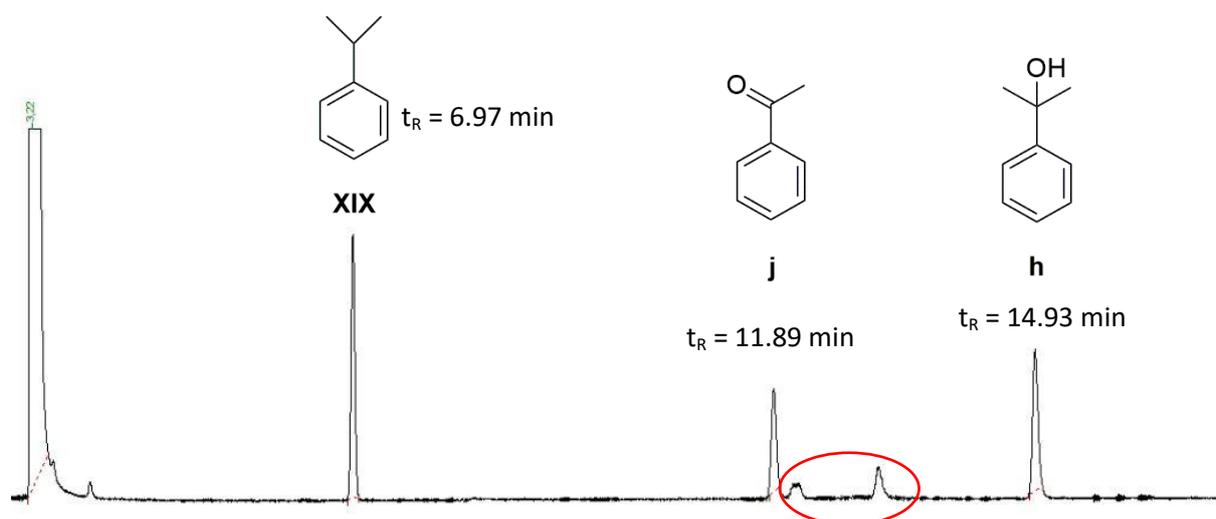


Abb. 258: Chromatogramm der katalytischen Probe nach einer Reaktionszeit von 3 h bei 25 °C.

Bei Messung der Referenzsubstanz Cumolhydroperoxid **i** wurden im Chromatogramm mehrere Signale gefunden, da sich die Verbindung bei der hohen Ofentemperatur des Gaschromatographen zersetzt.^[300] Die beiden intensivsten Signale konnten bei den Retentionszeiten von 11.89 min und 14.93 min festgestellt werden. Das Signal bei einer

Retentionszeit von 11.89 min kann dem Zersetzungsprodukt Acetophenon **j** zugeordnet werden, das Signal bei einer Retentionszeit von 14.93 min hingegen der Verbindung **h**. Somit sind durch GC Analyse nur die Zersetzungsprodukte von Verbindung **i** identifiziert worden. Es ist nicht auszuschließen, dass diese beiden Produkte auch als Reaktionsprodukte vorhanden sind. Die beiden rot markierten Signale waren keinen eindeutigen Produkten zuzuordnen. Neben den dargestellten Produkten **h** und **j** wäre auch eine *C,H*-Aktivierung an den aliphatischen Methylkohlenstoffatomen möglich.

Tab. 64: Oxidation von Cumol mit Verbindung **20b** (3 mol%, 3 eq H₂O₂, 25 °C).

Zeit	Y (j) / %	Y (h) / %	Y (NP) / %
0.5 h	0	1	0
1 h	0	4	0
1.5 h	3	22	4
2 h	7	38	9
2.5 h	9	38	8
3 h	9	38	10
4 h	8	37	8
5 h	8	42	7
6 h	8	41	8
24 h	9	40	9
48 h	10	40	12

j: Acetophenon, **h**: 2-Phenyl-2-propanol, **NP**: Nebenprodukte

Dies hätte die Bildung eines chiralen Produktes zur Folge, welches aufgrund der eingebauten chiralen Chromatographiesäule ein mögliches Produkt für das linke unbekannte Signal sein könnte. Die beiden Signale der Produkte ohne Zuordnung werden in **Tab. 64** als Nebenprodukte **NP** bezeichnet.

In der folgenden **Abb. 259** sind die Ausbeuten der einzelnen Produkte der katalytischen Oxidation von Cumol mit Verbindung **20b** und Wasserstoffperoxid vergleichend dargestellt. Als Hauptprodukt wurde nach 48 h 2-Phenyl-2-propanol **h** mit einer Ausbeute von 40% erhalten. Für Acetophenon **j** war über GC-Analyse eine Ausbeute von 10% zu bestimmen. Es kann außerdem festgestellt werden, dass nach 5 h keine weitere Umsetzung mehr stattfindet. Außerdem wurde keine Bildung von Benzol und Phenol beobachtet, da bei den entsprechenden Retentionszeiten keine Signale im Chromatogramm erkennbar waren.

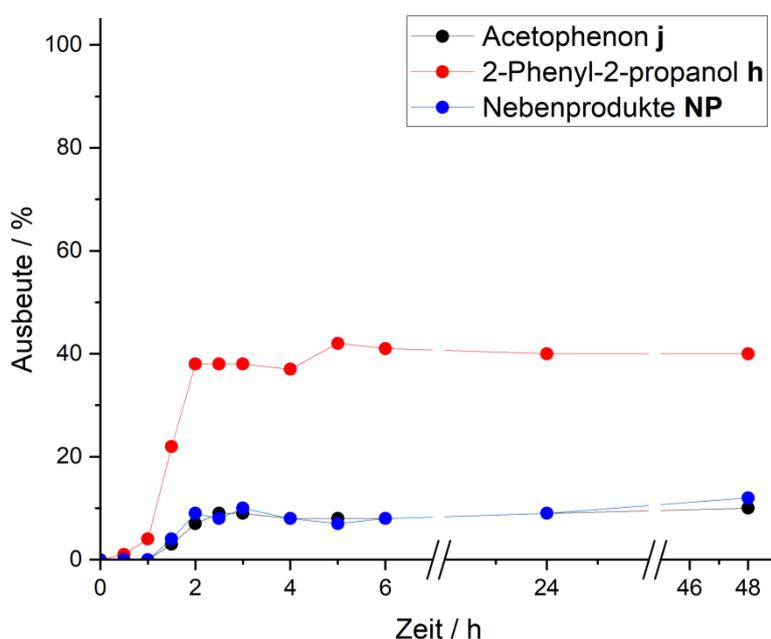


Abb. 259: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cumol mit Katalysator **20b** bei 25 °C.

Zusammenfassend wurden durch die durchgeführten katalytischen Studien grundlegende Katalysatoreigenschaften der Eisen(III)komplexe in Oxidationsreaktionen nachgewiesen. Hierbei spielt die Kombination aus Lösungsmittel und dem aktivierenden Oxidationsmittel eine entscheidende Rolle. Eine oxidative Aktivierung des Komplexes **20b** war durch Sauerstoffeinleitung im Lösungsmittel Aceton möglich. Verbindung **19b** hingegen zeigte unter diesen Bedingungen keine Reaktivität bezüglich einer Oxidation. Jedoch wurde bei beiden Verbindungen die Bildung eines Aldolkondensationsproduktes von Aceton als Hauptprodukt beobachtet. Die Aktivierung von Verbindung **19b** war durch *m*-CPBA in Aceton

zu erreichen, jedoch war die Oxidationsaktivität verglichen mit Verbindung **20b** geringer, weshalb in den darauffolgenden katalytischen Testungen die kristallreinen Komplexe **20** zum Einsatz kamen. Gute Reaktionsbedingungen konnten bei der Aktivierung durch Wasserstoffperoxid im komplett geschlossenen Reaktionssystem in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser unter dem Einsatz eines Phosphatpuffers in geringer Konzentration gefunden werden. Hierbei wurde eine temperaturabhängige Oxidationsaktivität der Verbindungen **20a**, **20b** und **20c** festgestellt, wodurch ein Einfluss des Ligandengerüsts auf die katalytischen Eigenschaften der Komplexe abzuleiten war. Schließlich wurde für Verbindung **20b** in ersten Versuchen zur Oxidation von Cumol ebenfalls eine Oxidationsaktivität festgestellt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden im ersten Schritt einige neuartige tetraamidomakrozyklische Liganden erhalten. Dabei erfolgte ausgehend von den literaturbekannten Liganden **8a** und **8b** eine Variation im Ligandengerüst. Zuerst wurde 1,8-Naphthalindiamin als neuartige *Head*-Gruppe etabliert. Für die Synthese dieses Makrozyklus **8c** war eine Anpassung der Synthesebedingungen notwendig. Dabei konnten alle Zwischenprodukte vollständig charakterisiert werden. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde Verbindung **8c** im Cyclisierungsschritt mit einer Ausbeute von 66% reproduzierbar erhalten. Eine weitere neuartige Grundstruktur in Tetraamidomakrozyklen ist die Verbindung 2-Aminobenzylamin. Unter Verwendung dieser Verbindung als Ausgangsstoff wurde Ligand **8d** im Cyclisierungsschritt mit einer Ausbeute von 54% dargestellt. Dieser Ligand weist durch seine Kombination aus aromatischen und aliphatischen Einheiten in der *Head*-Gruppe sowie durch seine unsymmetrische Bauweise einige Besonderheiten auf. Im Anschluss daran konnte erstmalig in der Bachelorarbeit von *W. M. Sönmez* eine Variation der *Tail*-Gruppe von Ligand **8c** erfolgen, die im Rahmen dieser Arbeit noch weiter optimiert wurde.^[195] Es kamen zwei verschiedene Malonsäurederivate zum Einsatz, woraus Ligand **8e** mit zwei Ethylsubstituenten und Ligand **8f** mit einem Cyclobutylrest resultierten. Durch die vielfältigen Variationen der Liganden konnte bei den letztgenannten Liganden die Anzahl der Ringatome im Vergleich zu den Verbindungen **8a** und **8b** um ein Kohlenstoffatom auf 14 erhöht werden.

Alle in der Arbeit dargestellten makrozyklischen Liganden wurden im Anschluss in Komplexierungsreaktionen getestet. Zu Beginn sollten Eisen(III)komplexe erhalten werden, weshalb die Liganden nach Deprotonierung mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid umgesetzt wurden. Durch Einsatz der Base Kaliumbis(trimethylsilyl)amid resultierten daraus die monoanionischen Eisen(III)komplexe **19** mit einem Kaliumkation zum Ladungsausgleich und einem axialen Wasserliganden, welche zusätzlich eine hohe Einlagerungstendenz von Lösungsmittel zeigten. Bereits auf dieser Synthesestufe erfolgte bei allen Liganden **8** der Nachweis der anionischen Eisen(III)komplexen **19** über ESI-Massenspektrometrie. Durch den anschließenden Austausch des Kations gegen Tetraphenylphosphonium konnten nach

einigen Optimierungen Kristallstrukturen erhalten werden. Hierbei war bei den Komplexen **19a**, **19b** und **19e** zusätzlich zum Kationenaustausch reproduzierbar ein Austausch des axialen Wasserliganden durch Chlorid zu beobachten. Die resultierenden Komplexe **20a**, **20b** und **20e** wiesen eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung am Eisen(III)zentrum und zwei Tetraphenylphosphoniumionen auf. Elementaranalyse, Mößbauer-Spektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigten die hohe Reinheit sowie das Vorliegen eines Eisen(III) *intermediate-spin* $S = 3/2$ Systems. Im Gegensatz hierzu konnte im Rahmen dieser Arbeit für Verbindung **19d** und **19f** kein Ionenaustausch und keine Kristallisation durchgeführt werden. Eine Besonderheit wurde beim Ionenaustausch von Verbindung **19c** beobachtet. Dabei konnte unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls reproduzierbar nach Kristallisation der monoanionische Komplex **20c** mit einem axialen Wasserliganden röntgenkristallographisch identifiziert werden, was außerdem durch Elementaranalyse bestätigt wurde. Die Koordinationsgeometrie von **20c** zeigte im Unterschied zu den übrigen Kristallstrukturen, bei denen eine quadratisch-pyramidale Geometrie beobachtet wurde, eine stark unterschiedliche Verzerrung in Richtung der z-Achse. Isomerenverschiebung und Quadrupolaufspaltung aus der Messung des Mößbauer-Spektrums deuteten, wie bei den anderen Eisenkomplexen, auf die Oxidationsstufe +III des Eisenions hin. Im Gegensatz zu den Verbindungen **20a**, **20b** und **20e** ergaben die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei **20c** keinen reinen *intermediate-spin* $S = 3/2$ Zustand. Aufgrund der verzerrten Geometrie und des Wasserliganden liegt ein, durch Spin-Bahnkopplungen mögliches, *mixed-intermediate* $S = 3/2-5/2$ Spinsystem nahe, welches in der Literatur ebenfalls bei Eisen(III)porphyrinkomplexen beobachtet wurde. Bei diesem Spinsystem ist der energetische Unterschied zwischen Quartett- und Sextettgrundzustand gering, sodass daraus ein neuer Mischzustand resultieren kann.^[237,240,256,257,259,260] In zukünftigen Arbeiten sollte eine Methode entwickelt werden, um Kristallstrukturen von den Verbindungen **19d** und **19f** zur vollständigen Charakterisierung zu erhalten.

Weiterhin sollte in Anlehnung an die Synthesen der Cobalt(III)komplexe **21a** und **21b** die Komplexierung durch die aufgeweiteten Liganden mit 14 Ringatomen erfolgen. Die Umsetzung der deprotonierten Liganden **8c** und **8d** mit wasserfreiem Cobalt(II)chlorid und anschließender Oxidation mit Luftsauerstoff ergab jedoch keine Komplexbildung. Dagegen

konnte bei der Komplexierung des 4d-Metalls Molybdän in der Oxidationsstufe +V im tetraamidomakrozyklischen Ringsystem der Molybdän(V)oxokomplex **22c** mit dem Liganden **8c** als monoanionischer Komplex mit einem Lithiumion zum Ladungsausgleich röntgenkristallographisch nachgewiesen werden. Durch ein ESR-Experiment konnte gezeigt werden, dass das ungepaarte Elektron hauptsächlich am Molybdänzentrum lokalisiert ist, was durch theoretische DFT-Rechnungen der Spindichte zusätzlich untermauert wurde. Weitere Molybdän- oder auch Niobkomplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. Somit sollte neben der Optimierung der Synthese für Verbindung **22c** in zukünftigen Forschungsprojekten auch ein Schwerpunkt bei der Komplexierung weiterer 4d- oder 5d-Metalle liegen.

Die katalytische Anwendung der in dieser Arbeit erhaltenen Eisen(III)komplexe sollte anhand der Oxidation von Cyclohexen als Modellreaktion näher untersucht werden. Hierbei konnte zunächst in einem offenen Reaktionssystem mit Kühlung unter Sauerstoffeinleitung im Lösungsmittel Aceton eine Oxidationsaktivität von Verbindung **20b** festgestellt werden. Identifizierte Oxidationsprodukte von Cyclohexen waren dabei Cyclohex-2-enon **b**, Cyclohexenoxid **c** und 2,3-Epoxy-cyclohexenon **g**. Bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C wurde mit einer Menge von 4 mol% **20b** nach 4 h eine Ausbeute von 69% von Verbindung **b** erhalten. Jedoch erfolgte in Aceton eine Parallelreaktion, welche die Bildung von 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon **f** zur Folge hatte. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen zeigte Verbindung **19b** keine Oxidationsaktivität, während die Bildung von Verbindung **f** ebenfalls beobachtet wurde. Verbindung **19b** konnte durch den Zusatz von *m*-CPBA oxidativ aktiviert werden. Die Aktivität ist jedoch im Vergleich zur Verbindung **20b** gering, weshalb weitere Optimierungen ausschließlich mit Verbindung **20b** erfolgten. Schließlich wurde als Oxidationsmittel zur Aktivierung von Verbindung **20b** Wasserstoffperoxid in einer geschlossenen Reaktionsapparatur getestet. Die für Verbindung **20b** optimierten Reaktionsbedingungen kamen dann ebenfalls für die Komplexe **20a** und **20c** in der Oxidationsreaktion von Cyclohexen zur Anwendung. Hierbei konnte in allen Fällen Cyclohex-2-enon **b** als Hauptprodukt der Reaktion identifiziert werden, jedoch waren extreme Reaktivitätsunterschiede zwischen den Komplexen feststellbar. Verbindung **20e** zeigte unter keinen Bedingungen eine oxidative Aktivität. Die optimale Reaktionstemperatur

für Verbindung **20a** liegt aufgrund des sterisch anspruchsvollen Ligandengerüsts bei dieser Reaktion bei 25 °C, während die Verbindungen **20b** und **20c** bei einer Temperatur von 0 °C bessere Ausbeuten lieferten. Zum Schluss wurden erste Untersuchungen bei der Oxidationsreaktion von Cumol durchgeführt. In zukünftigen Arbeiten sollte verstärkt die Aktivierung der Komplexe **20c** und **20e** untersucht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Material und Arbeitstechniken

Bei Synthesestufen in denen Natriumhydrid, Thionylchlorid, Oxalylchlorid, wasserempfindliche Säurechloride, wasserfreies Eisen(III)chlorid, wasserfreies Cobalt(III)chlorid, Molybdän(VI)oxytetrachlorid oder andere wasserfreie Edukte eingesetzt wurden, erfolgte die Umsetzung in mehrfach ausgeheizten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre mittels Schlenktechnik und der Verwendung von entgasten, trockenen Lösungsmitteln.

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung bei den Synthesen eingesetzt. Der Erwerb dieser erfolgte bei den Unternehmen *Sigma Aldrich*, *Fisher Scientific GmbH*, *abcr GmbH*, *TCl Deutschland GmbH* und *BLD Pharmtech GmbH*. Das für die jeweiligen Synthesen verwendete Tetrahydrofuran wurde durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss mit Natrium und Benzophenon als Indikator und anschließendes Abdestillieren getrocknet. Trockenes *n*-Pentan, Diethylether, Toluol sowie Dichlormethan wurden einer Lösungsmittel-trocknungsanlage entnommen und anschließend für 20 min unter Einleiten von Stickstoff entgast. Für die längere Aufbewahrung der getrockneten Lösungsmittel wurden diese über Molekularsieb 4 Å gelagert. Das verwendete Wasser wurde zuvor durch Ionentauscher deionisiert. Die deuterierten Lösungsmittel (Aceton- d_6 , $CDCl_3$, CD_2Cl_2 , D_2O und DMSO- d_6) für die Aufnahme der NMR-Spektren wurden käuflich bei der Firma *Eurisotop*[®] erworben.

Bei der Synthese aller Verbindungen ist die jeweilige Literaturstelle im Diskussionsteil dieser Arbeit angegeben, auf welcher die angewendete Synthese beruht. Jedoch kann es zu Abweichungen bei den eingesetzten Mengen, Temperaturen, Reaktionszeiten oder der Aufarbeitung kommen.

5.2 Analytische Methoden

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren wurde das Gerät *Avance 400* und das Gerät *Avance 600* der Firma *Bruker* verwendet. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei Frequenzen von 400.1 MHz und 600.1 MHz, die ^{13}C -NMR-Spektren bei Frequenzen von 100.6 MHz und 150.9 MHz und die ^{31}P -NMR-Spektren bei Frequenzen von 162.0 MHz und 243.0 MHz vermessen. Die chemischen Verschiebungen δ werden im Folgenden auf zwei Nachkommastellen genau auf einer Skala in ppm angegeben. Als Referenz in den ^1H -NMR-Spektren diente die chemische Verschiebung der nicht-deutierten Protonen im verwendeten Lösungsmittel. Bei den ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Lösungsmittels als Referenz. Die verwendeten Lösungsmittel mit ihren dazugehörigen Referenzen der chemischen Verschiebung sind im Folgenden dargestellt.

Aceton- d_6 :	$\delta(^1\text{H}) = 2.05 \text{ ppm}$	$\delta(^{13}\text{C}) = 29.84 \text{ ppm und } 206.26 \text{ ppm}$
Chloroform-d:	$\delta(^1\text{H}) = 7.26 \text{ ppm}$	$\delta(^{13}\text{C}) = 77.16 \text{ ppm}$
DMSO- d_6 :	$\delta(^1\text{H}) = 2.50 \text{ ppm}$	$\delta(^{13}\text{C}) = 39.52 \text{ ppm}$
D_2O :	$\delta(^1\text{H}) = 4.75 \text{ ppm}$	

Signalmultiplizitäten werden durch die Abkürzungen br (breit), s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett) sowie m (Multiplet) angegeben. Weiterhin werden die Kopplungen zwischen NMR-aktiven Kernen, neben den Multiplizitäten, mit den jeweiligen Kopplungskonstanten in Hertz angegeben. Die Messungen der Spektren erfolgten in den meisten Fällen bei Raumtemperatur (20 °C), Messungen bei anderen Temperaturen sind als solche deutlich gekennzeichnet. Die Auswertung und Bearbeitung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNova 12.0.1 © *Mestrelab Research S.L Corporation*. Die Signalzuordnung erfolgte mittels Literaturspektrenvergleich oder unter Zuhilfenahme der NMR-Vorhersagefunktion der Software *ChemDraw* der Firma *PerkinElmer Inc.*

Elementaranalysen (CHNS)

Die Elementaranalysen zur Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den dargestellten Verbindungen wurden in der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie von Frau Jana Ellmer und Frau Birgit Dusch gemessen. Die Messungen erfolgten mit Hilfe eines Elementaranalysators „*vario Micro cube*“ der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH*.

Infrarotspektren (ATR-IR)

Die IR-Spektren wurden in der Fachrichtung Physikalische Chemie an einem „*Spektrum 100*“ FT-IR-Spektrometer mit ATR-Messzelle der Firma Perkin Elmer gemessen. Die Proben wurden auf die ATR-Messzelle, welche ein diamantbeschichtetes Zinkselenid-Fenster besitzt, aufgebracht und anschließend mit dem Programm Spectrum 6.3.5 © *PerkinElmer Inc.* gemessen, bearbeitet und verfeinert. Hierbei wurden im Messbereich von 650 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} nur die charakteristischen Banden zugeordnet und bezüglich ihrer Intensität unterschieden. Die Zuordnung der charakteristischen Banden erfolgte mit Hilfe von verschiedener Literatur.^[194,301]

ESI-Massenspektren

Die Messung der ESI-Massenspektren erfolgte an einem ESI-MS „*amaZon ETD*“ Quadrupol-Ionenfalleninstrument der Firma *Bruker Corporation* im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg durch Frau Sophie Thommes und Herrn Nils Wolfgram. Die dabei untersuchten Verbindungen wurden zunächst in Acetonitril oder Methanol gelöst und auf eine Konzentration von ca. $10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verdünnt. Anschließend wurden die Probelösungen mittels einer Spritzenpumpe in die ESI-Kammer eingespritzt und sowohl im positiven, als auch im negativen ESI-Ionisationsmodus vermessen. Zur Steuerung des Instruments wurde die Software trapControl 7.2 © *Bruker Corporation* und zur Auswertung der Messungen das Programm Data Analysis 4.2 © *Bruker Corporation* verwendet.

SQUID-Magnetometer

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen der Komplexverbindungen erfolgten durch Herrn Dr. Markus Schmitz aus dem Arbeitskreis von Prof. PhD H. J. Krüger. Gemessen wurde mit einem *Quantum Design MPMS3 SQUID-Magnetometer* mit einem 7 Tesla (T) Magneten im Bereich von 2 bis 300 K mit einem Magnetfeld von 0.5 T bzw. 1 T im DC-Modus. Die Proben wurden entweder in Gelatinekapseln verpackt und in einem nichtmagnetischen Probenhalter (Strohalm) fixiert oder in einer *Quantum Design VSM-Pulverkapsel* platziert und mit einem Messingprobenhalter gemessen. Jede Rohdatendatei für das gemessene magnetische Moment wurde um den diamagnetischen Beitrag des Probenhalters und der Gelatinekapsel/VSM-Pulverkapsel gemäß $M^{\text{dia}} = \chi_g \cdot m \cdot H$ korrigiert. Zusätzlich wurden die molaren Suszeptibilitätsdaten um den diamagnetischen Beitrag der Probe gemäß $\chi M^{\text{dia}}(\text{Probe}) = 0,5 \cdot M_{\text{rel}} \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (M_{rel} = relative Molmasse) korrigiert. Die Anpassung der magnetischen Daten wurde mit dem Programm PHI durchgeführt.^[302]

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Absorptionsspektren erfolgte im Arbeitskreis von Jun.-Prof. Dr. S. Becker an einem Doppelstrahlphotometer des Typs *Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer* der Firma *Agilent Technologies Deutschland GmbH* mit einer Xenon-Blitzlampe als Lichtquelle. Die Proben wurden in einer Quarzglasküvette *Suprasil*[®] der Firma *Hellma GmbH & Co. KG* vermessen, welche eine Schichtdicke von 1 cm aufwies. Die Substanzen wurden in passenden Lösungsmitteln in Konzentrationen von $1,25 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L gelöst und anschließend bei Raumtemperatur (20 °C) in einem Messbereich von 1100 bis 200 nm vermessen. Schließlich wurden die erhaltenen Spektren mit der Software *Cary WinUV* der Firma *Agilent Technologies Deutschland GmbH* und der Software *Origin 2021b* © der Firma *OriginLab Corporation* ausgewertet und graphisch dargestellt.

Schmelzpunktmessungen

Die Schmelzpunktmessungen erfolgten am Gerät *StuartTM melting point SMP3* der Firma *Bibby Scientific* durch Einbringen der Proben in Schmelzpunktröhrchen, welche in einem Aluminiumblock vortemperiert wurden. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt.

Säulenchromatographie (SC)

Alle synthetisierten Komplexe wurden, wie im Diskussionsteil dieser Arbeit beschrieben, durch eine Handsäule aufgereinigt. Als stationäre Phase diente *basisches Aluminiumoxid 90* der Aktivitätsstufe 1 der Firma *Macherey-Nagel GmbH & Co. KG*, welches in der Säule eine Schichthöhe von 5 cm aufwies. Das Elutionsmittel setzte sich bei allen Aufreinigungen aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 (v/v/v) zusammen. Das trockene Rohprodukt wurde mittels einiger Milliliter an Laufmittel auf die Säule aufgebracht und mit gereinigtem Seesand der Firma *Bernd Kraft* beschichtet. Die Identifikation der aufgereinigten Komplexe erfolgte visuell durch die hohe Farbigkeit der synthetisierten Komplexe.

Säulenchromatographie (MPLC)

Die säulenchromatographische Aufreinigung der Ligandenvorstufen und der Zielliganden erfolgte mittels des Gerätes *CombiFlash[®] Rf200* der Firma *Teledyne ISCO* mit vorgepackten Silicagelsäulen *RediSep[®] Rf* desselben Herstellers. Alle Rohprodukte wurden zur Probenvorbereitung in Dichlormethan gelöst und mit der doppelten Menge an Silicagel (SiO₂) versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und darauffolgender Trocknung im Ölpumpenvakuum war das Rohprodukt auf dem Trägermaterial adsorbiert und wurde in eine Vorsäule gegeben. Die eigentliche Aufreinigung erfolgte mittels verschiedener Elutionsgemische, wobei der Lösungsmittelgradient mittels Software kontrolliert und angepasst wurde. Die Detektion erfolgte mittels einer UV-Lampe.

ESR-Spektroskopie

Die Messungen der ESR-Spektren erfolgten an einem *ElexSys-Spektrometer* mit einer gepulsten Mikrowellenbrücke *E580-1010* und einem Standardresonator *ER 4102ST* der Firma *Bruker*. Tieftemperaturmessungen an gefrorenen Lösungen wurden mit einem *ER4112* Helium-Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf und *ColdEdge*-Zubehör und einem *Sumimoto F-70* Kompressor der Firma *Bruker* durchgeführt. Das Vakuum im Kryostaten wurde mit einer *HiCube*-Turbomolekularvakuumpumpe auf 10^{-6} mbar gehalten und die Messtemperatur mit einem *Lakeshore Cryotronics Modell 336* Controller geregelt. Alle Proben wurden in Röhren aus Quarzglas unter Stickstoffatmosphäre vorbereitet. Die Lösungen und Feststoffe wurden nach der Probenvorbereitung in flüssigem Stickstoff abgekühlt und darin gelagert.

Mößbauer-Spektroskopie

Die Messungen erfolgten durch Frau Maren Hellen Hook aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. V. Schünemann. Alle Mößbauerspektren wurden im Konstantbeschleunigungsmodus mit einem konventionellen Spektrometer der Firma *Wissel GmbH* mit einem Mehrkanalanalysator im Zeitskalenmodus der gleichen Firma aufgenommen. Für die Durchführung der Experimente bei 77 K wurden LN₂-Badkryostate von *Oxford Instruments* und *Wissel GmbH* verwendet. Die Isomerenverschiebungen δ sind relativ zu α -Eisen bei Raumtemperatur angegeben. Nach der Übertragung der Daten vom Mehrkanalanalysator auf einen PC wurde die Public-Domain-Software *Vinda*, die auf einer Excel 2003 Plattform ausgeführt wird, zur Analyse der Daten verwendet. Die Spektren wurden durch Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Lorentz'schen Linienformen analysiert.^[303]

Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Messungen erfolgten zum einen durch Herrn PD Dr. M. Ringenberg der Universität Stuttgart. Hierbei kamen eine Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff, eine Ag-Referenzelektrode und eine Pt-Gegenelektrode zum Einsatz. Alle Potentiale wurden

gegen einen internen Ferrocenstandard mit einem 0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN-Puffer referiert.^[275,304]

Zum anderen erfolgten die Messungen im Arbeitskreis von Jun.-Prof. Dr. S. Becker mit einer *SEC-3F Spectroelectrochemical flow cell* der Firma *ALS Co.* Hierbei kam die Kombination einer Pt-Arbeits Elektrode mit einer Ag/AgNO₃-Referenzelektrode zum Einsatz. Die Messungen erfolgten als 0.1 mM Lösungen in einem 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄/MeCN-Puffer. Als Potentiostat diente das Gerät *Interface1010* der Firma *Gamry Instruments*.

Röntgenstrukturanalyse (RSA)

Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle wurden an zwei verschiedenen Röntgendiffraktometern von verschiedenen Kristallographen vorgenommen. Die Einkristalle von Verbindung **21b** wurden von Herrn Dr. Jonathan Becker gemessen. Die Datensammlung erfolgte hierbei bei 100 K auf einem Röntgendiffraktometer des Typs *D8 Venture* der Firma *Bruker Corporation*. Es wurde Mo-K_α Strahlung ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) in Kombination mit einem *Quazar Multilayer*-Monochromator verwendet. Die Strukturlösung wie auch die Verfeinerung wurden von Frau Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker durchgeführt. Die Struktur von Verbindung **21b** wurde mit der Software SHELXT gelöst und mit den Programmen SHELXL und SHELXL_e verfeinert.

Die Messung der restlichen Komplexverbindungen erfolgte bei 150 K an einem Röntgendiffraktometer „*Oxford Diffraction Gemini S Ultra*“ der Firma *Rigaku* durch Herrn Dr. Yu Sun und Dr. Harald Kelm. Hierbei wurde Cu-K_α Strahlung ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) aus einer Feinfokusröhre und ein *Xcalibur Sapphire 3 Gemini Ultra* Detektor verwendet. Die Auswertung der Daten bzw. die Strukturaufklärung und deren Verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-97 sowie SHELXL-97. Alle resultierenden Kristallstrukturen wurden mit der Software *Mercury 4.3.1* © *des Cambridge Crystallographic Data Centre* bearbeitet und abgebildet. Alle kristallographischen Daten sind im Anhang dieser Arbeit zu finden.

Gaschromatographie (GC)

Bei der Auswertung der katalytischen Experimente zu den Oxidationsreaktionen kam die Methode der Gaschromatographie zur Anwendung. Hierbei kam ein Gaschromatograph des Typs *Gas Chromatograph Clarus[®] 580* der Firma *PerkinElmer Inc.* zum Einsatz. Als Detektor diente ein nachgeschalteter Flammenionisationsdetektor (FID) der gleichen Firma. Zur Auftrennung kam eine chirale Säule mit der Bezeichnung *FS-EnantioSELECTbeta1* des Unternehmens *CS – Chromatographie Service GmbH* zum Einsatz. Diese Kapillarsäule wies eine Länge von 30 m und einen Innendurchmesser von 0.25 mm bei einer Filmdicke von 0.25 µm auf. Als Trägergas wurde Helium mit einem konstanten Druck von 60 kPa verwendet. Die Injektionstemperatur betrug 250 °C und das Injektionsvolumen 1 µL. Der Detektor wurde mit einer Mischung aus synthetischer Luft (450 mL/min) und Wasserstoff (45 mL/min) betrieben. Für die Analytik der katalytischen Experimente wurde ein Temperatur-Zeit-Programm verwendet. Hierbei startet die Ofentemperatur bei 80 °C und wird für eine Dauer von 20 min um 4 K pro Minute erhöht. Die Einstellungen am Gaschromatographen und die Auswertungen aller Messungen erfolgten mit der Software *TotalChrom* der Firma *PerkinElmer Inc.* Die graphischen Darstellungen der katalytischen Experimente im Diskussionsteil wurden mit dem Programm *Origin 2021b* © der Firma *OriginLab Corporation* erstellt.

Die Bestimmung der Ausbeute der jeweiligen Reaktion basierte auf der Methode von *K. Rome* und *A. McIntyre*.^[305] Hierfür wurde zunächst für alle Substrate und zu erwartende Produkte der sog. Responsefaktor bestimmt. Dieser ist die stoffspezifische Detektorempfindlichkeit, welche durch GC-Proben bekannter Konzentration bestimmt wurde. Die dabei erhaltenen Flächenintegrale der Signale des FID wurden gegen die Konzentrationen der vermessenen Proben geplottet. Im Anschluss daran erfolgte eine lineare Regression durch den Nullpunkt. Bei der sich daraus ergebenden Steigung handelt es sich um den Responsefaktor, welcher für jede Substanz individuell ist und durch weitere Faktoren wie beispielsweise der eingebauten Kapillarsäule bestimmt wird.^[306] Bei den in dieser Arbeit untersuchten Oxidationsreaktionen konnten neben einem Hauptprodukt auch Nebenprodukte oder Zwischenprodukte über GC-Analyse identifiziert werden. Die Ausbeute

Y_P für das Produkt P bei einer Gesamtanzahl von i Produkten kann allgemein durch Gleichung **10** bestimmt werden.^[307]

$$Y_P = \left(\frac{c_P}{c_E + \sum c_{P_i}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

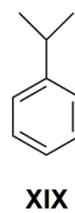
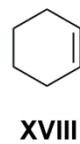
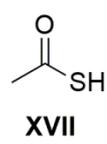
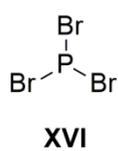
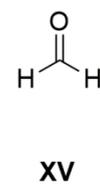
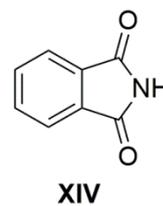
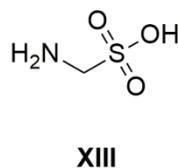
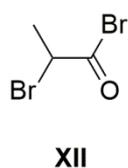
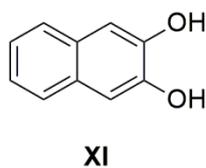
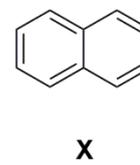
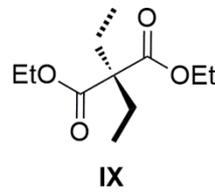
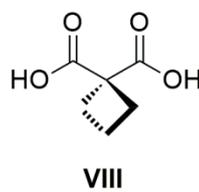
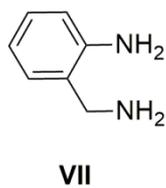
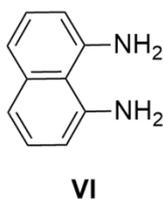
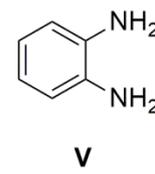
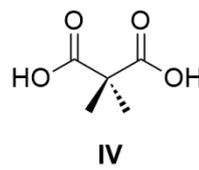
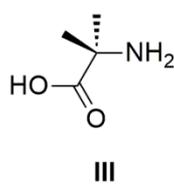
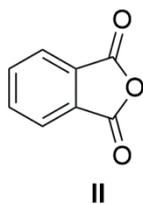
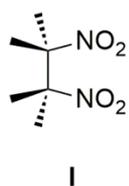
Nach *K. Rome* und *A. McIntyre* können die Konzentrationen der Verbindungen ohne den Einsatz eines internen Standards, wie in Gleichung **11** beschrieben, als das Produkt aus Flächenintegral A_i des FID-Signals und dem entsprechenden Responsefaktor RF_i berechnet werden. Bei Reaktionen mit einem internen Standard, kommen die relativen Responsefaktoren RRF_i zum Einsatz.^[305]

$$c_i = A_i \cdot RF_i \quad (11)$$

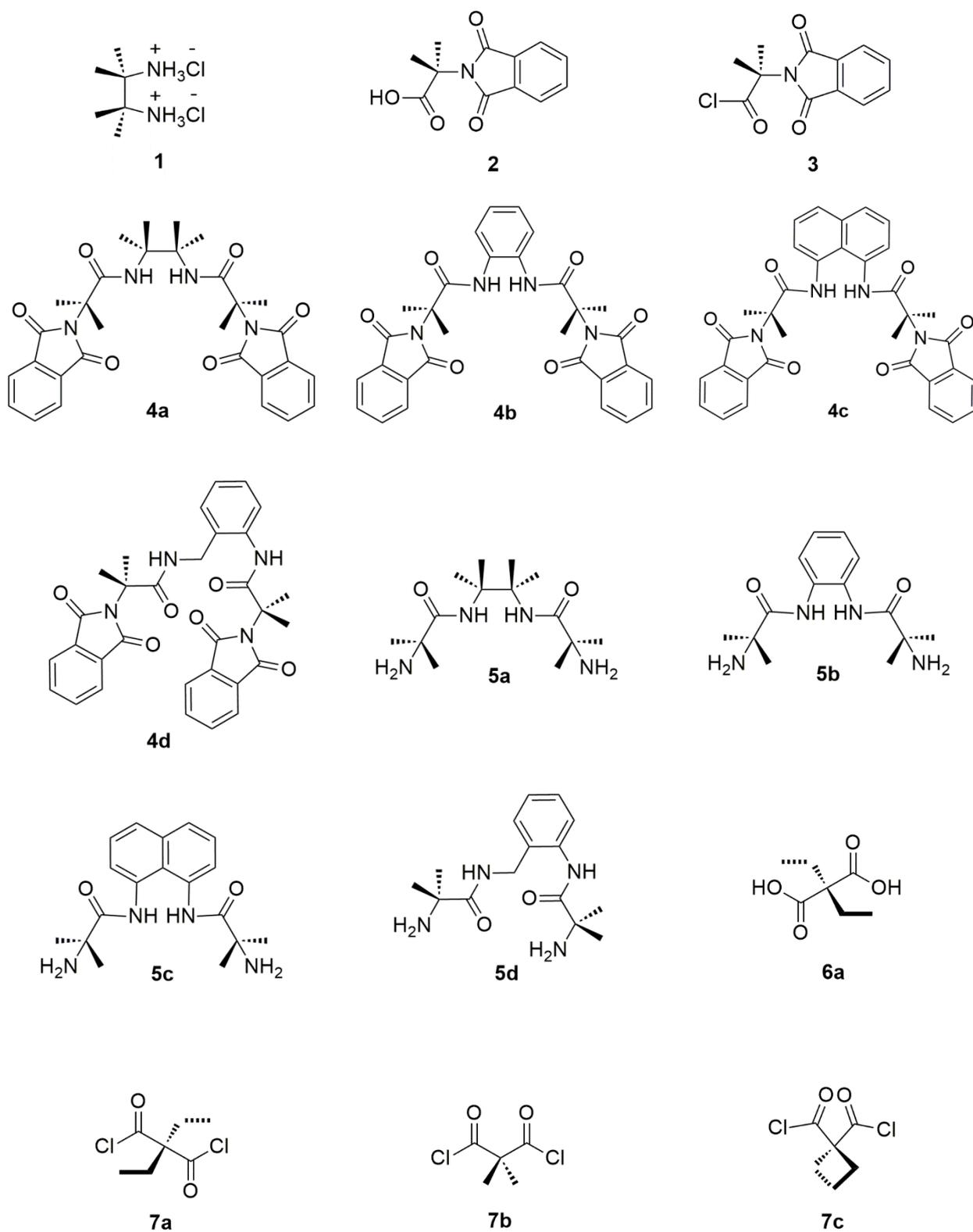
Somit ist es möglich für alle Produkte die entsprechenden Ausbeuten bei den durchgeführten Katalysen zu erhalten.

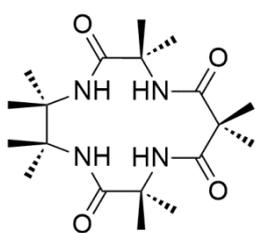
5.3 Verbindungsübersicht

5.3.1 Kommerziell erworbene Ausgangsstoffe

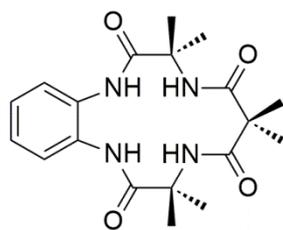


5.3.2 Synthetisierte Verbindungen

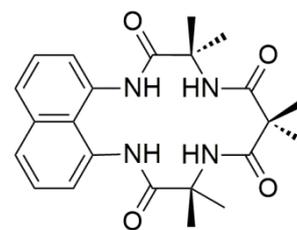




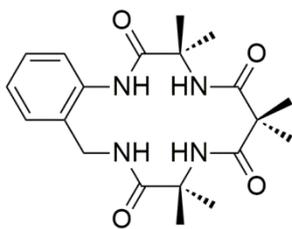
8a



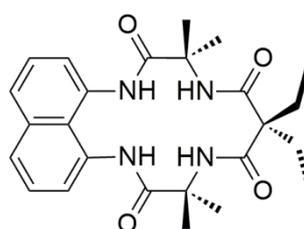
8b



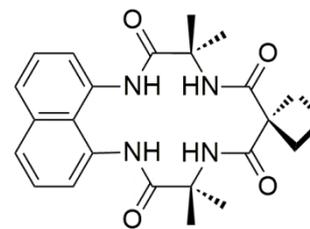
8c



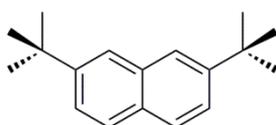
8d



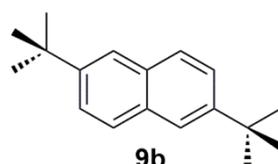
8e



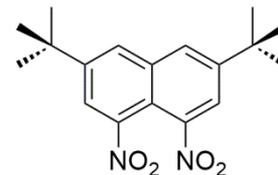
8f



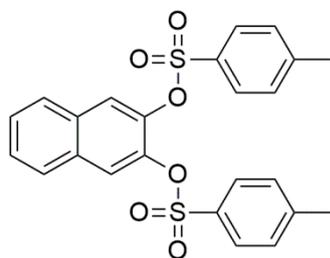
9a



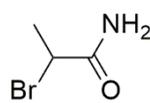
9b



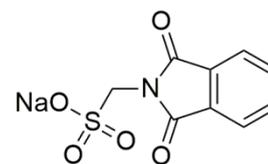
10a



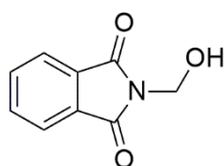
12a



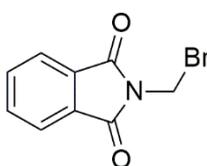
14



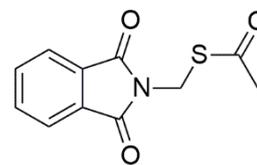
15



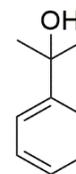
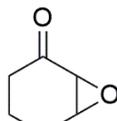
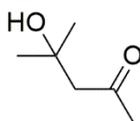
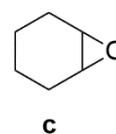
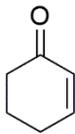
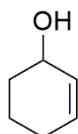
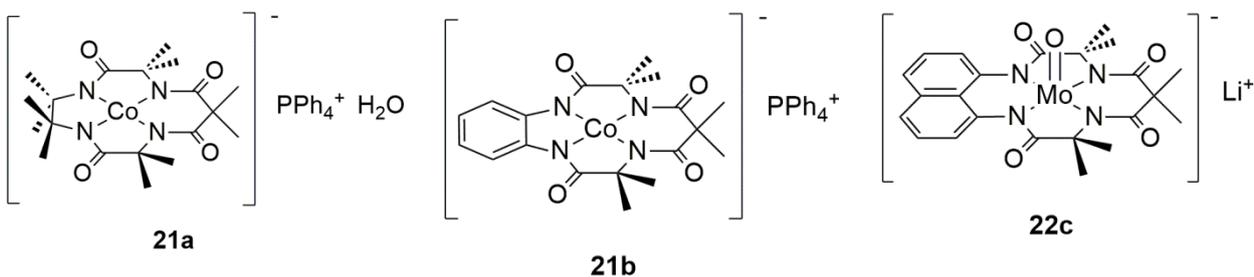
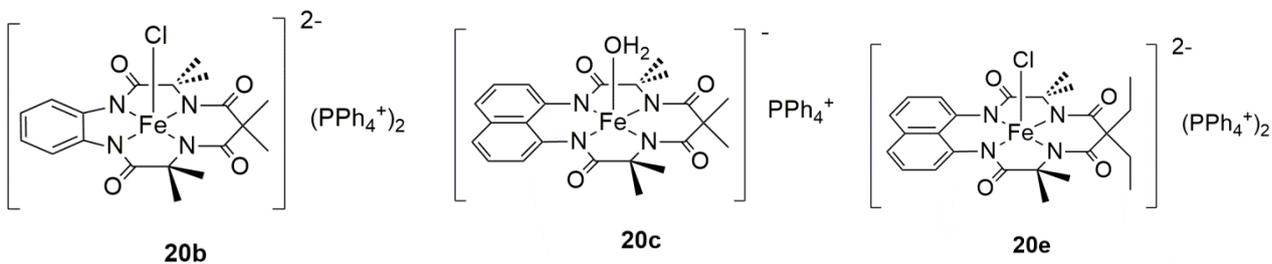
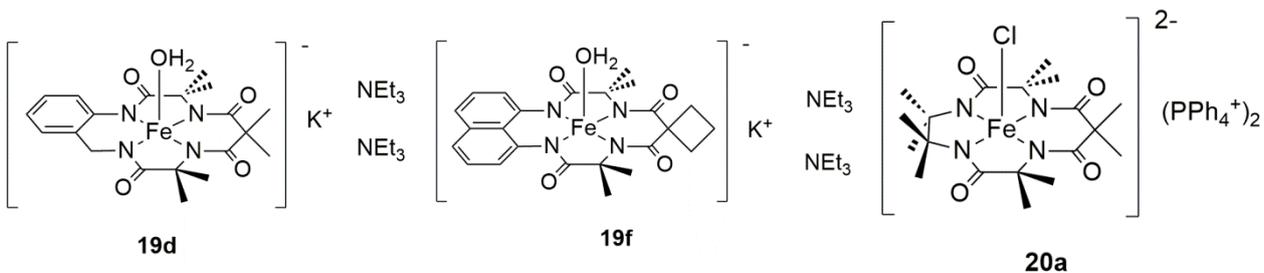
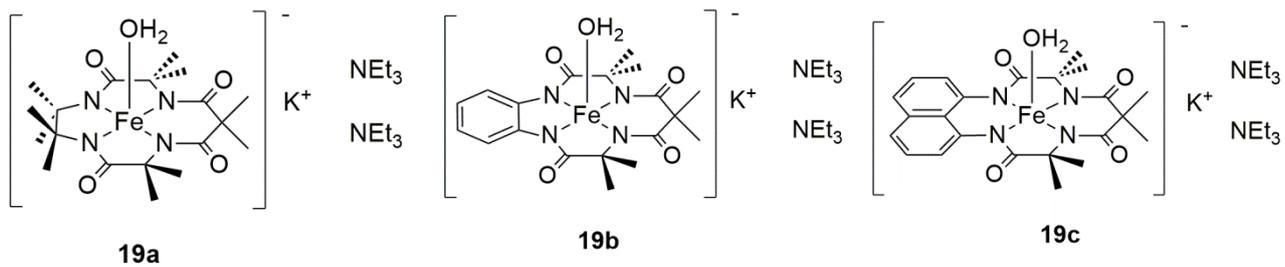
16

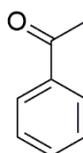


17



18

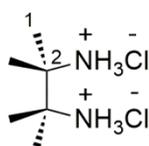




j

5.4 Synthesen der Ligandenvorstufen und Liganden

Synthese von 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutanhydrochlorid (**1**)



1

$C_6H_{18}Cl_2N_2$
189.13 g/mol

2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (**I**) (6.11 g, 34.7 mmol) wird in konz. Salzsäure (100 mL) suspendiert und auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird Zinnpulver (68.2 g, 575 mmol) portionsweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt und danach mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit Kalilauge (50 mL, 16 M) versetzt. Der entstandene graue Niederschlag wird über Celite filtriert. Das erhaltene farblose Filtrat wird unter Atmosphärendruck fraktionierend destilliert, bis das Destillat keinen basischen pH-Wert mehr aufweist. Danach wird das farblose Destillat mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Anschließend wird das Wasser unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destillativ entfernt.

Ausbeute: 5.90 g (31.2 mmol; 92% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

1H -NMR (400.1 MHz, D_2O , RT): $\delta = 1.49$ (s, 12H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, D_2O , RT): $\delta = 58.4$ (s, C_2), 21.2 (s, C_1) ppm.

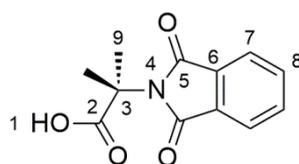
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2826 (s, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2777 (s, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2776 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1604 (s, $\delta(\text{N-H})$).

Schmelzpunkt: > 300 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ber.	38.10	9.59	14.81	
$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$ exp.	37.64	9.59	14.89	

Synthese von 2-(1,3-Dioxoisindolin-2-yl)-2-methylpropansäure (**2**)



2

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$
233.22 g/mol

2-Amino-2-methylpropansäure (**III**) (19.8 g, 190 mmol) und Phthalsäureanhydrid (**II**) (34.3 g, 232 mmol) werden für 45 min auf 190 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf 100°C wird das Reaktionsgemisch in gesättigte NaHCO_3 -Lösung (200 mL) gegeben und das Reaktionsgefäß mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (100 mL) und NaOH -Lösung (100 mL, 1%) ausgespült. Der gebildete farblose Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Der dabei entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert und bei 70 °C im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 42.0 g (180 mmol; 95% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 7.83-7.81 (m, 2H, H-8), 7.72-7.70 (m, 2H, H-7), 1.88 (s, 6H, H-9) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 178.2$ (s, C_2), 168.4 (s, C_5), 134.3 (s, C_6), 131.9 (s, C_8), 123.4 (s, C_7), 60.3 (s, C_3), 24.5 (s, C_9) ppm.

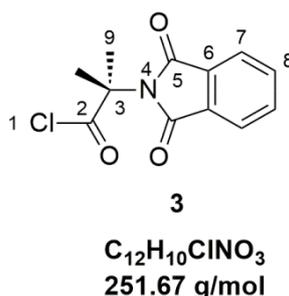
IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2941$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 1704 (s, $\nu(\text{C=O})$).

Schmelzpunkt: 155-156 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ ber.	61.80	4.75	6.01	
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ exp.	61.38	4.69	5.82	

Synthese von 2-(1,3-Dioxoisindolin-2-yl)-2-methylpropansäurechlorid (**3**)



Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **2** (13.0 g, 55.7 mmol) wird in trockenem, entgastem Toluol (100 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Danach wird bei dieser Temperatur Oxalylchlorid (15.8 mL, 21.2 g, 167 mmol) innerhalb von 10 min hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im ÖPV entfernt und zum farblosen Rückstand trockenes, entgastes *n*-Pentan (50 mL) hinzugegeben. Die farblose Suspension wird über Nacht gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 13.4 g (53.2 mmol; 96% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 7.88\text{-}7.85$ (m, 2H, H-8), $7.79\text{-}7.76$ (m, 2H, H-7), 1.93 (s, 6H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 174.8$ (s, C_2), 167.8 (s, C_5), 134.5 (s, C_6), 131.5 (s, C_8), 123.6 (s, C_7), 67.5 (s, C_3), 24.2 (s, C_9) ppm.

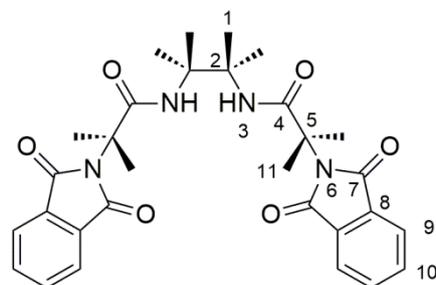
IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3000$ (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 2950 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1777 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1694 (s, $\nu(\text{C=O})$).

Schmelzpunkt: $82\text{-}83$ °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$ ber.	57.27	4.01	5.57	
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$ exp.	57.47	3.98	5.64	

Synthese von *N,N'*-(2,3-Dimethylbutan-2,3-diyl)bis(2-(1,3-dioxoiso-indolin-2-yl)-2-methylpropanamid) (**4a**)



4a

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6$
546.61 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **1** (4.33 g, 22.9 mmol) und Triethylamin (23.9 mL, 17.4 g, 172 mmol) werden in trockenem, entgastem Dichlormethan (200 mL) vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C

abgekühlt. Danach wird bei dieser Temperatur eine Lösung von Verbindung **3** (12.1 g, 48.1 mmol) in trockenem, entgastem Dichlormethan (20 mL) über einen Zeitraum von 30 min hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit wässriger KOH-Lösung (175 mL, 1 M), zweimal mit wässriger HCl-Lösung (1 x 175 mL, 0.01 M, 1 x 175 mL, 1 M) und gesättigter NaCl-Lösung (175 mL) gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Es entsteht ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 12.2 g (22.3 mmol; 97% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.75-7.73 (m, 4H, H-10), 7.66-7.64 (m, 4H, H-9), 7.01 (s, 2H, H-3), 1.69 (s, 12H, H-11), 1.38 (s, 12H, H-1) ppm.

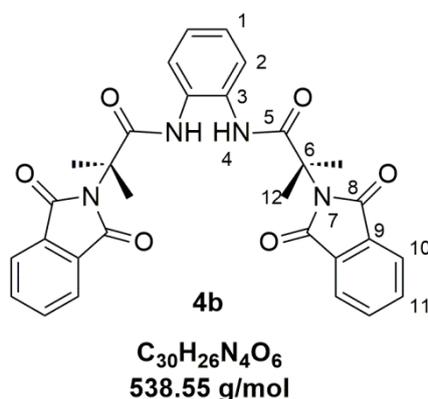
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ = 173.1 (s, C₄), 168.3 (s, C₇), 133.5 (s, C₈), 131.8 (s, C₁₀), 122.6 (s, C₉), 61.7 (s, C₅), 61.0 (s, C₂), 24.5 (s, C₁₁), 21.6 (s, C₁) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3382 (m, ν (N-H)), 3283 (w, ν (N-H)), 3071 (w, ν (C-H) aromatisch), 3000 (w, ν (C-H) aromatisch), 2947 (w, ν (C-H) aliphatisch), 1696 (s, ν (C=O)), 1667 (s, δ (N-H)).

Schmelzpunkt: 240-241 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₃₀ H ₃₄ N ₄ O ₆ ber.	65.92	6.27	10.25	
C ₃₀ H ₃₄ N ₄ O ₆ exp.	65.23	6.27	10.11	

Synthese von *N,N'*-(1,2-phenylene)bis(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropanamid) (**4b**)

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **3** (7.19 g, 28.6 mmol) wird in trockenem, entgastem THF (60 mL) vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Danach wird bei dieser Temperatur eine Lösung aus Triethylamin (4.38 mL, 3.19 g, 31.5 mmol) und *o*-Phenylendiamin (**V**) (1.54 g, 14.0 mmol) in trockenem, entgastem THF (35 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach für 18 h bei Raumtemperatur und danach für 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlung wird das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Es resultiert ein farbloser bis blassgelber Feststoff, welcher anschließend in Dichlormethan (200 mL) gelöst und nacheinander mit HCl (2 x 75 mL, 0.1 M) und mit 5%iger NaHCO₃ (2 x 50 mL) gewaschen wird. Die organische Phase wird dann vom Lösungsmittel befreit und der entstandene farblose Feststoff für 4 h bei 50 °C im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 7.34 g (12.0 mmol; 86% d. Th. (0.85 eq DCM) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 9.42 (s, 2H, H-4), 7.84-7.82 (m, 4H, H-11), 7.77-7.75 (m, 4H, H-10), 7.51-7.49 (m, 2H, H-1), 7.18-7.15 (m, 2H, H-2), 1.73 (s, 12H, H-12) ppm.

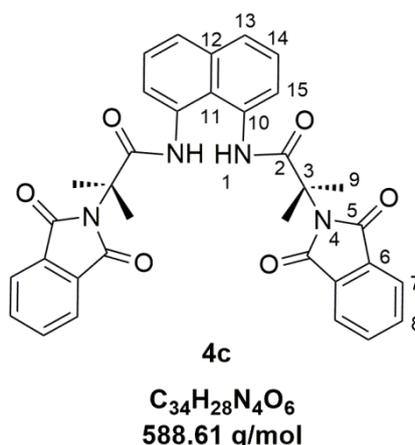
¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 171.6 (s, C₅), 168.3 (s, C₈), 134.5 (s, C₉), 131.7 (s, C₁₁), 130.5 (s, C₃), 125.1 (s, C₁), 124.2 (s, C₂), 122.9 (s, C₁₀), 61.1 (s, C₆), 24.3 (s, C₁₂) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3340 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3244 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2993 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1693 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1662 (s, $\delta(\text{N-H})$).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$ ber.	66.91	4.87	10.40	
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6 \times 0.85 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ber.	60.67	4.57	9.17	
exp. Werte	60.60	4.59	9.01	

Synthese von *N,N'*-(Naphthalen-1,8-diyl)bis(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropanamid) (**4c**)



Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1,8-Naphthalindiamin (**VI**) (1.85 g, 11.7 mmol) und Triethylamin (12.2 mL, 8.88 g, 87.8 mmol) werden in trockenem, entgastem Dichlormethan (40 mL) vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur eine Lösung aus Verbindung **3** (6.18 g, 24.6 mmol) in trockenem, entgastem Dichlormethan (15 mL) über einen Zeitraum von 10 min hinzugegeben und dann für 20 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die ockerfarbene Reaktionsmischung mit wässriger KOH-Lösung (130 mL, 1 M), zweimal mit wässriger HCl-Lösung (1 x 130 mL, 0.01 M, 1 x 130 mL, 1 M) und

gesättigter NaCl-Lösung (130 mL) gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Das orangene Rohprodukt wird im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 6.80 g (10.1 mmol; 86% d. Th. (1 eq DCM) eines orangenen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 9.51 (s, 2H, H-1), 7.84 (d, 3J = 8 Hz, 2H, H-13), 7.81-7.79 (m, 4H, H-8), 7.69-7.67 (m, 4H, H-7), 7.58 (d, 3J = 8 Hz, 2H, H-15), 7.51 (t, 3J = 8 Hz, 2H, H-14), 1.88 (s, 12H, H-9) ppm.

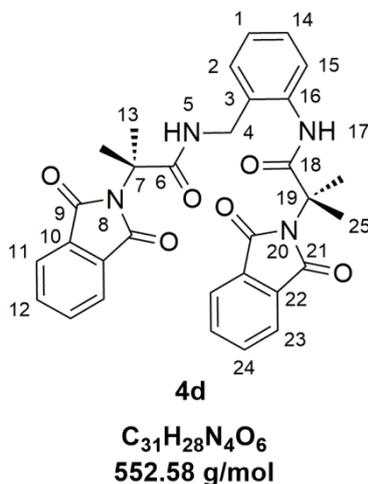
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 173.3 (s, C₂), 168.5 (s, C₅), 135.5 (s, C₁₀), 134.5 (s, C₁₂), 133.0 (s, C₆), 131.5 (s, C₈), 127.4 (s, C₇), 126.7 (s, C₁₄), 126.4 (s, C₁₃), 125.3 (s, C₁₁), 122.9 (s, C₁₅), 61.5 (s, C₃), 24.7 (s, C₉) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3342 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3310 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2993 (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1703 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1665 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1493 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6 \times 1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.	62.41	4.49	8.32	
exp. Werte	62.11	4.48	8.17	

Synthese von 2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-N-(2-(2-(1,3-dioxisoindolin-2-yl)-2-methylpropanamido)benzyl)-2-methylpropanamid (**4d**)



Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **3** (7.19 g, 28.6 mmol) wird in trockenem, entgastem THF (60 mL) vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Danach wird bei dieser Temperatur eine Lösung aus Triethylamin (4.38 mL, 3.19 g, 31.5 mmol) und 2-Aminobenzylamin (**VII**) (1.75 g, 14.0 mmol) in trockenem, entgastem THF (35 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach für 18 h bei Raumtemperatur und danach für 2 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Gemisch filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird danach unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destillativ entfernt. Es resultiert ein farblos bis blaugelber Feststoff, welcher anschließend in Dichlormethan (200 mL) gelöst und mit HCl (2 x 75 mL, 0.1 M) und danach mit 5%iger NaHCO₃ (2 x 50 mL) gewaschen wird. Die organische Phase wird anschließend vom Lösungsmittel befreit und der entstandene farblose Feststoff für 4 h bei 50 °C im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 6.80 g (11.8 mmol; 84% d. Th. (0.30 eq DCM) eines blaugelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 9.92 (s, 1H, H-17), 7.76 (d, ³J = 8 Hz, 1H, H-15), 7.73-7.68 (m, 4H, H-23, H-24), 7.64-7.60 (m, 2H, H-12), 7.57-7.54 (m, 2H, H-11), 7.31-7.27 (m, 1H, H-2), 7.10-7.04 (m,

2H, H-1, H-14), 6.49 (t, $^3J = 8$ Hz, 1H, H-5), 4.15 (d, $^3J = 4$ Hz, 2H, H-4), 1.92 (s, 6H, H-13), 1.42 (s, 6H, H-25) ppm.

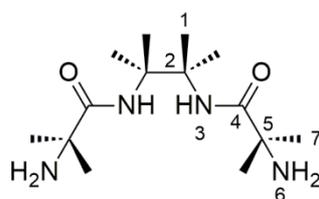
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 173.9$; 172.7 (s, $\text{C}_6 + \text{C}_{18}$), 169.0; 168.2 ($\text{C}_9 + \text{C}_{21}$), 136.4; 134.2; 133.7; 132.5; 131.9; 130.7; 130.0; 128.8; 125.4; 125.3; 123.2; 122.8 (s, C_{arom}), 62.1; 61.0 (s, $\text{C}_7 + \text{C}_{19}$), 40.7 (s, C_4), 25.1; 24.5 (s, $\text{C}_{13} + \text{C}_{25}$) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3304$ (m, $\nu(\text{N-H})$), 2992 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2961 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2938 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1706 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1658 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1523 (m, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$ ber.	67.38	5.11	10.14	
$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6 \times 0.30 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.	65.03	4.99	9.69	
exp. Werte	65.26	5.15	9.47	

Synthese von *N,N'*-(2,3-Dimethylbutan-2,3-diyl)bis(2-amino-2-methyl-propanamid) (**5a**)



5a
 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$
 286.41 g/mol

Verbindung **4a** (9.62 g, 17.6 mmol) wird in Ethanol (250 mL) suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wird zur Reaktionsmischung Hydrazinhydrat (1.47 mL, 1.48 g, 37.0 mmol, 80% in H_2O) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der verbleibende farblose Feststoff mit einer wässrigen HCl-Lösung (500 mL, 2 M) versetzt. Die farblose Suspension wird für 10 min auf 80 °C erhitzt und anschließend nach Abkühlung

des Reaktionsgemisches filtriert. Das farblose Filtrat wird durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (4 x 150 mL) extrahiert. Danach werden die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

Ausbeute: 3.16 g (11.0 mmol; 63% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 8.34 (s, 2H, H-3), 1.51 (s, 4H, H-6), 1.41 (s, 12H, H-7), 1.31 (s, 12H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ = 178.8 (s, C₄), 60.9 (s, C₂), 55.7 (s, C₅), 29.2 (s, C₇), 22.4 (s, C₁) ppm.

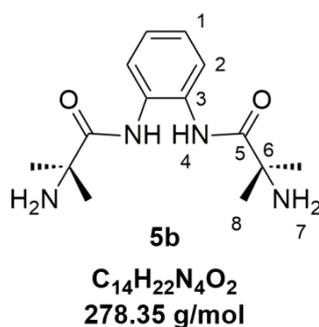
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3391 (w, ν (N-H)), 3295 (m, ν (N-H)), 2987 (m, ν (C-H) aliphatisch), 2966 (m, ν (C-H) aliphatisch), 1673 (s, ν (C=O)), 1636 (s, δ (N-H)), 1485 (s, δ (C-H) aliphatisch), 1456 (s, δ (C-H) aliphatisch).

Schmelzpunkt: 105-106 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₂ ber.	58.71	10.56	19.56	
exp. Werte	58.51	10.03	19.42	

Synthese von *N,N'*-(1,2-phenylene)bis(2-amino-2-methylpropanamid) (**5b**)



Verbindung **4b** (6.79 g, 11.1 mmol) wird in Ethanol (150 mL) suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wird zum Reaktionsgemisch Hydrazinhydrat (1.00 mL, 1.01 g, 25.2 mmol, 80% in H₂O) hinzugegeben und für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der verbleibende farblose Feststoff mit einer wässrigen HCl-Lösung (425 mL, 2 M) versetzt. Die farblose Suspension wird für 10 min auf 80 °C erhitzt und anschließend nach Abkühlung filtriert. Das farblose Filtrat wird durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf einem pH-Wert von 12 eingestellt. Die wässrige Phase wird dann mit Dichlormethan (4 x 100 mL) extrahiert. Danach werden die vereinten organischen Phasen destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen, woraus ein farbloser Feststoff resultiert.

Ausbeute: 1.63 g (5.86 mmol; 53% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

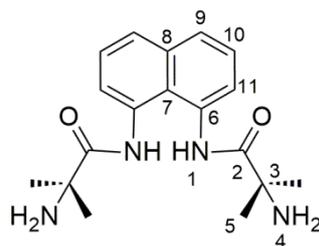
¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 7.61-7.57 (m, 2H, H-1), 7.16-7.11 (m, 2H, H-2), 4.71 (br s, 4H, H-7), 1.29 (s, 12H, H-8) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 176.7 (s, C₅), 131.0 (s, C₃), 124.8 (s, C₁), 124.1 (s, C₂), 54.9 (s, C₆), 28.7 (s, C₈) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3389 (w, ν (N-H)), 3359 (w, ν (N-H)), 3238 (m, ν (N-H)), 2963 (m, ν (C-H) aliphatisch), 2926 (m, ν (C-H) aliphatisch), 1656 (s, ν (C=O)), 1591 (s, δ (N-H)), 1506 (s, ν (C-C) aromatisch), 1438 (s, δ (C-H) aliphatisch).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₁₄ H ₂₂ N ₄ O ₂ ber.	60.41	7.97	20.13	
exp. Werte	59.62	7.64	20.01	

Synthese von *N,N'*-(naphthalen-1,8-diyl)bis(2-amino-2-methylpropanamid) (**5c**)**5c**

C₁₈H₂₄N₄O₂
328.41 g/mol

Verbindung **4c** (2.00 g, 2.97 mmol) wird in Ethanol (100 mL) suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wird zum Reaktionsgemisch Hydrazinhydrat (295 µL, 297 mg, 7.43 mmol, 80% in H₂O) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der verbleibende braune Feststoff mit einer wässrigen HCl-Lösung (100 mL, 2 M) versetzt. Die hellbraune Suspension wird für 10 min auf 80 °C erhitzt und anschließend nach Abkühlung filtriert. Das hellbraune Filtrat wird durch Zugabe von Kaliumhydroxid auf einen pH-Wert von 14 eingestellt. Dann wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Der resultierende dunkelvioletten Feststoff wird mit Chloroform (3x 100 mL) ausgeschüttelt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Es resultiert ein dunkelgrüner bis brauner Feststoff.

Ausbeute: 540 mg (1.64 mmol; 55% d. Th.) eines dunkelgrünen bis braunen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 7.87 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 4 Hz, 2H, H-9), 7.75 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 4 Hz, 2H, H-11), 7.46 (t, ³J = 8 Hz, 2H, H-10), 5.14 (br s, 4H, H-4), 1.33 (s, 12H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 177.7 (s, C₂), 135.4 (s, C₆), 134.0 (s, C₈), 125.8 (s, C₁₀), 125.4 (s, C₉), 122.7 (s, C₇), 122.0 (s, C₁₁), 55.4 (s, C₃), 28.8 (s, C₅) ppm.

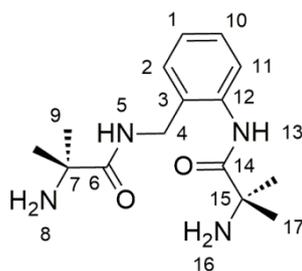
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3380 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3295 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2985 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2958 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1670 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1603 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1485 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1442 (m, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch).

Schmelzpunkt: 219-220 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ ber.	65.83	7.37	17.06	
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \times 0.08 \text{CHCl}_3$ ber.	64.25	7.18	16.58	
exp. Werte	64.39	7.01	16.49	

Synthese von 2-Amino-N-(2-(2-amino-2-methylpropanamido)benzyl)-2-methylpropanamid (5d)



5d
 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$
 292.38 g/mol

Verbindung **4d** (530 mg, 917 μmol) wird in Ethanol (30 mL) suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wird zum Reaktionsgemisch Hydrazinhydrat (76.1 μL , 76.8 mg, 1.92 mmol, 80% in H_2O) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destillativ entfernt und der verbleibende farblose Feststoff mit einer wässrigen HCl-Lösung (60 mL, 2 M) versetzt. Die farblose Suspension wird für 10 min auf 80 °C erhitzt und anschließend nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur, filtriert und mehrfach mit

Wasser gewaschen. Das Filtrat wird durch Zugabe von konz. NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Dann wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (4x 50 mL) extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 220 mg (711 μmol ; 76% d. Th. (0.20 eq DCM) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ = 10.01 (br s, 1H, H-13), 8.07 (br s, 1H, H-5), 7.85 (d, 3J = 8 Hz, 1H, H-11), 7.31-7.27 (m, 2H, H-2, H-10), 7.12 (t, 3J = 8 Hz, 1H, H-1), 4.31 (d, 3J = 8 Hz, 2H, H-4), 1.59 (br s, 4H, H-8, H-16), 1.43 (s, 6H, H-9), 1.31 (s, 6H, H-17) ppm.

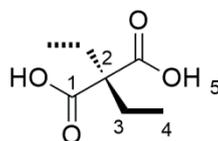
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ = 178.3; 177.1 (s, $\text{C}_{14} + \text{C}_6$), 137.0; 130.6; 130.2; 128.7; 125.2; 124.0 (s, C_{arom}), 56.0; 55.2 (s, $\text{C}_7 + \text{C}_{15}$), 40.5 (s, C_4), 29.5; 29.2 (s, $\text{C}_9 + \text{C}_{17}$) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3356 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3330 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2972 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2932 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1684 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1636 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1506 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1447 (s, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ ber.	61.62	8.27	19.16	
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2 \times 0.20 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ber.	59.01	7.95	18.11	
exp. Werte	59.38	8.13	17.94	

Synthese von 2,2-Diethylmalonsäure (6a)



6a

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$
160.17 g/mol

Diethyl-2,2-diethylmalonat (**IX**) (1.11 mL, 1.10 g, 5.00 mmol) wird in ein Gemisch aus Ethanol (8 mL) und Wasser (4 mL) gegeben. Zu diesem Gemisch wird Kaliumhydroxid (1.12 g, 20.0 mmol) hinzugegeben und das Gemisch für 20 h bei 100 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Zum Rückstand wird Wasser (30 mL) hinzugegeben und mit wässriger HCl-Lösung (2 M) das Gemisch auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Danach wird mit Diethylether (3x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 790 mg (4.93 mmol; 99% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 2.01 (q, ³J = 8 Hz, 4H, H-3), 0.92 (t, ³J = 8 Hz, 6H, H-4) ppm.

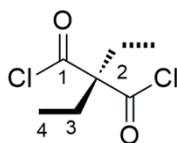
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ = 177.1 (s, C₁), 59.1 (s, C₂), 27.8 (s, C₃), 9.2 (s, C₄) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2978 (m, ν (O-H)), 2882 (m, ν (C-H) aliphatisch), 1691 (s, ν (C=O)).

Schmelzpunkt: 124-125 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₇ H ₁₂ O ₄ ber.	52.49	7.55	0	
C ₇ H ₁₂ O ₄ exp.	52.35	7.53	0	

Synthese von 2,2-Diethylmalonyldichlorid (**7a**)**7a**

C₇H₁₀Cl₂O₂
197.06 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **6a** (2.50 g, 15.6 mmol) wird in einem Gemisch aus Dimethylformamid (3 Tropfen) und trockenem, entgastem Dichlormethan (20 mL) gelöst. Anschließend wird Oxalylchlorid (4.45 mL, 5.94 g, 46.8 mmol) über einen Zeitraum von 5 min hinzugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch fraktionierende Destillation im ÖPV ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei einer Dampftemperatur von 35 °C erhalten.

Ausbeute: 2.26 g (11.5 mmol; 74% d. Th.) eines blassgelben Öls.

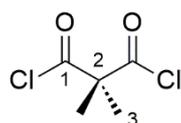
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 2.17 (q, ³J = 8 Hz, 4H, H-3) , 0.91 (t, ³J = 8 Hz, 6H, H-4) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ = 171.1 (s, C₁), 78.3 (s, C₂), 25.0 (s, C₃), 8.1 (s, C₄) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2982 (m, ν (C-H) aliphatisch), 2887 (m, ν (C-H) aliphatisch), 1790 (s, ν (C=O)), 1771 (s, ν (C=O)), 715 (s, ν (C-Cl)).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₇ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ ber.	42.67	5.11	0	
C ₇ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ exp.	42.77	5.11	0	

Synthese von 2,2-Dimethylmalonyldichlorid (**7b**)**7b**

$C_5H_6Cl_2O_2$
169.01 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Dimethylmalonsäure (**IV**) (8.90 g, 66.0 mmol) wird in einem Gemisch aus trockenem, entgastem Dimethylformamid (660 μ L, 630 mg, 8.58 mmol) und trockenem, entgastem Dichlormethan (30 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird bei dieser Temperatur Oxalylchlorid (18.8 mL, 25.1 g, 198 mmol) über einen Zeitraum von 75 min hinzugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch fraktionierende Destillation im Membranpumpenvakuum bei einer Dampftemperatur von 45 °C erhalten.

Ausbeute: 9.42 g (55.7 mmol; 84% d. Th.) eines farblosen Öls.

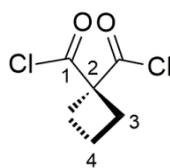
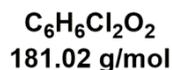
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 1.68 (s, 6H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 172.1 (s, C_1), 69.3 (s, C_2), 23.3 (s, C_3) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2999 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2881 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1787 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1466 (m, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch), 719 (s, $\nu(\text{C-Cl})$).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$C_5H_6Cl_2O_2$ ber.	35.53	3.58	0	
$C_5H_6Cl_2O_2$ exp.	35.64	3.47	0	

Synthese von Cyclobutan-1,1-dicarbonyldichlorid (**7c**)**7c**

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure (**VIII**) (1.33 g, 13.9 mmol) wird in einem Gemisch aus Dimethylformamid (3 Tropfen) und trockenem, entgastem Dichlormethan (20 mL) gelöst. Anschließend wird Oxalylchlorid (10.6 mL, 14.1 g, 111 mmol) über einen Zeitraum von 5 min hinzugeben. Danach wird das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch fraktionierende Destillation im ÖPV ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei einer Dampftemperatur von 30 °C erhalten.

Ausbeute: 1.82 g (10.1 mmol; 73% d. Th.) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 2.74$ (t, $^3J = 8$ Hz, 4H, H-3), 2.05 (quint, $^3J = 8$ Hz, 2H, H-4) ppm.

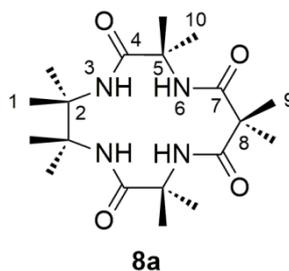
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 169.6$ (s, C_1), 71.5 (s, C_2), 29.9 (s, C_3), 14.7 (s, C_4) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2962$ (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1780 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1432 (w, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch), 730 (s, $\nu(\text{C-Cl})$).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ ber.	39.81	3.34	0	
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ exp.	39.73	3.24	0	

Synthese von 2,2,5,5,6,6,9,9,12,12-Decamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclo-tridecan-3,8,11,13-tetraon (**8a**)



8a

$C_{19}H_{34}N_4O_4$
382.50 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Triethylamin (1.22 mL, 890 mg, 8.80 mmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (400 mL) vorgelegt. Verbindung **5a** (1.15 g, 4.00 mmol) und Verbindung **7b** (528 μ L, 680 mg, 4.00 mmol) werden jeweils in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (je 20 mL) gelöst und beide Lösungen gleichzeitig über Spritzen unter Eisbadkühlung bei 0 °C innerhalb von 1 h zum vorgelegten NEt_3 /THF-Gemisch hinzugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 2 h bei 25 °C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das blassgelbe Rohprodukt wird mehrfach aus Ethylacetat umkristallisiert, bis keine Spuren von Verbindung **7b** mehr nachgewiesen werden können.

Ausbeute: 1.11 g (2.90 mmol; 73% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

1H -NMR (400.1 MHz, $DMSO-d_6$, 50 °C): δ = 7.47 (s, 2H, H-3), 5.84 (s, 2H, H-6), 1.43 (s, 6H, H-9), 1.34 (s, 12H, H-10), 1.28 (s, 12H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $DMSO-d_6$, 50 °C): δ = 172.7 (s, C_4), 171.3 (s, C_7), 59.9 (s, C_2), 57.3 (s, C_5), 51.1 (s, C_8), 25.0 (s, C_{10}), 22.3 (br s, C_1), 21.3 (s, C_9) ppm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 417 ($C_{19}H_{34}N_4O_4Cl^-$, neg. Modus)

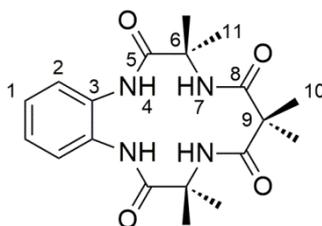
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3530 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3373 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3225 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2986 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1674 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1637 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1517 (s, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch).

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 260 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ ber.	59.66	8.96	14.65	
$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ exp.	59.50	8.89	14.74	

Synthese von 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-3,4,8,9-tetrahydro-1H-benzo[e][1,4,7,10]tetraaza-cyclotridecine-2,5,7,10(6H,11H)-tetraon (**8b**)



8b

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$
374.43 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Trockenes, entgastes Tetrahydrofuran (5 mL) wird vorgelegt. Verbindung **5b** (401 mg, 1.44 mmol) mit Triethylamin (408 μL , 297 mg, 2.94 mmol) und Verbindung **7b** (209 μL , 268 mg, 1.58 mmol) werden jeweils in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (je 15 mL) gelöst. Beide Lösungen werden gleichzeitig über Spritzen unter Eisbadkühlung bei 0 °C innerhalb von 1 h zum vorgelegten THF hinzuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei 25 °C gerührt. Danach wird der entstandene Niederschlag

abfiltriert und mehrfach mit kaltem Wasser und danach mit Diethylether gewaschen. Es entsteht ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 385 mg (1.03 mmol; 72% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 8.29 (s, 2H, H-4), 7.75 (s, 2H, H-7), 7.47-7.44 (m, 2H, H-1), 7.18-7.15 (m, 2H, H-2), 1.47 (s, 12H, H-11), 1.45 (s, 6H, H-10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 173.0 (s, C₅), 172.5 (s, C₈), 130.4 (s, C₃), 125.7 (s, C₁), 125.1 (s, C₂), 57.6 (s, C₆), 50.7 (s, C₉), 25.0 (s, C₁₁), 22.1 (s, C₁₀) ppm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 409 (C₁₉H₂₆N₄O₄Cl⁻, neg. Modus)

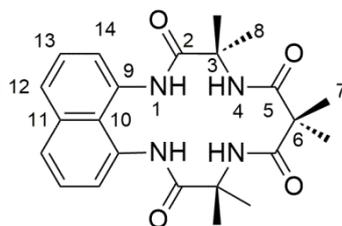
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3397 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3325 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2994 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2953 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1634 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1597 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1489 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1449 (s, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch).

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 300 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ ber.	60.95	7.00	14.96	
C ₁₉ H ₂₆ N ₄ O ₄ exp.	60.97	7.06	14.81	

Synthese von 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-3,4,8,9-tetrahydro-1*H*-naphtho-[1,8-*ef*][1,4,8,11]-tetraazacyclotetradecin-2,5,7,10(6*H*,11*H*)-tetraon (**8c**)

**8c**

C₂₃H₂₈N₄O₄
424.49 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Trockenes, entgastes Tetrahydrofuran (30 mL) und Triethylamin (756 μ L, 550 mg, 5.22 mmol) werden vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Verbindung **5c** (570 mg, 1.74 mmol) und Verbindung **7b** (254 μ L, 324 mg, 1.92 mmol) werden jeweils in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (je 20 mL) gelöst. Beide Lösungen werden gleichzeitig über Spritzen bei 0 °C innerhalb von 1 h zum vorgelegten NEt₃/THF-Gemisch hinzuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 20 h bei 25 °C gerührt. Danach erfolgt eine Aufreinigung des Rohproduktes mittels MPLC-Säulen chromatographie über Kieselgel. Als Elutionsgemisch kommt eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat zum Einsatz. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleibt ein blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 490 mg (1.15 mmol; 66% d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ = 9.41 (s, 2H, H-1), 7.82 (d, ³J= 8 Hz, 2H, H-12), 7.64 (s, 2H, H-4), 7.55 (d, ³J= 8 Hz, 2H, H-14), 7.48 (t, ³J= 8 Hz, 2H, H-13), 1.52 (s, 12H, H-8), 1.38 (s, 6H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ = 175.5 (s, C₂), 172.7 (s, C₅), 135.5 (s, C₉), 133.6 (s, C₁₁), 126.7 (s, C₁₃), 125.4 (s, C₁₂), 125.3 (s, C₁₀), 124.9 (s, C₁₄), 57.7 (s, C₃), 50.3 (s, C₆), 25.1 (s, C₈), 22.4 (s, C₇) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3383 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3356 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2985 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2941 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1669 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1478 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1419 (s, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch).

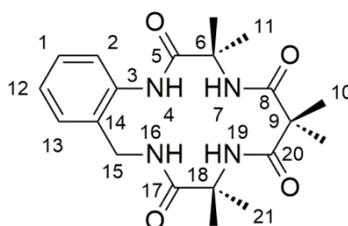
ESI-MS (MeCN): $m/z = 423$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4^-$, neg. Modus)

Schmelzpunkt: 220-221 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ ber.	65.08	6.65	13.20	
$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \times 0.3$ EtOAc ber.	64.46	6.80	12.42	
exp. Werte	64.34	6.65	12.51	

Synthese von 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-3,4,8,9,11,12-hexahydrobenzo[e][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine-2,5,7,10(1*H*,6*H*)-tetraon (**8d**)



8d

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$
388.46 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Trockenes, entgastes Tetrahydrofuran (10 mL) wird vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Verbindung **5d** (492 mg, 1.68 mmol) und Verbindung **7b** (245 μL , 313 mg, 1.85 mmol) werden jeweils in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (je 15 mL) gelöst. Zur Lösung von Verbindung **5d** wird Triethylamin (477 μL , 347 mg, 3.43 mmol) hinzugegeben. Beide Lösungen werden gleichzeitig über Spritzen bei 0 °C innerhalb von 1 h zum vorgelegten NEt_3/THF -Gemisch hinzuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 20 h bei 25 °C

gerührt. Danach erfolgt eine Aufreinigung des Rohproduktes mittels MPLC-Säulenchromatographie über Kieselgel. Als Elutionsgemisch kommt eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat zum Einsatz. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleibt ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 350 mg (901 μmol ; 54% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 8.22 (s, 1H, H-4), 7.99 (t, 3J = 4 Hz, 1H, H-16), 7.79 (d, 3J = 8 Hz, 1H, H-2), 7.60 (s, 1H, H-7), 7.37 (s, 1H, H-19), 7.33-7.26 (m, 2H, H-1, H-13), 7.08 (t, 3J = 8 Hz, 1H, H-12), 4.07 (d, 3J = 4 Hz, 2H, H-15), 1.49 (s, 6H, H-10), 1.35 (s, 12H, H-11, H-21) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 174.7 (s, C₁₇), 172.8 (s, C₂₀), 172.6 (s, C₅), 171.4 (s, C₈), 137.1 (s, C₃), 131.7 (s, C₁/C₁₃), 129.4 (s, C₁₄), 128.0 (s, C₁/C₁₃), 124.1 (s, C₁₂), 122.9 (s, C₂), 57.2 (s, C₉), 57.1 (s, C₆/C₁₈), 50.1 (s, C₆/C₁₈), 42.8 (s, C₁₅), 25.3 (s, C₁₀), 25.0 (s, C₁₁/C₂₁), 22.3 (s, C₁₁/C₂₁) ppm.

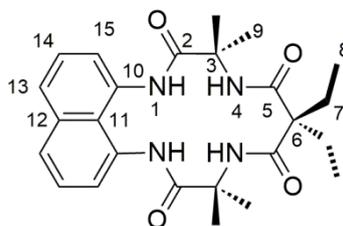
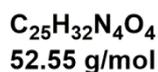
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3407 (m, $\nu(\text{N-H})$), 3341 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2978 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1715 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1637 (m, $\delta(\text{N-H})$), 1514 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1449 (s, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch).

Schmelzpunkt: 275-276 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₄ ber.	61.84	7.27	14.42	
C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₄ exp.	61.33	7.26	13.99	

Synthese von 6,6-Diethyl-3,3,9,9-tetramethyl-3,4,8,9-tetrahydro-1*H*-naphtho[1,8-ef][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine-2,5,7,10(6*H*,11*H*)-tetraon (**8e**)

**8e**

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Trockenes, entgastes Tetrahydrofuran (40 mL) und Triethylamin (398 μ L, 290 mg, 2.75 mmol) werden vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Verbindung **5c** (300 mg, 914 μ mol) und Verbindung **7a** (173 μ L, 199 mg, 1.01 mmol) werden jeweils in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (je 20 mL) gelöst. Beide Lösungen werden gleichzeitig über Spritzen bei 0 °C innerhalb von 1 h zum vorgelegten NEt₃/THF-Gemisch hinzuge tropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 20 h bei 25 °C gerührt. Danach erfolgt eine Aufreinigung des Rohproduktes mittels MPLC-Säulen chromatographie über Kieselgel. Als Elutionsgemisch kommt eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat zum Einsatz. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleibt ein blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 85.0 mg (188 μ mol; 21% d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 9.05 (s, 2H, H-1), 7.74 (d, ³J = 8 Hz, 2H, H-13), 7.69 (d, ³J = 8 Hz, 2H, H-15), 7.43 (t, ³J = 8 Hz, 2H, H-14), 6.22 (s, 2H, H-4), 1.99 (q, ³J = 8 Hz, 4H, H-7), 1.68 (s, 12H, H-9), 0.87 (t, ³J = 8 Hz, 6H, H-8) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 175.5 (s, C₂), 173.4 (s, C₅), 136.6 (s, C₁₀), 133.4 (s, C₁₂), 128.2 (s, C₁₄), 126.1 (s, C₁₃), 125.6 (s, C₁₁),

124.9 (s, C₁₅), 59.5 (s, C₃), 25.8 (s, C₉), 23.0 (s, C₆),
22.8 (s, C₇), 8.7 (s, C₈) ppm.

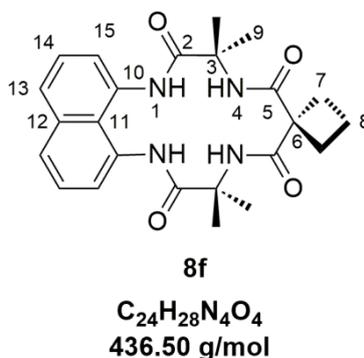
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3379 (w, ν (N-H)), 3399 (m, ν (N-H)), 3361 (m, ν (N-H)), 2973 (m, ν (C-H) aliphatisch), 2926 (m, ν (C-H) aliphatisch), 1680 (s, ν (C=O)), 1516 (s, ν (C-C) aromatisch), 1418 (s, δ (C-H) aliphatisch).

Schmelzpunkt: 253-254 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₅ H ₃₂ N ₄ O ₄ ber.	66.35	7.13	12.38	
C ₂₅ H ₃₂ N ₄ O ₄ x 0.45 EtOAc ber.	65.40	7.29	11.38	
exp. Werte	65.26	7.23	11.54	

Synthese von 3',3',9',9'-Tetramethyl-3',4',8',9'-tetrahydrospiro[cyclobutane-1,6'-naphtho-[1,8-ef][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine]-2',5',7',10'(1'H,11'H)-tetraon (**8f**)



Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Trockenes, entgastes Tetrahydrofuran (20 mL) und Triethylamin (398 μ L, 290 mg, 2.75 mmol) werden vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Verbindung **5c** (300 mg, 914 μ mol) und Verbindung **7c** (122 μ L, 182 mg, 1.01 mmol) werden jeweils in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (je 20 mL) gelöst. Beide Lösungen werden gleichzeitig über Spritzen bei 0 °C

innerhalb von 1 h zum vorgelegten NEt_3 /THF-Gemisch hinzugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 20 h bei 25 °C gerührt. Danach erfolgt eine Aufreinigung des Rohproduktes mittels MPLC-Säulenchromatographie über Kieselgel. Als Elutionsgemisch kommt eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat zum Einsatz. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleibt ein blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 200 mg (458 μmol ; 50% d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, Aceton- d_6 , RT): δ = 9.32 (s, 2H, H-1), 7.87 (d, 3J = 8 Hz, 2H, H-13), 7.74 (d, 3J = 8 Hz, 2H, H-15), 7.52 (s, 2H, H-4), 7.43 (t, 3J = 8 Hz, 2H, H-14), 2.56 (t, 3J = 8 Hz, 4H, H-7), 1.82 (quint, 3J = 8 Hz, 2H, H-8) 1.64 (s, 12H, H-9) ppm.

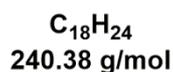
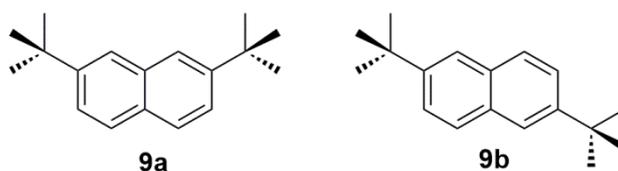
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, Aceton- d_6 , RT): δ = 176.1 (s, C_2), 173.3 (s, C_5), 136.9 (s, C_{10}), 135.2 (s, C_{12}), 127.3 (s, C_{14}), 126.3 (s, C_{13}), 124.2 (s, C_{11}), 124.0 (s, C_{15}), 59.1 (s, C_3), 56.4 (s, C_6), 29.2 (s, C_7), 25.7 (s, C_9), 15.9 (s, C_8) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3374 (w, $\nu(\text{N-H})$), 3310 (m, $\nu(\text{N-H})$), 2988 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2939 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1695 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1645 (s, $\delta(\text{N-H})$), 1472 (s, $\delta(\text{C-H})$ aliphatisch).

Schmelzpunkt: 220-221 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ ber.	66.04	6.47	12.84	
$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \times 0.45$ EtOAc ber.	65.08	6.69	11.77	
exp. Werte	64.94	6.56	11.88	

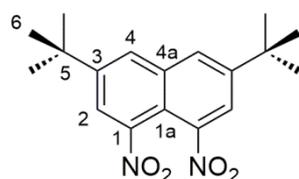
Synthese von 2,6-Di-*tert*-butylnaphthalin (**9a**) und 2,7-Di-*tert*-butylnaphthalin (**9b**)

Naphthalin (**X**) (38.5 g, 300 mmol) wird in 2-Chlor-2-methylpropan (131 mL, 111 g, 1.20 mol) vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wird wasserfreies Aluminiumchlorid (480 mg, 3.60 mmol) hinzugegeben und Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende Feststoff wird in einer siedenden Lösung aus Chloroform (30 mL) und Methanol (30 mL) gelöst und für zwei Tage bei 25 °C gelagert. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und die Mutterlauge mit Wasser (200 mL) versetzt. Danach wird die Lösung mit Petrolether (35-50 °C) (3 x 50 mL) extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen mit wässriger NaOH-Lösung (50 mL, 2 M) und Wasser (50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 62.6 g (260 mmol; 87% d. Th.) eines 1:1 Gemisches von **9a** und **9b**

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.81-7.77 (m, H_{arom.}), 7.66-7.55 (m, H_{arom.}),
1.46 (s, H_{aliph.}) ppm.

Schmelzbereich: 85-105 °C

Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-dinitronaphthalin (**10a**)**10a**

C₁₈H₂₂N₂O₄
330.38 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Das Gemisch aus den Verbindungen **9a** und **9b** (24.0 g, 100 mmol) wird in Essigsäureanhydrid (60 mL, 64.8 g, 630 mmol) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Im Anschluss daran wird zur Reaktionsmischung Salpetersäure (25 mL, rauchend) hinzuge tropft und das Gemisch dann für 2 h bei 25 °C gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch filtriert und die Lösung über Eis gegossen. Die wässrige Phase wird mit einem 1:1 Gemisch aus Petrolether (60–80 °C) und Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Schließlich werden die vereinigten organischen Phasen mit wässriger NaOH-Lösung (100 mL, 2M) und Wasser (100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Kristallisation des Produktes wird das orangefarbene Öl mit Petrolether (300 mL, 60–80 °C) überschichtet und für mindestens sieben Tage im Kühlschrank aufbewahrt.

Ausbeute: 800 mg (2.42 mmol; 5% d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 8.27 (s, 2H, H-4), 8.07 (s, 2H, H-2), 1.46 (s, 18H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ = 150.2 (s, C₄), 145.9 (s, C₃), 135.7 (s, C₁), 129.1 (s, C_{4a}), 125.0 (s, C₂), 113.3 (s, C_{1a}), 35.4 (s, C₅), 31.0 (s, C₆) ppm.

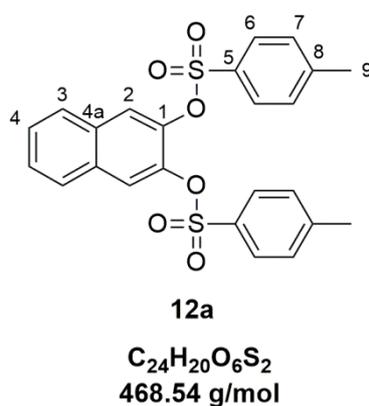
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2967 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2926 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1519 (s, $\nu(\text{N-O})$), 1483 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1356 (m, $\nu(\text{N-O})$).

Schmelzpunkt: 215-216 °C

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ ber.	65.44	6.71	8.48	
exp. Werte	64.46	6.71	8.22	

Synthese von Naphthalin-2,3-diylbis(4-methylbenzolsulfonat) (**12a**)



2,3-Dihydroxynaphthalin (**XI**) (4.00 g, 25.0 mmol) wird in Tetrahydrofuran (15 mL) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Zu dem Gemisch wird wässrige NaOH-Lösung (45 mL, 15 %) hinzugegeben und anschließend eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (11.4 g, 60.0 mmol) in Tetrahydrofuran (70 mL) über einen Zeitraum von 15 Minuten hinzugegropft. Die Lösung wird für 2 h bei 25 °C gerührt. Nach der Zugabe von Ethylacetat (100 mL) wird das Reaktionsgemisch mit Wasser (50 mL) gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 8.72 g (18.6 mmol; 74% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 7.80\text{-}7.76$ (m, 2H, H-3), 7.72 (s, 2H, H-2), 7.67-7.64 (m, 4H, H-6), 7.55-7.51 (m, 2H, H-4), 7.28-7.25 (m, 4H, H-7), 2.45 (s, 6H, H-9) ppm.

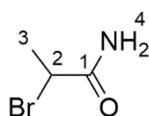
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 145.8$ (s, C_1), 139.5 (s, C_8), 132.3 (s, C_5), 131.8 (s, C_7), 129.9 (s, C_{4a}), 128.8 (s, C_6), 127.9 (s, C_3), 127.4 (s, C_4), 122.5 (s, C_2), 21.9 (s, C_9) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2938$ (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1372 (s, $\nu(\text{R-SO}_2\text{-OR}')$), 1174 (s, $\nu(\text{R-SO}_2\text{-OR}')$).

Elementaranalyse:

	C	H	S	[%]
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$ ber.	61.52	4.30	13.69	
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$ exp.	61.32	4.29	13.65	

Synthese von 2-Brompropanamid (**14**)



14

**$\text{C}_3\text{H}_6\text{BrNO}$
151.99 g/mol**

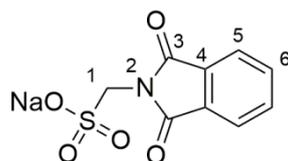
Ammoniaklösung (17.3 mL, 25%) wird auf 0 °C abgekühlt und dazu wird im Anschluss 2-Brompropanoylbromid (2.09 mL, 4.32 g, 20.0 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann für 2 h bei 25 °C gerührt. Schließlich wird das farblose Produkt durch Filtration isoliert und anschließend im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 3.04 g (20.0 mmol; 100% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 6.33$ (br s, 1H, H-4), 5.94 (br s, 1H, H-4), 4.40 (q, $^3J = 8$ Hz, 1H, H-2), 1.89 (d, $^3J = 4$ Hz, 3H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 172.1$ (s, C_1), 44.0 (s, C_2), 23.1 (s, C_3) ppm.

Synthese von Natrium(1,3-dioxoisindolin-2-yl)methansulfonat (**15**)



15

$\text{C}_9\text{H}_6\text{NNaO}_5\text{S}$
263.20 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Natrium (3.31 g, 144 mmol) wird in trockenem, entgastem Methanol (100 mL) unter Eisbadkühlung portionsweise suspendiert und das Gemisch für 30 min gerührt. Im Anschluss daran wird Aminomethansulfonsäure (**XIII**) (8.00 g, 72.0 mmol) hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Feststoff getrocknet. Nach erfolgter Trocknung wird der Feststoff in Dimethylformamid (100 mL) gelöst und die Lösung mit Phthalsäureanhydrid (**II**) (10.7 g, 72.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann für 18 h bei 150 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 60 °C entfernt. Zum resultierenden gelben Feststoff wird Aceton (100 mL) gegeben und das Gemisch filtriert. Der isolierte Feststoff wird für 1 h bei 78 °C in Ethanol (50 mL) suspendiert. Nach Filtration und Trocknung wird ein farbloser Feststoff erhalten.

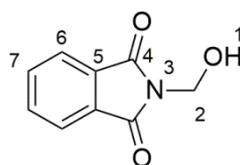
Ausbeute: 5.60 g (21.3 mmol; 59% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, D_2O , RT): $\delta = 7.82$ -7.78 (m, 4H, H-5, H-6), 4.76 (s, 2H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, D_2O , RT): $\delta = 168.4$ (s, C_3), 135.1 (s, C_6), 130.9 (s, C_4), 123.8 (s, C_5), 53.0 (s, C_1) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3004$ (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 1714 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1389 (s, $\nu(\text{R-SO}_2\text{-OR}')$), 1192 (s, $\nu(\text{R-SO}_2\text{-OR}')$).

Synthese von *N*-(Hydroxymethyl)phthalimid (**16**)



16

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$

177.16 g/mol

Phthalimid (**XIV**) (15.0 g, 100 mmol) und 37%ige Formaldehydlösung (**XV**) (113 mL, 122 g, 1.50 mol) werden auf 105 °C erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Zum Auskristallisieren wird das Gemisch bei 5 °C über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der entstandene farblose Feststoff wird durch Filtration isoliert und danach aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute: 10.7 g (60.4 mmol; 60% d. Th.) eines farblosen Feststoffes.

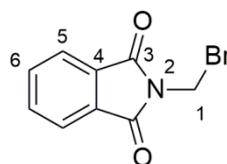
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 7.91\text{-}7.86$ (m, 2H, H-7), 7.78-7.73 (m, 2H, H-6), 5.26 (d, $^3J = 8$ Hz, 2H, H-2), 5.35 (t, $^3J = 8$ Hz, 1H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 167.9$ (s, C_4), 134.6 (s, C_7), 132.1 (s, C_5), 123.9 (s, C_6), 61.7 (s, C_2) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3484$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 2958 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1699 (s, $\nu(\text{C=O})$).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₉ H ₇ NO ₃ ber.	61.02	3.98	7.91	
C ₉ H ₇ NO ₃ exp.	61.18	3.92	7.95	

Synthese von *N*-(Brommethyl)phthalimid (**17**)**17**

C₉H₆BrNO₂
240.05 g/mol

Verbindung **16** (10.7 g, 60.2 mmol) und Phosphortribromid (**XVI**) (5.66 ml, 16.5 g, 60.2 mmol) werden für 1 h bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen. Der entstandene Feststoff wird durch Filtration isoliert und mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird bei 100 °C im ÖPV getrocknet und anschließend aus einem 1:1 (v/v) Gemisch aus Chloroform und *n*-Hexan umkristallisiert. Es resultiert ein blassorangener Feststoff.

Ausbeute: 12.8 g (53.3 mmol; 88% d. Th.) eines blassorangenen Feststoffes.

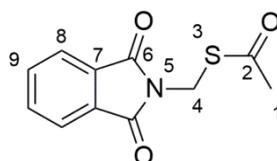
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.94-7.89 (m, 2H, H-6), 7.81-7.76 (m, 2H, H-5), 5.47 (s, 2H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ = 165.8 (s, C₃), 134.9 (s, C₆), 132.0 (s, C₄), 124.1 (s, C₅), 31.3 (s, C₁) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3060 (w, ν (C-H) aromatisch), 2994 (w, ν (C-H) aliphatisch), 1723 (s, ν (C=O)), 691 (s, ν (C-Br)).

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₉ H ₆ BrNO ₂ ber.	45.03	2.52	5.83	
C ₉ H ₆ BrNO ₂ exp.	44.99	2.51	5.76	

Synthese von S-((1,3-Dioxoisindolin-2-yl)methyl)ethanthioat (**18**)**18**

C₁₁H₉NO₃S
235.26 g/mol

Thioessigsäure (**XVII**) (7.01 mL, 7.50 g, 94.6 mmol) wird in Tetrahydrofuran (200 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von Triethylamin (22.1 mL, 16.1 g, 158 mmol) wird das Reaktionsgemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wird Verbindung **17** (18.9 g, 78.7 mmol) hinzugegeben und das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wird durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrates unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das gebildete Öl wird im ÖPV getrocknet. Danach erfolgt eine Aufreinigung des Rohproduktes mittels MPLC-Säulenchromatographie über Kieselgel. Als Elutionsgemisch kommt eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat zum Einsatz. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verbleibt ein blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 17.0 g (72.2 mmol; 92% d. Th.) eines blassgelben Feststoffes.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, RT): δ = 7.89-7.84 (m, 2H, H-9), 7.76-7.71 (m, 2H, H-8), 5.20 (s, 2H, H-4), 2.36 (s, 3H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, RT): δ = 192.8 (s, C₂), 166.9 (s, C₆), 134.5 (s, C₉), 132.0 (s, C₇), 123.8 (s, C₈), 35.7 (s, C₁), 30.6 (s, C₄) ppm.

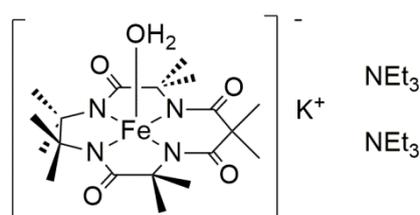
IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3013$ (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 1709 (s, $\nu(\text{R-CO-SAr})$).

Elementaranalyse:

	C	H	N	S	[%]
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ ber.	56.16	3.86	5.95	13.63	
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ exp.	56.07	3.85	5.94	13.72	

5.5 Synthesen der Übergangsmetallkomplexe

Synthese von Eisen(III)komplex **19a**



19a

$\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{FeKN}_6\text{O}_5$
693.80 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8a** (340 mg, 889 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (35 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (784 mg, 3.73 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (4 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (206 mg, 1.24 mmol) hinzugegeben und das Gemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus

DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Schließlich wird die orangefarbene Verbindung im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 250 mg (360 µmol; 41% d. Th.) eines orangen Feststoffes.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3320 (w, ν (O-H)), 2973 (m, ν (C-H) aliphatisch), 2923 (m, ν (C-H) aliphatisch), 1523 (s, ν (C=O)), 1367 (s, δ (O-H)).

UV/Vis (H₂O, RT): λ = 245 (vs), 298 (m), 367 (s) nm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 434 (C₁₉H₃₀FeN₄O₄⁻, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 19a (inkl. 2 NEt ₃) ber.	53.67	9.01	12.11	
exp. Werte	53.85	9.11	12.20	

Mößbauer-Spektroskopie:

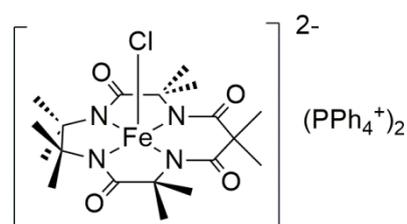
	Komponente 1	Verbindung 19a
δ (mm/s)	0.47	0.14
ΔE_Q (mm/s)	0.81	4.26
Γ (mm/s)	0.53	0.67
Area (%)	22	78

Cyclovoltammetrie: (0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN, E vs Ferrocen)

1) Fe^{+III} / Fe^{+IV} + e⁻ E = 0.55 V

2) Fe^{+IV} / Fe^{+V} + e⁻ E = 1.27 V

ESR (*n*-BuCN, 10 K, ν = 9.424207 GHz): g = 5.60, 3.91, 2.04

Synthese von Eisen(III)komplex **20a****20a**

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8a** (225 mg, 588 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (35 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (519 mg, 2.47 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (4 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (136 mg, 823 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Schließlich wird die orangefarbene Verbindung im ÖPV getrocknet und in Aceton (15 mL) gelöst. Dann wird Tetraphenylphosphoniumchlorid (2 eq in Bezug auf das Rohprodukt) unter Rühren hinzugegeben. Nach Filtration wird eine *n*-Pentandiffusion durchgeführt. Die dabei erhaltene Kristallmischung wird in Acetonitril (10 mL) gegeben und die entstandene Suspension filtriert. Mit der erhaltenen Lösung wird eine Etherdiffusion durchgeführt. Dabei werden orangefarbene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 250 mg (210 μmol ; 36% d. Th.) orangener Kristalle.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt von gelb/orangenen Kristallen der monoklinen Raumgruppe P2₁/c auf der Stufe der ersten Kristallisation durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Acetonlösung bei Raumtemperatur.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2966$ (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2921 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1567 (s, $\nu(\text{C=O})$).

UV/Vis (H₂O, RT): $\lambda = 298$ (m), 367 (s) nm.

ESI-MS (MeCN): $m/z = 434$ (C₁₉H₃₀FeN₄O₄⁻, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 20a x 1 MeCN ber.	69.67	6.19	5.89	
Verbindung 20a x 1 MeCN exp.	69.48	6.35	5.57	

Mößbauer-Spektroskopie:

	Verbindung 20a
δ (mm/s)	0.15
ΔE_Q (mm/s)	3.77
Γ (mm/s)	0.40
Area / %	100

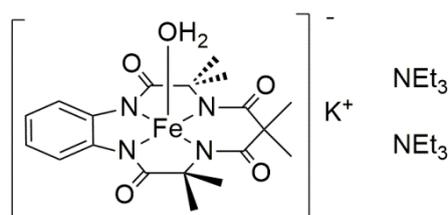
SQUID: Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen konnte ein *intermediate* Spinzustand von $S = 3/2$ bestimmt werden.

Cyclovoltammetrie: (0.1 M *n*-Bu₄NClO₄/MeCN, E vs Ag/AgNO₃)

1) Fe^{+III} / Fe^{+IV} + e⁻ E = 0.10 V

2) Fe^{+IV} / Fe^{+V} + e⁻ E = 0.69 V

ESR (MeCN, 6 K, $\nu = 9.424207$ GHz): $g = 4.94, 3.43, 2.01$

Synthese von Eisen(III)komplex **19b****19b**

C₃₁H₅₄FeKN₆O₅
685.74 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8b** (170 mg, 454 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (381 mg, 1.82 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (2 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (105 mg, 636 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Schließlich wird die dunkelorange-farbene Verbindung im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (263 μmol ; 58% d. Th.) eines dunkelorange Feststoffes.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3326 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2980 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2932 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1560 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1473 (m, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1447 (m, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1367 (s, $\delta(\text{O-H})$).

UV/Vis (H₂O, RT): λ = 234 (vs), 365 (m) nm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 426 (C₁₉H₂₂FeN₄O₄⁻, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 19b (inkl. 2 NEt ₃) ber.	54.30	7.94	12.26	
exp. Werte	54.24	8.11	12.20	

Mößbauer-Spektroskopie:

	Komponente 1	Verbindung 19b
δ (mm/s)	0.40	0.15
ΔE_Q (mm/s)	0.80	3.94
Γ (mm/s)	0.70	0.83
Area (%)	5	95

Cyclovoltammetrie: (0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN, E vs Ferrocen)

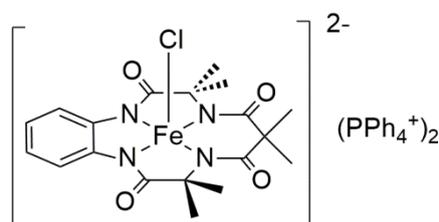
a) L⁴⁻ / L³⁻ + e⁻ E = 0.36 V

1) Fe^{+III} / Fe^{+IV} + e⁻ E = 1.00 V

2) Fe^{+IV} / Fe^{+V} + e⁻ E = 1.49 V

ESR (*n*-BuCN, 10 K, $\nu = 9.424207$ GHz): g = 5.57, 3.91, 2.04

Synthese von Eisen(III)komplex **20b**



20b

C₇₀H₆₈ClFeN₄O₅P₂
1198.58 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8b** (130 mg, 347 μ mol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (30 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (291 mg, 1.39 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (2 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies

Eisen(III)chlorid (80.4 mg, 486 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird Tetraphenylphosphoniumchlorid (260 mg, 694 μmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Schließlich wird die orangefarbene Verbindung im ÖPV getrocknet und durch eine *n*-Pentandiffusion in eine Acetonlösung kristallisiert. Dabei werden dunkelorange-farbene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 220 mg (184 μmol ; 53% d. Th.) dunkelorange Kristalle.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt von dunkelorange Kristallen der monoklinen Raumgruppe P2₁/c durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Acetonlösung bei Raumtemperatur.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3058 (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 2974 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2924 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1564 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1473 (m, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1437 (m, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch).

UV/Vis (H₂O, RT): λ = 228 (vs), 275 (m), 267 (m), 364 (w) nm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 426 (C₁₉H₂₂FeN₄O₄⁻, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 20b x 1 Aceton ber.	70.15	5.72	4.46	
Verbindung 20b x 1 Aceton exp.	69.76	5.63	4.72	

SQUID: Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen konnte ein *intermediate* Spinzustand von $S = 3/2$ bestimmt werden.

Cyclovoltammetrie: (0.1 M *n*-Bu₄NClO₄/MeCN, E vs Ag/AgNO₃)

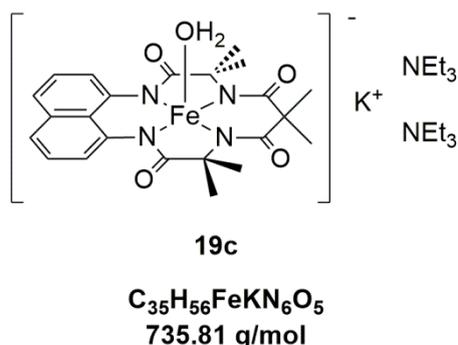
a) L⁴⁻ / L³⁻ + e⁻ E = 0.17 V

1) Fe^{+III} / Fe^{+IV} + e⁻ E = 0.47 V

2) Fe^{+IV} / Fe^{+V} + e⁻ E = 0.77 V

ESR (MeCN, 6 K, $\nu = 9.424207$ GHz): $g = 5.18, 4.12, 1.97$

Synthese von Eisen(III)komplex **19c**



Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8c** (123 mg, 290 μ mol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (243 mg, 1.16 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (2 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (67.0 mg, 405 μ mol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Schließlich wird die rote Verbindung im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 120 mg (163 μ mol; 56% d. Th.) eines roten Feststoffes.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3352$ (w, $\nu(\text{O-H})$), 2984 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1556 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1507 (m, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1448 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch).

UV/Vis (H₂O, RT): $\lambda = 220$ (vs), 237 (vs), 333 (s), 530 (w) nm.

ESI-MS (MeCN): $m/z = 476$ ($C_{23}H_{24}FeN_4O_4^-$, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 19c (inkl. 2 NEt ₃) ber.	57.13	7.67	11.42	
exp. Werte	57.36	7.71	11.63	

Mößbauer-Spektroskopie:

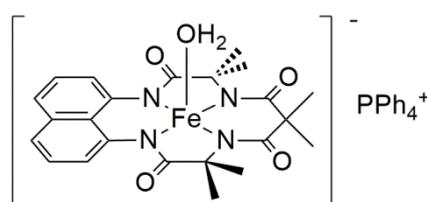
	Komponente 1	Verbindung 19c
δ (mm/s)	0.38	0.26
ΔE_Q (mm/s)	0.76	3.76
Γ (mm/s)	0.55	0.56
Area (%)	8	92

Cyclovoltammetrie: (0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN, E vs Ferrocen)

a) L⁴⁻ / L³⁻ + e⁻ E = 0.57 V

1) Fe^{+III} / Fe^{+IV} + e⁻ E = 1.03 V

ESR (*n*-BuCN, 10 K, ν = 9.424207 GHz): $g = 4.42, 3.91, 2.04$

Synthese von Eisen(III)komplex **20c**

20c

C₄₇H₄₉FeN₄O₆P
852.73 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8c** (123 mg, 290 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (243 mg, 1.16 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (2 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (67.0 mg, 405 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Dann wird der Feststoff in Wasser (15 mL) gelöst und Tetraphenylphosphoniumchlorid (433 mg, 1.16 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und aus einem 1:1 Gemisch aus Acetonitril und Wasser umkristallisiert. Nach Entfernung des Acetonitrils kann der dunkelrote Feststoff durch Filtration isoliert und getrocknet werden. Durch eine *n*-Pentandiffusion in eine Acetonlösung wird die Zielverbindung kristallisiert. Dabei werden dunkelrote Kristalle erhalten.

Ausbeute: 60.0 mg (66.0 μmol ; 23% d. Th.) dunkelroter Kristalle.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt von rotbraunen Kristallen der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Acetonlösung bei Raumtemperatur.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3389 (w, $\nu(\text{O-H})$), 3059 (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 2973 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2924 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1564 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1437 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch).

UV/Vis (MeCN, RT): λ = 347 (m) nm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 476 (C₂₃H₂₄FeN₄O₄⁻, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 20c x 1 H ₂ O ber.	66.20	5.79	6.57	
Verbindung 20c x 1 H ₂ O exp.	66.31	5.67	6.78	

Mößbauer-Spektroskopie:

	Verbindung 20c
δ (mm/s)	0.20
ΔE_Q (mm/s)	4.19
Γ (mm/s)	0.27
Area / %	100

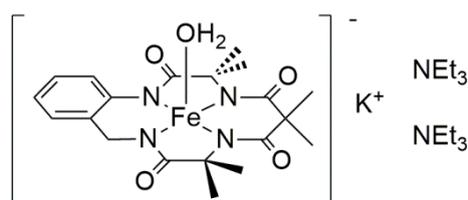
SQUID: Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen konnte ein *mixed-intermediate* Spinzustand mit $S = 3/2$ und $S = 5/2$ im Verhältnis 60%/40% bei 300 K bestimmt werden.

Cyclovoltammetrie: (0.1 M *n*-Bu₄NClO₄/MeCN, E vs Ag/AgNO₃)

a) $L^{4-} / L^{3-} + e^-$ $E = 0.33$ V

1) $Fe^{+III} / Fe^{+IV} + e^-$ $E = 0.86$ V

ESR (MeCN, 6 K, $\nu = 9.424207$ GHz): $g = 5.42, 3.31, 2.04$

Synthese von Eisen(III)komplex **19d****19d**

C₃₂H₅₆FeKN₆O₅
699.77 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8d** (112 mg, 289 μ mol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (243 mg, 1.16 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydro-

furan (2 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (67.0 mg, 405 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das orangefarbene Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Schließlich wird die orangene Verbindung im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 70.0 mg (100 μmol ; 35% d. Th.) eines orangen Feststoffes.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3369$ (w, $\nu(\text{O-H})$), 2981 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2941 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1520 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1450 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch).

UV/Vis (H₂O, RT): $\lambda = 246$ (vs) nm.

ESI-MS (MeCN): $m/z = 440$ (C₂₀H₂₄FeN₄O₄⁻, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 19d (inkl. 2 NEt ₃) ber.	54.92	8.07	12.01	
exp. Werte	54.74	7.98	12.12	

Mößbauer-Spektroskopie:

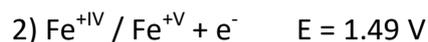
	Verbindung 19d
δ (mm/s)	0.22
ΔE_Q (mm/s)	3.75
Γ (mm/s)	0.39

SQUID: Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen konnte ein *intermediate* Spinzustand von $S = 3/2$ bestimmt werden.

Cyclovoltammetrie: (0.2 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN, E vs Ferrocen)

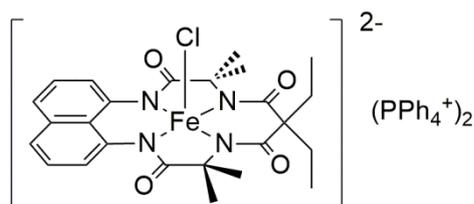
a) L⁴⁺ / L³⁺ + e⁻ E = 0.59 V

1) Fe^{+III} / Fe^{+IV} + e⁻ E = 1.19 V



ESR (*n*-BuCN, 10 K, $\nu = 9.424207 \text{ GHz}$): $g = 5.46, 4.11, 2.03$

Synthese von Eisen(III)komplex **20e**



20e



Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8e** (45.0 mg, 99.4 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (83.3 mg, 397 μmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (2 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (23.0 mg, 139 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/ NEt_3 im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Dann wird der Feststoff in Wasser (15 mL) gelöst und Tetraphenylphosphoniumchlorid (74.4 mg, 198 μmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch eine Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung kann die Zielverbindung kristallisiert werden. Dabei werden rote Kristalle erhalten.

Ausbeute: 25.0 mg (20.5 μmol ; 21% d. Th.) roter Kristalle.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt von roten Kristallen der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung bei Raumtemperatur.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3061$ (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 2967 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2930 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1551 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1432 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1353 (s, $\nu(\text{C-N})$).

UV/Vis (MeCN, RT): $\lambda = 268$ (s), 276 (s), 346 (m) nm.

ESI-MS (MeCN): $m/z = 504$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{O}_4^-$, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 20e ber.	71.95	5.62	4.60	
Verbindung 20e exp.	71.50	5.56	4.68	

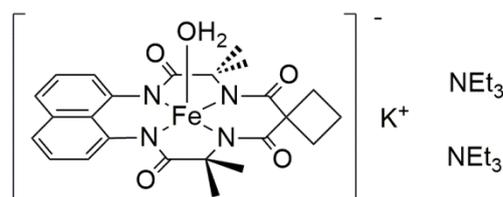
SQUID: Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen konnte ein *intermediate* Spinzustand mit $S = 3/2$ bestimmt werden.

Cyclovoltammetrie: (0.1 M *n*-Bu₄NClO₄/MeCN, E vs Ag/AgNO₃)

a) $\text{L}^{4-} / \text{L}^{3-} + \text{e}^-$ $E = 0.34 \text{ V}$

1) $\text{Fe}^{+III} / \text{Fe}^{+IV} + \text{e}^-$ $E = 0.87 \text{ V}$

Synthese von Eisen(III)komplex **19f**



19f

$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{FeKN}_6\text{O}_5$
747.81 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8f** (50.0 mg, 115 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Kaliumbis(trimethylsilyl)amid (96.2 mg, 458 μmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (2 mL) hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (26.5 mg, 160 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über basischem Aluminiumoxid mit einem Elutionsgemisch aus DCM/MeOH/NEt₃ im Volumenverhältnis 90/5/5 aufgereinigt. Schließlich wird die braune Verbindung im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden

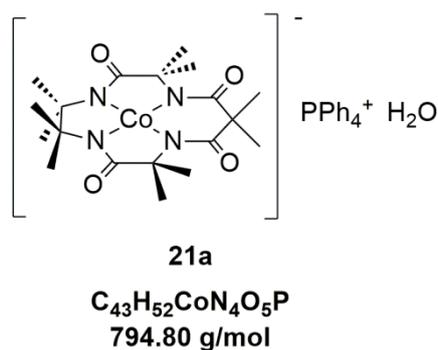
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3360 (w, $\nu(\text{O-H})$), 2979 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1561 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1450 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch).

UV/Vis (H₂O, RT): λ = 225 (vs), 262 (m), 269 (m), 275 (m) nm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 488 (C₂₄H₂₄FeN₄O₄⁻, neg. Modus)

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 19f (inkl. 2 NEt ₃) ber.	57.82	7.55	11.24	
exp. Werte	57.44	6.84	11.01	

Synthese von Cobalt(III)komplex **21a**

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8a** (120 mg, 314 μ mol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (856 μ L, 736 mg, 1.6 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Danach wird wasserfreies Cobalt(II)chlorid (42.8 mg, 330 μ mol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das olivgrüne Reaktionsgemisch durch Luftsauerstoff für 1 h bei Raumtemperatur oxidiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das tiefrote Rohprodukt in Wasser (10 mL) gelöst und filtriert. Zur Lösung wird dann eine Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid (471 mg, 1.26 mmol) in Wasser (10 mL) tropfenweise hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch Filtration isoliert und aus einem 1:1 Gemisch (v/v) von Acetonitril und Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 131 mg (165 μ mol; 53% d. Th.) roter Kristalle.

1H -NMR (600.1 MHz, $CDCl_3$, RT): δ = 7.36 (d, 3J = 8 Hz, 8H, H-Ar), 7.16 (s, 12H, H-Ar), 6.51 (br s, 12H, H-7), 2.34 (br s, 12H, H-16), 0.18 (br s, 6H, H-15) ppm.

^{31}P -NMR (243.0 MHz, $CDCl_3$, RT): δ = 23.0 (P_1) ppm.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt von roten Kristallen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Acetonlösung (aufgereinigtes Rohprodukt vor dem Ionenaustausch + 18-Krone-6) bei Raumtemperatur.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3063$ (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 2971 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2928 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1594 (s, $\nu(\text{C=O})$).

UV/Vis (DCM, RT): $\lambda = 380$ (m), 517 (vs) nm.

ESI-MS (MeCN): $m/z = 437$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{CoN}_4\text{O}_4^-$, neg. Modus)

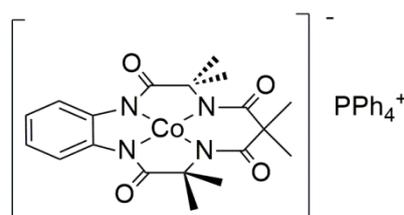
Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 21a x 1 H ₂ O ber.	64.98	6.59	7.05	
Verbindung 21a x 1 H ₂ O exp.	65.30	6.65	7.21	

Cyclovoltammetrie: (0.1 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN, E vs Ferrocen)

- 1) $\text{Co}^{+III} / \text{Co}^{+IV} + e^-$ $E = 0.77$ V
- 2) $\text{Co}^{+IV} + e^- / \text{Co}^{+III}$ $E = 0.64$ V
- 3) $\text{Co}^{+III} + e^- / \text{Co}^{+II}$ $E = -1.57$ V
- 4) $\text{Co}^{+II} / \text{Co}^{+III} + e^-$ $E = -1.48$ V

Synthese von Cobalt(III)komplex **21b**



21b

C₄₃H₄₂CoN₄O₄P
768.74 g/mol

Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8b** (200 mg, 534 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (1.17 mL, 1.00 g, 1.6 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Danach wird wasserfreies Cobalt(II)chlorid (72.8 mg, 561 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das olivgrüne Reaktionsgemisch durch Luftsauerstoff für 1 h bei Raumtemperatur oxidiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das violette Rohprodukt in Wasser (10 mL) gelöst und filtriert. Zur Lösung wird dann eine Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid (471 mg, 1.26 mmol) in Wasser (10 mL) tropfenweise hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch Filtration isoliert und aus einem 1:1 Gemisch (v/v) von Acetonitril und Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 195 mg (254 μmol ; 48% d. Th.) violetter Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 6.62 (d, 3J = 8 Hz, 8H, H-Ar), 6.51 (s, 12H, H-Ar), 4.31 (br s, 18H, H-16, H-17), -4.39 (br s, 2H, H-8), -21.75 (br s, 2H, H-7) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243.0 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 22.3 (P_1) ppm.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt von dunkelvioletten Kristallen der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Acetonlösung bei Raumtemperatur.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3064 (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 3021 (w, $\nu(\text{C-H})$ aromatisch), 2971 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2930 (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 1600 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1577 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1371 (s, $\nu(\text{C-N})$).

UV/Vis (DCM, RT): λ = 232 (vs), 269 (s), 511 (m) nm.

ESI-MS (MeCN): m/z = 429 ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CoN}_4\text{O}_4^-$, neg. Modus)

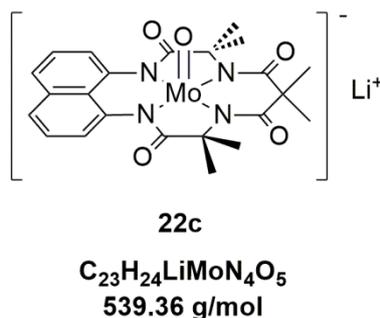
Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
Verbindung 21b ber.	67.18	5.51	7.29	
Verbindung 21b exp.	67.08	5.48	7.37	

Cyclovoltammetrie: (0.1 M *n*-Bu₄NPF₆/MeCN, E vs Ferrocen)

- a) L⁴⁻ / L³⁻ + e⁻ E = 0.49 V
 1) Co^{+III} / Co^{+IV} + e⁻ E = 0.90 V
 2) Co^{+IV} + e⁻ / Co^{+III} E = 0.78 V
 b) L³⁻ + e⁻ / L⁴⁻ E = 0.39V
 3) Co^{+III} + e⁻ / Co^{+II} E = -1.30 V
 4) Co^{+II} / Co^{+III} + e⁻ E = -1.17 V

Synthese von Molybdän(V)komplex **22c**



Anmerkung: Die Synthese wird in ausgeheizten, dreifach evakuierten und bestickten Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Verbindung **8c** (60.0 mg, 141 μmol) wird in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (352 μL, 303 mg, 1.6 M in *n*-Hexan) hinzugegeben. Danach wird Molybdän(VI)oxytetrachlorid (50.1 mg, 197 μmol) hinzugegeben und das Gemisch für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das grüne Rohprodukt in Aceton (20 mL) gelöst und die entstandene Suspension filtriert. Zur Lösung wird im Anschluss bis zur Trübung *n*-Pentan hinzugegeben. Der ausgefallene grüne Feststoff wird durch Filtration isoliert. Danach wird dieser Feststoff in Aceton gelöst. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung werden grüne Kristalle erhalten.

Ausbeute: aufgrund des Kristallisationsmaßstabes ist keine Ausbeute bestimmbar.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt von grünen Kristallen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ durch Diffusion von Diethylether in eine Acetonlösung bei Raumtemperatur.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2978$ (w, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2941 (m, $\nu(\text{C-H})$ aliphatisch), 2605 (m), 2495 (m), 1475 (s, $\nu(\text{C-C})$ aromatisch), 1036 (m, $\nu(\text{Mo-N}_{\text{acac}})$), 1006 (m, $\nu(\text{Mo-N}_{\text{Naph}} + \text{Mo=O})$).

UV/Vis (MeCN, RT): $\lambda = 235$ (s), 339 (m), 433 (w) nm.

ESI-MS (MeCN): $m/z = 534$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{MoN}_4\text{O}_5^-$, neg. Modus)

Cyclovoltammetrie: (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{MeCN}$, E vs Ferrocen)

a) $\text{L}^{4-} / \text{L}^{3-} + \text{e}^-$ $E = 0.61 \text{ V}$

1) $\text{Mo}^{+V} / \text{Mo}^{+VI} + \text{e}^-$ $E = 1.06 \text{ V}$

2) $\text{Mo}^{+VI} + \text{e}^- / \text{Mo}^{+V}$ $E = 0.83 \text{ V}$

b) $\text{L}^{3-} + \text{e}^- / \text{L}^{4-}$ $E = 0.55 \text{ V}$

3) $\text{Mo}^{+V} + \text{e}^- / \text{Mo}^{+IV}$ $E = -1.24 \text{ V}$

4) $\text{Mo}^{+IV} + \text{e}^- / \text{Mo}^{+III}$ $E = -2.36 \text{ V}$

5) $\text{Mo}^{+III} / \text{Mo}^{+IV} + \text{e}^-$ $E = -2.27 \text{ V}$

6) $\text{Mo}^{+IV} / \text{Mo}^{+V} + \text{e}^-$ $E = -1.17 \text{ V}$

ESR (MeCN, 77 K, $\nu = 9.424207 \text{ GHz}$): $g = 1.97$

5.6 Katalyseexperimente

Die Durchführung der Katalyseexperimente erfolgt wie in den folgenden Abschnitten beschrieben. Zur Bestimmung der Ausbeuten werden Proben nach bestimmten Reaktionszeiten genommen. Dabei erfolgt die Abtrennung des Katalysators über kleine Säulen in gekürzten Pasteurpipetten mit einer Schicht Watte, Magnesiumsulfat (0.5 cm Schichthöhe) und neutralem Aluminiumoxid (1 cm Schichthöhe). Die Elution wird mit dem Lösungsmittel, indem die jeweilige Reaktion durchgeführt wird, realisiert.^[308] Anschließend wird die Analyse der Katalyseproben mittels gaschromatographischer Auftrennung durchgeführt.

5.6.1 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Sauerstoffaktivierung

Die Katalyseexperimente zur katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit Sauerstoff werden in einem Zweihalskolben mit Septum und Dimrothkühler durchgeführt. Die Sauerstoffeinleitung in die Reaktionslösung erfolgt mittels eines Luftballons mit Spritzenkanüle durch das Septum. Durch ein Absaugstück auf dem Dimrothkühler kann der Sauerstofffluss eingestellt werden. Die Reaktionstemperatur wird durch ein Ölbad auf einem Magnetrührer mit Heizplatte und automatischer Temperaturregelung eingestellt. Verbindung **20b** wird in Aceton gelöst und auf Reaktionstemperatur gebracht. Danach wird für 10 min Sauerstoff durch die Lösung geleitet bevor Cyclohexen hinzugegeben wird. Der Sauerstofffluss wird für die gesamte Reaktionszeit fortgesetzt.

5.6.2 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit *m*-CPBA

Die Katalyseexperimente zur katalytischen Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit *m*-CPBA werden in Katalysevials durchgeführt, welche durch Aluminiumbördelkappen mit teflonbeschichteten Gummisepten verschlossen sind. *m*-Chlorperbenzoesäure wird zu Beginn der Reaktion als Feststoff dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Die Reaktionstemperatur wird durch ein Aluminiumblock auf einem Magnetrührer mit Heizplatte und automatischer Temperaturregelung eingestellt. Die Verbindung **19b/20b** wird in Aceton gelöst und auf Reaktionstemperatur gebracht. Danach startet die Reaktion durch Zugabe von Cyclohexen.

5.6.3 Katalytische Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid

Die Katalyseexperimente zur katalytischen Oxidation von Cyclohexen durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid werden in Katalysevials durchgeführt, welche durch Aluminiumbördelkappen mit teflonbeschichteten Gummisepten verschlossen sind. Die Reaktionstemperatur wird bei Reaktionen bei 25 °C durch einen Aluminiumblock auf einem Magnetrührer mit Heizplatte und automatischer Temperaturregelung eingestellt. Bei den Reaktionen bei 0 °C wird die Temperatur durch ein Eisbad konstant gehalten. Verbindung **20a/20b/20c/20e** wird in einem Gemisch aus Acetonitril (4 mL) und Wasser (1 mL) mit Dikaliumhydrogenphosphat (400 µmol) gelöst und auf Reaktionstemperatur gebracht. Danach wird Cyclohexen (20.5 µL, 16.6 mg, 200 µmol) hinzugegeben. Wasserstoffperoxid (30% in Wasser) wird in Acetonitril (800 µL) gelöst und mit einer Flussrate von 200 µL/h zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Flussrate wird durch eine Spritzenpumpe eingestellt.

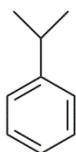
5.6.4 Katalytische Oxidation von Cumol durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid

Die Katalyseexperimente zur katalytischen Oxidation von Cumol durch Aktivierung mit Wasserstoffperoxid werden in Katalysevials durchgeführt, welche durch Aluminiumbördelkappen mit teflonbeschichteten Gummisepten verschlossen sind. Die Reaktionstemperatur von 25 °C wird durch einen Aluminiumblock auf einem Magnetrührer mit Heizplatte und automatischer Temperaturregelung eingestellt. Verbindung **20a/20b/20c** wird in einem Gemisch aus Acetonitril (4 mL) und Wasser (1 mL) mit Dikaliumhydrogenphosphat (400 µmol) gelöst und auf Reaktionstemperatur gebracht. Danach wird Cumol (27.9 µL, 24.0 mg, 200 µmol) hinzugegeben. Wasserstoffperoxid (30% in Wasser) wird in Acetonitril (800 µL) gelöst und mit einer Flussrate von 200 µL/h zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Flussrate wird durch eine Spritzenpumpe eingestellt.

5.6.5 Eingesetzte Substrate und nachgewiesene Produkte der Oxidationskatalyse

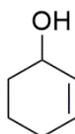
Für die Auswertung der Gaschromatographie werden zu Beginn die Retentionszeiten der eingesetzten Substrate und der Katalyseprodukte durch Vermessung von kommerziell erworbenen reinen Substanzen bestimmt. Weiterhin werden die für die Auswertung der Ergebnisse benötigten Responsefaktoren der jeweiligen Substanzen durch Vermessung von Konzentrationsreihen bestimmt. Eine weiterführende Identifikation der Produkte erfolgt durch Messung der Proben an einem GC-MS.

5.6.5.1 Substrate

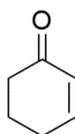
Cyclohexen (**XVIII**)**XVIII****C₆H₁₀**
82.14 g/molGC-Retentionszeit (FID): $t_R = 3.91 \text{ min}$ GC-Responsefaktor (FID): $R_f = 2.89 \cdot 10^{14}$ Cumol (**XIX**)**XIX****C₉H₁₂**
120.19 g/molGC-Retentionszeit (FID): $t_R = 6.92 \text{ min}$ GC-Responsefaktor (FID): $R_f = 4.50 \cdot 10^{14}$ GC-MS-Retentionszeit: $t_R = 3.16 \text{ min}$ GC-MS-Signal: $m/z = 120$

5.6.5.2 Produkte

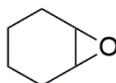
Cyclohex-2-enol (a)

**a****C₆H₁₀O**
98.14 g/molGC-Retentionszeit (FID): $t_R = 8.87$ minGC-Responsefaktor (FID): $R_f = 3.41 \cdot 10^{14}$ GC-MS-Retentionszeit: $t_R = 2.83$ minGC-MS-Signal: $m/z = 98$

Cyclohex-2-enon (b)

**b****C₆H₈O**
96.13 g/molGC-Retentionszeit (FID): $t_R = 8.35$ minGC-Responsefaktor (FID): $R_f = 3.08 \cdot 10^{14}$ GC-MS-Retentionszeit (OC-Analytik): $t_R = 9.77$ minGC-MS-Signal: $m/z = 96$

Cyclohexenoxid (c)

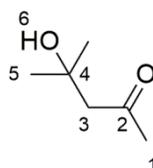


c

C₆H₁₀O
98.14 g/mol

GC-Retentionszeit (FID): $t_R = 6.35$ minGC-Responsefaktor (FID): $R_f = 2.93 \cdot 10^{14}$ GC-MS-Retentionszeit (OC-Analytik): $t_R = 6.20$ minGC-MS-Signal: $m/z = 98$

4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (f)

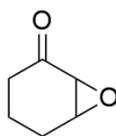
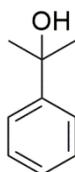


f

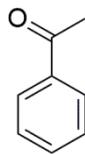
C₆H₁₂O₂
116.16 g/mol

¹H-NMR (400.1 MHz, Aceton-d₆, RT): $\delta = 3.64$ (s, 1H, H-6), 2.54 (s, 2H, H-3), 2.08 (s, 3H, H-1), 1.14 (s, 6H, H-5) ppm.

GC-Retentionszeit (FID): $t_R = 6.82$ minGC-MS-Retentionszeit (OC-Analytik): $t_R = 7.51$ minGC-MS-Signal: $m/z = 101$

2,3-Epoxy cyclohexanon (**g**)**g****C₆H₈O₂**
112.13 g/molGC-Retentionszeit (FID): $t_R = 11.52$ minGC-MS-Retentionszeit (OC-Analytik): $t_R = 11.69$ minGC-MS-Signal: $m/z = 112$ 2-Phenyl-2-propanol (**h**)**h****C₉H₁₂O**
136.19 g/molGC-Retentionszeit (FID): $t_R = 14.93$ minGC-Responsefaktor (FID): $R_f = 5.06 \cdot 10^{14}$ GC-MS-Retentionszeit: $t_R = 5.84$ minGC-MS-Signal: $m/z = 121$

Acetophenon (j)



j

C_8H_8O
120.15 g/mol

GC-Retentionszeit (FID): $t_R = 11.89$ min

GC-Responsefaktor (FID): $R_f = 1.91 \cdot 10^{14}$

GC-MS-Retentionszeit: $t_R = 5.77$ min

GC-MS-Signal: $m/z = 120$

6 Literaturverzeichnis

- [1] Collins Dictionary, "Eintrag zu "Macrocyclen"", zu finden unter <https://www.collinsdictionary.com/de/worterbuch/englisch/macrocyclen>.
- [2] G. A. Melson, *Coordination chemistry of macrocyclic compounds*, Plenum Press, New York, **1979**.
- [3] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1936**, *55*, 835.
- [4] a) J. A. Elvidge, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5008; b) J. A. Elvidge, J. H. Golden, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2466; c) G. E. Ficken, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4846; d) R. P. Linstead, M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4839.
- [5] a) N. F. Curtis, D. A. House, *Chem. and Ind.* **1961**, *42*, 1708; b) N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4409.
- [6] M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3651.
- [7] a) G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1438; b) F. Umland, D. Thierig, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 388.
- [8] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102.
- [9] B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1109.
- [10] H. Koyama, T. Yoshino, *BCSJ* **1972**, *45*, 481.
- [11] M. Nonoyama, *J. Inorg. and Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 550.
- [12] M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, 211.
- [13] M. S. Okamoto, E. K. Barefield, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, 91.
- [14] R. Yang, L. J. Zompa, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499.
- [15] J. E. Richman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2268.
- [16] E. P. Kyba, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. M. John, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8053.
- [17] a) P. W. Mak, C. K. Poon, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1949; b) C. K. Poon, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 1549.
- [18] P.-K. Chan, C.-K. Poon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 858.
- [19] D. D. Watkins, D. P. Riley, J. A. Stone, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 387.
- [20] M. Ray, S. Mukerjee, R. Mukherjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3635.
- [21] W. H. Elfring, N. J. Rose, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2759.
- [22] G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4834.
- [23] T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 279.
- [24] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 16.

- [25] V. Alexander, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 273.
- [26] R. A. Bartsch, M.-J. Goo, G. D. Christian, X. Wen, B. P. Czech, E. Chapoteau, A. Kumar, *Anal. Chim. Acta* **1993**, *272*, 285.
- [27] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahed. Lett.* **1969**, *10*, 2889.
- [28] J. R. Dann, P. P. Chiesa, J. W. Gates, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1991.
- [29] B. Dietrich, J. M. Lehn, *Tetrahed. Lett.* **1973**, *14*, 1225.
- [30] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49.
- [31] H. Fischer, *Angew. Chem.* **1925**, *38*, 981.
- [32] a) P. Krishnamurthy, T. Xie, J. D. Schuetz, *Pharm. & Therap.* **2007**, *114*, 345; b) I. Boas, *Dtsch med Wochenschr* **1933**, *59*, 126; c) P. Ponka, *Am. J. Med. Sci.* **1999**, *318*, 241.
- [33] M. G. H. Da Vicente, K. M. Smith, *Curr. Org. Syn.* **2014**, *11*, 3.
- [34] a) M. Vicente, K. Smith, *COC* **2000**, *4*, 139; b) M. Vonlanthen, F. Cuétara-Guadarrama, P. Porcu, K. Sorroza-Martínez, I. González-Méndez, E. Rivera, *COC* **2022**, *26*, 606; c) M. Younus Wani, A. Balakrishna, S. Kumar, A. J.F.N Sobral, *COC* **2015**, *19*, 599; d) T. L. Poulos, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3919; e) J. Rittle, M. T. Green, *Science* **2010**, *330*, 933; f) T. H. Yosca, A. P. Ledray, J. Ngo, M. T. Green, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22*, 209; g) T. H. Yosca, J. Rittle, C. M. Krest, E. L. Onderko, A. Silakov, J. C. Calixto, R. K. Behan, M. T. Green, *Science* **2013**, *342*, 825.
- [35] T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3254.
- [36] D. G. Karmalkar, X.-X. Li, M. S. Seo, M. Sankaralingam, T. Ohta, R. Sarangi, S. Hong, W. Nam, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17927.
- [37] a) A. Broom, R. V. Rakotoharisoa, M. C. Thompson, N. Zarifi, E. Nguyen, N. Mukhametzhanov, L. Liu, J. S. Fraser, R. A. Chica, *Nat. Comm.* **2020**, *11*, 4808; b) H. K. Privett, G. Kiss, T. M. Lee, R. Blomberg, R. A. Chica, L. M. Thomas, D. Hilvert, K. N. Houk, S. L. Mayo, *Proc. Nat. Acad. Sc. USA* **2012**, *109*, 3790.
- [38] T. J. Collins, A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9140.
- [39] T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 782.
- [40] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8419.
- [41] M. A. DeNardo, M. R. Mills, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2933.
- [42] T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, C. P. Horwitz, *5,847,120*, **1998**.
- [43] C. W. Jones, *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*, 2. Aufl., Royal Society of Chemistry, **1999**.
- [44] M. J. Bartos, S. W. Gordon-Wylie, B. G. Fox, L. James Wright, S. T. Weintraub, K. E. Kauffmann, E. Münck, K. L. Kostka, E. S. Uffelman, C. E. Rickard et al., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 361.
- [45] C. Panda, M. Ghosh, T. Panda, R. Banerjee, S. Sen Gupta, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 8016.

- [46] M. R. Mills, A. C. Weitz, M. P. Hendrich, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13866.
- [47] M. R. Mills, A. C. Weitz, D. Z. Zhang, M. P. Hendrich, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12263.
- [48] H.-Y. Du, S.-C. Chen, X.-J. Su, L. Jiao, M.-T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1557.
- [49] W. C. Ellis, C. T. Tran, M. A. DeNardo, A. Fischer, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18052.
- [50] A. Ghosh, P. Ramidi, S. Pulla, S. Z. Sullivan, S. L. Collom, Y. Gartia, P. Munshi, A. S. Biris, B. C. Noll, B. C. Berry, *Catal. Lett.* **2010**, *137*, 1.
- [51] A. Chanda, X. Shan, M. Chakrabarti, W. C. Ellis, D. L. Popescu, F. Tiago de Oliveira, D. Wang, L. Que, T. J. Collins, E. Münck et al., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3669.
- [52] X.-X. Li, S.-S. Xue, X. Lu, M. S. Seo, Y.-M. Lee, W.-S. Kim, K.-B. Cho, W. Nam, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 4058.
- [53] M. R. Mills, L. Q. Shen, D. Z. Zhang, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10226.
- [54] H. C. Frame, L. Q. Shen, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 639.
- [55] M. Binnewies, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Neckar, **2011**.
- [56] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2. Aufl., Elsevier, **1997**.
- [57] B. Roósz, C. Visy, I. Nagypál, *ChemTexts* **2016**, *2*.
- [58] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540.
- [59] F. P. Hinz, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2941.
- [60] A. Dei, R. Gori, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *14*, 157.
- [61] H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600.
- [62] M. Kodama, E. Kimura, *BCSJ* **1976**, *49*, 2465.
- [63] J. D. Lamb, *Dissertation: Synthetic macrocyclic ligands: stability, selectivity and transport of their cation complexes*, **1978**.
- [64] H. Peeters, P. U. Früh, W. Simon, *Protides of the Biological Fluids-20th Colloquium*, Pergamon Press, New York, **1973**.
- [65] a) M. Dobler, J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1974**, *30*, 2741; b) J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1974**, *30*, 2739.
- [66] G. Schwarzenbach, *Helv. chim. Acta* **1952**, *35*, 2344.
- [67] T. J. Collins, T. R. Nichols, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708.
- [68] T. J. Collins, C. Siebodnick, E. S. Uffelman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3433.
- [69] A. Ali, W. Akram, H.-Y. Liu, *Molecules* **2018**, *24*.

- [70] a) B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947; b) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841.
- [71] C. P. Horwitz, A. Ghosh, US 2004/0167329 A1, **2004**.
- [72] S. S. Gupta, M. Stadler, C. A. Noser, A. Ghosh, B. Steinhoff, D. Lenoir, C. P. Horwitz, K.-W. Schramm, T. J. Collins, *Science* **2002**, *296*, 326.
- [73] S. S. Gupta, M. Stadler, C. A. Noser, A. Ghosh, B. Steinhoff, D. Lenoir, C. P. Horwitz, K.-W. Schramm, T. J. Collins, *Science* **2002**, *296*, 326.
- [74] A. Ghosh, F. T. de Oliveira, T. Yano, T. Nishioka, E. S. Beach, I. Kinoshita, E. Münck, A. D. Ryabov, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2505.
- [75] M. R. Mills, A. E. Burton, D. I. Mori, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 3046.
- [76] A. Ghosh, A. D. Ryabov, S. M. Mayer, D. C. Horner, D. E. Prasuhn, S. Sen Gupta, L. Vuocolo, C. Culver, M. P. Hendrich, C. E. F. Rickard et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12378.
- [77] a) U. P. Singh, V. Aggarwal, S. Kashyap, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 3157; b) T. Kojima, F. Ogishima, T. Nishibu, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Okajima, S. Nozawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Ohtsu et al., *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9683.
- [78] M. D. Pluth, S. J. Lippard, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 11981.
- [79] S. Hong, J. J. Yan, D. G. Karmalkar, K. D. Sutherlin, J. Kim, Y.-M. Lee, Y. Goo, P. K. Mascharak, B. Hedman, K. O. Hodgson et al., *Chem. Sc.* **2018**, *9*, 6952.
- [80] T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Munck, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5637.
- [81] F. M. Nelson, G. Wilkinson, R. G. Guillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chem.*, 4. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- [82] a) L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1021; b) D. W. Margerum, *P. and App. Chem.* **1983**, *55*, 23.
- [83] K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6746.
- [84] a) B. Meunier, *Metal-oxo and metal-peroxo species in catalytic oxidations*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2001**; b) J. T. Groves, C. C. Wang, *Curr. op. Chem. biol.* **2000**, *4*, 687; c) J. T. Groves, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, *100*, 3569; d) P. R. Ortiz de Montellano, J. J. de Voss, *Nat. Prod. rep.* **2002**, *19*, 477; e) D. J. Stuehr, *Ann. rev. Pharmacol. and Toxicol.* **1997**, *37*, 339.
- [85] a) D. L. Harris, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8941; b) D. G. Kellner, S.-C. Hung, K. E. Weiss, S. G. Sligar, *J. Biol. Chem.* **2002**, *277*, 9641; c) F. Ogliaro, S. P. de Visser, S. Cohen, P. K. Sharma, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2806; d) I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A.

- M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615.
- [86] a) A. J. Bard, I. G. Dance, P. Day, J. A. Ibers, T. Kunitake, T. J. Meyer, D. M. P. Mingos, H. W. Roesky, J.-P. Sauvage, A. Simon et al., *Structure and Bonding*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**; b) Y. Watanabe, H. Fujii in *Structure and Bonding* (Hrsg.: A. J. Bard, I. G. Dance, P. Day, J. A. Ibers, T. Kunitake, T. J. Meyer, D. M. P. Mingos, H. W. Roesky, J.-P. Sauvage, A. Simon et al.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**.
- [87] a) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939; b) J.-U. Rohde, M. R. Bukowski, L. Que, *Curr. op. Chem. biol.* **2003**, *7*, 674; c) L. I. Simándi, T. M. Simándi, Z. May, G. Besenyei, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 85.
- [88] B. Chandra, P. De, S. Sen Gupta, *Chem. Comm.* **2020**, *56*, 8484.
- [89] A. Ghosh, F. Tiago de Oliveira, T. Yano, T. Nishioka, E. S. Beach, I. Kinoshita, E. Münck, A. D. Ryabov, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2505.
- [90] M. Ghosh, Y. L. K. Nikhil, B. B. Dhar, S. Sen Gupta, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11792.
- [91] M. Ghosh, S. Pattanayak, B. B. Dhar, K. K. Singh, C. Panda, S. Sen Gupta, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10852.
- [92] M. Ghosh, K. K. Singh, C. Panda, A. Weitz, M. P. Hendrich, T. J. Collins, B. B. Dhar, S. Sen Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9524.
- [93] M. Sankaralingam, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5096.
- [94] M. Sankaralingam, Y.-M. Lee, X. Lu, A. K. Vardhaman, W. Nam, S. Fukuzumi, *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 8348.
- [95] K. K. Singh, M. k. Tiwari, M. Ghosh, C. Panda, A. Weitz, M. P. Hendrich, B. B. Dhar, K. Vanka, S. Sen Gupta, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1535.
- [96] S. Jana, M. Ghosh, M. Ambule, S. S. Gupta, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 746.
- [97] F. Tiago de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que, E. L. Bominaar, E. Münck, T. J. Collins, *Science* **2007**, *315*, 835.
- [98] S. Hong, K. D. Sutherlin, J. Park, E. Kwon, M. A. Siegler, E. I. Solomon, W. Nam, *Nat. Comm.* **2014**, *5*, 5440.
- [99] L. L. Tang, W. A. Gunderson, A. C. Weitz, M. P. Hendrich, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9704.
- [100] D. Banerjee, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 3032.
- [101] S. Kundu, J. K. van Thompson, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18546.
- [102] Q. Ren, Y. Guo, M. R. Mills, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1445.

- [103] V. Polshin, D.-L. Popescu, A. Fischer, A. Chanda, D. C. Horner, E. S. Beach, J. Henry, Y.-L. Qian, C. P. Horwitz, G. Lente et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4497.
- [104] P. Jones, D. Mantle, D. M. Davies, H. C. Kelly, *Biochem.* **1977**, *16*, 3974.
- [105] a) A. Franke, M. Wolak, R. van Eldik, *Chem.* **2009**, *15*, 10182; b) G. R. Hodges, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2* **1998**, 617; c) G. R. Hodges, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2* **1999**, 1943; d) F. S. Woo, M. Cahiwat-Alquiza, H. C. Kelly, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4718.
- [106] a) E. L. Demeter, S. L. Hilburg, N. R. Washburn, T. J. Collins, J. R. Kitchin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5603; b) W. C. Ellis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10990; c) S. Pattanayak, D. R. Chowdhury, B. Garai, K. K. Singh, A. Paul, B. B. Dhar, S. S. Gupta, *Chem.* **2017**, *23*, 3414.
- [107] C. Panda, J. Debgupta, D. Díaz Díaz, K. K. Singh, S. S. Gupta, B. B. Dhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12273.
- [108] A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Adv. Inorg. Chem.* **2009**, *61*, 471.
- [109] A. Chanda, A. D. Ryabov, S. Mondal, L. Alexandrova, A. Ghosh, Y. Hangun-Balkir, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *Chem.* **2006**, *12*, 9336.
- [110] M. Emelianenko, D. Torrejon, M. A. DeNardo, A. K. Socolofsky, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *J. Math. Chem.* **2014**, *52*, 1460.
- [111] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 127.
- [112] A. Chanda, D.-L. Popescu, F. Tiago de Oliveira, E. L. Bominaar, A. D. Ryabov, E. Münck, T. J. Collins, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 606.
- [113] D.-L. Popescu, A. Chanda, M. Stadler, F. T. de Oliveira, A. D. Ryabov, E. Münck, E. L. Bominaar, T. J. Collins, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2050.
- [114] W. C. Ellis, A. D. Ryabov, A. Fischer, J. A. Hayden, L. Q. Shen, E. L. Bominaar, M. P. Hendrich, T. J. Collins, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 1822.
- [115] P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance, *Compr. Coord. Chem. II*, Elsevier Ltd., Oxford, **2004**.
- [116] J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. J. Steggarda, *J. Chem. Soc.* **1972**, 221.
- [117] T. J. Collins, E. S. Uffelman, *Angew. Chem.* **1989**, *28*, 1509.
- [118] R. E. Patterson, S. W. Gordon-Wylie, C. G. Woome, R. E. Norman, S. T. Weintraub, C. P. Horwitz, T. J. Collins, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4748.
- [119] D. Das, S. Pattanayak, K. K. Singh, B. Garai, S. Sen Gupta, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 11787.
- [120] C. P. Horwitz, S. W. Gordon-Wylie, Y. Leychkis, D. M. Flynn, S. T. Weintraub, G. R. Clark, T. J. Collins, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8821.
- [121] R. O. Saavedra Díaz, R. Le Lagadec, L. Q. Shen, A. D. Ryabov, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 3909.

- [122] N. P. van Leest, M. A. Tepaske, J.-P. H. Oudsen, B. Venderbosch, N. R. Rietdijk, M. A. Siegler, M. Tromp, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 552.
- [123] M. M. Conradie, J. Conradie, A. Ghosh, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 620.
- [124] T. J. Collins, T. R. Nichols, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708.
- [125] X. L. Ho, S. P. Das, L. K.-S. Ng, A. Y. R. Ng, R. Ganguly, H. S. Soo, *Organometall.* **2019**, *38*, 1397.
- [126] T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4511.
- [127] S. Hong, Y.-M. Lee, M. Sankaralingam, A. K. Vardhaman, Y. J. Park, K.-B. Cho, T. Ogura, R. Sarangi, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8523.
- [128] T. J. Collins, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3433.
- [129] J. Estrada, I. Fernández, J. Pedro, X. Ottenwaelder, R. Ruiz, Y. Journaux, *Tetrahed. Lett.* **1997**, *38*, 2377.
- [130] a) T. C. Harrop, P. K. Mascharak, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 253; b) J. A. Kovacs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 825; c) T. Yano, T. Ozawa, H. Masuda, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 672; d) P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 201.
- [131] Q. Knijnenburg, A. D. Horton, H. van der Heijden, T. M. Kooistra, D. G. Hetterscheid, J. M. Smits, B. de Bruin, P. H. Budzelaar, A. W. Gal, *J. Mol. Cata. A* **2005**, *232*, 151.
- [132] S. Ozaki, H. Mimura, N. Yasuhara, M. Masui, Y. Yamagata, K. Tomita, T. J. Collins, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2* **1990**, 353.
- [133] S. Hong, F. F. Pfaff, E. Kwon, Y. Wang, M.-S. Seo, E. Bill, K. Ray, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10630.
- [134] a) A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951; b) J. H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 663.
- [135] W. J. Poppel, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 767.
- [136] a) N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6198; b) K. Kossev, N. Koseva, K. Troev, *J. Mol. Cata. A* **2003**, *194*, 29.
- [137] H. Matsuda, A. Ninagawa, R. Nomura, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 1261.
- [138] F. Li, C. Xia, L. Xu, W. Sun, G. Chen, *Chem. Comm.* **2003**, 2042.
- [139] J. Sun, S. Fujita, F. Zhao, M. Arai, *Green Chem.* **2004**, *6*, 613.
- [140] T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1304.
- [141] R. L. Paddock, Y. Hiyama, J. M. McKay, S. T. Nguyen, *Tetrahedr. Lett.* **2004**, *45*, 2023.
- [142] N. Takeda, S. Inoue, *BCSJ* **1978**, *51*, 3564.
- [143] M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2946.
- [144] X.-B. Lu, B. Liang, Y.-J. Zhang, Y.-Z. Tian, Y.-M. Wang, C.-X. Bai, H. Wang, R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3732.

- [145] C. P. Horwitz, D. R. Fooksman, L. D. Vuocolo, S. W. Gordon-Wylie, N. J. Cox, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4867.
- [146] a) A. D. Ryabov in *Adv. Inorg. Chem.*, Elsevier, **2013**, S. 117–163; b) S. Li, L. Wang, R. Zhou, C. Zhou, H. Du, *J. Coord. Chem.* **2020**, *73*, 217.
- [147] S. Hong, K. D. Sutherlin, A. K. Vardhaman, J. J. Yan, S. Park, Y.-M. Lee, S. Jang, X. Lu, T. Ohta, T. Ogura et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8800.
- [148] S. Hong, X. Lu, Y.-M. Lee, M. S. Seo, T. Ohta, T. Ogura, M. Clémancey, P. Maldivi, J.-M. Latour, R. Sarangi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14372.
- [149] a) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, Y.-M. Lee, W. Nam, *Chem.* **2015**, *21*, 17548; b) G. Olivo, O. Lanzalunga, S. Di Stefano, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 843.
- [150] S. Kundu, J. K. van Thompson, L. Q. Shen, M. R. Mills, E. L. Bominaar, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Chem.* **2015**, *21*, 1803.
- [151] G. Chen, L. Chen, S.-M. Ng, W.-L. Man, T.-C. Lau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1789.
- [152] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016.
- [153] a) R.-Z. Liao, X.-C. Li, P. E. M. Siegbahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 728; b) M. Z. Ertem, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Chem. Sc.* **2012**, *3*, 1293.
- [154] T. Jost, *Masterarbeit: Synthese von Eisenkatalysatoren für Oxidationsreaktionen*, Technische Universität Kaiserslautern, **2019**.
- [155] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones Jr., W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3648.
- [156] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5135.
- [157] P. Ramidi, N. Gerasimchuk, Y. Gartia, C. M. Felton, A. Ghosh, *Dalton trans.* **2013**, *42*, 13151.
- [158] B. S. J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 5. Aufl., De Gruyter, **2015**.
- [159] R. F. Carina, C. Gibson, J. Whittaker, WO 02/16330 A1.
- [160] a) "Preisauskunft TCI Chemicals: 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan, zuletzt geprüft am 02.01.2023", zu finden unter www.tcichemicals.com/BE/en/p/D1822; b) "Preisauskunft BLD Pharm: 2,3-Dimethylbutan-2,3-diamin, zuletzt geprüft am 02.01.2023", zu finden unter www.bldpharm.com/products/20485-44-3.html.
- [161] R. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6689.
- [162] H. Glaser, Möller, Pieper, Schröter, Spielberger, Söll (Hrsg.) *Methoden der Organischen Chemie Stickstoffverbindungen 1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1957**.
- [163] E. H. Kwan, H. Ogawa, M. Yamashita, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2457.

- [164] S. S. Al-Hassan, R. J. Cameron, A. W. C. Curran, W. J. S. Lyall, S. H. Nicholson, D. R. Robinson, A. Stuart, C. J. Suckling, I. Stirling, H. C. S. Wood, *J. Chem. Soc. Perk. Trans.* **1985**, *1*, 1645.
- [165] K. S. Kanyiva, S. Makino, T. Shibata, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 496.
- [166] A. Homsji, A. Kasideh, *Int. J. ChemTech Res.* **2015**, *8*, 1817.
- [167] H. Fu, P.-X. Shen, J. He, F. Zhang, S. Li, P. Wang, T. Liu, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2017**, *56*, 1873.
- [168] E. Schimming, *Die Belastung des Menschen durch Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung des Beitrages der Innenraumluft*, 1. Aufl., Cuvillier, Göttingen, **1998**.
- [169] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Academic Press Inc, London, **2005**.
- [170] a) J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahed. Lett.* **1965**, 3969; b) J. Tsuji, K. Ohno, T. Kajimoto, *Tetrahedr. Lett.* **1965**, *6*, 4565.
- [171] P. J. Kocienski, *Imides and Amides, Vol. 8.2*, Thieme, New York, **2005**.
- [172] a) M. S. Gibson, R. W. Bradshaw, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 986; b) H. Strassmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1888**, *21*, 576; c) S. Gabriel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1887**, *20*, 2224.
- [173] a) F. E. Lehmann, A. Bretsher, H. Kühne, E. Sorkin, M. Erne, H. Erlenmeyer, *Helv. chim. Acta* **1950**, *33*, 1217; b) J. H. Speer, A. J. Hill, *J. Org. Chem.* **1937**, *2*, 139; c) R. M. Peck, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2677; d) S. Gabriel, *ibid.* **1908**, *41*, 1127; e) T. Posner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1893**, *26*, 1856.
- [174] a) H. R. Ing, R. F. H. Manske, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2348; b) D. C. Quin, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1943**, *147*, 555.
- [175] R. F. H. Manske, W. H. Perkin, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1927**, *1*.
- [176] W. Huber, R. O. Clinton, W. Boehme, M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1618.
- [177] V. M. Breising, T. Gieshoff, A. Kehl, V. Kilian, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6785.
- [178] D. A. Evans, C. S. Burgey, N. A. Paras, T. Vojkovsky, S. W. Tregay, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5824.
- [179] a) M. Grzybowski, B. Sadowski, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3020; b) S. J. Odermatt, *Dissertation: 1,3-Diethynylallene: Von Monomeren zu alleno-acetylenischen Oligomeren und Makrozyklen chiraler Topologie*, ETH Zürich, **2005**.
- [180] A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 861.
- [181] O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon. Bd. 6: T-Z*, Schulte & Gerth, Asslar, **1988**.
- [182] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometall.* **2010**, *29*, 2176.

- [183] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, A. V. Zabula, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7662.
- [184] C. W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Springer, New York, **1999**.
- [185] a) D. G. Karmalkar, V. A. Larson, D. D. Malik, Y.-M. Lee, M. S. Seo, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22698; b) T. J. Collins, S. W. Gordon-Wylie, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4511.
- [186] a) R. W. Alder, N. P. Hyland, J. C. Jeffery, T. Riis-Johannessen, D. J. Riley, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2704; b) P. Bazinet, G. P. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11162; c) G. Xu, M. A. Tarr, *Chem. Comm.* **2004**, 1050.
- [187] J. Seita, J. Sandström, T. Drakenberg, *Org. Magn. Res.* **1978**, *11*, 239.
- [188] I. Kotuła, B. Marciniak, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 783.
- [189] S. Erten, Y. Posokhov, S. Alp, S. Icli, *Dyes and Pigments* **2005**, *64*, 171.
- [190] Reich, "Chem 345", zu finden unter www2.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/chem343-345/345-nmr-handout.pdf.
- [191] R. Pelagalli, I. Chiarotto, M. Feroci, S. Vecchio, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2251.
- [192] C. F. Caro, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Dalton trans.* **2011**, *40*, 9821.
- [193] N. Sharma, P. Sharma, S. Bhagat, *RSC advances* **2018**, *8*, 8721.
- [194] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [195] W. M. Sönmez, *Bachelorarbeit: Naphthalinbasierte TAML mit verschiedenen Malonsäurederivaten im Rückgrat*, Technische Universität Kaiserslautern, **2022**.
- [196] a) F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Adv. Org. Chem.*, 5. Aufl., Springer, New York, **2007**; b) A: B. Peneory, R. A. Rossi, *Gazz. Chem. Ital.* **1995**, *125*, 605; c) M. A. Nazareno, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1645.
- [197] S. Fu, H. Yang, G. Li, Y. Deng, H. Jiang, W. Zeng, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1018.
- [198] S. B. Speck, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2876.
- [199] A. Barakat, A. M. Al-Majid, F. M. Al-Qahatany, M. S. Islam, M. H. M. Al-Agamy, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1018.
- [200] W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *103*, 5.
- [201] a) W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696; b) W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 449; c) W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373.
- [202] S. W. Eaton, S. A. Miller, E. A. Margulies, L. E. Shoer, R. D. Schaller, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4151.
- [203] H. Quast, W. Nüdling, G. Klemm, A. Kirschfeld, P. Neuhaus, W. Sander, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4956.

- [204] "Elektrophile aromatische Substitution am Aromaten", zu finden unter https://application.wiley-vch.de/books/sample/352753007X_c01.pdf.
- [205] J. C. Richer, N. Baskevitch, L. Erichomovitch, F. L. Chubb, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3363.
- [206] L. Erichomovitch, M. Menard, F. L. Chubb, Y. Pepin, J. C. Richer, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 2305.
- [207] "Preisauskunft fisherscientific: 2,3-Diaminonaphthalin, zuletzt geprüft am 12.01.2023", zu finden unter <https://www.fishersci.de/shop/products/2-3-diaminonaphthalene-97-thermo-scientific-1/10347910#?keyword=771-97-1>.
- [208] S. Kumar, N. Kumar, S. Drabu, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2018**, *9*, 498.
- [209] X. Lei, A. Jalla, M. A. A. Shama, J. M. Stafford, B. Cao, *Synthesis* **2015**, *47*, 2578.
- [210] J. Yu, Y. Wang, P. Zhang, J. Wu, *Synlett* **2013**, *24*, 1448.
- [211] F. T. Oakes, N. J. Leonard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4986.
- [212] a) Y. Chen, P. R. D. Murray, A. T. Davies, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8781; b) G. Laudadio, E. Barmoutsis, C. Schotten, L. Struik, S. Govaerts, D. L. Browne, T. Noël, *Sulfonamide Synthesis through Electrochemical Oxidative Coupling of Amines and Thiols*.
- [213] G. R. Warner, Y. Somasundar, K. C. Jansen, E. Z. Kaaret, C. Weng, A. E. Burton, M. R. Mills, L. Q. Shen, A. D. Ryabov, G. Pros et al., *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7023.
- [214] a) J. Iley, F. Lopes, R. Moreira, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 749; b) N. J. Baxter, L. J. M. Rigoreau, A. P. Laws, M. I. Page, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3375.
- [215] a) F. P. Bossu, K. L. Chellappa, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2195; b) T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 279.
- [216] S. P. Blum, T. Karakaya, D. Schollmeyer, A. Klapars, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **2021**, *60*, 5056.
- [217] a) A. Tacic, V. Nikolic, L. Nikolic, I. Savic, *Adv. Technol.* **2017**, *6*, 58; b) H. Otten, *J. Antimicrob. Chemother.* **1986**, *17*, 689; c) S. Caddick, J. D. Wilden, D. B. Judd, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1024.
- [218] M. Ashfaq, S. Shah, T. Najjam, S. Shaheen, G. Rivera, *MROC* **2013**, *10*, 160.
- [219] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [220] "Peptide bonds: Structure", zu finden unter https://www.chem.uzh.ch/dam/jcr:ffffff-9520-0a4a-0000-0000776b0b35/lecture_2.pdf.
- [221] S. V.-Kumar, S. E. Senadhi, L. M. Rao, *Zeitschr. für Kristallogr.* **1992**, *202*, 1.
- [222] L. Ye, J. Wu, W. Chen, Y. Feng, Z. Shen, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 3760.
- [223] J. Maury, D. Mouysset, L. Feray, S. R. A. Marque, D. Siri, M. P. Bertrand, *Chem.* **2012**, *18*, 3241.
- [224] N. Singh, V. K. Pandey, R. Gupta, *Der Pharma Chemiker* **2015**, *6*, 305.

- [225] R. Hitschmann, K. M. Yager, C. M. Taylor, J. Witherington: P. A. Sprengeler, B. W. Philips, W. Moore, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8177.
- [226] J. Liu, S. Hou, J. Xu, *Phosph., Sulf., and Silic.* **2011**, *186*, 2377.
- [227] C. M. Hall, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2118.
- [228] A. Hädener, H. Kaufmann, *Grundlagen der organischen Chemie*, 11. Aufl., Birkhäuser, Basel, **2006**.
- [229] A. Damm, *Dissertation: Synthesen und Reaktionen hypersilylsubstituierter Amidotetranide*, **2017**.
- [230] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford Univ. Press, New York, **1997**.
- [231] A. C. Weitz, M. R. Mills, A. D. Ryabov, T. J. Collins, Y. Guo, E. L. Bominaar, M. P. Hendrich, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2099.
- [232] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, Mass., **2014**.
- [233] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [234] a) H. Esbak, *Dissertation: Synthesen, Eigenschaften und Strukturen von neuartigen Alkalimetallazoliden*, **2005**; b) I. Heldt, U. Behrens, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 749.
- [235] Spektrum Akademischer Verlag, "Lexikon der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie", zu finden unter <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/moessbauer-spektroskopie/6024>.
- [236] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [237] Philipp Gütlich, Christian Schröder and Volker Schünemann.
- [238] T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2150.
- [239] D. F. Koenig, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 663.
- [240] K. Ayougou, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss, M. Muther, V. Schunemann, A. X. Trautwein, E. Bill, J. Terner, K. Jayaraj et al., *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1159.
- [241] J. Burgess, *Metal ions in solution*, Ellis Horwood, New York, **1978**.
- [242] D. H. Dolphin, J. R. Sams, B. T. Tsang, K. L. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1711.
- [243] J. C. Fanning, J. L. Resce, G. C. Lickfield, M. E. Kotun, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2884.
- [244] K. J. Berry, P. E. Clark, K. S. Murray, C. L. Raston, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3928.
- [245] M. Cox, B. W. Fitzsimmons, A. W. Smith, L. F. Larkworthy, K. A. Rogers, *J. Chem. Soc.* **1971**, 2158.
- [246] C. M. Hamm, *Dissertation: Synthese, Charakterisierung und magnetische Eigenschaften ausgewählter Laves- und MAX-Phasen*, **2017**.
- [247] R.-J. Wei, Q. Huo, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9102.
- [248] N. A. Spaladin, *Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, **2011**.

- [249] S. Chebbi, A. Allouche, M. Schwarz, S. Rabhi, H. Belkacemi, D. Merabet, *Nov. Biotech. Chim.* **2018**, *17*, 181.
- [250] P. Gutlich, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Fundamentals and applications*, Springer, Berlin, **2016**.
- [251] M. Chaplin, "Water Structure and Science", zu finden unter <https://water.lsbu.ac.uk/water/>.
- [252] E. Riedel, *Allgemeine Und Anorganische Chemie*, 10. Aufl., De Gruyter, **2022**.
- [253] a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**;
b) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.
- [254] P. Gütlich, "Mössbauer Spectroscopy-Principles and Applications", zu finden unter https://www.blogs.uni-mainz.de/fb09akguetlich/files/2017/11/Moessbauer_Lectures.pdf.
- [255] G. Mund, R. J. Batchelor, R. D. Sharma, C. H. W. Jones, D. B. Leznoff, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 136.
- [256] C. A. Reed, F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3281.
- [257] B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homborg, W. Kalz, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2539.
- [258] R.-J. Cheng, P.-Y. Chen, P.-R. Gau, C.-C. Chen, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2563.
- [259] V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, N. Haoudi, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss, A. Tabard, R. Guillard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3181.
- [260] M. M. Maltempo, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2540.
- [261] a) K. Spartalian, G. Lang, C. A. Reed, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1832; b) W. R. Scheidt, D. K. Geiger, R. G. Hayes, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2625.
- [262] C. A. Reed, T. Mashiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2948.
- [263] a) P. H. Merrell, V. L. Goedken, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7590; b) M. E. Pascualini, N. V. Di Russo, A. E. Thuijs, A. Ozarowski, S. A. Stoian, K. A. Abboud, G. Christou, A. S. Veige, *Chem. Sc.* **2015**, *6*, 608.
- [264] S. Mugiraneza, A. M. Hallas, *Comm. Phys.* **2022**, *5*.
- [265] Y. Somasundar, L. Q. Shen, A. G. Hoane, E. Z. Kaaret, G. R. Warner, A. D. Ryabov, T. J. Collins, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14738.
- [266] E. Duin, "Electron Paramagnetic Resonance Theory", zu finden unter https://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1_theory.pdf.
- [267] B. Patrick, *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (Collection Grenoble sciences)*, EDP Sciences, **2010**.
- [268] S. Fujii, T. Yoshimura, H. Kamada, K. Yamaguchi, S. Suzuki, S. Shidara, S. Takakuwa, *Biochim. et biophys. acta* **1995**, *1251*, 161.

- [269] V. V. Zhdankin, J. A. Callies, K. J. Hanson, J. Bruno, *Tetrahed. Lett.* **1999**, *40*, 1839.
- [270] M. R. Buchner, M. Müller, N. Spang, *Dalton trans.* **2020**, *49*, 7708.
- [271] M. Mas, J. Sola, X. Solans, M. Aguiló, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 217.
- [272] H. R. Christen, *Grundlagen der organischen Chemie*, 3. Aufl., Sauerländer; Diesterweg-Salle, Aarau, Frankfurt am Main, **1975**.
- [273] A. C. Vetter, K. Nikitin, D. G. Gilheany, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 5843.
- [274] B. Speiser, *Chemie unserer Zeit* **1981**, *15*, 62.
- [275] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [276] S.-T. Mak, W.-T. Wong, V. W.-W. Yam, T.-F. Lai, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1991**, 1915.
- [277] a) M. van der Meer, S. Manck, S. Sobottka, S. Plebst, B. Sarkar, *Organometall.* **2015**, *34*, 5393; b) S. K. Dutta, U. Beckmann, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3355; c) T. Janes, J. M. Rawson, D. Song, *Dalton trans.* **2013**, *42*, 10640.
- [278] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2004**.
- [279] A. P. Freitas, R. F. André, C. Poucin, T. K.-C. Le, J. Imbao, B. Lassalle-Kaiser, S. Carencó, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 17761.
- [280] a) L. G. Hubert-Pfalzgraf in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: R. A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2011**; b) M. D. Korzyński, L. Braglia, E. Borfecchia, C. Lamberti, M. Dincă, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13998.
- [281] J. P. Fackler, B. E. Douglas, D. H. Busch, J. H. Worrell, H. D. Kaesz, A. P. Ginsberg, R. J. Angelici, *Reagents for Transition Metal Complex and organometallic syntheses*, Wiley VCH, Weinheim, **1990**.
- [282] D. E. Smith, W. Levason, J. Powell, G. Reid, *Dalton trans.* **2021**, *50*, 4380.
- [283] M. Mercer, K. W. Muir, D. W. A. Sharp, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36 b*, 1416.
- [284] A. Döring, *Dissertation: Verbindungen von Molybdän und Wolfram in den Oxidationsstufen IV - VI als Modelle für Molybdän- und Wolfram-Cofaktoren*, **2011**.
- [285] J. D. Buhler, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*.
- [286] C. P. Horwitz, D. R. Fooksmann, L. D. Vuocolo, S. W. Gordon-Wylie, N. J. Cox, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4867.
- [287] R. L. Lankey, *Advancing sustainability through Green chemistry and engineering*, American Chemical Society, Washington, D.C, **2002**.
- [288] Y. Hangun, L. Alexandrova, S. Khetan, C. P. Horwitz, A. Cugini, D. D. Link, B. Howard, T. J. Collins, *Preprints - ACS, Div. Petro. Chem.* **2002**, *47*, 42.

- [289] A. García-Cabeza, F. Moreno-Dorado, M. Ortega, F. Guerra, *Synth.* **2016**, *48*, 2323.
- [290] a) E. J. Horn, B. R. Rosen, Y. Chen, J. Tang, K. Chen, M. D. Eastgate, P. S. Baran, *Nature* **2016**, *533*, 77; b) E. Roduner, W. Kaim, B. Sarkar, V. B. Urlacher, J. Pleiss, R. Gläser, W.-D. Einicke, G. A. Sprenger, U. Beifuß, E. Klemm et al., *ChemCatChem* **2013**, *5*, 82; c) V. Weidmann, W. Maison, *Synthesis* **2013**, *45*, 2201.
- [291] A. Nakamura, M. Nakada, *Synthesis* **2013**, *45*, 1421.
- [292] Y. Cao, H. Yu, F. Peng, H. Wang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1617.
- [293] a) S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachir, J. M. Fraile, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10587; b) G. Zou, D. Jing, W. Zhong, F. Zhao, L. Mao, Q. Xu, J. Xiao, D. Yin, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 3729.
- [294] Z. Rappoport, *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2009**.
- [295] a) C. B. Kretschmer, Janina Nowakowska, and Richard Wiebe, *Ind. and Eng. Chem.* **1946**, *38*, 507; b) F. Fischer, G. Peleiderer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1922**, *124*, 61.
- [296] H. G. O. Becker, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. Aufl., Johann Ambrosius Barth, Heidelberg, **1996**.
- [297] J. H. R. Casemier, B. E. Nieuwenhuys, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1973**, *29*, 367.
- [298] A. Malekafzali, K. Malinowska, F. W. Patureau, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 6981.
- [299] K. Kharlampidi, T. Nurmurodov, N. V. Ulitin, K. Tereshchenko, N. P. Miroshkin, D. A. Shiyan, N. A. Novikov, O. V. Stoyanov, N. N. Ziyatdinov, T. V. Lapteva et al., *Chem. Engin. and Proc.* **2021**, *161*, 108314.
- [300] a) M. A. Francisco, *Chem. and Engin. News* **1993**, *71*, 4; b) J. W. L. Fordham, H. L. Williams, *Can. J. Res.* **1949**, *27b*, 943.
- [301] a) K. G. R. Pachler, F. Matlok, H. U. Gremlich, *Merck FT-IR Atlas*, WILEY-VCH, Weinheim, **1988**; b) H.-U. Gremlich in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Hrsg.: F. Ullmann), WILEY-VCH, Weinheim, **2000**; c) M. Otto, *Analytische Chemie*, 4. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2011**.
- [302] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. comp. Chem.* **2013**, *34*, 1164.
- [303] H. P. Gunnlaugsson, *Hyperfine Interact* **2016**, *237*, 79.
- [304] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 62.
- [305] K. Rome, A. Mc Intyre, *Chromatogr. Today* **2012**, *5*, 52.
- [306] T. L. Ramus, S. J. Hein, L. C. Thomas, *J. Chromat.* **1987**, *404*, 155.
- [307] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.

- [308] T. Grimm, *Dissertation: Mono- und bimetallische Komplexe neuartiger 1,3-Bis(pyrazol-3-yl)benzolliganden: Synthese, Charakterisierung und Anwendung*, **2022**.

7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Templatsynthese nach <i>Thompson</i> und <i>Busch</i> . ^[6]	2
Abb. 2: tridentate makrozyklische Liganden. ^[10–12,14,16]	3
Abb. 3: tetradentate N ₄ -Liganden iv , v , vi und 14-Krone-4 vii . ^[2,3,22,24,26]	4
Abb. 4: 18-Krone-6 (viii), Diaza-18-Krone-6 (ix) und [2.2.2]Kryptand (x). ^[24,27,30]	4
Abb. 5: Strukturformel des Porphyringerüsts. ^[33]	5
Abb. 6: verschiedene Generationen von TAML [®] . ^[38]	6
Abb. 7: Komplexersetzung durch Wasserstoffatomabstraktion. ^[39,44]	7
Abb. 8: Synthesestrategien zum Darstellung von Eisen(III)TAML-Komplexen. ^[41,71]	13
Abb. 9: Reversible Bindung von NO an einen Eisen(III)-TAML [®] -Komplex der 1. Generation. ^[78]	14
Abb. 10: [Fe(TAML)NO ₂] ²⁻ Komplex. ^[79]	15
Abb. 11: Eisen(IV)komplex xvi mit tetraamidomakrozyklischem Liganden. ^[80]	15
Abb. 12: Eisen(IV)-μ-oxokomplexe xvii . ^[89]	17
Abb. 13: pH-abhängiges Gleichgewicht der Fe ^{IV} -Spezies in Wasser. ^[38,100]	19
Abb. 14: TAML [®] Reaktivitäts-Dreieck im organischen Lösungsmittel (MeCN, 0.2% v/v H ₂ O) bei -40 °C. ^[38,101]	20
Abb. 15: Heterolytischer Mechanismus für die Bildung von Fe ^{IV} Fe ^{IV} unter Anwesenheit von <i>m</i> -CPBA. ^[102]	21
Abb. 16: allgemeiner Reaktionsmechanismus einer peroxidvermittelten Oxidationsreaktion in wässrigen Medien. ^[41]	23
Abb. 17: phosphatinduzierte Demetallierung des Eisen(III)komplexes. ^[103]	24
Abb. 18: Cobalt(III)komplexe mit tetraamidomakrozyklischen Liganden. ^[40,50,114,117–121]	26
Abb. 19: mögliche Liganden Redox <i>non-innocence</i> . ^[122]	27
Abb. 20: literaturbekannte Nickel(II)- und Nickel(III)komplexe. ^[124,125]	28
Abb. 21: Chrom(V)oxokomplexe auf Basis tetraamidomakrozyklischer Liganden. ^[128]	29
Abb. 22: postulierter Mechanismus der Synthese von zyklischen Carbonaten mit Cobalt(III)komplexen. ^[50]	32
Abb. 23: postulierter Mechanismus der Wasseroxidation mit Cobalt(III)komplexen. ^[48]	33
Abb. 24: Bildung der Fe ^{VO} Spezies in Wasser/Acetonitril-Gemischen und die Oxidation von Toluol. ^[95]	34
Abb. 25: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd. ^[90]	35

Abb. 26: postulierter Mechanismus der katalytischen photochemisch aktivierten Wasseroxidation. ^[107]	36
Abb. 27: erster Eisen(V)imidokomplex xxx nach <i>Nam et al.</i> mit tetraamidomakrozyklischem Liganden. ^[147]	37
Abb. 28: katalytische Reaktionen eines Eisen(V)imidokomplexes xxx . ^[147]	38
Abb. 29: tetraamidomakrozyklischer Ligand 8a	39
Abb. 30: Schematische Darstellung der Zielliganden.	40
Abb. 31: Zielliganden dieser Arbeit.	41
Abb. 32: Zuordnung von <i>Head</i> - und <i>Tail</i> -Gruppe. ^[52]	42
Abb. 33: allgemeines Syntheschema der TAML ©. ^[40,41]	43
Abb. 34: Synthesestrategie für Verbindung 8a . ^[41]	44
Abb. 35: Synthese von Verbindung 1 . ^[161]	45
Abb. 36: ¹ H-NMR-Spektrum (D ₂ O, 400.1 MHz, RT) von Verbindung 1	46
Abb. 37: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (D ₂ O, 100.6 MHz, RT) von Verbindung 1	47
Abb. 38: Synthese von Verbindung 2 und 3 . ^[40,41,50]	48
Abb. 39: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 2	48
Abb. 40: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 2	49
Abb. 41: Synthese von Verbindung 3	51
Abb. 42: Vergleich der Infrarotspektren der Verbindungen 2 und 3	52
Abb. 43: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 3	52
Abb. 44: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 3	53
Abb. 45: Synthese von Verbindung 4a . ^[41]	54
Abb. 46: Atomnummern Verbindung 4a	55
Abb. 47: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 4a	56
Abb. 48: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 4a	56
Abb. 49: vergrößertes ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum von Verbindung 4a	57
Abb. 50: Synthese von Verbindung 5a . ^[41]	58
Abb. 51: erster Teilschritt der Gabriel-Synthese. ^[158]	58
Abb. 52: zweiter Teilschritt der Gabriel-Synthese. ^[158,171]	59
Abb. 53: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 5a	60
Abb. 54: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 5a	61
Abb. 55: Synthese von Verbindung 7b . ^[177,178]	62
Abb. 56: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 7b	63
Abb. 57: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 7b	63

Abb. 58: Synthese von Verbindung 8a . ^[41,154]	64
Abb. 59: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, 50 °C) von Verbindung 8a	66
Abb. 60: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 100.6 MHz, 50 °C) von Verbindung 8a	67
Abb. 61: ESI-MS-Spektrum von Verbindung 8a im negativen Modus.	68
Abb. 62: Synthesestrategie für Verbindung 8b . ^[40]	69
Abb. 63: Synthese von Verbindung 4b . ^[40]	71
Abb. 64: Atomnummern Verbindung 4b	71
Abb. 65: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 4b	73
Abb. 66: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 4b	74
Abb. 67: Synthese von Verbindung 5b . ^[40,175]	75
Abb. 68: Atomnummern Verbindung 5b	75
Abb. 69: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 5b	76
Abb. 70: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 5b	77
Abb. 71: Synthese von Verbindung 8b . ^[40,48]	78
Abb. 72: Atomnummern Verbindung 8b	79
Abb. 73: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 600.1 MHz, RT) von Verbindung 8b	80
Abb. 74: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 150.9 MHz, RT) von Verbindung 8b	81
Abb. 75: ESI-MS-Spektrum von Verbindung 8b im negativen Modus.	82
Abb. 76: Synthesestrategie für Verbindung 8c	83
Abb. 77: Synthese von Verbindung 4c	84
Abb. 78: Atomnummern Verbindung 4c	85
Abb. 79: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 4c	85
Abb. 80: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 4c	87
Abb. 81: Synthese von Verbindung 5c	88
Abb. 82: Atomnummern Verbindung 5c	89
Abb. 83: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 5c	89
Abb. 84: vergrößerter aromatischer Bereich von Verbindung 5c	90
Abb. 85: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 5c	91
Abb. 86: Synthese von Verbindung 8c	92
Abb. 87: Atomnummern Verbindung 8c	93
Abb. 88: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 8c	94
Abb. 89: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 8c	94
Abb. 90: ESI-MS-Spektrum von Verbindung 8c im negativen Modus.	95
Abb. 91: Synthesestrategie für Verbindung 8d	96

Abb. 92: Synthese von Verbindung 4d	97
Abb. 93: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) der einseitig geschützten Verbindung 4.1d	99
Abb. 94: Atomnummern Verbindung 4d	99
Abb. 95: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 4d	100
Abb. 96: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 4d	101
Abb. 97: Synthese von Verbindung 5d	102
Abb. 98: Atomnummern Verbindung 5d	103
Abb. 99: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 5d	103
Abb. 100: aromatischer Bereich in CD_2Cl_2 (links) und in Aceton- d_6 (rechts).....	104
Abb. 101: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 5d	105
Abb. 102: Synthese von Verbindung 8d	106
Abb. 103: Atomnummern Verbindung 8d	108
Abb. 104: ^1H -NMR-Spektrum ($\text{DMSO}-d_6$, 400.1 MHz, RT) von Verbindung 8d	108
Abb. 105: Ausschnitt aus H,H -COSY-Spektrum von Verbindung 8d	109
Abb. 106: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\text{DMSO}-d_6$, 100.6 MHz, RT) von Verbindung 8d	109
Abb. 107: HMQC-Übersichtsspektrum von Verbindung 8d	110
Abb. 108: aromatischer Bereich des HMQC-Spektrums von Verbindung 8d	111
Abb. 109: aromatischer Bereich des HMBC-Spektrums von Verbindung 8d	112
Abb. 110: $^2J_{C,H^-}$ und $^3J_{C,H^-}$ -Kopplungen bei Verbindung 8d	112
Abb. 111: Synthesestrategie der Verbindungen 8e und 8f	114
Abb. 112: Synthese von Verbindung 6a . ^[197]	115
Abb. 113: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 6a	116
Abb. 114: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 6a	116
Abb. 115: Synthese von Verbindung 7a . ^[178,195,199]	117
Abb. 116: Synthese von Verbindung 7c . ^[178,195,199]	118
Abb. 117: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 7c	119
Abb. 118: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 7c	120
Abb. 119: Atomnummern Verbindung 8e	121
Abb. 120: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 8e	122
Abb. 121: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 8e	123
Abb. 122: Atomnummern Verbindung 8f	124
Abb. 123: ^1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 8f	125
Abb. 124: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 8f	126
Abb. 125: Verbindung 8g	127

Abb. 126: Verbindung 11	128
Abb. 127: Synthesestrategie von Verbindung 11 . ^[203]	129
Abb. 128: Synthese von Verbindung 9a und 9b . ^[202,203]	130
Abb. 129: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 9a und 9b	130
Abb. 130: Synthese von Verbindung 10a und 10b . ^[203]	132
Abb. 131: ¹ H-NMR-Spektren (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 10a und 10b	133
Abb. 132: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 10a	134
Abb. 133: Verbindung 8h	135
Abb. 134: Literatursynthese von Verbindung 13 . ^[208]	135
Abb. 135: Synthese von Verbindung 12 . ^[208]	136
Abb. 136: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung XI	136
Abb. 137: ¹ H-NMR-Spektrum (DMSO-d ₆ , 400.1 MHz, RT) des Rohproduktes 12	137
Abb. 138: Synthese von Verbindung 12a . ^[209]	138
Abb. 139: alternativer Ansatz für Verbindung 13 . ^[210]	139
Abb. 140: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 14	140
Abb. 141: Mesomeriestrukturen von Verbindung 14	140
Abb. 142: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 14	141
Abb. 143: Verbindung 8a und 8i im Vergleich.....	142
Abb. 144: Synthese der geschützten Verbindung 4i	143
Abb. 145: Synthese von Verbindung 15	144
Abb. 146: ¹ H-NMR-Spektrum (D ₂ O, 600.1 MHz, RT) von Verbindung 15	145
Abb. 147: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (D ₂ O, 150.9 MHz, RT) von Verbindung 15	146
Abb. 148: Syntheseansatz für Verbindung 19 . ^[222]	146
Abb. 149: Verbindung 15a	147
Abb. 150: weitere Synthesestrategie für Verbindung 19 . ^[224–226]	148
Abb. 151: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 16	149
Abb. 152: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 16	150
Abb. 153: Synthese von Verbindung 17 . ^[225]	151
Abb. 154: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 17	152
Abb. 155: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 18	153
Abb. 156: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 18	154
Abb. 157: Synthese von Verbindung 19 nach <i>J. Liu et al.</i> . ^[226]	155
Abb. 158: Zusammenfassung der Ligandensynthesen.....	156
Abb. 159: Periodensystem der Elemente. ^[228]	159

Abb. 160: Eisen(III)-TAML ^[38] und Cobalt(III)-TAML-Komplex. ^[40]	160
Abb. 161: Synthese von Eisen(III)komplex 19a . ^[41]	161
Abb. 162: ESI-MS-Spektrum von Verbindung 19a im negativen Modus.....	162
Abb. 163: Ligandenfeldaufspaltung bei oktaedrischer und quadratisch-pyramidaler Ligandenumgebung. ^[52,232]	164
Abb. 164: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 19a	165
Abb. 165: IR-Spektrum von Verbindung 19a	166
Abb. 166: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung 19a	167
Abb. 167: Kristalle aus Aceton/ <i>n</i> -Pentan.	169
Abb. 168: Kristallstruktur von Verbindung 20a aus Aceton/ <i>n</i> -Pentan.....	170
Abb. 169: detaillierte Synthesestrategie für Verbindung 20a	172
Abb. 170: Kristalle von Verbindung 20a aus Acetonitril/Et ₂ O.....	173
Abb. 171: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 20a	174
Abb. 172: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung 20a	174
Abb. 173: SQUID-Messung von Verbindung 20a	178
Abb. 174: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie- Weiss. ^[248]	178
Abb. 175: Synthese von Verbindung 19b	179
Abb. 176: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 19b	180
Abb. 177: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung 19b	181
Abb. 178: Kristallstruktur von Verbindung 20b aus Aceton/ <i>n</i> -Pentan.....	183
Abb. 179: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung 20b	185
Abb. 180: SQUID-Messung von Verbindung 20b	186
Abb. 181: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie- Weiss. ^[248]	187
Abb. 182: Synthese von Verbindung 19c	188
Abb. 183: IR-Spektrum von Verbindung 19c	189
Abb. 184: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 19c	189
Abb. 185: Fragmentierung im ESI-Massenspektrometer.....	190
Abb. 186: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung 19c	191
Abb. 187: erhaltene Kristalle von Verbindung 20c aus Acetonitril/Diethylether.	192
Abb. 188: Kristallstruktur von Verbindung 20c aus Aceton/ <i>n</i> -Pentan.....	193
Abb. 189: verzerrte Struktur von Verbindung 20c	194
Abb. 190: Wasserstoffbrückenbindungen von Verbindung 20c ; Bindungslängen in Å.	196

Abb. 191: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung 20c .	197
Abb. 192: SQUID-Messung von Verbindung 20c .	198
Abb. 193: links: Auftragung nach Curie-Weiss; rechts: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung.	200
Abb. 194: Synthese von Verbindung 19d .	201
Abb. 195: ESI-MS-Spektrum von Verbindung 19d im negativen Modus.	202
Abb. 196: Festkörper-Mößbauer-Spektrum von Verbindung 19d .	203
Abb. 197: SQUID-Messung von Verbindung 19d .	204
Abb. 198: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie- Weiss.	205
Abb. 199: Kristalle von Verbindung 20e aus Acetonitril/Diethylether.	206
Abb. 200: Kristallstruktur von Verbindung 20e aus Acetonitril/Diethylether.	207
Abb. 201: konformeller Vergleich der Verbindungen 20a , 20b , 20c und 20e .	208
Abb. 202: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 20e .	209
Abb. 203: Fragmentierung im ESI-Massenspektrometer.	210
Abb. 204: SQUID-Messung von Verbindung 20e .	211
Abb. 205: links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung; rechts: Auftragung nach Curie- Weiss.	211
Abb. 206: Struktur von Verbindung 19f .	212
Abb. 207: Fragmentierung im ESI-Massenspektrometer.	213
Abb. 208: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 19f .	214
Abb. 209: Cyclovoltammogramm von 19a , 19b und 19c in 0.2 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ /MeCN-Lösung.	216
Abb. 210: Cyclovoltammogramm von 19d in 0.2 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ /MeCN-Lösung.	217
Abb. 211: Cyclovoltammogramm von 20c und 20e in 0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ NClO ₄ /MeCN-Lösung.	219
Abb. 212: links: mögliche Orientierungen des magnetischen Moments eines Elektrons im Magnetfeld; rechts: Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld. ^[266]	219
Abb. 213: Aufspaltung der Energieniveaus für ein paramagnetisches Zentrum mit $S = 3/2$ in einem Magnetfeld. ^[267]	220
Abb. 214: ESR-Spektren (10K, 9.424207 GHz) von Verbindung 19a in gefrorener <i>n</i> -BuCN-Lösung (links) und als Feststoff (rechts).	222
Abb. 215: ESR-Spektrum (10K, 9.424207 GHz) von Verbindung 19c in gefrorener <i>n</i> -BuCN-Lösung.	222
Abb. 216: ESR-Spektrum (6 K, 9.424207 GHz) von Verbindung 20a in gefrorener MeCN-Lösung.	223
Abb. 217: ESR-Spektrum (6 K, 9.424207 GHz) von Verbindung 20b in gefrorener MeCN-Lösung.	224
Abb. 218: ESR-Spektrum (6 K, 9.424207 GHz) von Verbindung 20c in gefrorener MeCN-Lösung.	225

Abb. 219: Synthese von Verbindung 21a	226
Abb. 220: Kristallstruktur von Verbindung 21a mit verändertem Gegenion.	228
Abb. 221: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 600.1 MHz, RT) von Verbindung 21a	229
Abb. 222: ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 243.0 MHz, RT) von Verbindung 21a	230
Abb. 223: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 21a	231
Abb. 224: Cyclovoltammetrie von Verbindung 21a in 0.2 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ /MeCN-Lösung.	232
Abb. 225: Kristallstruktur von Verbindung 21b aus Aceton/ <i>n</i> -Pentan.....	233
Abb. 226: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 600.1 MHz, RT) von Verbindung 21b	234
Abb. 227: ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 243.0 MHz, RT) von Verbindung 21b	235
Abb. 228: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 21b	236
Abb. 229: Oxidation von <i>o</i> -Diphenylendicarboxamid (bpb ²⁻). ^[277]	237
Abb. 230: Cyclovoltammetrie in 0.2 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ /MeCN-Lösung; links: 21b ; rechts: 21a	237
Abb. 231: Cobalt(III)komplexe mit aufgeweitetem Ligandengerüst.	238
Abb. 232: Synthese von Verbindung 22c	242
Abb. 233: ESI-MS-Übersichtsspektrum von Verbindung 22c im negativen Modus.	242
Abb. 234: Ausschnitt aus dem ESI-MS-Übersichtsspektrum von Verbindung 22c	243
Abb. 235: Schichtstruktur von Verbindung 22c	244
Abb. 236: Elementarzellen von Verbindung 22c	245
Abb. 237: perspektivische Ansicht von Verbindung 22c	246
Abb. 238: UV/Vis-Spektrum von Verbindung 22c ; links: c ₁ = 1.25 · 10 ⁻⁵ M; rechts: c ₂ = 1.00 · 10 ⁻⁴ M..	248
Abb. 239: berechneter Charge-Transfer-Übergang im UV/Vis-Spektrum von Verbindung 22c (B3LYP/Def2-TZVP).	248
Abb. 240: ESR-Spektrum (77K, 9.424207 GHz) von Verbindung 22c	249
Abb. 241: berechnete Spindichte von Verbindung 22c (B3LYP/Def2-TZVP).	250
Abb. 242: Cyclovoltammetrie von Verbindung 22c in 0.1 M <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ /MeCN-Lösung.....	250
Abb. 243: Synthesestrategie für Verbindung 23c	252
Abb. 244: Oxidationsprodukte von Cyclohexen. ^[93]	256
Abb. 245: Reaktionsapparatur für die Oxidation von Cyclohexen mit Sauerstoff.	257
Abb. 246: ¹ H-NMR-Spektrum (Aceton-d ₆ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung f	258
Abb. 247: Ausbeute an Cyclohex-2-enon b bei verschiedenen Katalysatormengen.	261
Abb. 248: Gesamtausbeuten der Oxidation von Cyclohexen bei 25 °C und 40 °C mit Verbindung 20b und Sauerstoff in Aceton.	263
Abb. 249: geschlossenes Reaktionssystem für die Aktivierung von 19b durch <i>m</i> -CPBA in Aceton. ...	264

Abb. 250: Vergleich der Gesamtausbeute von Katalysator 19b und 20b mit unterschiedlichen Aktivierungsmethoden.....	266
Abb. 251: oxidative Aktivierung von Eisen(III)TAML-Komplexen durch <i>m</i> -CPBA in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch. ^[96]	267
Abb. 252: Versuchsaufbau für die Oxidation von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid.	268
Abb. 253: schrittweise Oxidation von Cyclohexen. ^[93]	270
Abb. 254: Gesamtausbeute der wasserstoffperoxidvermittelten Oxidation von Cyclohexen bei verschiedenen Katalysatormengen 20b	271
Abb. 255: Gesamtausbeute der wasserstoffperoxidvermittelten Oxidation von Cyclohexen mit 3mol% Verbindung 20b bei verschiedenen Menge an Oxidationsmittel.....	273
Abb. 256: Vergleich der Verbindungen 20a , 20b und 20c bei der Oxidation von Cyclohexen bei 25 °C.	275
Abb. 257: Vergleich der Verbindungen 20a , 20b und 20c bei der Oxidation von Cyclohexen bei 0°C.	276
Abb. 258: Chromatogramm der katalytischen Probe nach einer Reaktionszeit von 3 h bei 25 °C.	278
Abb. 259: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cumol mit Katalysator 20b bei 25 °C.....	280
Abb. 260: Tieffeldbereich des HMBC-Spektrums von Verbindung 8d	395
Abb. 261: aliphatischer Bereich des HMBC-Spektrums von Verbindung 8d	396
Abb. 262: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 7a	396
Abb. 263: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 7a	397
Abb. 264: ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 400.1 MHz, RT) von Verbindung 15a	397
Abb. 265: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 15a	398
Abb. 266: ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 100.6 MHz, RT) von Verbindung 17	398

8 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Thermodynamische Daten zur Bildung von Nickel(II)komplexen in Wasser. ^[59]	10
Tab. 2: Thermodynamische Daten zur Bildung von Metallkomplexen zyklischer und nichtzyklischer Polyether in 99%igem Methanol. ^[63]	11
Tab. 3: Literaturbekannte Eisenspezies mit TAML [®] -Liganden. ^[38]	18
Tab. 4: Elementaranalyse von Verbindung 1	46
Tab. 5: Elementaranalyse von Verbindung 2	49
Tab. 6: Elementaranalyse von Verbindung 3	53
Tab. 7: Elementaranalyse von Verbindung 4a	57
Tab. 8: Elementaranalyse von Verbindung 5a	61
Tab. 9: Elementaranalyse von Verbindung 7b	64
Tab. 10: Elementaranalyse von Verbindung 8a	69
Tab. 11: Elementaranalyse von Verbindung 4b	72
Tab. 12: Elementaranalyse von Verbindung 5b	77
Tab. 13: Elementaranalyse von Verbindung 8b	81
Tab. 14: Elementaranalyse von Verbindung 4c	86
Tab. 15: Elementaranalyse von Verbindung 5c	90
Tab. 16: Elementaranalyse von Verbindung 8c	95
Tab. 17: Elementaranalyse von Verbindung 4d	101
Tab. 18: Elementaranalyse von Verbindung 5d	106
Tab. 19: Elementaranalyse von Verbindung 8d	107
Tab. 20: Elementaranalyse von Verbindung 6a	117
Tab. 21: Elementaranalyse von Verbindung 7a	118
Tab. 22: Elementaranalyse von Verbindung 7c	119
Tab. 23: Elementaranalyse von Verbindung 8e	121
Tab. 24: Elementaranalyse von Verbindung 8f	124
Tab. 25: Elementaranalyse von Verbindung 12a	139
Tab. 26: Elementaranalyse von Verbindung 19	147
Tab. 27: Elementaranalyse von Verbindung 16	151
Tab. 28: Elementaranalyse von Verbindung 17	152
Tab. 29: Elementaranalyse von Verbindung 18	154
Tab. 30: Elementaranalyse von Verbindung 19a	162

Tab. 31: Mößbauer Parameter von Verbindung 19a .	168
Tab. 32: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex 20a .	171
Tab. 33: Elementaranalyse von Verbindung 20a .	173
Tab. 34: Vergleich der Mößbauer-Parameter von Verbindung 20a mit Verbindung 19a .	175
Tab. 35: <i>spin-only</i> Werte für verschiedene Spinsysteme.	177
Tab. 36: Elementaranalyse von Verbindung 19b .	179
Tab. 37: Mößbauer Parameter von Verbindung 19b .	182
Tab. 38: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex 20b .	184
Tab. 39: Elementaranalyse von Verbindung 20b .	184
Tab. 40: Elementaranalyse von Verbindung 19c .	188
Tab. 41: Mößbauer Parameter von Verbindung 19c .	191
Tab. 42: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex 20c .	195
Tab. 43: Elementaranalyse von Verbindung 20c .	196
Tab. 44: Mößbauer Parameter von Verbindung 20c .	197
Tab. 45: Elementaranalyse von Verbindung 19d .	201
Tab. 46: Mößbauer Parameter von Verbindung 19d .	203
Tab. 47: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Eisen(III)komplex 20e .	207
Tab. 48: Elementaranalyse von Verbindung 20e .	210
Tab. 49: Elementaranalyse von Verbindung 19f .	213
Tab. 50: Vergleich der anodischen Oxidationspotentiale (vs Fc) der Verbindungen 19 .	217
Tab. 51: Vergleich der anodischen Oxidationspotentiale (vs Ag/AgNO ₃) der Verbindungen 20 .	218
Tab. 52: Elementaranalyse von Verbindung 21a .	227
Tab. 53: ausgewählte charakteristische Bindungslängen und -winkel von Cobalt(III)komplex 21a .	228
Tab. 54: Elementaranalyse von Verbindung 21b .	232
Tab. 55: Bindungslängen und -winkel von Verbindung 21a und 21b im Vergleich.	234
Tab. 56: charakteristische Bindungslängen und -winkel von Verbindung 22c .	246
Tab. 57: Elementaranalyse von Verbindung 22c .	247
Tab. 58: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit Katalysator 20b bei 25 °C mit verschiedenen Katalysatormengen.	260
Tab. 59: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit Katalysator 20b bei 25 °C bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen.	262
Tab. 60: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit Katalysator 19b (4 mol%, 25 °C) mit Aktivierung durch <i>m</i> -CPBA.	265

Tab. 61: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit verschiedenen Mengen **20b** (25 °C) mit Aktivierung durch Wasserstoffperoxid (2 eq)..... 270

Tab. 62: Ausbeuten der katalytischen Oxidation von Cyclohexen mit **20b** (3 mol%, 25 °C) mit verschiedenen Mengen Wasserstoffperoxid..... 272

Tab. 63: Vergleich der Verbindungen **20a**, **20b** und **20c** bei der Oxidation von Cyclohexen (3 mol%, 3 eq H₂O₂, 25 °C). 274

Tab. 64: Oxidation von Cumol mit Verbindung **20b** (3 mol%, 3 eq H₂O₂, 25 °C)..... 279

9 Anhang

9.1 zusätzliche NMR-Spektren

Die im Kapitel 3 „Ergebnisse und Diskussion“ aufgeführten Daten aller Charakterisierungen sowie zusätzliche Daten befinden sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit. Entsprechende Spektren sind im Ordner der jeweiligen Messmethode unter der Nummer der Verbindung zu finden.

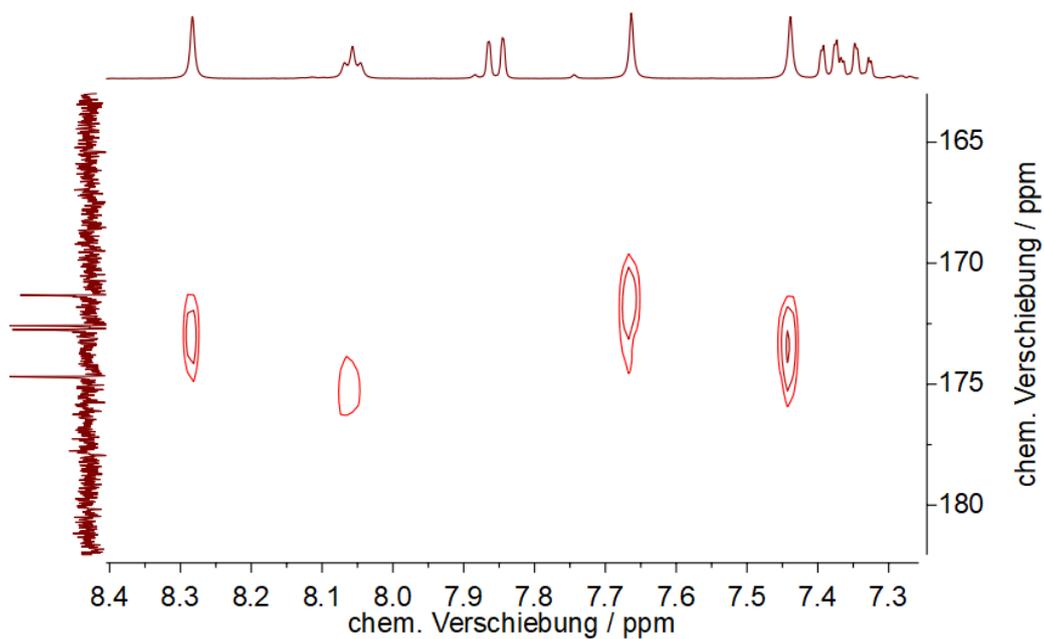
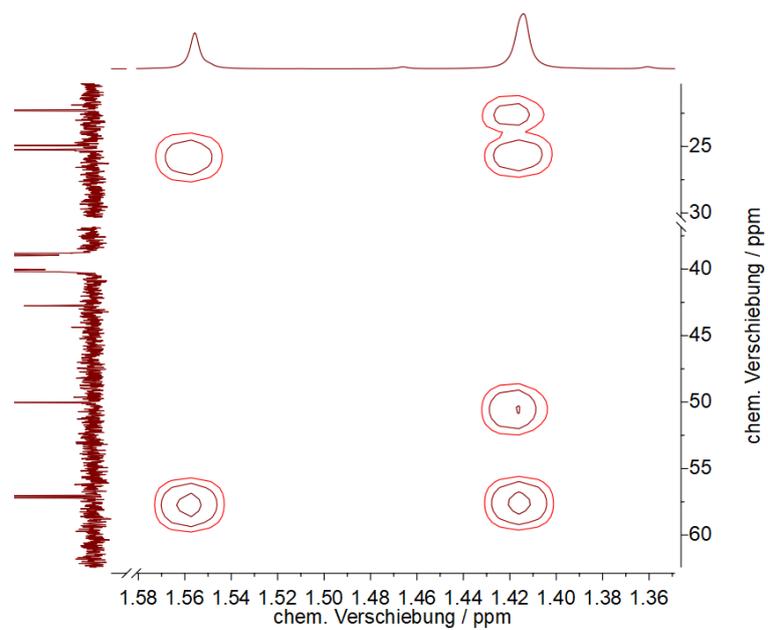
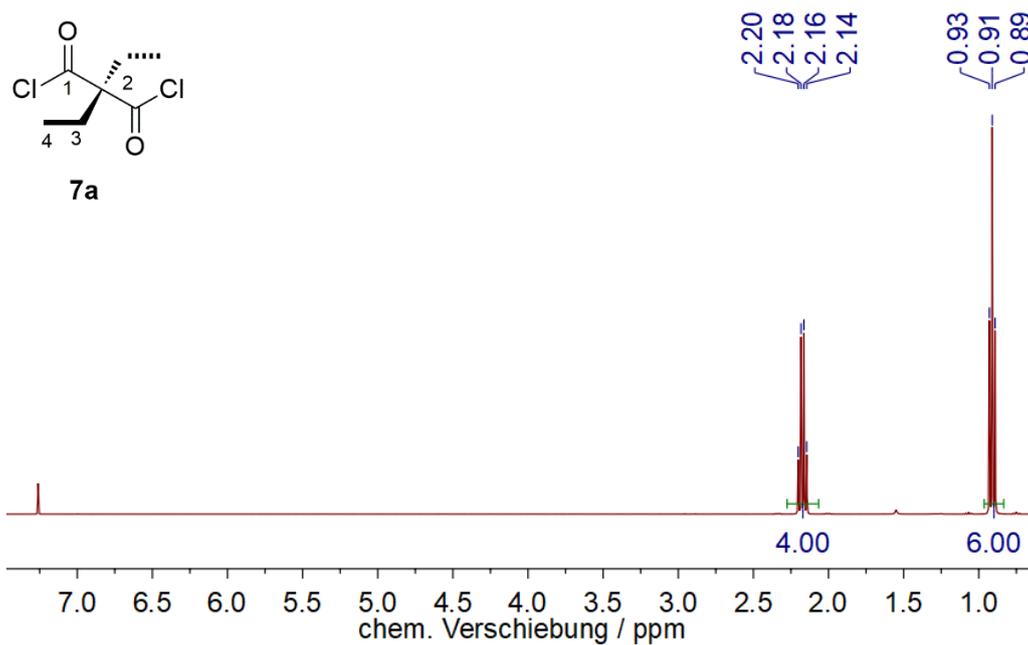
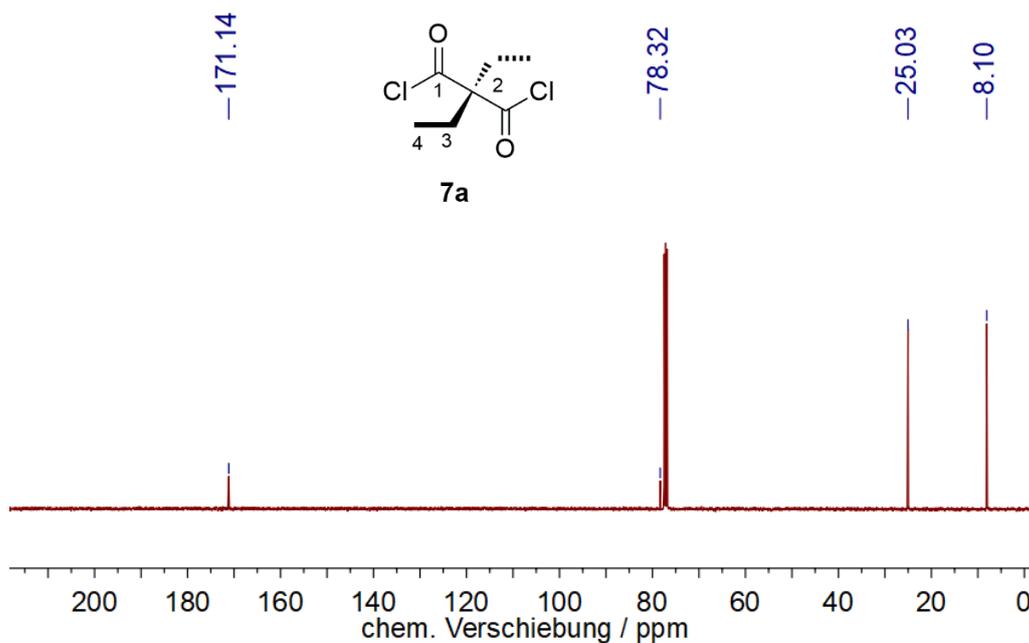
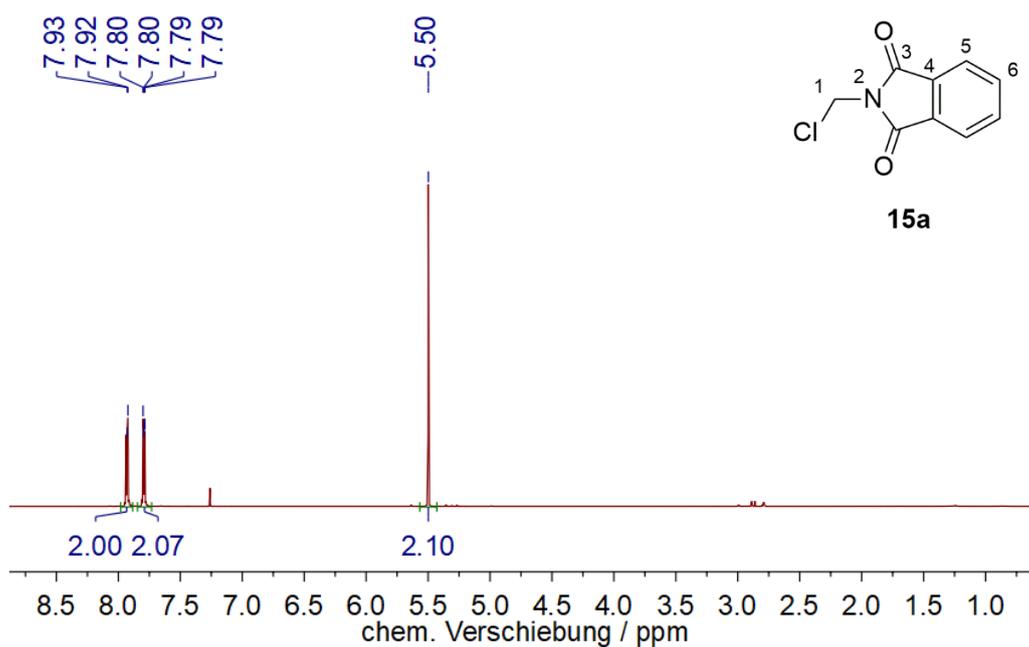
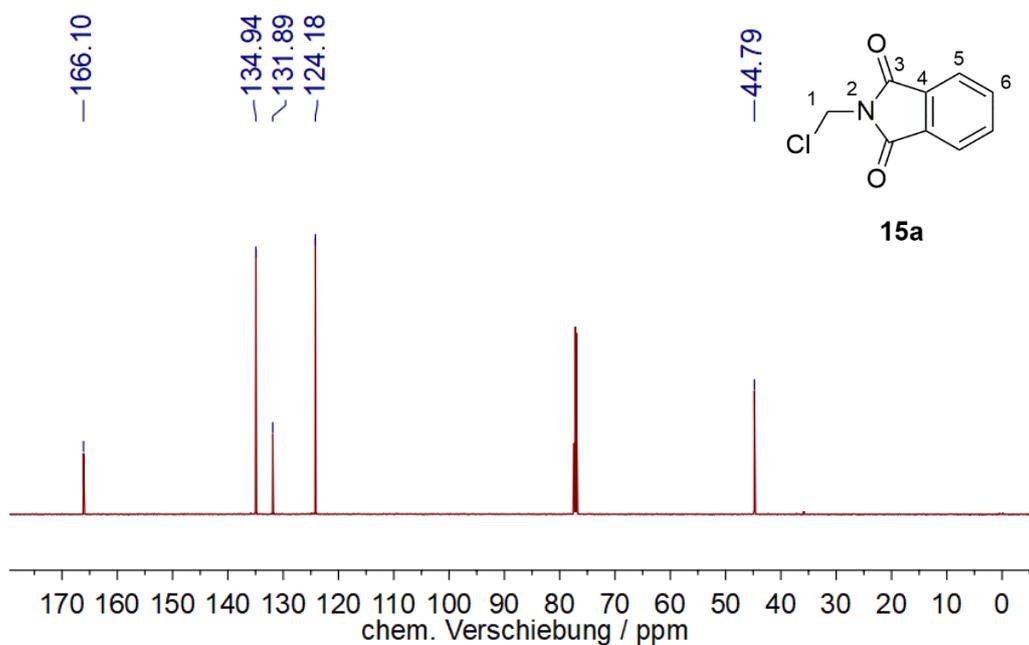
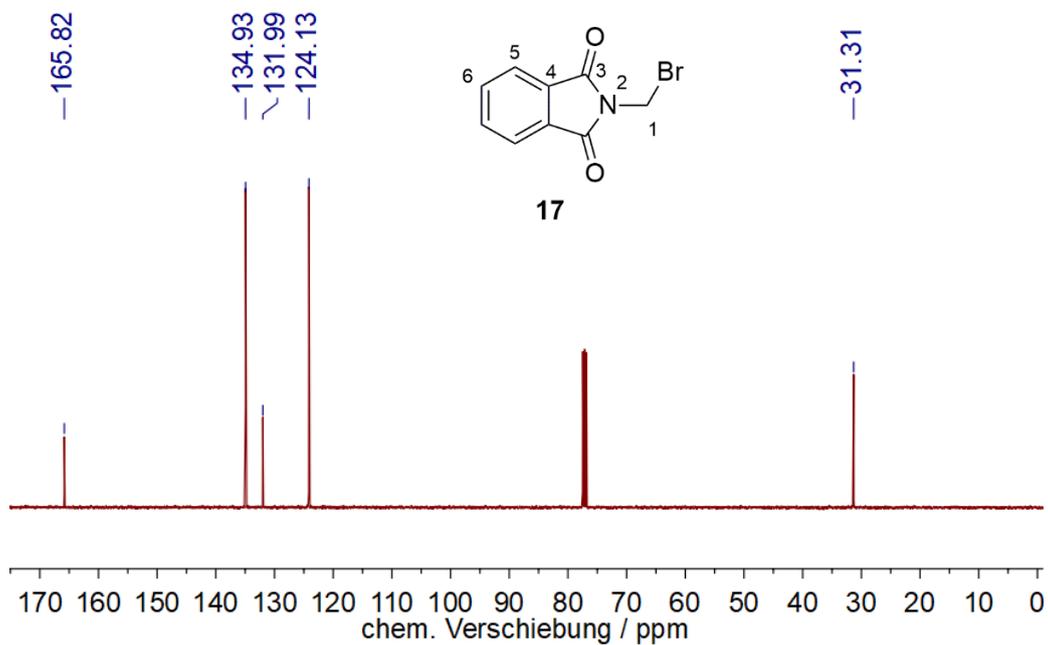


Abb. 260: Tieffeldbereich des HMBC-Spektrums von Verbindung **8d**.

Abb. 261: aliphatischer Bereich des HMBC-Spektrums von Verbindung **8d**.Abb. 262: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 400.1 MHz, RT) von Verbindung **7a**.

Abb. 263: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **7a**.Abb. 264: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 400.1 MHz, RT) von Verbindung **15a**.

Abb. 265: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **15a**.Abb. 266: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 100.6 MHz, RT) von Verbindung **17**.

9.2 Röntgenstrukturparameter

Definitionen:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

9.2.1 Kristallstrukturdaten von Verbindung **20a**

Identification code	20252o	
Empirical formula	C ₇₀ H ₇₆ ClFeN ₄ O ₅ P ₂	
Formula weight	1206.58	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 17.4849(2) Å	α = 90°.

	$b = 14.6571(1) \text{ \AA}$	$\beta = 99.427(1)^\circ$
	$c = 24.6575(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6233.83(10) \AA^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.286 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.244 mm^{-1}	
F(000)	2548	
Crystal colour and habit	Yellow block	
Crystal size	0.234 x 0.197 x 0.130 mm^3	
Theta range for data collection	3.521 to 62.780°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	28215	
Independent reflections	9955 [R(int) = 0.0253]	
Completeness to theta = 62.780°	99.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.659 and 0.489	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9955 / 0 / 760	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0775	
R indices (all data)	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0797	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.329 e.\AA^{-3}	

Notes on the refinement of 20252o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

9.2.2 Kristallstrukturdaten von Verbindung **20b**

Identification code	2177o
Empirical formula	C ₇₀ H ₆₈ ClFeN ₄ O ₅ P ₂
Formula weight	1198.52
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 23.8504(9) Å α = 90°. b = 13.2481(7) Å β = 98.293(4)°. c = 19.8938(9) Å γ = 90°.
Volume	6220.2(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.280 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.251 mm ⁻¹
F(000)	2516
Crystal colour and habit	Orange plate
Crystal size	0.349 x 0.249 x 0.109 mm ³
Theta range for data collection	3.746 to 62.954°.
Index ranges	-26<=h<=27, -15<=k<=14, -22<=l<=22
Reflections collected	27053
Independent reflections	9936 [R(int) = 0.0742]
Completeness to theta = 62.954°	98.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.673 and 0.290
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9936 / 0 / 756
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1383

R indices (all data)	R1 = 0.0941, wR2 = 0.1553
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.642 and -0.291 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 2177o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

9.2.3 Kristallstrukturdaten von Verbindung 20c

Identification code	2112o
Empirical formula	C ₄₇ H ₄₈ FeN ₄ O ₆ P
Formula weight	851.71
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 7.4253(1) Å α = 90°. b = 22.7874(2) Å β = 90°. c = 24.4150(3) Å γ = 90°.
Volume	4131.10(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.369 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.743 mm ⁻¹
F(000)	1788
Crystal colour and habit	Brown block
Crystal size	0.347 x 0.267 x 0.243 mm ³
Theta range for data collection	3.621 to 62.787°.

Index ranges	-8<=h<=8, -26<=k<=25, -28<=l<=27
Reflections collected	33163
Independent reflections	6627 [R(int) = 0.0481]
Completeness to theta = 62.787°	99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.689 and 0.567
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6627 / 4 / 550
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1194
R indices (all data)	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1202
Absolute structure parameter	0.015(6)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.419 and -0.691 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1211o.

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms O5 and O6, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(*eq*) values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

9.2.4 Kristallstrukturdaten von Verbindung 20e

Identification code	MSZ14.2
Empirical formula	C ₇₃ H ₆₈ ClFeN ₄ O ₄ P ₂
Formula weight	1218.55

Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 12.6277(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 74.838(3)^\circ$.
	$b = 12.8633(4) \text{ \AA}$	$\beta = 86.930(3)^\circ$.
	$c = 20.2855(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 73.597(3)^\circ$.
Volume	$3050.18(18) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.327 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.312 mm^{-1}	
F(000)	1278	
Crystal size	$0.410 \times 0.280 \times 0.190 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	3.650 to 62.688° .	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-13 \leq k \leq 14$, $-22 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	28415	
Independent reflections	9698 [R(int) = 0.0439]	
Completeness to theta = 62.688°	99.0 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.644 and 0.309	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	9698 / 0 / 772	
Goodness-of-fit on F^2	1.027	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0473$, $wR2 = 0.1272$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0494$, $wR2 = 0.1302$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.423 and $-0.552 \text{ e.\AA}^{-3}$	

9.2.5 Kristallstrukturdaten von Verbindung **21a**

Identification code	21165o
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₇ ClCoN ₅ O ₄
Formula weight	588.06
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 6.5005(1) Å α = 90°. b = 14.6531(2) Å β = 91.2180(10)°. c = 31.2013(4) Å γ = 90°.
Volume	2971.33(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.315 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.666 mm ⁻¹
F(000)	1256
Crystal colour and habit	Red prism
Crystal size	0.319 x 0.123 x 0.080 mm ³
Theta range for data collection	3.332 to 62.678°.
Index ranges	-7<=h<=7, -16<=k<=13, -35<=l<=34
Reflections collected	20354
Independent reflections	4763 [R(int) = 0.0353]
Completeness to theta = 62.678°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.672 and 0.336
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4763 / 0 / 347
Goodness-of-fit on F ²	1.075
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0853

R indices (all data)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0875
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.486 and -0.303 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 21165o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

9.2.6 Kristallstrukturdaten von Verbindung **21b**

Identification code	D21051	
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₈ CoN ₄ O ₅ P	
Formula weight	826.78	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 12.8788(8) Å	α = 72.667(2)°.
	b = 13.0731(8) Å	β = 71.172(2)°.
	c = 13.4410(8) Å	γ = 89.237(2)°.
Volume	2036.0(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.349 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.513 mm ⁻¹	
F(000)	868	
Crystal size	0.344 x 0.283 x 0.199 mm ³	
Theta range for data collection	1.639 to 31.506°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19	

Reflections collected	139599
Independent reflections	13549 [R(int) = 0.0575]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13549 / 180 / 561
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0944
R indices (all data)	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1024
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.819 and -0.533 e.Å ⁻³

9.2.7 Kristallstrukturdaten von Verbindung **22c**

Computing details

Data collection: *CrysAlis PRO* 1.171.40.67a (Rigaku OD, 2019); cell refinement: *CrysAlis PRO* 1.171.40.67a (Rigaku OD, 2019); data reduction: *CrysAlis PRO* 1.171.40.67a (Rigaku OD, 2019); program(s) used to solve structure: *SHELXS*; program(s) used to refine structure: *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2018).

(212010)

Crystal data

$C_{27}H_{36}LiMoN_4O_7$	Z = 4.0
$M_r = 631.48$	Cu K α radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
Monoclinic, $P2_1/c$	Cell parameters from 4127 reflections
$a = 11.5630 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 3.8\text{--}62.5^\circ$
$b = 10.0068 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 3.78 \text{ mm}^{-1}$
$c = 26.4720 (7) \text{ \AA}$	Prism, green
$\beta = 96.101 (3)^\circ$	$0.17 \times 0.10 \times 0.07 \text{ mm}$

$$V = 3045.69 (14) \text{ \AA}^3$$

Data collection

Xcalibur, Sapphire3, Gemini ultra diffractometer	10990 measured reflections
Radiation source: fine-focus sealed X-ray tube, Enhance Ultra (Cu) X-ray Source	4863 independent reflections
Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.054$
Detector resolution: 16.1399 pixels mm^{-1}	$\theta_{\text{max}} = 62.7^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.4^\circ$
ω scans	$h = -13 \rightarrow 13$
Absorption correction: analytical <i>CrysAlis PRO</i> 1.171.40.67a (Rigaku Oxford Diffraction, 2019) Analytical numeric absorption correction using a multifaceted crystal model based on expressions derived by R.C. Clark & J.S. Reid. (Clark, R. C. & Reid, J. S. (1995). <i>Acta Cryst. A</i> 51, 887-897) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -9 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.653$, $T_{\text{max}} = 0.810$	$l = -30 \rightarrow 30$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.051$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.135$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0845P)^2 + 0.1299P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.008$
4863 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.71 \text{ e \AA}^{-3}$
415 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.72 \text{ e \AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

8 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Tobias Jost
Nationalität: deutsch

Bildungsweg

01/2020 – 05/2023 **Promotion in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel,**
Fachbereich Chemie, Rheinland-Pfälzisch Technische Universität,
Standort Kaiserslautern

„Übergangsmetallkomplexe von tetraamidomakrozyklischen
Liganden: Synthese, Charakterisierung und Anwendung“

10/2017 – 12/2019 **Masterstudiengang Chemie,**
Fachbereich Chemie, Rheinland-Pfälzisch Technische Universität,
Standort Kaiserslautern

Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. R.
Thiel, „Eisen(III)katalysatoren für Oxidationsreaktionen“

Abschluss: Master of Science

10/2014 – 09/2017 **Bachelorstudiengang Chemie,**
Fachbereich Chemie, Rheinland-Pfälzisch Technische Universität,
Standort Kaiserslautern

Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. R.
Thiel, „Synthese neuartiger dreizähliger Pyrazinliganden“

Abschluss: Bachelor of Science

08/2005 – 03/2014 **Leibniz-Gymnasium, Neustadt an der Weinstraße**

Abschluss: Abitur

Berufserfahrung

03/2023 – 06/2023 **Lehrauftrag,**
Fakultät Biotechnologie, Hochschule Mannheim,
Modul Bioorganik

01/2020 – 05/2023 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter,**
Fachbereich Chemie, Rheinland-Pfälzisch Technische Universität,
Standort Kaiserslautern

03/2019 – 06/2019 **Forschungspraktikum (Erasmus),**
Fachbereich Chemie, Universität de Valencia, Spanien

Forschungsarbeit bei Herrn Prof. Dr. Santos Fustero,
„Katalysatoren für Pauson-Khand-Reaktionen“

2015 – 2017 **Übungsleitung und Praktikumsbetreuung,**
Fachbereich Physik, Rheinland-Pfälzisch Technische Universität.
Standort Kaiserslautern

Auszeichnungen für exzellente Lehrtätigkeiten

07/2014 – 08/2014 **Industriepraktikum,**
Thor Chemie, Speyer