

Übergangsmetallkomplexe mit dreizähligen Bisphenolatliganden und deren Reaktivität gegenüber organischen Substraten

Zusammenfassung

Tridentate Bisphenolliganden wurden unter koordinationschemischen Aspekten untersucht. Bisphenolliganden enthalten ein zusätzliches Heterodonoratom wie N, S, Se, P oder PO und werden dadurch dreizählige. Die Verbindungen wurden durch verschiedene Methoden wie EPR-, Mößbauer Spektroskopie, magnetische Suszeptibilitätsmessungen und elektrochemische Methoden charakterisiert. Darüber hinaus wurden die Strukturen der meisten synthetisierten Komplexe (30 von 36) röntgenographisch bestimmt. Die benutzten Liganden sind gute π -Donatoren. Sie stabilisieren höhere Oxidationsstufen der Metalle, in denen stark kovalente M-O-Bindungen (z.B. mit Mn(IV), V(V)) gebildet werden. Die Bildungstendenz der Phenoxyradikale durch die Oxidation von Phenolatliganden hängt von der Stärke der kovalenden M-O-Bindungen und der Elektronegativität der Heterodonoratome ab.

Es gelang zum ersten Mal die gezielte Synthese einer Reihe von Nonoxo-Vanadium(IV)-Komplexen, in denen starke kovalente V-O-Bindungen vorhanden sind. Durch detaillierte EPR spektroskopische Untersuchungen konnte die Energiereihenfolge der fünf d-Orbitale festgestellt werden. Für einen Vergleich der Kovalenzen von Cr(III)-O_{phenolat} und Mn(IV)-O_{phenolat} konnten zum ersten Mal zwei isoelektronische, isostructurelle Verbindungen von d³-konfiguriertem Cr(III) und Mn(IV) mit dem gleichen N-haltigen Bisphenolliganden EPR-spektroskopisch untersucht werden.

Frühe Übergangsmetalle wie Cr(III), Mn(III), Mn(IV), Fe(III) bilden einkernige und zweikernige Komplexe. Im Gegensatz dazu liefern Ni(II) und Cu(II)-Ionen je nach Syntheseweg Komplexe mit sehr unterschiedlicher Nuklearität. Die synthetisierten und strukturell charakterisierten polynuklearen Ni(II)-Komplexe (Ni₄, Ni₅ und Ni₆) wurden insbesondere magnetochemisch untersucht. Die vierkernigen und fünfkernigen Komplexe besitzen "high spin" Grundzustände.

Es konnte gezeigt werden, daß einige Cu(II)-Verbindungen mit schwefel- und selenhaltigen Liganden gute Katalysatoren für die Oxidation von primären Alkoholen und Aminen sind. Durch die Bestimmung des Kinetik-Isotop-Effekts (KIE) konnte die H-Abstraktion von der C-H-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt festgestellt werden. In ähnlicher Weise reagieren primäre Amine mit mindestens einem α -H-Atom an

der Luft unter oxidativer Deaminierung. Diese Reaktion ist das erste Beispiel eines funktionalen Modells der kupferhaltigen Enzyme Aminoxidasen.

