

Anorganische Chemie

Synthese und Charakterisierung biomimetischer Eisenkomplexe auf Basis polyfunktioneller Guanidin-Liganden

Universität Paderborn

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Enver Akin

Paderborn 2010

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum von April 2006 bis Dezember 2009 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: PD Dr. Hans Egold

Datum der Einreichung: 29.11.2010

Datum der mündlichen Prüfung: 22.12.2010

*Meinen lieben Eltern, meiner Frau Feride
und meiner Tochter Johanna Giselle
in tiefer Dankbarkeit und Liebe*

*Wer weise ist, der hört darauf und vermehrt seine Kenntnisse,
und wer verständig ist, eignet sich weise Lebensführung an,
damit er den Spruch und die bildliche Rede verstehe,
die Worte der Weisen und ihre Rätsel.*

Spr. 1.5-6.

Synthese und Charakterisierung biomimetischer Eisenkomplexe auf Basis polyfunktioneller Guanidin-Liganden

Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung von Eisenkomplexen auf Basis polyfunktioneller Guanidin-Liganden. Die Komplexverbindungen weisen hierbei eine große strukturelle Gemeinsamkeit mit den aktiven Zentren des Desoxyhämerythrins, der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenase auf, weshalb sie ein großes Potential in der Synthese neuer Modellverbindungen der oben genannten und anderer Metalloproteine besitzen.

Um der Funktionalität der Metalloproteine möglichst nahe zu kommen, sind Liganden erforderlich, deren Donorfunktionen einerseits der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähneln und andererseits die Oxophilie des Eisens berücksichtigen. Es wurden für die Synthese der Eisenkomplexe zehn neuartige polyfunktionelle Guanidin-Liganden hergestellt, deren Besonderheit in der Kombination der Guanidin-Funktion mit einer weiteren Carbonsäure- bzw. Carbonsäureester-Funktion, einer Nitril-Gruppe oder einer zusätzlichen Imin-Funktion besteht. In dieser Arbeit wurde auch erstmals ein Guanidin-Ligand mit einer freien Carboxylatgruppe synthetisiert, wodurch die verbrückende Eigenschaft der Carboxylatgruppe in der Komplexsynthese entfaltet werden konnte. Alle Liganden wurden auf ihre Komplexierungseigenschaften bezüglich verschiedener Eisensalze untersucht, im Zuge dessen 16 neuartige ein- und mehrkernige neutrale Eisenkomplexe monokristallin hergestellt werden konnten. Bezüglich der einzelnen Eisenatome traten neue und interessante Verknüpfungsmotive auf, die durch die geschickte Wahl der Stöchiometrie und der eingesetzten Koliganden maßgeblich gesteuert wurden.

Auf der Grundlage der in dieser Arbeit neu entwickelten Ligandenklassen und Eisenkomplexe konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von polyfunktionellen Guanidin-Liganden ein geeigneter Weg zur Synthese von Modellverbindungen für eisenenthaltende Metalloproteine darstellt.

Eine weitere Anwendung der Ligandenklassen in der Bioanorganik wäre nicht nur möglich, sondern könnte auch eine Fülle von neuen Erkenntnissen auf dem Gebiet der Metalloproteine und ihrer Funktionsweise zugänglich machen.

Synthesis and characterization of biomimetic iron complexes based on polyfunctional guanidine ligands

The present work deals with the synthesis and characterization of iron complexes based on polyfunctional guanidine ligands. The complex compounds show a high structural similarity with the active centers of the deoxyhemerythrins, the ribonucleotide reductase and the methane monooxygenase, such that they have a great capability in the synthesis of new model compounds of the above and other metalloproteins.

To come as close as possible to the functionality of metalloproteins ligands are required whose donor function has similarities to the basic δ -imine donor function of histidine and takes account of the oxophilia of iron. Ten novel polyfunctional guanidine ligands have been prepared for the synthesis of iron complexes. The unique feature of the ligands is the combination of the guanidine function with an additional carboxylic acid or carboxylic acid ester function, a nitrile group or an additional imine function. In this work also a guanidine ligand with a free carboxylic group was synthesized for the first time, whereby the bridging property of the carboxylic group could be developed in the complex synthesis. All ligands were tested for their complexation properties respect to different iron salts, wherein 16 new mono- and polynuclear monocrystalline iron complexes could be produced. Regarding the individual iron atoms new and interesting link motifs occurred which were largely controlled by the skillful selection of the stoichiometry and the used co-ligands.

On the basis of the newly developed classes of ligands and iron complexes of this work it could be shown that the use of polyfunctional guanidine ligands represents an appropriate way for the synthesis of model compounds for iron containing metalloproteins.

Another application of the ligand classes in bioinorganic will be not only possible, but can also give access to a wealth of new knowledge in the field of metalloproteins and their functioning.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Menschen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. G. Henkel für die zahlreichen Diskussionsbeiträge, Anregungen und dafür, dass er der vorliegenden Arbeit den gebotenen Freiraum gewährte.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn PD Dr. H. Egold für die freundliche Übernahme des Korreferates, für die NMR-Analytik und für seine zahlreichen fachkundigen Auskünfte bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. S. Herres-Pawlis für die vielen anregenden Diskussionen und ihre stete Hilfsbereitschaft. Mit ihrer konstruktiven Kritik und ihren Kommentaren hat sie mir beim Anfertigen dieser Arbeit sehr geholfen. Außerdem stand sie mir in schwierigen Phasen immer zur Seite und hatte ein offenes Ohr für alle Fragen und Probleme.

Ein ganz herzlicher Dank geht an Herrn Prof. Dr. W. Bremser und seinem Arbeitskreis, hierbei insbesondere Herrn Dr. O. Seewald, ihr gabt mir Hoffnung und eine familiäre Geborgenheit in einer schwierigen Zeit.

Ferner gilt mein Dank allen Mitgliedern des Arbeitskreises Henkel, die durch ihre große Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei Fr. R. Wortmann, Fr. R. Haase, Hr. A. Hoffmann, Fr. J. Börner und Hr. A. Neuba. Bedanken möchte ich mich auch bei Maria Busse (Elementaranalyse), Christiane Gloger (Elementaranalyse), Mariola Zukowski (Massenspektroskopie), Karin Stolte (NMR-Spektroskopie), Dr. Heinz Weber (Massenspektroskopie) und Dr. U. Flörke (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) für die Durchführung zahlreicher Messungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Ehefrau Feride und meiner Tochter Johanna Gisselle bedanken, deren Unterstützung ich nicht hoch genug bewerten kann.

Die Dankbarkeit meinen Eltern und Geschwistern gegenüber kann ich kaum in Worten fassen, weshalb ich mich vor deren Liebe und Weisheit verneige.

Dem HERRN gebührt aber alle Ehre. Amen.

Inhaltsverzeichnis

I.	Abbildungsverzeichnis	v
II.	Schemaverzeichnis	viii
III.	Tabellenverzeichnis	x
IV.	Abkürzungsverzeichnis	xiii
V.	Ligandenregister	xv
1. Kapitel: Einleitung		1
1.1	Bioanorganische Chemie	1
1.2	Biochemie des Eisens	3
1.3	Eisenproteine	6
1.3.1	Häm-Proteine	6
1.3.2	Nicht-Häm-Proteine	7
1.3.2.1	Eisen-Schwefel-Proteine	7
1.3.2.2	Einkernige Nicht-Häm-Eisenproteine	8
1.3.2.3	Zweikernige Nicht-Häm-Eisenproteine	10
1.3.2.3.1	Hämerythrin	12
1.3.2.3.2	Methan-Monooxygenase	13
1.3.2.3.3	Ribonukleotid-Reduktase	15
1.4	Modellkomplexe für Nicht-Häm-Eisen-Proteine	17
2. Kapitel: Guanidine		22
2.1	Vorkommen und Verwendung	22
2.2	Synthesemethoden	24

2.2.1	Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine	24
2.2.2	Rathke-Synthese	25
2.2.3	Bredereck-Methode	25
2.2.4	Synthese durch Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Aminen	26
2.2.5	Umsetzung von Aminen mit Vilsmeier-Salzen	27
2.3	Guanidine in der Komplexchemie	29
2.3.1	Komplexe mit Guanidinium-Kationen	29
2.3.2	Komplexe mit Guanidin-Anionen	29
2.3.3	Komplexe mit neutralen Guanidin-Liganden	31
3. Kapitel: Aufgabenstellung und Zielsetzung		34
4. Kapitel Ergebnisse und Diskussion		36
4.1	Synthetische Aspekte und Motivation	36
4.2	Ligandenvorstufensynthese	37
4.3	Vilsmeier-Salze	39
4.4	Guanidin-Synthese	39
4.5	Eigenschaften der synthetisierten Guanidin-Liganden	42
4.6	Eisen-Guanidin-Komplexe	43
4.6.1	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{DMEGasme})\text{I}_2]$ (K1)	43
4.6.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ (K2)	47
4.6.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{TMGasmente})\text{Cl}_2]$ (K3)	51
4.6.3.1	Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe K1 bis K3	56
4.6.3.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen von K1 bis K3	56
4.6.3.3	UV/Vis-Spektroskopie von K1 bis K3	59
4.6.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2\text{Br}_2]$ (K4) und $[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2\text{Cl}_2]$ (K5)	62

4.6.5	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{DMEGdmpy})_2\text{Cl}_2]$ (K6)	69
4.6.5.1	Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe K4 bis K6	73
4.6.5.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen von K4 bis K6	73
4.6.5.3	UV/Vis-Spektroskopie von K4 bis K6	74
4.6.6	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ (K7) und $[\text{Fe}(\text{DMEGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$ (K8)	76
4.6.6.1	Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie von K7 und K8	80
4.6.6.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen von K7 und K8	80
4.6.6.3	UV/Vis-Spektroskopie von K7 und K8	82
4.6.7	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}_3(\text{TMGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (K9), $[\text{Fe}_3(\text{DMEGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (K10) und $[\text{Fe}_3(\text{TMGqu})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (K11)	83
4.6.8	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}_3(\text{DMEGAsme})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6]$ (K12)	93
4.6.8.1	Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie von K9 bis K12	99
4.6.8.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen von K9 bis K12	99
4.6.8.3	UV/Vis-Spektroskopie von K9 und K10	101
4.6.9	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}_4(\text{TMGAsme})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6 \cdot 2(\text{MeCN})]$ (K13)	102
4.6.10	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}_4(\text{DMEGAsme})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_7]$ (K14) und $[\text{Fe}_4(\text{TMGdmpy})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_7]$ (K15)	109
4.6.11	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}_6(\text{TMGas})_6(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6]$ (K16)	119
4.6.11.1	Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie von K16	127
4.6.11.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen von K16	127
4.6.11.3	UV/Vis-Spektroskopie von K16	128

5. Kapitel	Zusammenfassung und Ausblick	130
6. Kapitel	Experimenteller Teil	136
6.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Reaktionsapparaturen	136
6.2	Chemikalien	136
6.3	Analytische und spektroskopische Messmethoden	138
6.4	Synthese der Eisen(II)salze	140
6.5	Synthese der Vilsmeier-Salze	140
6.6	Allgemeine Synthese von Guanidin-Liganden	141
6.7	Darstellung der Aminosäureester	147
6.7.1	Allgemeine Arbeitsschrift	147
6.7.2	Allgemeine Synthese von Guanidin-Liganden aus Aminosäureester	147
6.8	Darstellung der Eisenkomplexe	150
7.	Literaturverzeichnis	160
8.	Anhang	174
9.	Komplexregister	190

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Struktur des Ferritins	5
Abb. 2:	Struktur der Häm-Gruppe	6
Abb. 3:	Die Koordination von Fe und S in der Gruppe der einfachen Fe-S-Proteine	7
Abb. 4:	Struktur des Eisen-Molybdän-Cofaktors	8
Abb. 5:	Gemeinsames Strukturmotiv einiger einkerniger Eisenproteine	8
Abb. 6:	Struktur des Hämyerthins	12
Abb. 7:	Struktur der Methan-Monooxygenase	14
Abb. 8:	Oxidoreduktase-Einheit der RNR	16
Abb. 9:	Mehrzählige N-Donor-Liganden	17
Abb. 10:	Mehrzählige N,N,O-Donor-Liganden	18
Abb. 11:	Tripodale N,N,O-Donor-Liganden	19
Abb. 12:	Sterisch anspruchsvolle Carboxylatliganden	20
Abb. 13:	Allgemeine Guanidin-Funktion und natürlich vorkommende Guanidine	23
Abb. 14:	Nach der Alkylierungsmethode dargestellte Guanidine	24
Abb. 15:	Nach Brederick synthetisierte Guanidine	26
Abb. 16:	2,2'-Bis[2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]biphenyl	28
Abb. 17:	Eisen-Guanidin-Komplexe aus dem Arbeitskreis SUNDERMEYER	32
Abb. 18:	Eisen-Guanidin-Komplexe aus dem Arbeitskreis HENKEL	32
Abb. 19:	Vilsmeier-Salze	39
Abb. 20:	Die Liganden L1-L4	40
Abb. 21:	Verbindung L5-L10	41
Abb. 22:	Molekülstruktur von K1 im Kristall	44
Abb. 23:	Molekülstruktur von K2 im Kristall	48

Abb. 24:	Molekülstruktur von K3 im Kristall	52
Abb. 25:	Cyclovoltammogramm von K1	57
Abb. 26:	Cyclovoltammogramm von K3	58
Abb. 27:	UV/Vis-Spektrum von K1	59
Abb. 28:	UV/Vis-Spektrum von K3	61
Abb. 29:	Molekülstruktur von K4 im Kristall	63
Abb. 30:	Molekülstruktur von K5 im Kristall	64
Abb. 31:	Strukturformel von VK1 und VK2	65
Abb. 32:	Molekülstruktur von K6 im Kristall	69
Abb. 33:	Cyclovoltammogramm von K5	74
Abb. 34:	UV/Vis-Spektrum von K6	75
Abb. 35:	Molekülstruktur von K7 im Kristall	77
Abb. 36:	Molekülstruktur von K8 im Kristall	77
Abb. 37:	Strukturformel von VK3	78
Abb. 38:	Cyclovoltammogramm von K8	81
Abb. 39:	UV/Vis-Spektrum von K8	82
Abb. 40:	Molekülstruktur von K9 im Kristall	84
Abb. 41:	Molekülstruktur von K10 im Kristall	85
Abb. 42:	Koordinationsarten von Carboxylatliganden	86
Abb. 43:	Struktur motive bei zwei und dreikernigen Eisenkomplexen	86
Abb. 44:	Molekülstruktur von K11 im Kristall	87
Abb. 45:	Gemeinsamer Ausschnitt der Strukturen von K9 bis K11	88
Abb. 46:	Strukturformel von VK4	89
Abb. 47:	Struktur des aktiven Zentrums des Hämyerthins im Vergl. zu K9 bis K11	92
Abb. 48:	Molekülstruktur von K12 im Kristall	94
Abb. 49:	Gemeins. Ausschnitt von K9 bis K11 im Vergleich zu K12	96
Abb. 50:	Struktur der aktiven Zentren der RNR und MMO im Vergleich zu K12	98

Abb. 51:	Cyclovoltammogramm von K10	100
Abb. 52:	UV/Vis-Spektrum von K10	101
Abb. 53:	Molekülstruktur von K13 im Kristall	103
Abb. 54:	Ausschnitt der Molekülstruktur von K13 im Kristall	104
Abb. 55:	Unterschiedl. räumliche Anordnung der Fe-Atome in der [Fe ₄ O ₂]-Einheit	105
Abb. 56:	Molekülstruktur von K14 im Kristall	110
Abb. 57:	Molekülstruktur von K15 im Kristall	111
Abb. 58:	Ausschnitt der Molekülstruktur von K14 im Kristall	111
Abb. 59:	Ausschnitt der Molekülstruktur von K15 im Kristall	112
Abb. 60:	Struktur der aktiven Zentren der RNR und MMO im Vergleich zu K13	118
Abb. 61:	Molekülstruktur von K16 im Kristall	120
Abb. 62:	Ausschnitt des sechskernigen Eisenkomplexes K16	121
Abb. 63:	Trifluoracetatverbrückung der Eisenatome in K16	122
Abb. 64:	Verbrückungsmotiv des TMGas-Liganden in K16	122
Abb. 65:	Struktur der aktiven Zentren der RNR und MMO im Vergleich zu K16	126
Abb. 66:	Cyclovoltammogramm von K16	127
Abb. 67:	UV/Vis-Spektrum von K16	128
Abb. 68:	Schematische Übersicht der synthetisierten Guanidin-Liganden	131
Abb. 69:	Schematische Übersicht der synthetisierten Eisen-Guanidin-Komplexe	133

Schemaverzeichnis

Schema 1: Catechol-Komplex	3
Schema 2: Hydroxamat-Komplex	4
Schema 3: Haber-Weiß-Prozess	5
Schema 4: Struktur des aktiven Zentrums des Hämythins	13
Schema 5: Gesamtreaktion der Methan-Monooxygenase	13
Schema 6: Aktives Zentrum der Methan-Monooxygenase	14
Schema 7: Katalytische Desoxygenisierung durch das RNR-Protein	15
Schema 8: Struktur des aktiven Zentrums des RNR-Proteins	16
Schema 9: Struktur motive in carboxylatreichen Eisenverbindungen	20
Schema 10: Mesomere Grenzstrukturen des protonierten Tetramethylguanidins	23
Schema 11: Darstellung von 1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan	24
Schema 12: Rathke-Synthese	25
Schema 13: Brederick-Methode zur Guanidin-Synthese	26
Schema 14: Umsetzung von Isocyanidchloriden mit Aminen zu Guanidinen	27
Schema 15: Guanidin-Synthese durch Kondensation mit Vilsmeier-Salzen	27
Schema 16: Umsetzung von sekundären Aminen zu Guanidinen	28
Schema 17: Selektive Wechselwirkung zwischen einem Guanidinium-Kation und einem Citrat-Anion	29
Schema 18: Eisenguanidinat-Komplexe	30
Schema 19: Veresterung von Alanin	37
Schema 20: Herstellung von Aminosäureallylester	37
Schema 21: Austausch des Tosylat-Anions gegen ein Chlorid-Anion	38
Schema 22: Synthese von TMGAsme (L1)	40

Schema 23: Darstellung von K1	43
Schema 24: Darstellung von K2	47
Schema 25: Darstellung von K3	51
Schema 26: Bildung eines Tetramers	60
Schema 27: Darstellung von K4 bzw. K5	62
Schema 28: Darstellung von K6	69
Schema 29: Darstellung von K7 und K8	76
Schema 30: Darstellung von K9 bis K11	83
Schema 31: Darstellung von K12	93
Schema 32: Darstellung von K13	102
Schema 33: Darstellung von K14 und K15	109
Schema 34: Darstellung von K16	119

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Bekannte Vertreter der einkernigen Nicht-Häm-Eisenproteine	9
Tab. 2:	Bekannte Vertreter der zweikernigen Nicht-Häm-Eisenproteine	11
Tab. 3:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K1	45
Tab. 4:	Kantenlängen der tetraedrischen Koordination von K1	46
Tab. 5:	Ausgewählte Bindungslängen von Komplex K2	48
Tab. 6:	Ausgewählte Bindungswinkel von K2	49
Tab. 7:	Kantenlängen der tetraedrischen Koordination von K2	49
Tab. 8:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K1 und K2	50
Tab. 9:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Komplex K3	53
Tab. 10:	Kantenlängen der tetraedrischen Koordination von K3	54
Tab. 11:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K1 bis K3	55
Tab. 12:	Cyclovoltammetrische Messungen von K1 bis K3	56
Tab. 13:	Ausgew. Bindungslängen von K4 und K5 im Vergleich mit VK1 und VK2	64
Tab. 14:	Ausgewählte Bindungswinkel von K4 und K5	66
Tab. 15:	Bindungswinkel von Fe(1) in K4 und K5	67
Tab. 16:	Weitere ausgewählte Bindungslängen von K4 und K5	67
Tab. 17:	Weitere ausgewählte Bindungswinkel von K4 und K5	68
Tab. 18:	Ausgewählte Bindungslängen von K5 und K6 im Vergleich zu VK2	70
Tab. 19:	Ausgewählte Bindungswinkel von Komplex K6	70
Tab. 20:	Bindungswinkel bei pseudotetraedrischer Koordination von K6	71
Tab. 21:	Weitere ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K6	72
Tab. 22:	Cyclovoltammetrische Messungen von K4 bis K6	73
Tab. 23:	Ausgewählte Bindungslängen von K7 und K8 im Vergleich mit VK3	78

Tab. 24:	Ausgewählte Bindungswinkel von K7 und K8	79
Tab. 25:	Cyclovoltammetrische Messungen von K7 und K8	80
Tab. 26:	Ausgewählte Bindungslängen von K9 bis K11 im Vergleich mit VK4	88
Tab. 27:	Ausgewählte Bindungswinkel von K9 bis K11	89
Tab. 28:	Weitere ausgewählte Bindungslängen von K9 bis K11	91
Tab. 29:	Weitere ausgewählte Bindungswinkel von K9 bis K11	92
Tab. 30:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K12	95
Tab. 31:	Vergleich der Komplex K9 bis K11 mit K12	96
Tab. 32:	Weitere ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K12	97
Tab. 33:	Cyclovoltammetrische Messungen von K9 bis K12	99
Tab. 34:	Ausgewählte Bindungslängen/Atomabstände von K13	105
Tab. 35:	Ausgewählte Bindungswinkel von K13	106
Tab. 36:	Weitere ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K13	108
Tab. 37:	Bindungslängen und Bindungswinkel von K14 und K15	113
Tab. 38:	Weitere ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K14	114
Tab. 39:	Weitere ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von K15	115
Tab. 40:	Weitere ausgewählte Bindungslängen von K14 und K15	116
Tab. 41:	Weitere ausgewählte Bindungswinkel von K14 und K15	117
Tab. 42:	Bindungslängen und Bindungswinkel von K16	123
Tab. 43:	Weitere ausgewählte Bindungslängen von K16	124
Tab. 44:	Weitere ausgewählte Bindungswinkel von K16	125
Tab. 45:	Cyclovoltammetrische Messung von K16	127
Tab. A1:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K1	174
Tab. A2:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K2	175
Tab. A3:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K3	176
Tab. A4:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K4	177
Tab. A5:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K5	178

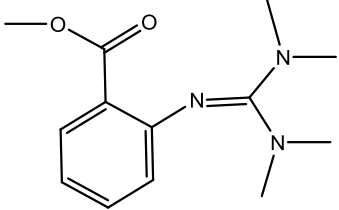
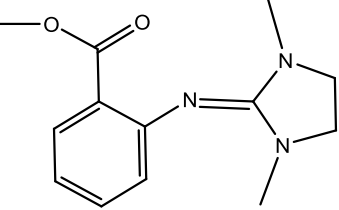
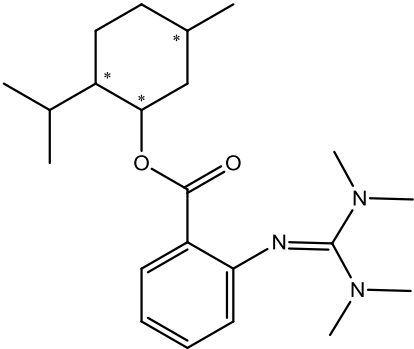
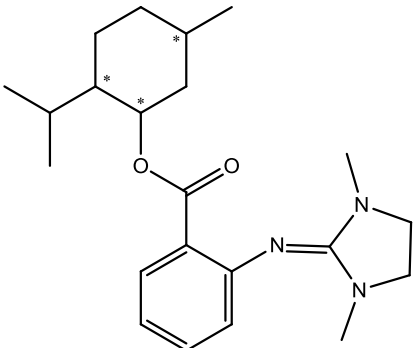
Tab. A6:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K6	179
Tab. A7:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K7	180
Tab. A8:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K8	181
Tab. A9:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K9	182
Tab. A10:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K10	183
Tab. A11:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K11	184
Tab. A12:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K12	185
Tab. A13:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K13	186
Tab. A14:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K14	187
Tab. A15:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K15	188
Tab. A16:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K16	189

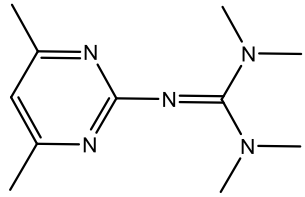
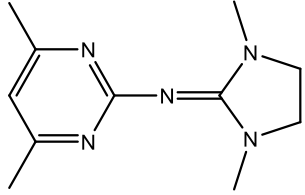
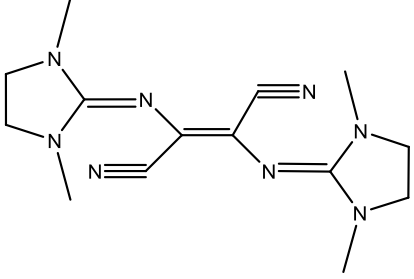
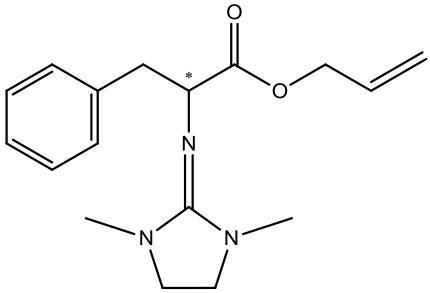
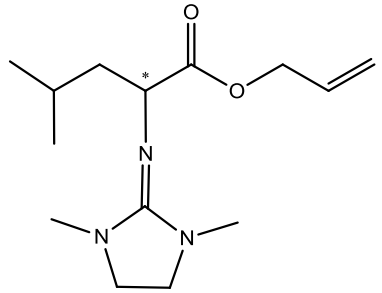
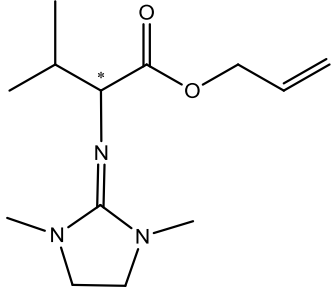
Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
amp	2-Pyridylmethyamine
Arg	Arginin
Asp	Asparagin
btmgp	1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan
Bu	Butyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Bz	Benzyl
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
Cys	Cystein
DMEG	Dimethylethylguanidin
DMG	Dimethylguanidin
DMQ	2-Polyprenyl-3-methyl-6-methoxy-1,4-benzochinon
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
Et	Ethyl
Glu	Glutamat
His	Histidin
HTMG	protoniertes Tetramethylguanidin
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl

J	Kopplungskonstante (NMR)
kDa	Kilodalton
NHE	Normalwasserstoffelektrode
M	Molar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
Pr	Propyl
R	Alkylrest
THF	Tetrahydrofuran
TMG	Tetramethylguanidin
trpy	2,2':6',2''-Terpyridin
Tyr	Tyrosin
VK	Vergleichskomplex

Ligandenregister

Struktur:	Substanzname: [Abkürzung]
	<p>Methyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat [TMGasme (L1)]</p>
	<p>Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)- benzoat [DMEGasme (L2)]</p>
	<p>2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl 2-(bis(dimethylamino)- methylenamino)benzoat [TMGasmente (L3)]</p>
	<p>2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl 2-(1,3- dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)benzoat [DMEGasmente (L4)]</p>

Struktur:	Substanzname: [Abkürzung]
	2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1,1,3,3-tetramethyl- guanidin [TMGdmpy (L5)]
	N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-4,6-dimethyl- pyrimidin-2-amin [DMEGdmpy (L6)]
	2,3-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)- fumaronitril [DMEGmsdn (L7)]
	Allyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylideneamino)-3- phenylpropanoat [DMEGPheale (L8)]
	Allyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)-4- methylpentanoat [DMEGLEuale (L9)]
	Allyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)-3- methylbutanoat [DMEGValale (L10)]

1. Kapitel

Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

So wie durch die Wöhlersche Harnstoffsynthese im Jahre 1828 die auf falschen Vorstellungen basierende Trennung zwischen der organischen und der anorganischen Chemie aufgehoben wurde, so ist auch die Separation zwischen den Disziplinen der Biologie und der anorganischen Chemie aufgrund der Entwicklung und Einführung neuer Isolations-, Mess- und Nachweismethoden seit 1960 außer Kraft gesetzt worden. Durch die neuen Mess- und Nachweismethoden zeigte sich, dass in vielen biochemischen Prozessen des Lebens Metalle als Spurenelemente unentbehrlich sind. Diese Metalle sind in ihrer biologischen Matrix in der Lage die verschiedensten Aufgaben auszuführen: der lebensnotwendige Transport von molekularem Sauerstoff, die photolytische Wasseroxidation, Elektronen- und Signalübertragungen oder die Speicherung von Energie, um nur einige wenige Aspekte zu nennen.^[1]

Folge dieser neuen Erkenntnisse war die Entwicklung der Bioanorganik als neues interdisziplinäres Fach aus der anorganischen Chemie und der Biochemie. Für die Bioanorganik haben sich aber aufgrund der essentiellen Bedeutung der verschiedenen Metalle in biologischen Prozessen auch Schnittstellen zu anderen Disziplinen, wie der Katalyse, der Pharmazie, der Physiologie und der Toxikologie ergeben, was den Erfolg der Bioanorganik der letzten Jahrzehnte erklären könnte.^[2]

Die wesentlichen Aufgaben der bioanorganischen Chemie sind die Charakterisierung der anorganischen Spezies und die Untersuchungen ihrer Funktionsweisen *in vivo*. Das geschieht z. Bsp. durch Strukturaufklärung von Metalloproteinen bis hin zur Entwicklung von Modellkomplexen, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metallzentrums in einem Biopolymer möglichst genau wiedergeben.^[1]

WIEGHARDT, HOLM und IBERS haben das Konzept der Modellkomplexe entwickelt, welches bei der Strukturaufklärung der Metalloproteine eine große Bedeutung erlangt hat.^[3, 4] Man unterscheidet dabei zwischen zwei Arten von Modellkomplexen: den spekulativen und den

replikativen. Bei einem replikativen Modellkomplex wird annähernd eine exakte Nachbildung der koordinativen Umgebung des Metalls eines strukturbekanntes Metalloproteins realisiert. Liegen keine genauen Strukturinformationen über die koordinative Umgebung des Metalls vor, so können mit Hilfe von spekulativen Modellkomplexen die chemischen und physikalischen Eigenschaften von bioanorganischen Systemen modelliert werden.^[1] Die durch den Modellkomplex gewonnenen Informationen müssen dabei kritisch bewertet werden, um bei einer Nichtübereinstimmung mit den Daten des biologischen Moleküls eine Veränderung des Modells durchzuführen.

Für eine stetig wachsende Weltbevölkerung wird es weltweit immer wichtiger, neue Prozesse zu entwickeln, die den ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit gerecht werden. Für die großtechnische Synthesechemie sind biomimetische Katalysatoren von großem Interesse, da sie mit deren Hilfe Stoffe nicht nur atomökonomisch, sondern auch sehr energieeffizient herstellen könnte. Zum Beispiel ist die Umwandlung des reaktionsträgen N_2 in Ammoniak eine der wichtigsten Errungenschaften der modernen Chemie.^[5] Da aber die dafür notwendigen Reaktionen bei einer ökonomischen Ausbeute nur bei Temperaturen von 500 °C und Drücken von mehr als 200 bar ablaufen, verbraucht das Verfahren sehr hohe Mengen an Energie.^[5] Hier kann die Natur mit der Nitrogenase, die bei Raumtemperatur und Normaldruck den sehr reaktionsträgen Luftstickstoff fixiert und somit den Stickstoffkreislauf aller lebenden Organismen mit aufrecht erhält, als Vorbild dienen.^[6-11] So könnten aus den Fortschritten der Bioanorganik viele Bereiche der Forschung und Industrie ihren Nutzen ziehen, indem sie biologische Systeme nachahmen, um die vielfältigsten Aufgaben zu lösen.

Aber nicht nur die in der Natur zum Einsatz kommenden Metalle spielen in der Anorganik und anderen Disziplinen eine wesentliche Rolle, sondern auch nicht essentielle Metalle finden in der modernen Medizin ihre Anwendungen, Li^+ (Phasenprophylaktikum), $BaSO_4$ (Röntgenkontrastmittel), Cisplatin (Chemotherapie), Auranofin (eine Organogoldverbindung als Antirheumatikum) und Technetiumverbindungen (Radiodiagnostikum), um nur einige zu nennen.^[1]

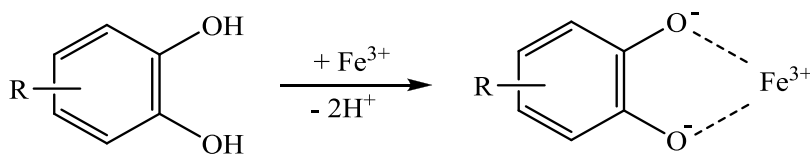
So kann die Bioanorganik aufgrund ihrer hohen Interdisziplinarität mit den verschiedensten Bereichen der Forschung und der Industrie wechselwirken und so zu neuen Erkenntnissen gelangen, aber auch andere Teilbereiche der Wissenschaft zu neuen Erkenntnissen führen.

1.2 Biochemie des Eisens

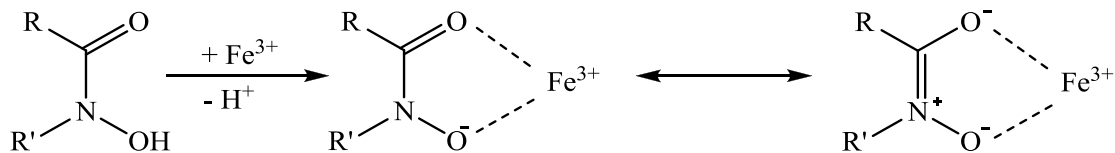
In Form seiner Hydroxide oder Oxide ist Eisen in wässrigen Medien sowohl als zweiwertiges als auch dreiwertiges Ion sehr schlecht löslich. In Wasser beträgt das Löslichkeitsprodukt bei Raumtemperatur für $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $2 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^3/\text{l}^3$ und für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $5 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^4/\text{l}^4$, woraus schnell ersichtlich wird, dass Eisen nicht leicht bioverfügbar ist, obwohl es das vierthäufigste Element und nach Aluminium das zweithäufigste Metall in der Erdkruste darstellt.^[5]

Dass das Eisen trotzdem, mit Ausnahme der Familie des *Lactobacillus*, die Eisen nicht als essentielles Spurenelement benötigt, in der Natur ein ubiquitäres Dasein genießt, liegt vor allem an der großen Variationsmöglichkeit seiner Oxidationsstufen (von -II bis +VI), der Lewis-Acidität des $\text{Fe}(\text{III})$ -Kations und am günstigen Redoxpotential des $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ -Ionenpaares.^[6] So findet sich Eisen in den unterschiedlichsten biologischen Systemen, wie z. Bsp. in Hämoglobin, Myoglobin, Cytochrome, Katalasen, Oxidasen, Peroxidasen, Oxygenasen, Phosphatasen, Δ^9 -Desaturasen, Reduktasen, Elektronentransferproteinen, Hydrogenasen und Dehydrogenasen.^[6] Um an das dafür notwendige Eisen zu gelangen und es gegebenenfalls auch zu speichern, nutzen die verschiedenen Organismen unterschiedliche Methoden, die hier im Weiteren näher erläutert werden.

Mithilfe chelatisierender Verbindungen, sogenannter Siderophore (sideros (griech.) = Eisen; phorós (griech.) = tragend), sind aerobe Mikroorganismen in der Lage, $\text{Fe}(\text{III})$ -Verbindungen zu lösen und in die Zelle zu transportieren. Die Siderophore bilden mit dem $\text{Fe}(\text{III})$ stabile oktaedrische high-spin-Komplexe. Mittlerweile sind mehr als 200 verschiedene Siderophore aus Bakterien, Pilzen und Hefen isoliert und charakterisiert worden. Sie werden nach der Art ihrer beteiligten funktionellen Gruppen, mit denen sie Eisen zu chelatisieren vermögen, in drei verschiedene Gruppen unterteilt: die catecholhaltigen, hydroxamathaltigen (Schema 1 und 2) und gemischten Siderophore.^[2, 12, 13]



Schema 1: Catecholat-Komplex.



Schema 2: Hydroxamat-Komplex.

Die Komplexbildungskonstanten variieren hierbei über einen weiten Bereich von 10^{23} für Aerobactin bis zu ca. 10^{49} für Enterobactin.^[2, 13, 14] Die Fe(II)-Komplexe der entsprechenden Siderophore haben aufgrund der geringeren Ladung und des größeren Ionenradius deutlich kleinere Konstanten, was den Mikroorganismen die Abgabe des Eisens an die Zellen über einen mit einer Protonierung gekoppelten Reduktionsmechanismus ermöglicht.^[14]

Bei höher entwickelten Lebewesen wird das Eisen durch Proteine der Transferrin-Familie durch den Blutstrom im ganzen Körper verteilt. Transferrine sind Glucoproteine mit molaren Massen von ungefähr 80 kDa, die mit Fe(III)-Ionen sehr stabile Komplexe bilden.^[1, 2] Jedes Transferrin-Molekül kann dabei zwei Fe(III)-Ionen an sich binden. Neben ihrer eigentlichen Aufgabe, dem Transport von Eisen, wirken die Transferrine zusätzlich antibakteriell, da sie mit dem Fe(III) im Allgemeinen Komplexe mit größeren Stabilitätskonstanten bilden als die Siderophore und somit den Bakterien das lebensnotwendige Eisen entziehen.^[15, 16]

Im Gegensatz zu den Mikroorganismen, die das Eisen noch mit Hilfe von Siderophoren speichern, wird bei den höher entwickelten Organismen die Speicherung des Eisens von speziellen Speicherproteinen übernommen. Die bekanntesten Vertreter sind insbesondere das Ferritin und das Hämosiderin. Umfassend untersucht worden ist das von den beiden besser lösliche Ferritin:

Das Apoferritin, der eisenfreie Proteinanteil des Ferritins (Abb. 1), hat eine durchschnittliche Molekülmasse von etwa 440 kDa und besteht aus 24 identischen Untereinheiten, die so angeordnet sind, dass sie eine Hohlkugel mit einem Außendurchmesser von 12 nm und einem Innendurchmesser von etwa 7,5 nm bilden.^[17, 18]

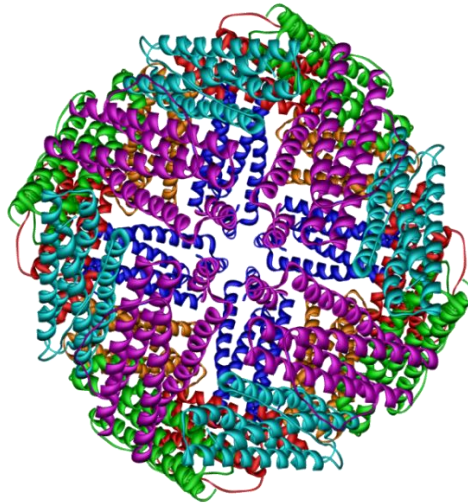
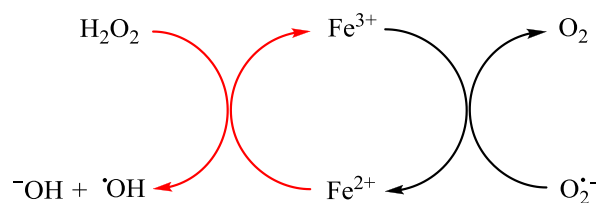


Abb. 1: Struktur des Ferritins.^[19]

Bis zu 4500 Eisenatome kann jedes Apoferritin aufnehmen, die im Inneren des Proteins vorwiegend in oxidisch gebundener Form vorliegen. Das Fe(III) liegt im Inneren des Proteins rein stöchiometrisch als $\text{Fe}_9\text{O}_9(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{PO}_4)$ vor, wobei der Anteil des Phosphats stark schwankt und ihm deshalb eine geringe Bedeutung für die Volumen-Struktur zukommt.^[1]

In der Zelle wird das mit dem Transferrin komplexierte Fe(III) zu Fe(II) reduziert und dadurch von Transferrin losgelöst. Das freigesetzte Fe(II) muss aufgrund seiner Gefährlichkeit für den Organismus entweder sofort weiterverwendet oder gespeichert werden. Durch freies high-spin Fe(II) kann es in Anwesenheit von Sauerstoff oder dem daraus entstehendem Peroxid zur Bildung von Hydroxylradikalen kommen,^[19] was bereits aus der Fenton-Reaktion (rote Pfeile in Schema 3) bekannt ist, die einen Teil des Haber-Weiß-Prozesses darstellt:^[20]



Schema 3: Haber-Weiß-Prozess.^[20]

Die im Vergleich zum Superoxid-Radikal-Anion vielfach größere zellschädigende Wirkung des Hydroxylradikals ist auf seine deutlich höhere Reaktivität zurückzuführen. Durch Fe- oder Mn-Katalasen wird Wasserstoffperoxid in Sauerstoff und Wasser gespalten, was die Bildung dieser reaktiven Spezies stark vermindert.

1.3 Eisenproteine

1.3.1 Häm-Proteine

Die Eisenproteine werden bezüglich ihres Aufbaus in Häm- und Nicht-Häm-Proteine unterteilt. Die in der Natur weitverbreiteten Häm-Proteine besitzen neben dem Sauerstofftransport vielfältige katalytische Funktionen, wie Oxidation, Reduktion, Elektronentransport und –Akumulation.^[6] Als strukturelle Gemeinsamkeit haben alle Häm-Proteine die „Häm“-Gruppe (Abb. 2). Die „Häm“-Gruppe besteht aus einem Porphyrinringsystem, das aus vier über Methin-Brücken verknüpften Pyrrolringen aufgebaut ist. Die besondere Stabilität des Porphyrinringsystems ist auf seine 18π -Aromatizität zurückzuführen. Das Porphyrinringsystem kann durch Abgabe von zwei Protonen als 4-zähliger, zweifach negativ geladener Chelatliganden wirken. In dem Porphyrinringsystem können neben Fe(II) und Fe(III) auch andere Metallkationen passender Größe chelatisiert werden.

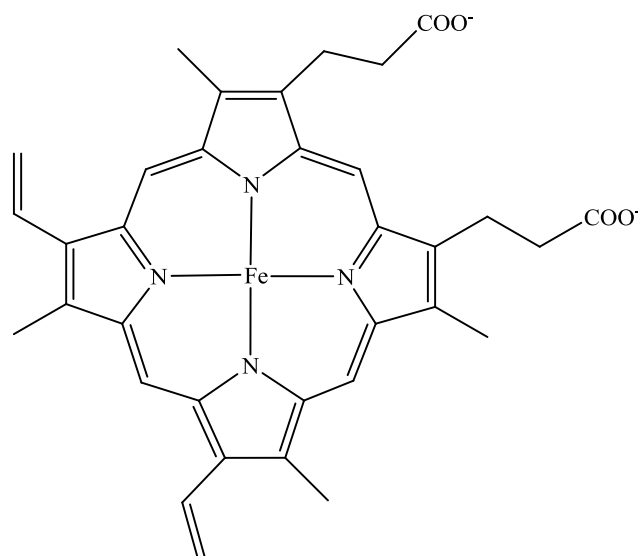


Abb. 2: Struktur der Häm-Gruppe mit einem Fe-Atom im Zentrum.^[6]

1.3.2 Nicht-Häm-Proteine

Bei den Nicht-Häm-Eisenproteinen unterscheidet man zwischen Eisen-Schwefel-Proteinen und solchen, bei denen die Eisenionen an Stickstoff-Donorfunktionen und weitere Liganden mit Carboxylat-, Hydroxo- und/oder Oxogruppen gebunden sind.

1.3.2.1 Eisen-Schwefel-Proteine

Die Eisen-Schwefel-Proteine lassen sich bezüglich ihres Aufbaus in die Gruppe der einfachen Eisen-Schwefel-Proteine mit ausschließlich reinen Fe-S-Zentren und in die Gruppe der komplexen Eisen-Schwefel-Proteine mit weiteren Metallen und/oder prosthetischen Gruppen unterteilen. Zu der Gruppe der einfachen Eisen-Schwefel-Proteine gehören die Rubredoxine mit einem von Cysteinationen tetraedrisch umgebendes high spin Eisen(III)atom, die Ferredoxine mit zwei bis vier von Cysteinat- und Sulfidionen tetraedrisch umgebenden Eisenatomen und die Hochpotentialeisenproteine (HiPIPs) mit einer $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ -Einheit, an denen die tetraedrische Umgebung der Eisenatome jeweils durch ein Cysteination vervollständigt wird (Abb. 3).^[21]

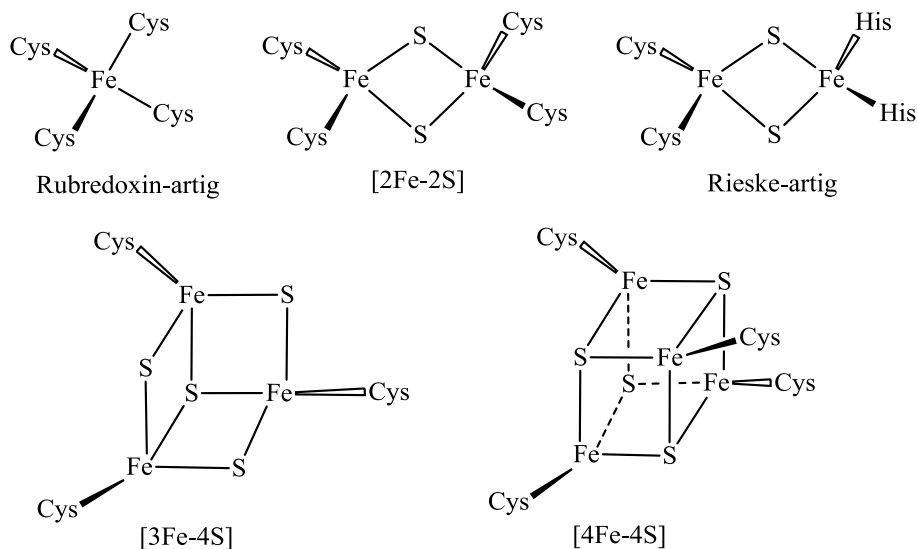


Abb. 3: Die Koordination von Fe und S in der Gruppe der einfachen Fe-S-Proteine.^[21]

In den Organismen dienen die einfachen Fe-S-Proteine meistens als Redoxproteine. Ersetzt bei den [2Fe-2S]-Ferredoxinen an einem Eisenatom die beiden Cystein-Liganden durch zwei

Histidin-Liganden, erhält man die Rieske-Zentren, die im Vergleich zu den Ferredoxinen ein deutlich positiveres Redoxpotential besitzen und die Verzweigung des Elektronentransfers entlang und durch die Membranen von Mitochondrien und Chloroplasten sicherstellen.^[2]

Zu der Gruppe der komplexen Fe-S-Proteine gehören z. Bsp. die Hydrogenasen, die die Erzeugung und Oxidation von Wasserstoff katalysieren, und die Nitrogenasen (Abb. 4), die in der Lage sind molekularen Stickstoff zu fixieren.

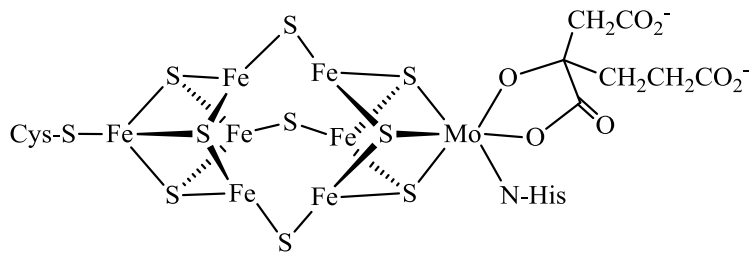


Abb. 4: Struktur des Eisen-Molybdän-Cofaktors.^[22]

Die Fe-S-Proteine besitzen neben den oben genannten Eigenschaften noch sensorische und regulatorische Eigenschaften,^[21] die Koordination von Proteinen (Endonuklease III), Reduktion von Disulfiden und reduktive Spaltung von S-Adenosylmethionin^[23] oder auch katalytische Eigenschaften (Aconitase).^[24]

1.3.2.2 Einkernige Nicht-Häm-Eisenproteine

Bei den sonstigen Nicht-Häm-Eisenproteinen, an denen die Eisenatome durch Aminosäurereste, Bestandteile des Wassers (H_2O , HO^-) und/oder Oxogruppen gebunden sind, gibt es sowohl einkernige als auch mehrkernige Eisenproteine. Für die meisten sauerstoffaktivierenden einkernigen Eisenproteine konnte aus der Fülle von Strukturdaten, die in den letzten Jahrzehnten erhalten wurden, ein gemeinsames Strukturmotiv (Abb. 5) manifestiert werden.^[25]

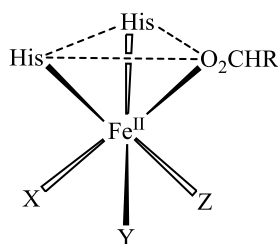


Abb. 5: Gemeinsames Strukturmotiv einiger einkerniger Eisenproteine.^[25]

Das Eisen(II)-Zentrum wird hierbei von zwei Histidinliganden und einer Carboxylatgruppe einer Glutamat- oder Aspartatseitenkette facial umgeben.^[25] Die restlichen Koordinationsstellen sind frei oder werden von schwach koordinierenden Lösemittelmolekülen besetzt, die lediglich als Platzhalter fungieren und so die Anlagerung von Sauerstoff, eines Substrates oder Cofaktors am Eisen ermöglichen.^[25]

Die bekanntesten Vertreter der einkernigen Eisenproteinklasse sind in Tabelle 1 mit ihrer jeweiligen katalytischen Wirkung zusammengefasst:

Enzym	Reaktionsart / Funktion
Lipoxygenasen	Hydroperoxidierung
Protocatechuat-3,4-Dioxygenase	Intradiol-Dioxygenierung
Catechol-2,3-Dioxygenase	Extradiol-Dioxygenierung
Phenylalaninhydroxylase	Pterin-abhängige Hydroxylierung
Clavaminat-Synthase	α -ketosäureabhängige Hydroxylierung
Isopenicillin-N-Synthase	Oxidative Zyklisierung
1-Aminocyclopropan-carbonsäure-Oxidase	ascorbatabhängige $2e^-$ -Oxidation
Phthalat-Dioxygenase	cis-Hydroxylierung
Bleomycin	H ⁺ -Aufnahme

Tab. 1: Bekannte Vertreter der einkernigen Nicht-Häm-Eisenproteine.^[26]

Wie schon aus den wenigen ausgewählten Beispielen der einkernigen Eisenproteine von Tabelle 1 zu entnehmen ist, katalysieren diese Metalloproteine die verschiedensten chemischen Reaktionen, die unkatalytisch zwar thermodynamisch günstig wären, aber kinetisch zu langsam ablaufen, weil der beteiligte Sauerstoff einen Triplett- und die meisten organischen Substanzen einen Singulett-Zustand aufweisen und somit eine Reaktion spinverboten ist.^[27] Hier spielt das Eisen eine überragende Rolle, da es die durch den Spinverbot verursachte kinetische Barriere entweder durch ein an einer Sauerstoffaktivierung beteiligtes high-spin Fe(II) oder

durch ein high-spin Fe(III) überwindet und so eine Reaktion des Sauerstoffs mit der jeweiligen organischen Substanz erst ermöglicht.^[26, 27]

In den meisten Fällen wird zuerst das Substrat oder der Cofaktor an das Eisen gebunden, was zu einem fünffach koordiniertem Metallzentrum führt, das eine wesentlich höhere Affinität zu Sauerstoff aufweist.^[25] Der Sauerstoff wird im zweiten Schritt durch eine direkte Bindung zum Metallzentrum aktiviert, wobei die verschiedenen Enzyme durch den Erwerb zusätzlicher Reduktionsäquivalente von entweder einem redoxaktiven Cofaktor oder einen redoxaktiven Substrat zwei unterschiedliche Wege nutzen, um das geringe Ein-Elektronen-Redoxpotential von Sauerstoff zu überwinden und zur Disauerstoffaktivierung gelangen.^[25, 28] Der Sauerstoff wird anschließend transständig zu den beiden Histidinliganden und der Carboxylatgruppe einer Glutamat- oder Aspartatseitenkette zu Peroxid reduziert, wobei bezüglich der Modulation der Reaktivität unterschiedliche trans-Effekte vorgeschlagen werden.^[25, 29, 30] Nach der Reduzierung des Sauerstoffs zu Peroxid unterscheiden sich die postulierten Reaktionsmechanismen der einzelnen einkernigen Eisenproteine voneinander, wobei meistens die O-O-Bindung gespalten und ein hochvalentes Eisen gebildet wird, das als die tatsächlich oxidierende Spezies im Katalysezyklus fungiert bzw. postuliert wird.^[25, 31-40]

Alternativ zu den hochvalenten Eisenkomplexen werden aber auch Eisen(III)-Hydroperoxide als aktive Spezies gehandelt, die mit den Substraten über eine direkte Reaktion hydroxylierte oder epoxidierte Produkte ergeben könnten.^[26, 41] Die Tatsache, dass neuere Ergebnisse auf eine homolytische Spaltung der Fe-O-Bindung von High-Spin-Eisen(III)-Hydroperoxiden hinweisen, stärkt diese Hypothese als plausiblen Reaktionspfad für die einkernigen Nicht-Häm-Eisenproteine.^[41-45] Welcher der beiden Reaktionspfade oder ob ein Mittelweg aus beiden für die Aktivierung von Sauerstoff in einkernigen Nicht-Häm-Eisenproteinen zutrifft, muss noch weiterhin untersucht werden.^[26, 46-48]

1.3.2.3 Zweikernige Nicht-Häm-Eisenproteine

Neben den einkernigen Nicht-Häm-Eisenproteinen gibt es eine große Anzahl an zweikernigen Eisenproteinen (siehe Tab. 2), in deren aktiven Zentren die beiden Eisenatome jeweils durch Carboxylatgruppen von Glutamat- oder Aspartatseitenketten, Hydroxo- und/oder Oxogruppen miteinander verbunden sind. Die beiden Eisenatome liegen im Grundzustand in der Oxidationsstufe +2 vor und werden durch Anlagerung von Sauerstoff in hochvalente Dieisen-Spezies

umgewandelt, die für die katalytischen Prozesse als Schlüsselintermediate gelten.^[26, 49, 50] Die katalytische Funktion der zweikernigen Eisenproteine erstreckt sich in der Natur über ein weites Feld von der reversiblen Sauerstoffbindung, über die Aktivierung und Übertragung von Sauerstoff und der damit verbundenen Spaltung von unreaktiven C-H-Bindungen bis hin zur Bildung von Radikalen.^[51, 52]

Enzym	Reaktionsart / Funktion	Literatur
Hämerythrin	reversible Sauerstoffbindung	51-54
Methan-Monooxygenase	Hydroxylierung von Methan zu Methanol	55-66
Ribonukleotid-Reduktase	Bildung von Tyrosylradikalen	67, 68
Violette saure Phosphatase	Hydrolyse von Phosphatester	69
Ferritine	Speicherung von Eisen	70
Rubrerythrin	Peroxidase	71, 72
Δ^9 -Desaturasen	Umwandlung von Alkanen zu Alkenen	73
Toluol-Monooxygenasen	Oxidation von Toluol zu Kresol	74, 75
Phenol-Hydroxylase	Oxidation von Phenol zu Brenzcatechin	76
Alken-Monooxygenase	Alken-Epoxidierung	77
Butan-Monooxygenase	Oxidation von Butan zu Butanol	78
ω -Alkan-Hydroxylase	Oxidation von Alkanen zu Alkoholen	79
DMQ-Monooxygenase	Bildung von Chinon	80

Tab. 2: Bekannte Vertreter der zweikernigen Nicht-Häm-Eisenproteine.^[59]

Um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede sowohl in der Struktur als auch in der Funktionsweise der einzelnen zweikernigen Eisenproteine herausstellen, werden drei der o. g. Metalloproteine im Folgenden näher erläutert.

1.3.2.3.1 Hämerythrin

Das erste strukturell charakterisierte zweikernige Eisenprotein war das Hämerythrin, das neben Hämoglobin und Hämocyanin fähig ist, Sauerstoff reversibel zu binden.^[51, 52] Die Hämerythrine wurden bis jetzt in verschiedenen Meerestieren, wie z. Bsp. in Ringelwürmern (Anneliden), Armfüßern (Brachiopoden), Spritzwürmern (Sipunculiden) und Priapswürmern (Priapuliden) gefunden.^[51-53]

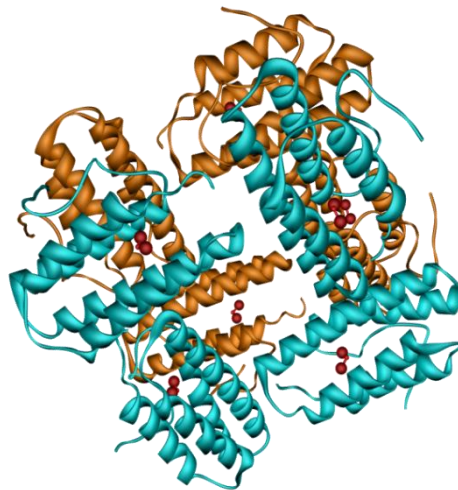
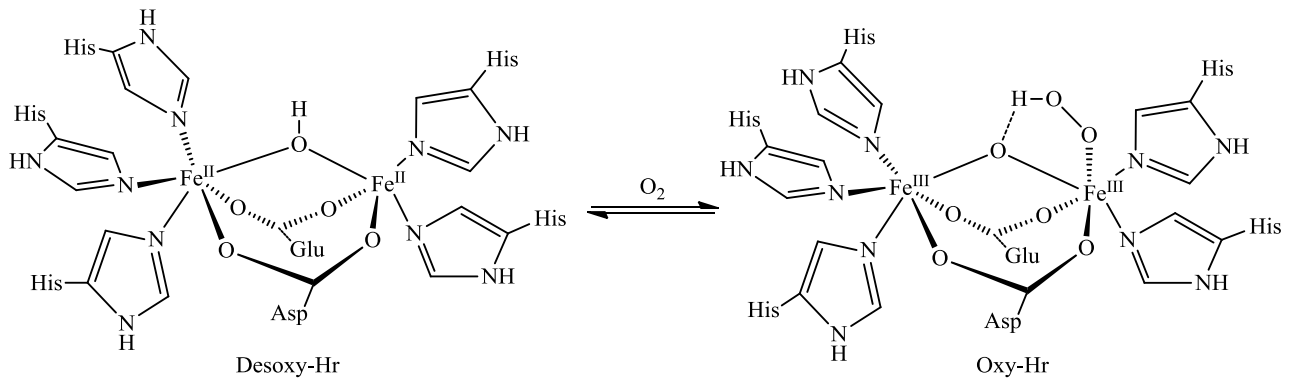


Abb. 6: Struktur des Hämerythrins.^[54]

Hämerythrin besteht aus mehreren Einheiten, meist als Octamer mit identischen Untereinheiten von jeweils ca. 13,5 kDa (Abb. 6).^[51, 52, 54] Die asymmetrische Koordinationsumgebung des Desoxy-Hämerythrins (Schema 4) mit einem fünffach- und einem sechsfach-koordiniertem Fe(II)-Zentrum wird neben zwei Carboxylatgruppen von Glutamat- und Aspartatseitenketten und einer Hydroxogruppe durch fünf Imidazolgruppen von Histidinliganden vervollständigt.^[51, 54]

Die freie Koordinationsstelle beim fünffach-koordiniertem Fe(II)-Zentrum ist für die reversible Sauerstoffbindung sehr wichtig, da nur das fünffach-koordinierte Fe(II)-Atom direkt mit dem Sauerstoffmolekül wechselwirkt, während das sechsfach-koordinierte Fe(II)-Atom als Elektronenreservoir dient.



Schema 4: Struktur des aktiven Zentrums des Hämerythrins.^[53, 54]

Beide Fe(II)-Atome werden bei der Anlagerung des Sauerstoffs zu Fe(III) oxidiert, und es findet eine Protonenwanderung von der verbrückenden OH-Gruppe zu dem nicht-kordiniertem Sauerstoffatom des Sauerstoffmoleküls statt. Die daraus resultierende Peroxid-Gruppe wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu der Oxo-Brücke stabilisiert.^[53]

1.3.2.3.2 Methan-Monooxygenase

Methanotrophe Bakterien nutzen Methan als einzige Quelle sowohl für Kohlenstoff, als auch zur Energiegewinnung.^[55] Die Hydroxylierung von Methan ist bei diesem Prozess die erste katalytische Reaktion der methanotrophen Bakterien, was sie durch die Methan-Monooxygenase erreichen (Schema 5):



Schema 5: Gesamtreaktion der Methan-Monooxygenase.^[55]

Die Methan-Monooxygenase besteht aus einer Hydroxylase mit einer Nichthäm-Dieisen-Einheit, einer Reduktase und einer regulatorischen Proteinkomponente, die den Elektronen- und den Sauerstoffverbrauch mit der Oxidation von Methan verknüpft.^[55, 56]

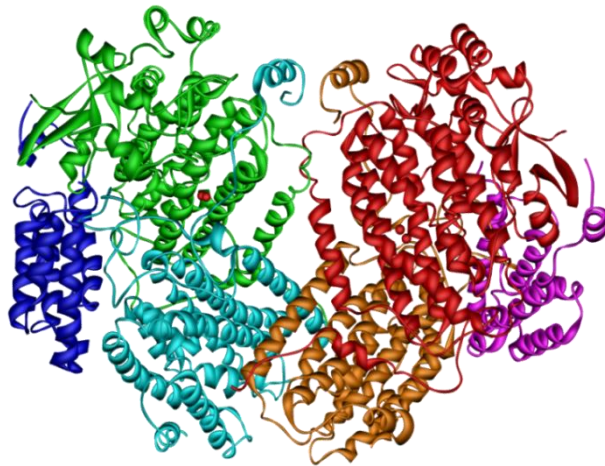
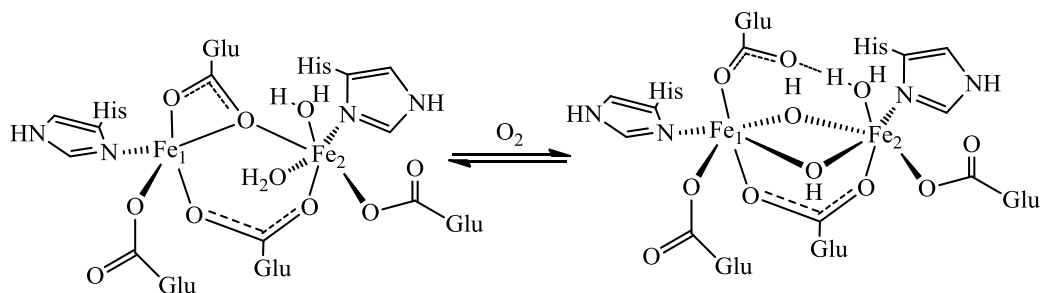


Abb. 7: Struktur der Methan-Monooxygenase.^[57]

Die in Abb. 7 dargestellte Hydroxylase ist ein 251 kDa schweres Dimer aus drei Untereinheiten in einer $\alpha_2\beta_2\gamma_2$ -Konfiguration.^[55, 57, 58]

Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff und die Hydroxylierung von Methan finden in den α -Untereinheiten statt, die jeweils ein Dieisen-Zentrum enthalten (Schema 6).^[56]



Schema 6: Aktives Zentrum in der α -Untereinheiten der Methan-Monooxygenase.^[59]

Die beiden Fe-Zentren haben in der reduzierten Form der Methan-Monooxygenase, wie in Schema 6 zu sehen, eine asymmetrische Koordinationsumgebung und liegen jeweils in der Oxidationsstufe +2 vor. Sie werden durch eine zweizählig-verbrückende und eine einzählig-verbrückende Carboxylatgruppe miteinander verknüpft. Das Fe_1 ist zudem von der Imidazolgruppe eines Histidinrestes, einer einzähligigen und einer zweizählig-chelat-verbrückenden Carboxylatgruppe von Glutamat-Seitenketten umgeben. Das Fe_2 ist ebenfalls von der Imidazolgruppe eines Histidinrestes und einer einzähligigen Carboxylatgruppe einer Glutamatseitenkette koordiniert. Zudem vervollständigen die Koordinationssphäre am Fe_2 ein endständiges Wassermolekül und ein weiteres Molekül, das Wasser^[60], Hydroxid^[61], Acetat^[57] oder

Formiat^[62] sein kann. In der oxidierten Form liegen die beiden Eisenzentren in der Oxidationsstufe +3 vor.

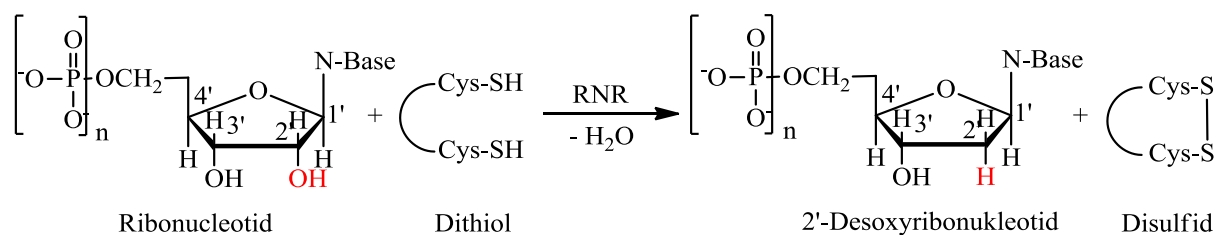
Das als Reduktase wirkende Eisen-Schwefel-Flavoprotein der Masse 38.5 kDa transportiert Elektronen von NADH durch seine Flavinadeninucleotid (FAD)- und [2Fe-2S]-Cofaktoren zum aktiven Zentrum der Hydroxylase.^[63, 64]

Mit einer Masse von lediglich 15.9 kDa besitzt die regulatorische Proteinkomponente keine prosthetischen Gruppen. Durch die Bildung spezifischer Komplexe mit der Hydroxylase, die indirekt Struktur und Reaktivität des Dieisen-Zentrums beeinflussen, verändert die regulatorische Proteinkomponente die Reaktivität der Methan-Monooxygenase.^[55, 63-66]

1.3.2.3.3 Ribonukleotid-Reduktase (RNR)

Die in Schema 7 dargestellte katalytische Umwandlung der Ribonukleotide in Desoxyribonukleotide durch das Enzym Ribonukleotid-Reduktase (RNR) stellt den ersten Schritt der DNA-Biosynthese in den Zellen dar.^[81] Die RNR ist für alle lebenden Organismen essentiell. Es gibt drei Klassen der RNR, die danach eingeteilt werden, wie sie das Radikal erzeugen, welches für das katalytische Ablaufen der Reaktion notwendig ist.

Die RNR-Enzyme der Klasse I produzieren ein stabiles Tyrosylradikal mit Hilfe eines zweikernigen Eisen-Zentrums, das ein Bestandteil einer ihrer Protein-Untereinheiten darstellt. Die Enzyme der Klasse II bilden Radikale unter Verwendung des Cofaktors Cobalamin, wohingegen die Enzyme der Klasse III stabile Glycyl-Radikale mittels eines Eisen-Schwefel-Proteins und S-Adenosylmethionin herstellen.^[81]



Schema 7: Katalytische Desoxygenisierung durch das RNR-Protein.^[81]

Die RNR der *E. Coli* gehört zu den RNR-Enzymen der Klasse I, hat eine Gesamtmasse von 259 kDa und besteht aus zwei verschiedenen jeweils dimeren Untereinheiten ($\alpha_2\beta_2$)^[81], von denen eine als prosthetische Gruppe ein Dieisen-Zentrum (Abb. 8) zur Erzeugung von Radikalen enthält. Die andere Einheit bindet das Substrat und katalysiert die Dehydroxylierung der 2'-Hydroxygruppe der Ribose, wobei der Mechanismus durch die Entfernung der 3'-H-Atoms des Ringes eingeleitet wird. Dithiole, wie Thioredoxine, stellen hierbei die für die Reduktion erforderlichen Elektronen zur Verfügung.^[81]

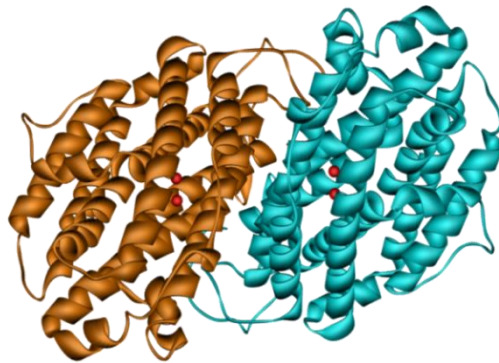
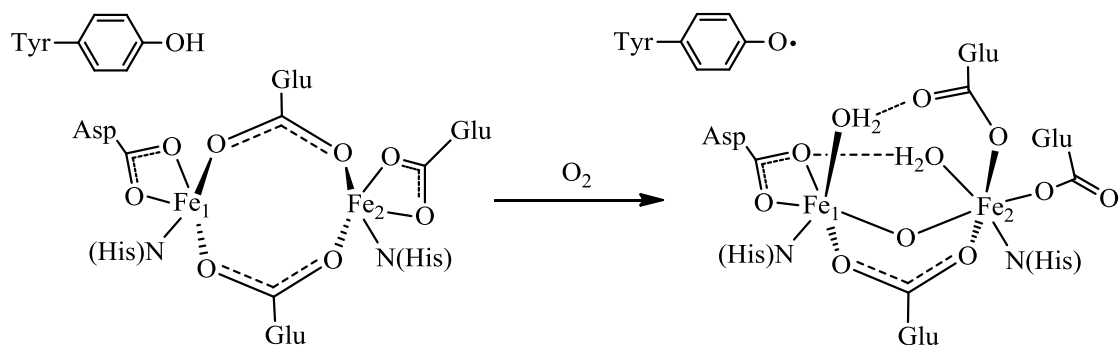


Abb. 8: Oxidoreduktase-Einheit der RNR mit den beiden Dieisen-Zentren (rot).^[81, 82]



Schema 8: Struktur des aktiven Zentrums des RNR-Proteins.^[81, 83]

Wie man in Schema 8 sieht, weisen in der oxidierten Form des eisenhaltigen RNR-Proteins die beiden Eisenzentren jeweils eine oktaedrische Koordinationsumgebung auf und liegen in der Oxidationsstufe +3 vor. Die beiden Eisenzentren werden durch eine Carboxylatgruppe und einen Oxo-Liganden miteinander verknüpft.

In der reduzierten Form sind sie durch zwei Carboxylatgruppen von Glutamat-Seitenketten miteinander verbrückt. Die Koordination der Eisenatome wird jeweils durch ein Stickstoffatom eines Histidinrestes und eine chelatartige Carboxylatgruppe einer Glutamat- bzw. Aspartatseitenkette vervollständigt.

1.4 Modellkomplexe für Nicht-Häm-Eisen-Proteine

Mit der röntgenographischen Untersuchung von Proteinkristallstrukturen und der damit einhergehenden Herstellung und Charakterisierung von zahlreichen niedermolekularen Modellkomplexen für die aktiven Zentren der ein- und zweikernigen Nicht-Häm-Eisenproteine hat das Verständnis dieser Metalloproteine und ihrer Funktionsweise in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen.^[25] Für die beträchtliche Vielzahl an Modellkomplexen für Eisen-Schwefel-Proteine, die seit den 1970' er Jahren schon mit einfachen mono- und multifunktionalen Thiolaten zugänglich sind, sei auf die hierzu entsprechenden Übersichtsartikel hingewiesen.^[84-90]

Um die Histidinsignatur in den aktiven Zentren der ein- bzw. mehrkernigen Metalloproteine nachzubilden, wurden die verschiedensten N-Donor-Liganden eingesetzt, deren nähere Beschreibung den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde, weshalb im folgenden Abschnitt nur ein repräsentativer Querschnitt dessen beschrieben wird. Einen umfassenden Überblick darüber leisten entsprechende Übersichtartikel.^[59, 91-93]

Beachtenswerte Modellkomplexe für einkernige Nicht-Häm-Eisenproteine wurden mit unterschiedlichen N-Donor-Ligandenklassen, wie den C_3 -symmetrischen Tris(2-pyridylmethyl)amin- (tpa), Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat- (Tp) und 1,4,7-Triazacyclononan-Liganden (tacn) oder den C_2 -symmetrischen N,N-Bis(2-pyridyl-methyl)-N,N'-Dimethyl-1,2-Ethylen-diamin-Liganden (bpmen) und deren Derivaten, erhalten (Abb. 9).^[91, 94-103]

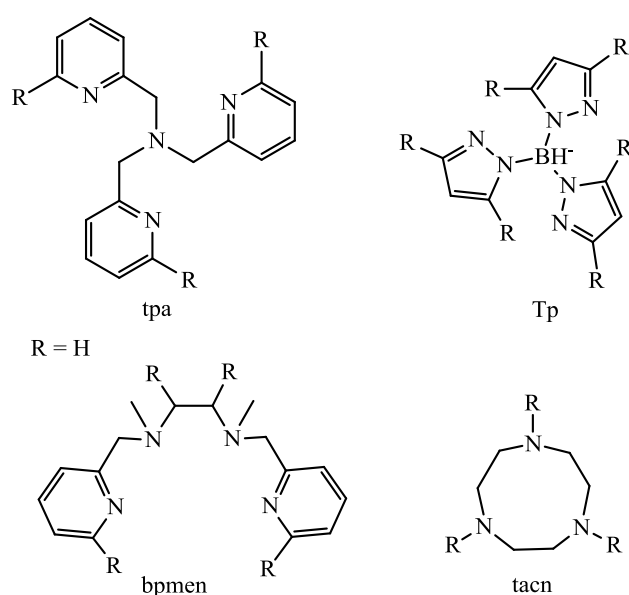


Abb. 9: Mehrzählige N-Donor-Liganden zur Darstellung von Fe-Modellkomplexen.^[91, 94-103]

Mit dem einfach negativ geladenen, C_3 -symmetrischen Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat-Liganden (TP) und der neutralen, aber ebenfalls C_3 -symmetrischen Verbindung tacn konnten Modellverbindungen hergestellt werden, die nicht nur Sauerstoff zu binden vermögen, sondern auch die katalytischen Eigenschaften der Extradiol-Dioxygenasen und der α -ketosäure-abhängigen Enzyme zum Teil wiedergeben.^[91, 95, 98-103] Mit den vierzähligen Liganden tpa und bpmn konnten sowohl strukturelle, als auch funktionelle Modellverbindungen für die aktiven Zentren der Extradiol-Dioxygenasen, der α -ketosäureabhängigen Enzyme und der Rieske-Dioxygenasen dargestellt werden.^[95, 104-108]

Um eine den mono- bzw. dinuklearen Eisenzentren der Metalloproteine möglichst ähnliche Koordinationsumgebung zu realisieren, wurden danach Ligandensysteme mit einer oder mehreren N-Donorfunktionen mit weiteren Verbindungen kombiniert, die ebenfalls über eine oder mehrere O-Donorfunktionen verfügen, um einerseits die basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins und andererseits die O-Donorfunktion der Glutamat- bzw. Aspartatseitenkette nachzubilden. So konnten z. Bsp. mit N-donorfunktionellen Liganden, wie Me_3tacn , in Kombination mit der sterisch anspruchsvollen Verbindung 2,6-Di(*p*-tolyl)benzoat, die die O-Donorfunktion der Glutamatseitenkette im Protein nachahmen soll, mehrere Modellverbindungen für zweikernige Eisenproteine zugänglich gemacht werden.^[109-113] Aber nicht nur durch die Variation der Ligandensysteme mit N- und O-Donorfunktion, sondern auch durch die gewählten Reaktionsbedingungen und die jeweilige Eisenausgangsverbindung, kann die Herstellung von einkernigen, als auch mehrkernigen Modellverbindungen gesteuert werden.^[59, 114]

Wie in Abb. 10 zu sehen ist, wurden auch N,N,O-donorfunktionelle Liganden konzipiert, bei denen ein einzelner Ligand ausreicht, um die "2-His-1-Carboxylat-Triade" der einkernigen Eisenproteine in den strukturellen Modellkomplexen nachzubilden.^[25]

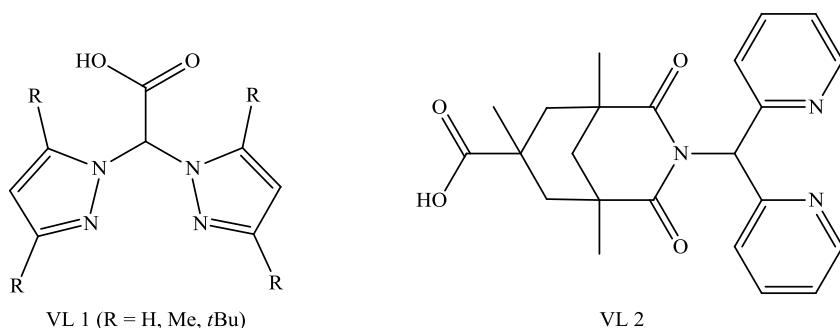


Abb. 10: Mehrzählige N,N,O-Donor-Liganden zur strukturellen Nachahmung der "2-His-1-Carboxylat-Triade".^[115-117]

Mit den in Abb. 10 dargestellten Liganden VL 1 konnten je nach Reaktionsbedingung und Modifikation der organischen Reste nicht nur einkernige, sondern auch mehrkernige Modellkomplexe synthetisiert werden.^[115, 116]

Der Chelatligand VL 2 bietet neben zwei Pyridinringen eine zweizählige Carboxylat-Gruppe als Koordinationsstellen. Die Fe(II)-Komplexe des Liganden VL 2 werden sowohl als strukturelle, als auch funktionelle Modelle für das Zentrum der Rieske-Dioxygenasen betrachtet, da sie mit Hilfe von H₂O₂ in der Lage sind, eine Olefin-Epoxidierung oder eine cis-Dihydroxylierung durchzuführen.^[117]

Durch die Verwendung von Liganden, die sich in ihrem Aufbau noch mehr den biologischen Systemen ähneln, wie z. Bsp. der Einsatz von Imidazolgruppen als Modell für die Histidinsignatur und freie Carboxylatgruppen als Modell für die Glutamat- bzw. Aspartatsignatur, konnten weitere Erfolge in der Darstellung der synthetischen Analoga der Eisenproteine verzeichnet werden.

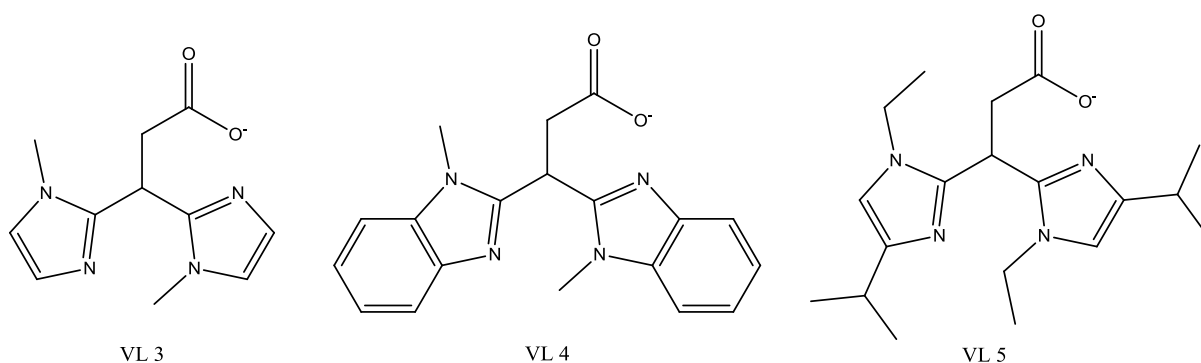


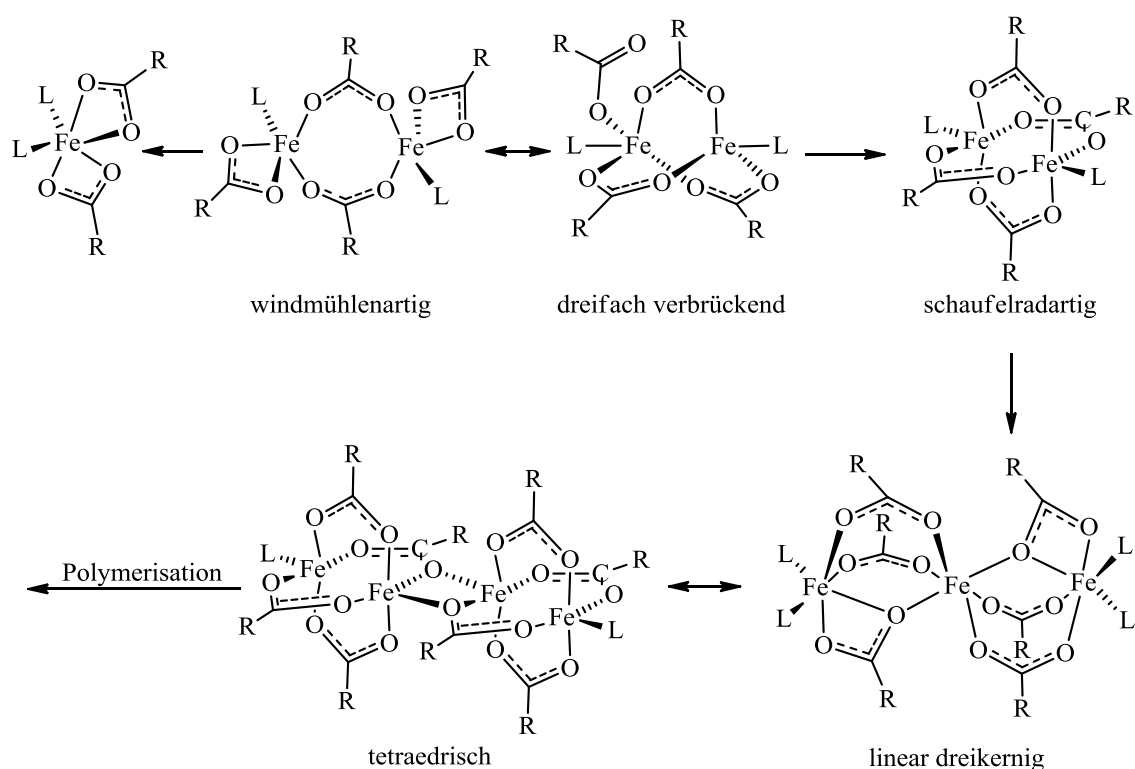
Abb. 11: Tripodale N,N,O-Donor-Liganden.^[118, 119]

So konnten mit den substituierten 3,3-Bis (1-Alkylimidazol-2-yl)propionat-Liganden VL 3 bis VL 5, die sowohl eine Histidin-, als auch eine die Glutamat- bzw. Aspartatsignatur aufweisen, Komplexe hergestellt werden, in denen durch einen einzelnen Liganden die "2-His-1-Carboxylat-Triade" der einkernigen Eisenproteine nachgebildet wird (Abb. 11).^[25, 118, 119] Die dabei hergestellten Komplexe zeigen eine katalytische Aktivität im Bereich der Olefin-Epoxidierung und der cis-Dihydroxylierung.^[118, 119]

Mehrkernige biomimetische Eisenverbindungen konnten, wie bereits oben erwähnt, durch die Kombination sterisch anspruchsvoller Liganden, die über eine freie Carboxylatgruppe verfügen, mit N-donorfunktionellen Liganden, wie Me₃tacn, zugänglich gemacht werden, wobei

die gewählten Reaktionsbedingungen und die jeweilige Eisenausgangsverbindung ebenfalls eine wichtige Rolle in der Synthese der Zweikerner darstellen.^[59, 109-114, 120]

Die Nuklearität der Eisenkomplexe wird sterisch kontrolliert: auf der einen Seite führt die Verwendung von zu sperrigen Carboxylatliganden zu einkernigen Eisenkomplexen und auf der anderen Seite führen weniger sterisch anspruchsvolle Carboxylatliganden zu oligo- bzw. polynuklearen Eisenkomplexen (Schema 9), so dass zur Herstellung von diskreten Dieisenkomplexen die Wahl von Carboxylatliganden mit einem fein abgestimmten Grad an Sperrigkeit notwendig ist.^[92]



Schema 9: Strukturmotive in carboxylatreichen Eisenverbindungen.^[92]

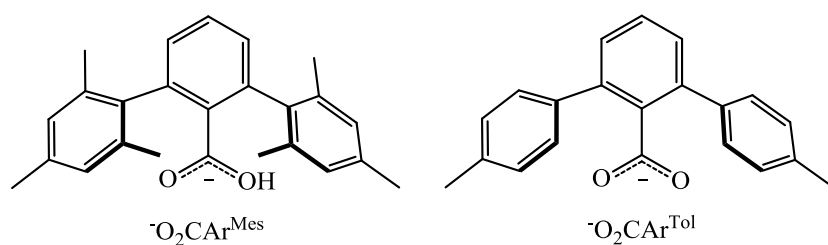


Abb. 12: Sterisch anspruchsvolle Carboxylatliganden.^[59, 92, 109, 120-123]

Mit Hilfe der beiden Liganden 2,6-Di(p-mesityl)benzoat ($\text{O}_2\text{CAr}^{\text{Mes}}$) und 2,6-Di(p-tolyl)benzoat ($\text{O}_2\text{CAr}^{\text{Tol}}$) (Abb. 12) konnten erhebliche Fortschritte in der Modellierung der MMO erzielt werden. Es zeigte sich auch, dass die mit diesen Liganden in Kombination mit N-Donorliganden hergestellten Komplexe nicht nur die erste Koordinationsumgebung des aktiven Zentrums der MMO und RNR hervorragend wiedergeben, sondern auch weitere wichtige Aspekte der Chemie der MMO bzw. RNR gut nachahmen, wie z. Bsp. die Verschiebung von Carboxylatbindungsängen, die Bildung höhervalenter Dieisenzentren bei der Reaktion mit Sauerstoff, die *syn*-Stellung der Histidinreste oder die Verkapselung des Dieisenzentrums mit einer hydrophoben Schale, um das Innere des Metalloproteins nachzuahmen.^[59, 92, 120-123]

2. Kapitel

Guanidine

2.1 Vorkommen und Verwendung

Wie oben bereits gezeigt, werden mit der Wahl des eingesetzten Ligandensystems maßgeblich die spektroskopischen, redoxchemischen und katalytischen Eigenschaften der damit gebildeten Komplexe beeinflusst. Neben den unterschiedlichen Donorfunktionen und den sterischen Eigenschaften der Liganden müssen bei der Herstellung von biomimetischen Modelverbindungen weitere wichtige Aspekte bei der Wahl des Ligandensystem berücksichtigt werden, wie z. Bsp. die Härte bzw. die Weichheit von Donorfunktionen nach dem HSAB-Prinzip, die Löslichkeit der sich daraus resultierenden Komplexe und eine für die Gesamtladung des Komplexes günstig auswirkende nicht allzu hohe negative Ladung des Liganden.

Die bis jetzt hierfür in Kombination mit Carboxylatgruppen verwendeten chelatisierenden Schiff'sche Base-, Amin- und Pyridinliganden sollen sowohl eine Histidin-, als auch eine Glutamat- bzw. Aspartatcharakteristik der an dem aktiven Kern beteiligten Proteinseitenketten nachbilden.^[59, 92] Die bei Eisenproteinen häufig auftretenden hohen Oxidationsstufen können aber von diesen Ligandensystemen nach dem HSAB-Prinzip nur schlecht stabilisiert werden. Eine bessere Stabilisierung der höheren Oxidationsstufen gelingt mit stärker basischen Ligandensystemen auf der Grundlage von Guanidinen, die eine der δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähnliche Basizität aufweisen.^[83, 124] Guanidine sind die Iminoderivate des Harnstoffes. Als Bestandteil der Nukleinbase Guanin, einem Grundbaustein der Desoxyribonukleinsäure und der Ribonukleinsäure, und der Aminosäuren Arginin und Kreatin (Abb. 13) sind Guanidine in fast allen Organismen anzutreffen.

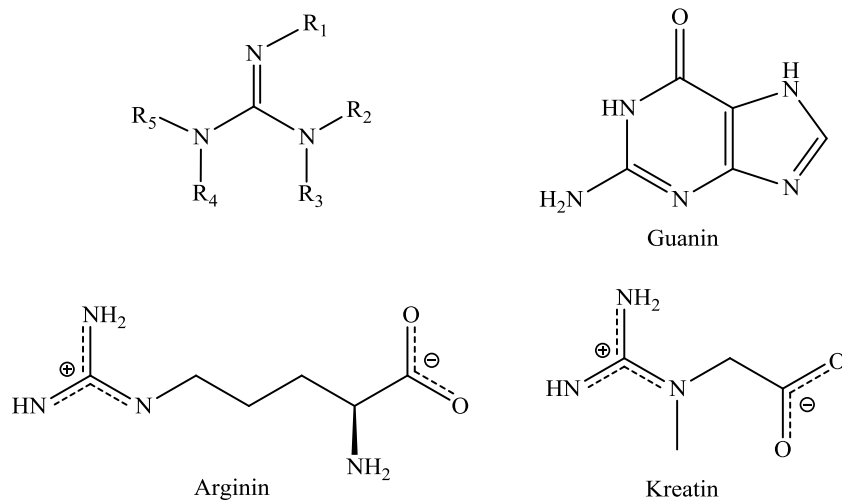
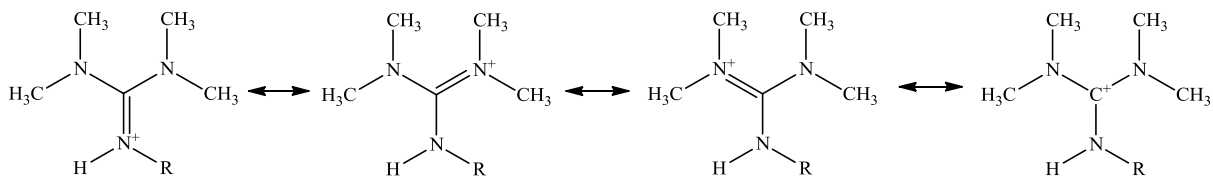


Abb. 13: Allgemeine Guanidin-Funktion (links oben) und natürlich vorkommende Guanidine.

Wie in Schema 10 dargestellt, wird bei einer Protonierung der Guanidin-Funktion die positive Ladung vollständig über die ganze Guanidin-Funktion delokalisiert, woraus sich für die Imidoharnstoffderivate eine überaus hohe Basizität (pK_a ([HTMG]I) = 13,6 in Wasser bei 25°C) ergibt.^[83, 124]



Schema 10: Mesomere Grenzstrukturen des protonierten Tetramethylguanidins (HTMG).

Diese ist für biologische und biochemische Prozesse von großer Bedeutung, denn das Arginin liegt aufgrund seiner hohen Basizität ausschließlich in protonierter Form vor und kann so einerseits durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Strukturstabilisierung in Proteinen und zur Löslichkeitsvermittlung von Naturstoffen beitragen und andererseits auch zur Fixierung und molekularen Erkennung von Substraten in Proteinen dienen.^[126-130]

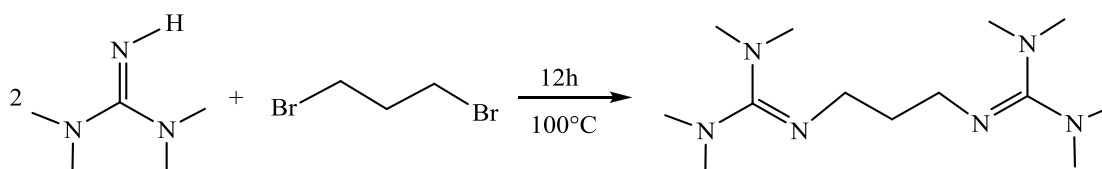
Industriell sind die Guanidine in vielen Bereichen von Bedeutung, wie zum Beispiel in der Herstellung von Pestiziden, Parasitiziden,^[131] Pharmazeutika,^[132, 133] Ionenaustauschharzen zur Goldgewinnung aus cyanidhaltigen Laugen,^[134] Imprägnier- oder Flammschutzmitteln^[135] und Farbstoffen. In der chemischen Analyse werden Guanidine zur Trennung des Calciums von Barium und Strontium genutzt.^[136]

2.2 Synthesemethoden

Da peralkylierte Guanidine über verschiedene Synthesemethoden zugänglich sind, werden hier die wichtigsten Synthesestrategien kurz erläutert. Harnstoffderivate dienen in den meisten Fällen als Ausgangsverbindungen.

2.2.1 Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine

Eine Synthesemethode zur Darstellung pentasubstituierter Guanidine ist die Alkylierung tetrasubstituierter Guanidine (Schema 11):



Schema 11: Darstellung von 1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan.^[141]

Abb. 14 zeigt die zwei peralkylierten Guanidine 2-Benzyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin^[141, 143] und das 1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan,^[142] die nach diesem Verfahren hergestellt wurden.

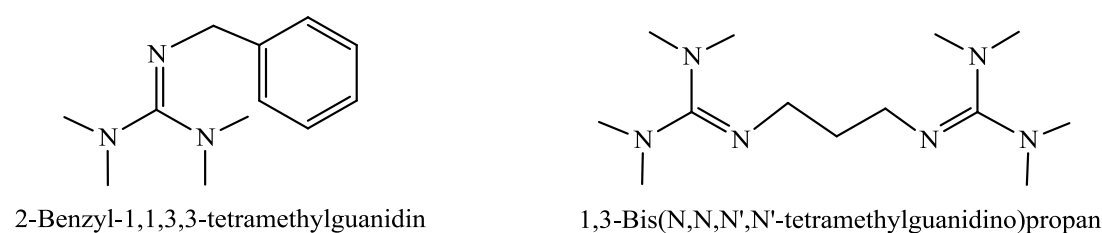


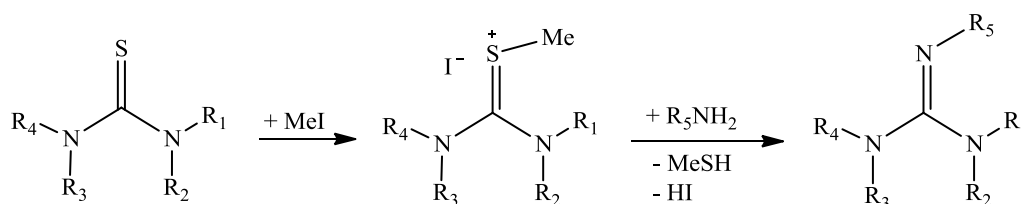
Abb. 14: Nach der Alkylierungsmethode dargestellte Guanidine.^[141-143]

Durch Konkurrenzreaktionen, wie Mehrfachalkylierungen, entstehen bei diesem Verfahren Nebenprodukte, die die Selektivität des Verfahrens herabsetzen. In den meisten Fällen lassen sich die gewünschten Produkte sublimativ oder destillativ nur schlecht reinigen. Als nachteilig zu betrachten sind hier auch die langen Reaktionszeiten.

2.2.2 Rathke-Synthese

Die Methode nach Rathke ist eine der ältesten und am häufigsten verwendeten Arbeitsweisen zur Darstellung von Guanidin-Verbindungen.^[144]

Bei dieser Methode setzt man Thioharnstoffe mit Methyljodid oder Dimethylsulfat um, wobei S-Methylthiuroniumsalze entstehen, die anschließend mit Aminen unter Abspaltung von Methanthiol umgesetzt werden (Schema 12):



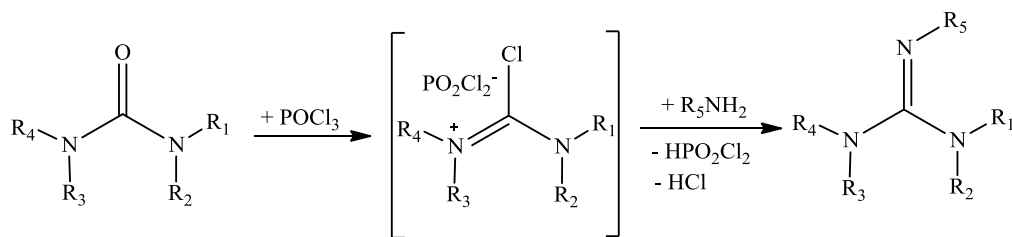
Schema 12: Rathke-Synthese.

ANGYAL et al. konnten nach diesem Verfahren das Pentamethylguanidin mit einer Ausbeute von 21 % herstellen.^[145] Diese Methode eignet sich aber nicht für sterisch anspruchsvolle Amine, wie z. Bsp. *tert*-Butylamin.

Bei der Rathke-Synthese ist jedoch die Entstehung von Methanthiol als präparativ nachteilig zu betrachten. Durch den Einsatz von HgCl_2 konnte das Methanthiol abgefangen werden und die Ausbeute an Pentamethylguanidin auf 70 % gesteigert werden.^[146, 147] Die Verwendung von HgCl_2 und MeI sind aus heutiger Sicht jedoch nicht erwünscht.

2.2.3 Bredereck-Methode

Bei der Bredereck-Methode aktiviert man Harnstoffderivate mit Hilfe von POCl_3 und setzt sie anschließend mit Aminen zu den jeweiligen Guanidinen um (Schema 13):^[138, 139, 143, 148]



Schema 13: Bredereck-Methode zur Guanidin-Synthese.

Auf diese Weise konnten verschiedene Pentaalkyl- und Aryltetraalkylguanidine (Abb. 15) mit hohen Ausbeuten dargestellt werden.^[139, 148-152]

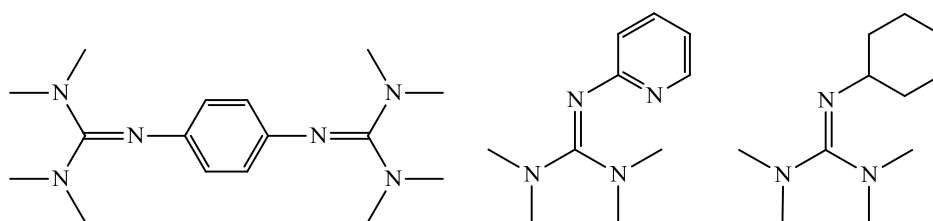


Abb. 15: Beispiele für Guanidine, die nach Bredereck synthetisiert wurden.

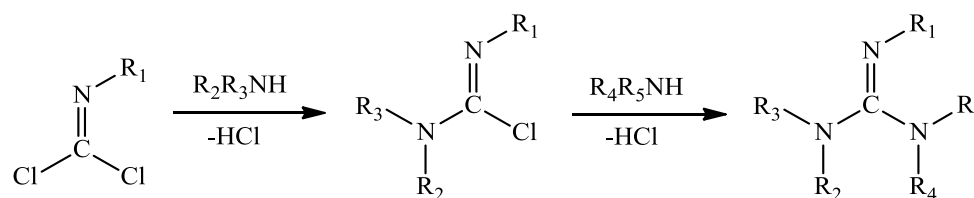
Verwendet man bei diesem Verfahren einen Überschuss von Amin und POCl_3 erzielt man höhere Ausbeuten, obwohl eine äquimolare Umsetzung von Harnstoff, POCl_3 und Amin auch möglich ist.^[138, 140, 148]

Auch durch den Einsatz von Thioharnstoffen anstelle von Harnstoffen erzielt man bessere Ergebnisse bei der Ausbeute, die bis zu 90 % betragen kann. Guanidine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten lassen sich nach dieser Methode ebenfalls darstellen.^[139, 149-152]

Die langen Reaktionszeiten von bis zu acht Stunden sind hier als nachteilig zu betrachten.

2.2.4 Synthese durch Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Aminen

Peralkylierte Guanidine sind auch durch die Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminen zugänglich (Schema 14).^[125]

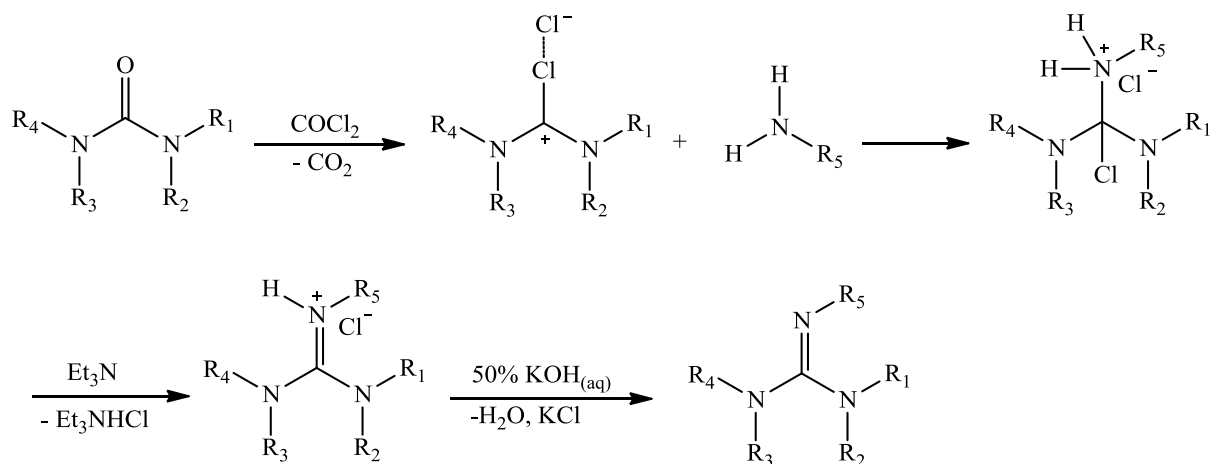


Schema 14: Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Aminen zu Guanidinen.

Da bei diesem Verfahren die intermediär gebildeten Chlorformamidine isoliert und mit anderen Aminen umgesetzt werden können, ist es möglich, auf diese Weise unsymmetrisch substituierte Guanidine herzustellen.

2.2.5 Umsetzung von Aminen mit Vilsmeier-Salzen

Werden Chlorformamidiniumchloride in Gegenwart einer Hilfsbase mit Aminen kondensiert, erhält man die entsprechenden Guanidine (Schema 15).^[153] Die Chlorformamidiniumchloride, die sogenannten Vilsmeier-Salze, werden durch die Umsetzung von Harnstoffen mit Phosgen dargestellt.



Schema 15: Guanidin-Synthese durch Kondensation mit Vilsmeier-Salzen.

EILINGSFELD, SEEFELDER und WEIDINGER entwickelten diese Methode der Darstellung von Guanidinen.^[143, 154, 155] Auf diese Weise konnten auch viele Aryltetraalkylguanidine, wie das 2,2'-Bis[2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)biphenyl] (Abb. 16), synthetisiert werden.^[156]

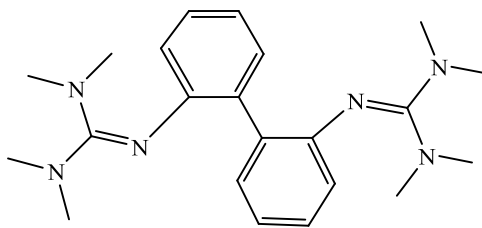
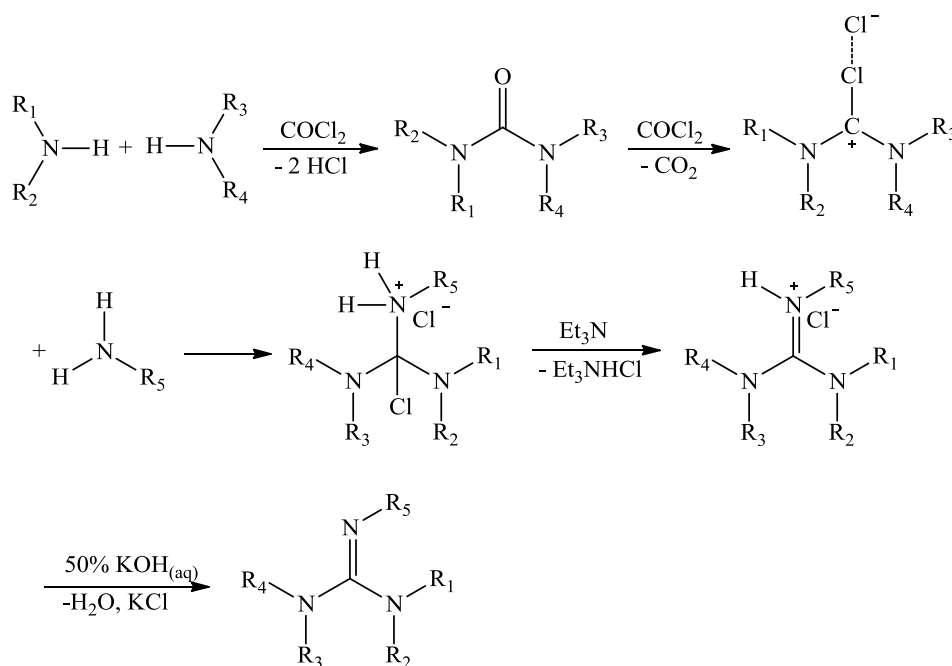


Abb. 16: 2,2'-Bis[2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]biphenyl.

KANTLEHNER verbesserte das Verfahren, indem er zu dem Reaktionsgemisch eine dem Vilsmeier-Salz äquimolare Menge an Triethylamin als Hilfsbase zufügte, um die bei der Kondensation des Vilsmeier-Salzes mit dem Amin entstehende HCl aufzunehmen.^[157] Das chemische Gleichgewicht verschiebt sich dadurch in Richtung des Guanidinium-Salzes, was letztendlich eine Steigerung der Ausbeute bedeutet.



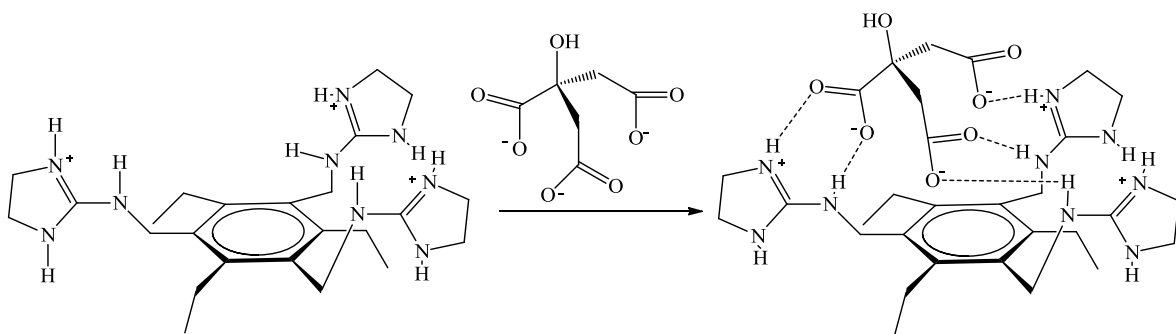
Schema 16: Umsetzung von sekundären Aminen zu Guanidinen.

Wie in Schema 16 dargestellt, können Vilsmeier-Salze auch durch die Umsetzung von sekundären Aminderivaten mit je zwei Äquivalenten an Phosgen erhalten werden. Dabei entsteht *in situ* das jeweilige Vilsmeier-Salz, das isoliert und anschließend mit einem Amin umgesetzt werden kann.^[158]

2.3 Guanidine in der Komplexchemie

2.3.1 Komplexe mit Guanidinium-Kationen

Metallkomplexe, in denen Guanidinium-Kationen als Liganden auftreten, sind bis jetzt nicht bekannt. Es gibt aber viele Metallkomplexe, in denen das protonierte, unsubstituierte Guanidin oder das Hexamethylguanidinium-Kation, die beide symmetrische und hochstabilisierte Ionen darstellen, als Gegenionen zu dem eigentlichen Komplex eingesetzt werden.^[159-165]



Schema 17: Selektive Wechselwirkung zwischen einem Guanidinium-Kation und einem Citrat-Anion.^[166]

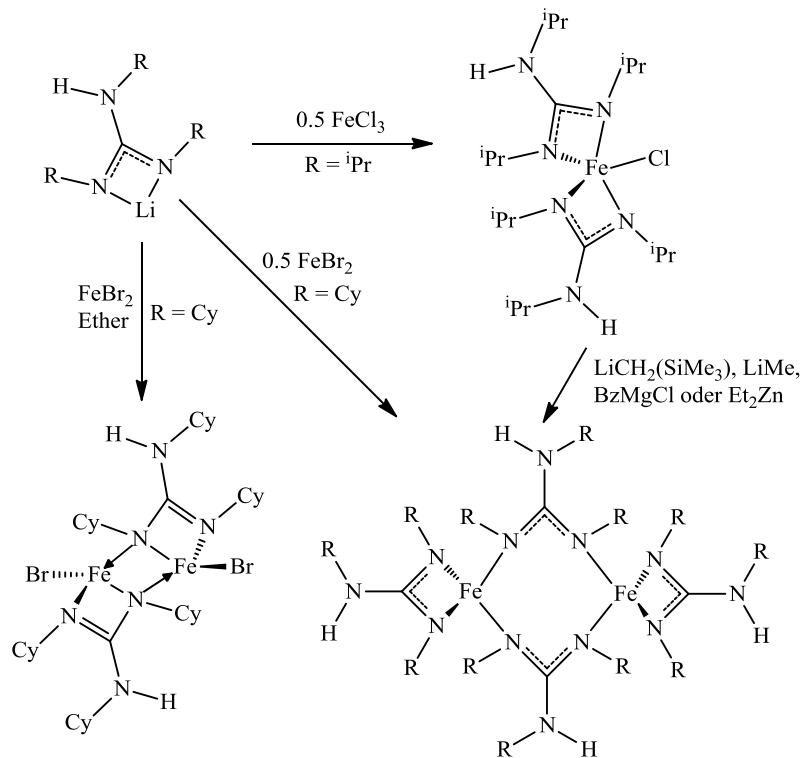
Wie in Schema 17 dargestellt sind mittlerweile Guanidinium-Kationen entwickelt worden, die fast selektiv mit bestimmten Ionen wechselwirken. In diesem Fall enthält der Rezeptor drei Guanidinium-Gruppen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen das Citrat-Ion an sich binden.^[166]

2.3.2 Komplexe mit Guanidin-Anionen

Aufgrund der großen Variationsmöglichkeit der Substituenten an den Stickstoffatomen, durch die die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Guanidine gesteuert werden können, stellen die Guanidin-Anionen attraktive Liganden für die Komplexchemie dar.^[167-169]

LAPPERT berichtete bereits 1970 über die ersten Übergangsmetall-Guanidinat-Komplexe.^[170]

Mittlerweile sind Guanidinat-Komplexe sowohl mit Übergangsmetallen als auch mit Hauptgruppen-Metallen, wie z. Bsp. Ru_2^{6+} ,^[167] Al^{3+} , Ga^{3+} ,^[168] Yb^{3+} , Sm^{3+} , Li^+ ,^[169] Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} ^[170] und $\text{Fe}^{2+/3+}$,^[171] bekannt.



Schema 18: Eisenguanidinat-Komplexe.^[171]

Durch eine geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen, wie der Stöchiometrie, der eingesetzten Kolidanden oder des Lösungsmittels, kann man die Bildung von einkernigen wie auch von mehrkernigen Komplexen steuern (Schema 18). Die Guanidin-Anionen können dabei die Metallzentren auch bei höheren Oxidationsstufen stabilisieren.

In der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) gelten Al- und Ga-Guanidinat-Komplexe als brauchbare Precursor-Kandidaten für die Herstellung von wirtschaftlich nutzbaren Feststoffen.^[168] In der chemischen Katalyse, wie z. Bsp. in der Lactidpolymerisation, sind die Guanidinat-Komplexe ebenfalls von Interesse.^[172-174]

2.3.3 Komplexe mit neutralen Guanidin-Liganden

LONGHI und DRAGO nutzten bereits 1965 die guten Donoreigenschaften der Guanidine als Neutralliganden, um Metallkomplexe herzustellen. Sie synthetisierten mit Tetramethylguanidin (TMG) die Komplexe $[\text{Zn}(\text{TMG})_4](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{TMG})_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{TMG})_4](\text{ClO}_4)_2$.^[175]

1970 gelang SNAITH, WADE und WYATT die Synthese der extrem hydrolyseempfindlichen Verbindungen von TMG mit Aluminiumalkylen und Aluminiumtrichlorid.^[176]

RATILLA und KOSTIC konnten, motiviert von Hinweisen, dass die Guanidin-Gruppe von Arginin in hydrophoben Bereichen von Cytochrom *c*-Enzymen als Neutralligand an Metallkationen bindet, die Koordination der Iminfunktion eines Arginins mit $[\text{PtCl}(\text{trpy})]^+$ im Cytochrom *c*-Enzym bei neutralem pH-Wert nachweisen.^[126]

Die Gruppe von FEHLHAMMER erhielt durch die Umsetzung von verschiedenen Diiodobis(N-isocyanialkylamin)platin(II)-Verbindungen mit sekundären Aminen tetrasubstituierte Guanidin-Platin-Komplexe.^[177]

BAILEY et al. setzten Triphenylguanidine als einzähnige Neutralliganden ein, um Cobalt- und Silberkomplexe zu erhalten.^[178]

FAIRLIE, TAUBE et al. gelang die Synthese von DMG-Komplexen mit Cobalt, Osmium und Platin, indem sie bereits koordiniertes Dimethylcyanamid aminierten.^[179]

Die Arbeitsgruppe um POHL stellte in den 90er Jahren zum ersten Mal den zweizähligen Liganden 1,3-Bis(N,N'-tetramethylguanidino-)propan (btmgp) her.^[142] Die chelatisierende Eigenschaft des Liganden wurde zuerst durch Untersuchungen an Eisen- und Kupfersalzen bestätigt.^[180, 181] Mittlerweile sind Komplexe von Co(II)-,^[183] Cu(I)-,^[180, 181] Cu(II)-,^[181, 183] Fe(II)-,^[180] Mn(II)-, Ni(II)-,^[183] Au(I)-^[182] und Pd(II)-Salzen^[183] bekannt. In den Arbeitsgruppen HENKEL und HERRES-PAWLIS wurden außer den btmgp-Komplexen durch die Entwicklung von neuen Guanidin-Hybridliganden weitere neue peralkylierte Guanidin-Komplexe erfolgreich hergestellt.^[181, 184-189]

In der Arbeitsgruppe von SUNDERMEYER wurden unabhängig davon Liganden und Komplexe mit zwei bzw. drei Tetramethylguanidino-Einheiten synthetisiert und charakterisiert (Abb. 17).^[190, 191]

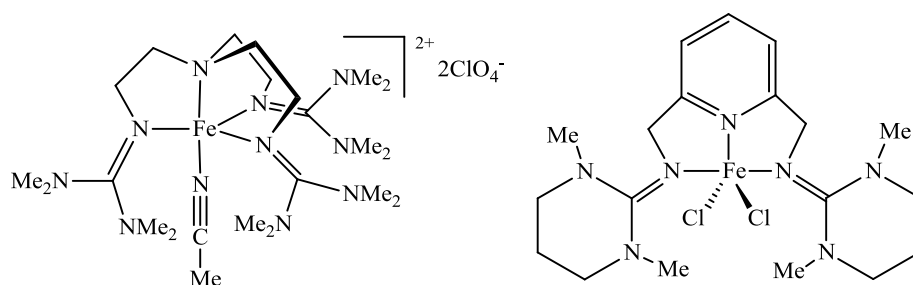


Abb. 17: Eisen-Guanidin-Komplexe aus dem Arbeitskreis SUNDERMEYER.^[191, 192]

Mit dem tripodalen Liganden TMGtren (Abb. 17 links) konnten erstmals sowohl ein End-on CuO_2 -Superoxid-Komplex,^[193] als auch eine high-spin Oxoferryl(IV)-Verbindung^[194] hergestellt werden. Beide Verbindungen sind Beispiele dafür, dass Guanidin-Liganden aufgrund ihrer Basizitäten höhere Metalloxidationsstufen stabilisieren.

HIMMEL et al. stellten Liganden mit zwei bzw. vier Tetramethylguanidino-Einheiten dar, die über einen aromatischen Grundgerüst miteinander verbunden sind, und setzten diese erfolgreich in der Synthese von ein- und mehrkernigen Al-, Co-, Cu-, Mg-, Ni-, Pt-, Zn-Komplexen um.^[195-200]

Außer in den oben genannten Arbeitsgruppen wurden auch in den Arbeitsgruppen PRUSZYNSKI^[138-140, 156] und OAKLEY^[201, 202] neutrale Guanidin-Liganden mit aromatischen und nichtaromatischen Grundgerüsten synthetisiert und auf ihre Komplexierungseigenschaften hin untersucht.

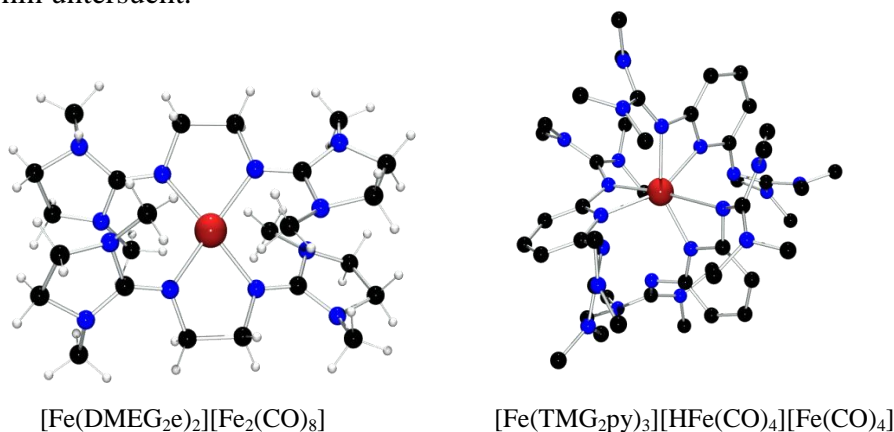


Abb. 18: Eisen-Guanidin-Komplexe aus dem Arbeitskreis HENKEL.^[189, 208]

Unter solvothermalen Reaktionsbedingungen konnte in der Arbeitsgruppe von HENKEL die Verbindung $[\text{Fe}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (Abb. 18, links) dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Das zentrale Eisenatom liegt in der Oxidationsstufe +2 vor und wird verzerrt

tetraedrisch von vier Imin-Stickstoffatomen der beiden Bisguanidin-Liganden chelatartig koordiniert. Diese Verbindung war der erste Eisenkomplex, bei dem das Eisenatom von zwei Bisguanidin-Liganden umgeben ist.^[189] Die zweite Verbindung (Abb. 18, rechts), die ebenfalls in derselben Arbeitsgruppe jedoch unter normalen Reaktionsbedingungen synthetisiert worden ist, stellt einen Eisenkomplex dar, dessen Zentrum von drei Bisguanidin-Liganden umgeben ist. Das zentrale Eisenatom liegt in der Oxidationsstufe +3 vor und wird verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen dreier Bisguanidin-Liganden koordiniert, wobei drei der Stickstoffatome zu drei verschiedenen Guanidin-Funktionen gehören und die restlichen drei Stickstoffatome von den Pyridin-Brücken der Liganden stammen.^[208]

3. Kapitel

Aufgabenstellung und Zielsetzung

In Zeiten einer global immer größer werdenden Verknappung von Rohstoffreserven und einem immer größer werdenden Umweltbewusstsein, wird es in der Industrie und in der Forschung immer wichtiger nicht nur atomökonomisch, sondern auch ökologisch zu arbeiten. Für viele aktuelle Fragen bietet die Natur eine Lösung, die sowohl den Aspekt der Ökologie, als auch den der Ökonomie gerecht wird. Einer der wichtigsten Werkzeuge zur Bewältigung chemischer Vorgänge in der Natur stellen die Proteine dar. Diese lassen sich in metallfreie und metallhaltige Verbindungen einteilen.

Neben einigen anderen Metallen ist Eisen für alle Organismen ein essentielles Element, da es in vielen biologischen Prozessen, wie dem Elektronentransport in Redoxketten (Atmung, Photosynthese), dem Transport und der Speicherung von Sauerstoff (Hämoglobin, Hämerythrin, Myoglobin) oder der katalytischen Umwandlung von organischen und anorganischen Molekülen, eine fundamentale Rolle spielt, was in erster Linie auf die Lewis-Acidität des Fe(III) und das günstige Redoxpotential des Fe(II)/Fe(III)-Paares zurückzuführen ist.^[6, 23, 51-59, 81-83]

Viele essentielle Metalloproteine haben in ihrem aktiven Zentrum ein oder mehrere Eisenatome, die von terminalen Stickstoffliganden und zusätzlichen Carboxylat-, Hydroxo- und/oder Oxoliganden umgeben sind.^[1, 2] Um die Funktion und Reaktivität dieser Enzyme zu verstehen und auf künstliche, ähnlich funktionierende Systeme zu übertragen, liegt es nahe, biomimetische Modellverbindungen für diese Enzyme zu synthetisieren.

Für diese biomimetischen Modellverbindungen sind Liganden erforderlich, deren Donorfunktionen einerseits der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähneln und andererseits die Oxophilie des Eisens berücksichtigen. Hierfür wurden bis jetzt chelatisierende Schiff'sche Base-, Amin- und Pyridinliganden in Kombination mit Carboxylatgruppen verwendet, die diesen Anforderungen nur zum Teil gerecht werden.^[209, 210] Höhere Oxidationsstufen der Metallzentren können von diesen Ligandensystemen nach dem HSAB-Prinzip auch nur schlecht stabilisiert werden. Eine bessere Stabilisierung der höheren Oxidationsstufen gelingt mit stärker basischen Ligandensystemen wie Imidoharnstoff (Guanidin). Durch Derivatisierung dieser Liganden mit weiteren N-Donorfunktionen und/oder durch Einbau von

Carboxylat- oder Hydroxo-/Oxo-Gruppen würden polyfunktionelle Liganden erhalten werden, die die vollständige biologische Ligandensphäre der Metalloproteine nachbilden könnten. Mit der Entwicklung von polyfunktionellen Guanidin-Liganden und durch die damit verbundene große Variationsmöglichkeit erhält der Koordinationschemiker ein Werkzeug an die Hand, mit welchem er Modellverbindungen nach seinen speziellen Vorstellungen und koordinationspezifischen Überlegungen darstellen kann. Durch die geeignete Wahl der Spacer, die die verschiedenen funktionellen Gruppen miteinander verbinden, kann die Zähigkeit, der "Ligandenbiss" und die Koordinationsgeometrie variiert werden, während durch die Modifikation der funktionellen Gruppen direkt die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des Liganden beeinflusst werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit werden folgende Ziele aufgestellt:

Zur Vermeidung von tautomeren Verbindungen werden ausschließlich peralkylierte Guanidin-Verbindungen synthetisiert und eingesetzt. Es werden zur Darstellung der neuen polyfunktionellen Guanidin-Liganden einfache und effiziente Methoden entwickelt, die auf literaturbekannten Verfahren basieren.

Es sollen polyfunktionelle, neutrale Guanidin-Liganden, die einerseits chiral oder achiral sein können und andererseits sowohl über eine Guanidin-Funktion, als auch über eine freie oder veresterte Carboxylatgruppe verfügen, entwickelt und dargestellt werden, um anschließend auf deren Basis neuartige, biomimetische Eisenkomplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Durch Variation der verwendeten Liganden können sterische und elektronische Einflüsse auf die Reaktivität der Modellverbindungen untersucht und daraus Rückschlüsse über den Aufbau und die Funktionsweise von Enzymen gezogen werden. Der methodische Schwerpunkt wird bei der Untersuchung der Reaktion und der entsprechenden Reaktionsprodukte auf die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelegt. Es ist daher notwendig, die Reaktionsprodukte in Form von Einkristallen zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Eisenkomplexe sollen mit weiteren üblichen spektroskopischen und elektrochemischen Methoden untersucht werden, um zu prüfen, in wieweit sie sich als biomimetische Modelle für Eisenproteine eignen. Des Weiteren werden die Eisenkomplexe auf ihre Hydrolyse- und Oxidationsstabilität hin untersucht.

4. Kapitel

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthetische Aspekte und Motivation

Die Entwicklung in der Bioanorganischen Chemie wird maßgeblich durch die Synthese und Charakterisierung neuartiger Ligandensysteme beeinflusst, da sie sich durch ihren Aufbau entscheidend auf die Stabilität der gebildeten Komplexe auswirken.

Die neutralen, mehrzähligen peralkylierten Guanidin-Liganden, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt wurden, sind ausschließlich durch Umsetzung von Vilsmeier-Salzen mit Aminen synthetisiert worden, weil sich nach diesem Verfahren kurze Reaktionszeiten, gute Ausbeuten, sowie saubere Produkte miteinander kombinieren lassen (Schema 15 und 16).^[157] Die hergestellten Liganden enthalten neben der N-Donorfunktion der Guanidin-Gruppe noch mindestens eine weitere N- oder O-Donorfunktion. Die N-Donorfunktion der Guanidin-Gruppe soll die Metallkationen in den entsprechenden Oxidationsstufen stabilisieren, während die weitere N- oder O-Donorfunktion mit ihrem freien Elektronenpaar eine verbrückende Eigenschaft des Liganden entfalten und oder ebenfalls zur Stabilisierung beitragen soll.

Zur Darstellung von Guanidinen mit einer weiteren O-Donorfunktion können Aminosäuren als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, da sie bereits über eine Carboxylatgruppe und eine für die Guanidin-Synthese notwendige Aminogruppe verfügen. Zudem sind die natürlichen Aminosäuren chiral. Diese chirale Information bleibt bei der Herstellung der Liganden erhalten, weshalb auch beim Einbau dieser Liganden in Komplexen die Möglichkeit der chiralen Induktion bei der asymmetrischen Synthese besteht.

Bevor die Aminosäuren an der Aminogruppe mit Hilfe von Vilsmeiersalzen zu den jeweiligen Guanidin-Verbindungen derivatisiert werden können, muss die Carboxylgruppe der jeweiligen Verbindung zuerst als Ester geschützt werden, um eine Reaktion der Carboxylatgruppe mit dem Vilsmeiersalz zu verhindern.

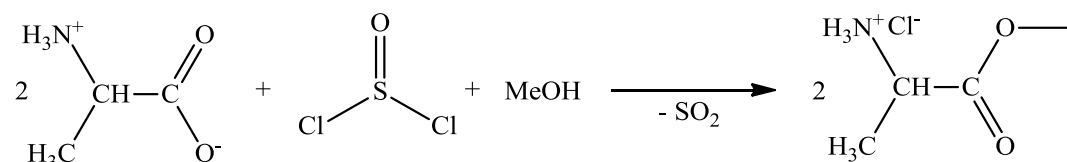
Da die eigentliche Guanidin-Synthese sich bei bereits bekannten Guanidin-Liganden schon als einfache und effiziente Methode bewährt hatte,^[158] stand im ersten Schritt der syntheti-

schen Arbeiten zunächst die Herstellung der entsprechenden Aminocarbonsäurederivate und Chlorformamidiniumchloride als Ausgangskomponenten für die Guanidin-Synthese im Vordergrund.

4.2 Ligandenvorstufensynthese

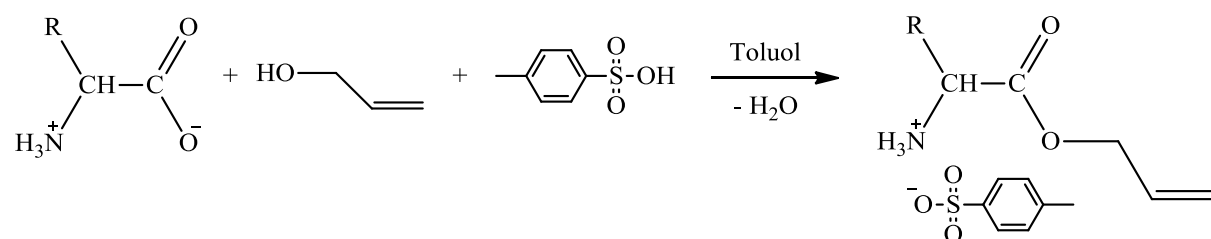
In der klassischen organischen Synthese ist die Schutzgruppenchemie von Aminocarbonsäuren weit verbreitet, und es existiert hierzu auch eine große Auswahl an Carbonsäure-Schutzgruppen.^[207, 211]

Eine einfache und effiziente Methode, um die Carbonsäuregruppe in einer Aminosäure zu schützen, ist die Alkylveresterung. Für die Alkylveresterung von Aminosäuren sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, von denen sich einige durch gute Ausbeuten, relativ kurze Reaktionszeiten, sowie saubere Produkte bei der Darstellung von Aminocarbonsäureester bewährt haben.^[207, 211] So kann z. Bsp. durch die Umsetzung von Aminosäuren mit Thionylchlorid in abs. Methanol oder Ethanol die jeweilige Alkylester-Hydrochloridverbindung hergestellt werden (Schema 19).



Schema 19: Veresterung von Alanin.

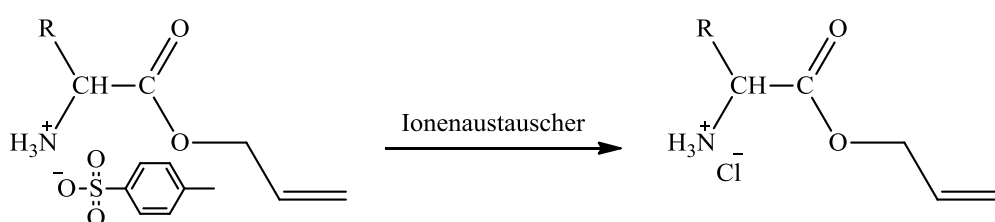
Eine weitere einfache Schutzchemie, die aber von besonderem Interesse war, ist die in Schema 20 dargestellte Allyl-Schutzgruppe, da sie auch bei milden Bedingungen unter Freisetzung einer Carboxylatgruppe wieder abgespalten werden kann.^[212]



Schema 20: Herstellung eines Aminosäureallylesters.

Eine Abspaltung der Allylgruppe sollte auch bei den dargestellten Guanidin-Carbonsäure-esterverbindungen zu erwarten sein. Die entschützten Guanidin-Carbonsäureverbindungen würden als mehrzählige Guanidin-Liganden gute Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer Metallkomplexe bilden, in denen die erste biologische Ligandensphäre ihrer natürlichen Vorbilder vollständig nachgeahmt werden könnte.

Bei der Veresterung werden die Aminosäuren unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel mit Allylalkohol und p-Toluolsulfonsäure zu den jeweiligen Allylestern verestert.^[207] Das dabei entstehende Wasser wird mit Hilfe eines Wasserabscheiders aus der Reaktion entfernt, um das chemische Gleichgewicht zugunsten des Produktes zu verschieben. Die daraus resultierenden Ester liegen in Form von Hydrotosylaten vor.



Schema 21: Austausch des Tosylat-Anions gegen ein Chlorid-Anion.

Da das Tosylat-Anion bei der weiteren Umsetzung mit dem Vilsmeiersalz stört, wird das Tosylat-Anion zuvor mit Hilfe eines stark basischen Ionenaustauschers gegen ein Chlorid-Anion ausgetauscht (Schema 21).

4.3 Vilsmeier-Salze

Viele Chlorformamidiniumchlorid-Salze sind bereits in der Literatur gut beschrieben, weshalb hier lediglich eine Auswahl an den Salzen getroffen worden ist, um die Koordinationseigenschaften von Guanidin-Carbonsäureesterverbindungen hinreichend zu untersuchen.^[158]

Für die Guanidin-Synthese wurden die beiden in Abb. 19 dargestellten Vilsmeier-Salze Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (VS1) und Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (VS2) ausgewählt, da sie leicht aus den dazugehörigen Harnstoffen und Phosgen zugänglich sind und die daraus resultierenden Guanidin-Funktionen verschiedene sterische Eigenschaften aufweisen, die wiederum die Donoreigenschaften der koordinierenden δ -Imin-Donorfunktion maßgeblich beeinflussen.

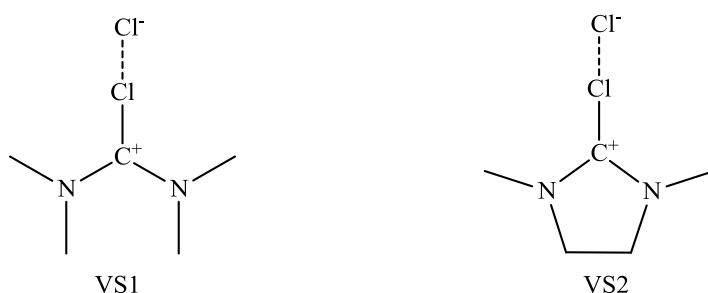
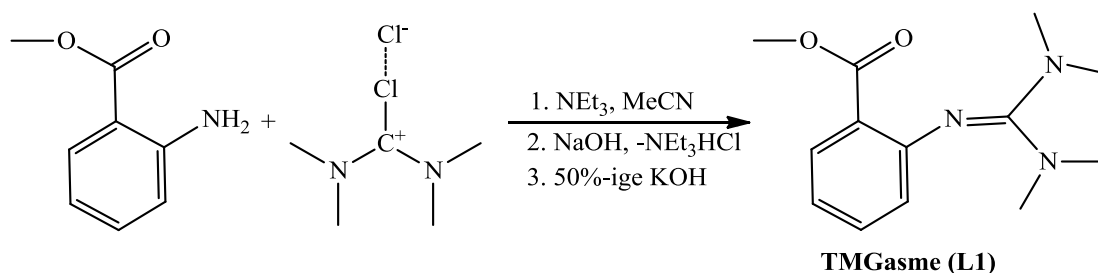


Abb. 19: Vilsmeier-Salze

4.4 Guanidin-Synthese

Die Aminocarbonsäureester wurden in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene Vorschrift mit einem Vilsmeiersalz unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase zu den jeweiligen Guanidin-Derivaten umgesetzt (Schema 22).^[157] Das Vilsmeier-Salz und die Hilfsbase Triethylamin wurden stöchiometrisch zu der im Molekül vorhandenen Anzahl an Aminogruppen eingesetzt. Lag der eingesetzte Ester in Form eines Hydrochlorids vor, wurde dementsprechend die doppelte Menge an Triethylamin verwendet, um die bei der Kondensation des Vilsmeier-Salzes mit dem Amin entstehende HCl bzw. die bereits beim Esterhydrochlorid vorhandene HCl aufzunehmen.^[157] Das chemische Gleichgewicht verschiebt sich dadurch in Richtung des Guanidinium-Salzes, was letztendlich eine Steigerung der Ausbeute bedeutet.



Schema 22: Synthese von TMGasme (**L1**).

Nach erfolgter Reaktion wird das gebildete HNEt_3Cl mit einer wässrigen dem eingesetzten NEt_3 äquimolaren Menge an NaOH-Lösung in die freie Base NEt_3 überführt, die mit dem Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wird. Zum Deprotonieren des gebildeten Guanidinium-Hydrochlorids wurde eine 50 %-ige KOH-Lösung dazugegeben und das Produkt mit MeCN extrahiert. Das Produkt wurde als Öl oder Feststoff in Ausbeuten zwischen 60- 94% isoliert.

Es wurden zehn neue polyfunktionelle Guanidine hergestellt (Abb. 20 und 21), die alle auf ihre Komple-xierungseigenschaften bezüglich verschiedener Eisensalze / Eisenverbindungen hin untersucht wurden.

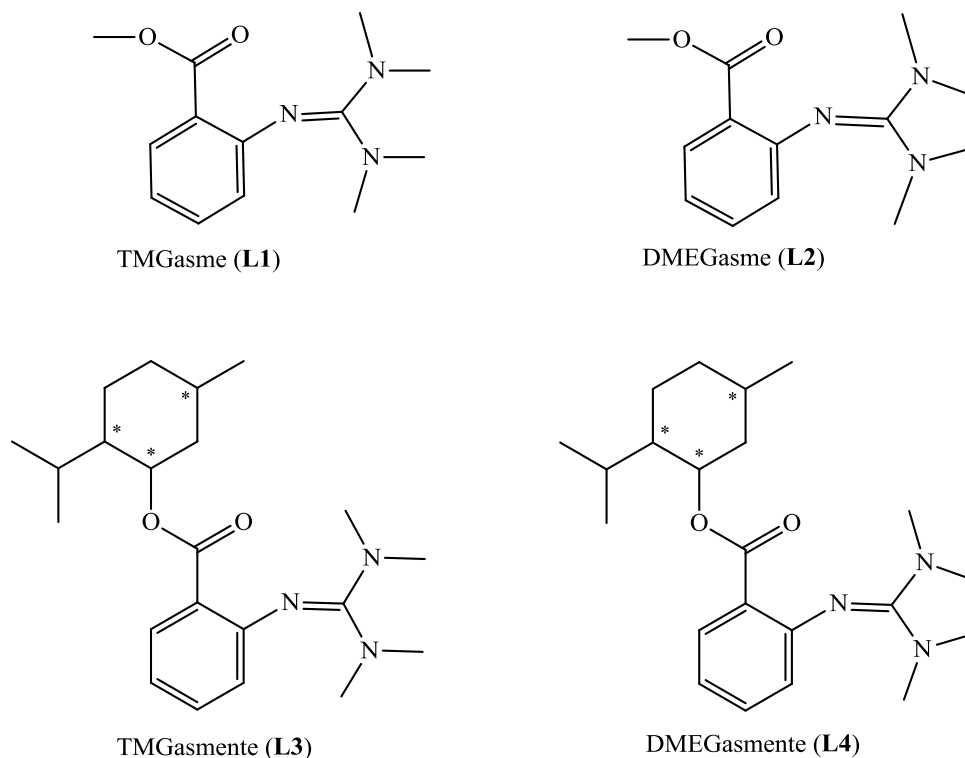


Abb. 20: Die Liganden **L1-L4**.

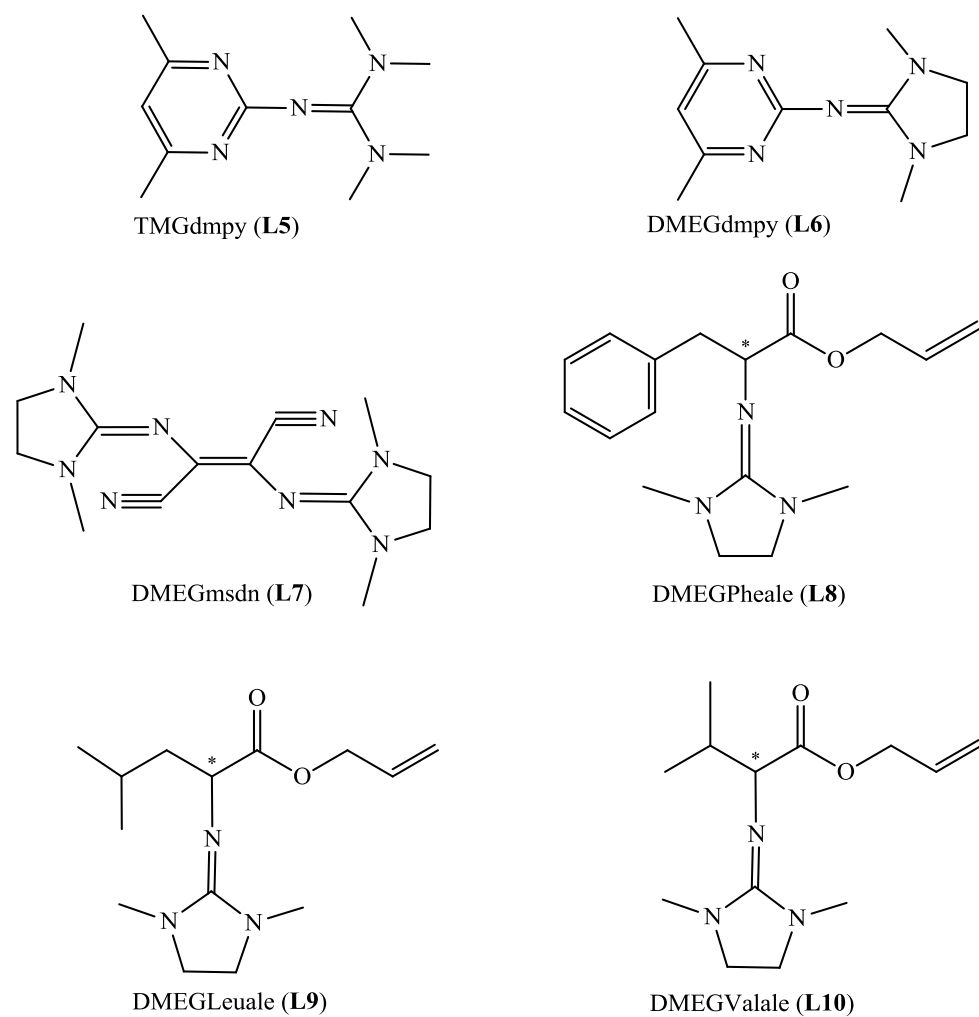


Abb. 21: Verbindung L5-L10.

Die hergestellten Liganden erlauben die Synthese von einkernigen wie auch von multinuklearen Komplexen, was durch die geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel der Stöchiometrie oder des Lösungsmittels sowie der eingesetzten Koliganden, die auch verbrückend wirken können, gesteuert werden kann.

4.5 Eigenschaften der synthetisierten Guanidin-Liganden

Die dargestellten Guanidine sind in der Regel hygroskopisch, können aber für kurze Zeit auch an der Luft gehandhabt werden. Sie fallen bei der Synthese als zähflüssige Öle oder als farblose bis gelbe Feststoffe an, die sich hervorragend in polaren organischen Lösungsmitteln wie MeCN, Alkoholen, CH₂Cl₂, CHCl₃, Aceton oder THF lösen. Löst man die Liganden in wässrigen Lösungen, so zeigen sie eine deutlich basische Reaktion.

Im IR-Spektrum zeigen die peralkylierten Guanidine neben einem ausgeprägten Fingerprintbereich eine bzw. zwei charakteristische Banden für die C=N-Valenzschwingung zwischen 1630 und 1595 cm⁻¹ und eine Bande für die C=O-Valenzschwingung zwischen 1705 und 1720 cm⁻¹, die sich bei einer Protonierung oder Komplexierung der Liganden zu kleineren Wellenzahlen verschieben. Gleichzeitig spalten sich die anderen Schwingungen in einem komplizierten Muster auf. Dies deutet in erster Linie darauf hin, dass das Imin-Stickstoffatom bei einer Protonierung oder Komplexierung als Elektronendonator fungiert.^[142]

Im UV/Vis-Spektrum findet man für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der C=N-Bindung der Guanidin-Funktion in MeCN meistens eine Bande zwischen 200 und 240 nm.

Im EI-Massenspektrum beobachtet man für alle hergestellten Liganden ein Signal für das Molekülion und ein ähnliches Muster in der Fragmentierung der Liganden.

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint für die Protonen der Methylgruppen von peralkylierten Guanidin-Funktionen, die in Konjugation zu einem Aromaten stehen, ein einzelnes Signal. Bei anderen pentasubstituierten Guanidinen beobachtet man hingegen zwei getrennte Signale für die Wasserstoffatome der Methylgruppen, was auf ihre unterschiedliche räumliche Anordnung zurückzuführen ist.

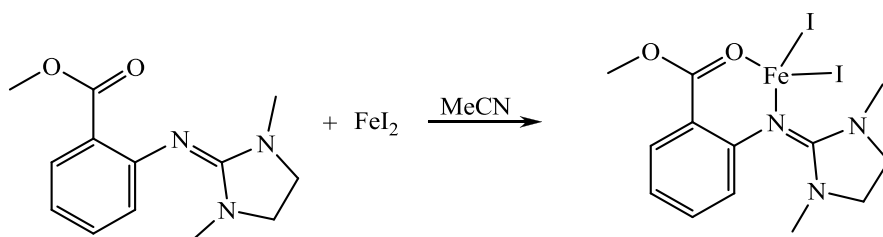
Das Signal von Protonen der Methylgruppen in permethylierten Guanidin-Verbindungen erscheint im ¹H-NMR-Spektrum bei 2.5–3.2 ppm.

Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt das Signal des Guanidin-Kohlenstoffs (CN₃) im Bereich von 154–163 ppm.

Die Signale der Methylgruppen an den Guanidin-Einheiten erscheinen im ¹³C-NMR-Spektrum bei 34–40 ppm.

4.6 Eisen-Guanidin-Komplexe

4.6.1 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von [Fe(DMEGasme)I₂] (**K1**)



Schema 23: Darstellung von **K1**.

K1 wird durch die Umsetzung von FeI_2 mit DMEGasme im Verhältnis 1:1.05 in abs. MeCN hergestellt. Der in Schema 23 dargestellte Eisenkomplex **K1** wurde durch Gasphasendiffusion von Diethylether nach einer Woche in Form von dunkelroten Kristallen erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Eisenatom in **K1** wird von einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom eines DMEGasme-Moleküls sowie zwei Iodatomen verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 22). Die Ausbeute betrug 67 %. Der Eisenkomplex ist sehr luftempfindlich. Sowohl der Feststoff, als auch eine Lösung der Verbindung zeigen bereits nach wenigen Minuten an der Luft eine Verfärbung, was vermutlich auf eine Oxidation oder Hydrolyse des Komplexes zurückzuführen ist.

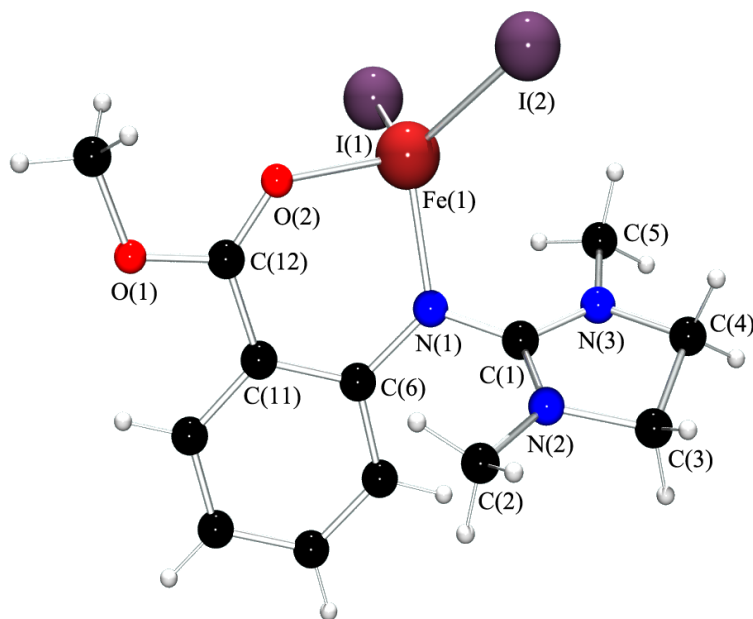


Abb. 22: Molekülstruktur von **K1** im Kristall.

K1-kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellkonstanten $a = 8.8317(3)$, $b = 10.4645(4)$, $c = 18.4678(7)$ Å und $\beta = 92.294(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0205$ und $wR2 = 0.0473$.

In der einkernigen, neutralen Verbindung **K1** liegt das Eisenatom in der Oxidationsstufe +2 vor. Die beiden Fe-I-Bindungslängen sind mit einem Wert von 2.609(1) bzw. 2.606(1) Å gleich groß. Auch die Fe-N- und Fe-O-Bindungen sind mit einem Wert von 2.031(2) bzw. 2.036(2) Å von gleicher Länge.

Der zweizählige Ligand DMEG_{asme} bildet mit dem Eisenatom einen heteroatomaren Sechsring mit einem O-Fe-N-Bisswinkel von $86.4(1)^\circ$. Dieser Winkel ist im Vergleich zu einem regulären Tetraeder mit einem Winkel von 109.47° deutlich niedriger, was einerseits auf die geometrischen Eigenschaften des Liganden und andererseits auf den größeren Raumbedarf der Iodatome zurückzuführen ist.

Der heteroatomare Sechsring liegt in einer halbsesselförmigen Konformation vor, in der das Eisen 0.668 Å und das Kohlenstoffatom C(11) 0.070 Å aus der C(6)C(12)N(1)O(2)-Ebene herausragen. Mit Ausnahme der beiden Winkel N(1)-Fe(1)-O(2) und I(2)-Fe(1)-I(1) liegen die restlichen Winkel relativ nahe dem idealtypischen Wert eines regulären Tetraederwinkels (Tab. 3).

Bindungslängen [Å]			
I(1)-Fe(1)	2.609(1)	I(2)-Fe(1)	2.606(1)
Fe(1)-N(1)	2.031(2)	Fe(1)-O(2)	2.036(2)
N(1)-C(1)	1.348(3)	N(1)-C(6)	1.404(3)
N(2)-C(1)	1.342(3)	N(2)-C(2)	1.448(3)
N(2)-C(3)	1.471(3)	N(3)-C(1)	1.331(3)
N(3)-C(4)	1.466(3)	N(3)-C(5)	1.443(3)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Fe(1)-O(2)	86.4(1)	N(1)-Fe(1)-I(2)	111.5(1)
O(2)-Fe(1)-I(2)	110.9(1)	N(1)-Fe(1)-I(1)	114.7(1)
O(2)-Fe(1)-I(1)	107.7(1)	I(2)-Fe(1)-I(1)	120.3(1)
C(1)-N(1)-C(6)	118.4(2)	C(1)-N(1)-Fe(1)	117.1(1)
C(6)-N(1)-Fe(1)	124.1(1)	C(1)-N(2)-C(2)	127.5(2)
C(1)-N(2)-C(3)	110.1(2)	C(2)-N(2)-C(3)	122.0(2)
C(1)-N(3)-C(5)	127.7(2)	C(1)-N(3)-C(4)	110.6(2)
C(5)-N(3)-C(4)	121.4(2)	N(3)-C(1)-N(2)	110.4(2)
N(3)-C(1)-N(1)	123.0(2)	N(2)-C(1)-N(1)	126.5(2)

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **K1**.

Der Winkel zwischen der N(1)O(2)Fe(1)- und I(2)I(1)Fe(1)-Ebene ist mit 87.5° etwas kleiner als der idealtypische Wert von 90°.

Aufgrund des größeren Raumbedarfs der Iodatome ist die Kante I(1)-I(2) (Tab. 4) mit einem Wert von 4.524 Å deutlich größer als die übrigen Kanten. Durch die geometrischen Eigenschaften des Liganden und der damit verbundene kleine Bisswinkel von O(2)-Fe(1)-N(1) mit einem Wert von 86.4(1)° ist die Kante O(2)-N(1) mit einem Wert von 2.785 Å deutlich kürzer als die restlichen Kanten mit einem durchschnittlichen Wert von 3.842 Å. Folge dieser Abweichungen ist eine Verzerrung der tetraedrischen Koordination.

Kantenlänge [Å]			
O(2)-N(1)	2.785	N(1)-I(1)	3.919
O(2)-I(1)	3.767	N(1)-I(2)	3.846
O(2)-I(2)	3.836	I(1)-I(2)	4.524

Tab. 4: Kantenlängen [Å] der tetraedrischen Koordination von Fe(1) des Komplexes **K1**.

Betrachtet man das zentrale Kohlenstoffatom C(1) der Guanidin-Funktion, so weist es bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.9° eine ideal planare Koordination auf, in der der N(3)-C(1)-N(2)-Winkel mit $110.4(2)^\circ$ am meisten von dem Winkel eines ideal planar, dreifach koordinierten Atoms mit 120° abweicht. Die Ursache der Abweichung liegt darin, dass die Atome des genannten Winkels gleichzeitig Bestandteile eines fünfgliedrigen Ringes sind. Der Winkel entspricht aber ungefähr dem Innenwinkel in einem ideal planaren Fünfeck mit einem Wert von 108° .

Das planar, dreifach koordinierte Imin-Stickstoffatom N(1) kann im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 359.6° als sp^2 -hybridisiert betrachtet werden. Mit Summen der umgebenden Winkel von 359.6 bzw. 359.7° sind die Aminstickstoffatome N(2) und N(3) der Guanidin-Gruppe ebenfalls planar umgeben und sp^2 -hybridisiert.

Die Länge der Iminbindung N(1)-C(1) ist mit $1.348(3)$ Å in derselben Größenordnung wie die beiden Aminbindungen N(2)-C(1) mit $1.342(3)$ Å und N(3)-C(1) mit $1.331(3)$ Å, so dass man von einer Delokalisierung des Elektronensystems über die ganze CN_3 -Guanidin-Einheit sprechen kann. Ein weiterer Anhaltspunkt für die Delokalisierung der π -Elektronen über die ganze CN_3 -Guanidin-Einheit ist der Strukturparameter ρ , der ein Quotient aus der Länge der Iminbindung (= a) gegen die Längen der beiden Aminbindungen (= b + c) ist.^[214] Für den Strukturparameter $\rho = 2a/(b+c)$ ergibt sich für **K1** ein Wert von $\rho = 1.009$, was wiederum für eine ausgeweitete Delokalisierung spricht.

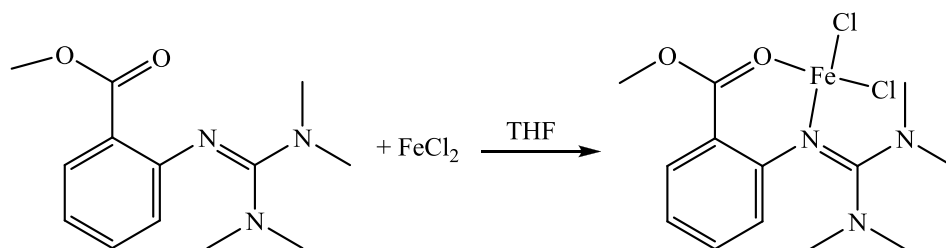
Zu einer ausgeweiteten Delokalisierung der π -Elektronen des aromatischen Ringes über die Guanidin-Funktion hinaus kann es aufgrund einer gewinkelten Struktur, bei der die N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene um 67.1° gegen die N(1)-C(6)-C(7)-C(11)-Ebene des Aromaten verdrillt ist, nicht kommen.^[124, 143, 213, 215-218]

Mit **K1** ist der erste Komplex hergestellt worden, in dem sowohl eine Guanidin-Funktion als auch eine Ester-Gruppe zusammen mit zwei Iodatomen Eisen tetraedrisch koordinieren. Eine dem Komplex **K1** vergleichbare Verbindung, die einen Eisen(II)atom koordinierenden NOI_2 -

Donorsatz aufweist, ist in der Cambridge Structure Database nicht bekannt.^[219] Durch Verseifung der Estergruppe von **K1** könnte eine verbrückende Eigenschaft des Liganden entfaltet werden und so die Synthese von mehrkernigen Eisenkomplexen ohne die Verwendung eines zusätzlichen Kolliganden ermöglichen.

4.6.2 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ (**K2**)

Bei der Umsetzung von FeCl_2 mit TMGasme im Verhältnis 1:1.05 in abs. THF erhält man den Komplex **K2** als gelben Feststoff, der anschließend in abs. MeCN in der Hitze gelöst wurde. Nach langsamem Abkühlen der acetonitrilischen Lösung fiel der in Schema 24 dargestellte neutrale Eisenkomplex **K2** in Form von gelborangen Kristallen aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Schema 24: Darstellung von **K2**.

Das Eisenatom in **K2** wird von einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom eines TMGasme-Moleküls sowie zwei Chloratomen verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 23). Die Ausbeute betrug 93 %.

Wie bereits für **K1** erwähnt, ist auch diese Verbindung sehr luftempfindlich. Wird die Verbindung in Lösung oder als Feststoff der Luft ausgesetzt, verfärbt sie sich ebenfalls bereits nach wenigen Minuten, was vermutlich auch auf eine Oxidation oder Hydrolyse des Komplexes zurückzuführen ist.

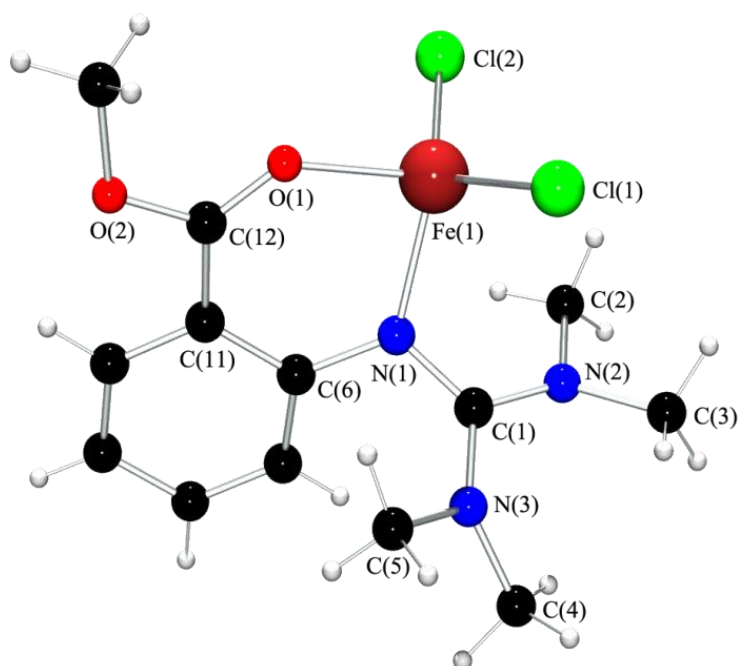


Abb. 23: Molekülstruktur von **K2** im Kristall.

K2 kristallisiert mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellkonstanten $a = 47.361(7)$, $b = 8.967(1)$, $c = 25.879(4)$ Å und $\beta = 104.245(3)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0554$ und $wR2 = 0.1150$.

In der einkernigen, neutralen Verbindung **K2** liegt das Eisenatom in der Oxidationsstufe +2 vor und wird von dem Iminstickstoffatom der Guanidin-Funktion und dem Carbonylsauerstoffatom der Esterfunktion sowie zwei Chloratomen verzerrt tetraedrisch umgeben.

Bindungslängen [Å]			
Fe(1)-N(1)	2.053(3)	N(2)-C(1)	1.350(5)
Fe(1)-O(1)	2.067(3)	N(2)-C(2)	1.458(5)
Fe(1)-Cl(2)	2.245(1)	N(2)-C(3)	1.478(5)
Fe(1)-Cl(1)	2.261(1)	N(3)-C(1)	1.350(5)
N(1)-C(1)	1.340(5)	N(3)-C(5)	1.457(5)
N(1)-C(6)	1.412(5)	N(3)-C(4)	1.477(5)

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von Komplex **K2**.

Bindungswinkel [°]			
N(1)-Fe(1)-O(1)	87.5(1)	C(1)-N(2)-C(2)	121.6(3)
N(1)-Fe(1)-Cl(2)	117.8(1)	C(1)-N(2)-C(3)	124.5(3)
O(1)-Fe(1)-Cl(2)	107.5(1)	C(2)-N(2)-C(3)	112.2(3)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	105.6(1)	C(1)-N(3)-C(5)	121.8(3)
O(1)-Fe(1)-Cl(1)	107.0(1)	C(1)-N(3)-C(4)	121.7(3)
Cl(2)-Fe(1)-Cl(1)	124.6(1)	C(5)-N(3)-C(4)	115.0(3)
C(1)-N(1)-C(6)	118.4(3)	N(1)-C(1)-N(2)	119.5(4)
C(1)-N(1)-Fe(1)	115.4(3)	N(1)-C(1)-N(3)	123.1(4)
C(6)-N(1)-Fe(1)	125.1(2)	N(2)-C(1)-N(3)	117.3(3)

Tab. 6: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Komplex **K2**.

Der zweizählige Ligand TMG_{asme} bildet mit dem Eisenatom einen heteroatomaren Sechsring mit einem O-Fe-N-Bisswinkel von 87.5(2)°. Dieser Winkel ist im Vergleich zu einem regulären Tetraeder mit einem Winkel von 109.47° deutlich niedriger, was auf die geometrischen Eigenschaften des Liganden zurückzuführen ist. Der heteroatomare Sechsring liegt in einer wannenförmigen Konformation vor, in der das Eisenatom Fe(1) 0.481 Å und das Kohlenstoffatom C(11) 0.074 Å aus der Ebene N(1)-O(1)-C(6)-C(12) herausragen.

Mit Ausnahme der beiden Winkel N(1)-Fe(1)-O(1) und Cl(2)-Fe(1)-Cl(1) liegen die restlichen Winkel relativ nahe dem idealtypischen Wert eines regulären Tetraederwinkels (Tab. 6).

Der Winkel zwischen der N(1)O(1)Fe(1)-Ebene und der Cl(1)Cl(2)Fe(1)-Ebene ist mit 86.1° nur geringfügig kleiner als der idealtypische Wert von 90°

Kantenlänge [Å]			
O(1)-N(1)	2.847	N(1)-C(1)	3.440
O(1)-Cl(1)	3.481	N(1)-Cl(2)	3.682
O(1)-Cl(2)	3.480	Cl(1)-Cl(2)	3.990

Tab. 7: Kantenlängen [Å] der tetraedrischen Koordination von Fe(1) des Komplexes **K2**.

Aufgrund des größeren Raumbedarfs der Chloratome ist die Kante Cl(1)-Cl(2) mit einem Wert von 3.990 Å (Tab. 7) deutlich größer als die übrigen Kanten. Durch die geometrische

Eigenschaften des Liganden und der damit verbundene kleine Bisswinkel von O(1)-Fe(1)-N(1) mit einem Wert von $87.5(1)^\circ$ ist die Kante O(2)-N(1) mit einem Wert von 2.847 \AA deutlich kürzer als die restlichen Kanten mit einem durchschnittlichen Wert von 3.614 \AA . Folge dieser Abweichungen ist eine Verzerrung der tetraedrischen Koordination.

Betrachtet man das zentrale Kohlenstoffatom C(1) der Guanidin-Funktion, so weist es bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.9° eine ideal planare Koordination auf, in der alle drei Winkel nur geringfügig vom idealtypischen Wert abweichen.

Das dreifach koordinierte Imin-Stickstoffatom N(1) kann im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 358.9° wie die beiden Aminstickstoffatome N(2) und N(3) der Guanidin-Gruppe mit Summen der umgebenden Winkel von 358.3 bzw. 358.5° ebenfalls als planar und sp^2 -hybridisiert betrachtet werden.

Mit einem Wert des Strukturparameters ρ von 0.993 und einer annähernd gleichen Länge der Iminbindung N(1)-C(1) und der beiden Aminbindungen N(2)-C(1) und N(3)-C(1) (Tab. 5), kann man auch bei **K2** von einer Delokalisierung des Elektronensystems über die ganze CN_3 -Guanidin-Einheit sprechen.^[214]

Bindungslängen [\AA]	K1 (X = I)	K2 (X = Cl)
Fe(1)-N(1)	2.031(2)	2.053(3)
Fe(1)-O(1)	2.036(2)	2.067(3)
Fe(1)-X(1)	2.609(1)	2.261(1)
Fe(1)-X(2)	2.606(1)	2.245(1)
Bindungswinkel [$^\circ$]		
N(1)-Fe(1)-O(1)	86.4(1)	87.5(1)
N(1)-Fe(1)-X(1)	114.7(1)	105.6(1)
O(1)-Fe(1)-X(1)	107.7(1)	107.0(1)
N(1)-Fe(1)-X(2)	111.5(1)	117.8(1)
O(1)-Fe(1)-X(2)	110.9(1)	107.5(1)
X(1)-Fe(1)-X(2)	120.3(1)	124.6(1)

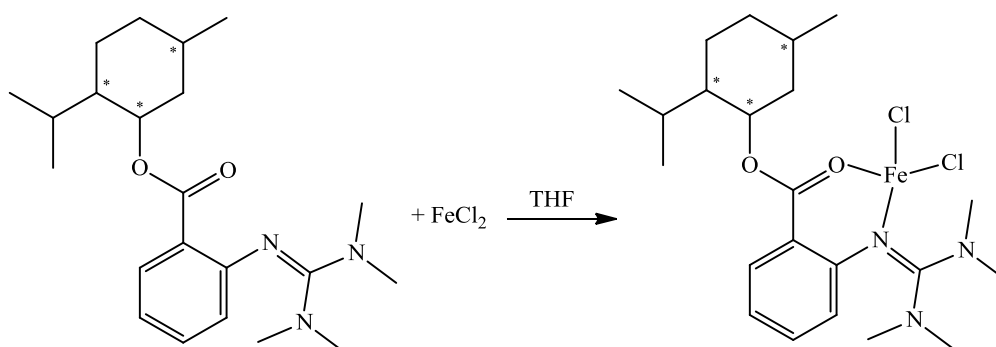
Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **K1** und **K2** im Vergleich.

Zu einer ausgedehnten Delokalisierung der π -Elektronen des aromatischen Ringes über die Guanidin-Funktion kann es aufgrund einer gewinkelten Struktur, bei der die N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene um 116.5° gegen die N(1)C(6)C(7)C(11)-Ebene des Aromaten verdreht ist, nicht kommen.^[213]

Vergleicht man die Bindungslängen der ersten Koordinationssphäre um das Eisenatom von **K1** und **K2** miteinander (Tab. 8), sieht man neben den im Vergleich zu Fe-Cl-Bindungen erwartungsgemäß größeren Fe-I-Bindungen eine leichte Abnahme der Fe-O- und Fe-N-Bindungslänge bei **K1**. Die kürzeren Bindungslängen bei **K1** resultieren aus einer um 49.4° weniger gewinkelten Struktur zwischen der N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene der Guanidin-Gruppe und der N(1)C(6)C(7)C(11)-Ebene des Aromaten. Die weniger gewinkelte Struktur bei **K1** führt zu einer stärkeren Delokalisierung der π -Elektronen und zu einer stärkeren Stabilisierung der Fe-O- und Fe-N-Bindungen.

K2 ist der erste Komplex seiner Art, in dem sowohl eine Guanidin-Funktion als auch eine Ester-Gruppe zusammen mit zwei Chloratomen ein Eisenatom tetraedrisch koordinieren. Durch Verseifung der Estergruppe von **K2** könnte eine verbrückende Eigenschaft des Liganden entfaltet werden.

4.6.3 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von Komplex [Fe(TMGasmente)Cl₂] (**K3**)



Schema 25: Darstellung von **K3**.

Komplex **K3** wird durch die Umsetzung von FeCl_2 mit TMGasmente im Verhältnis 1:1.05 in abs. THF hergestellt. Die als gelber Feststoff erhaltene Verbindung wurde anschließend in

abs. MeCN in der Hitze gelöst. Nach langsamem Abkühlen der Lösung fiel der in Schema 25 dargestellte Eisenkomplex **K3** in Form von gelborangen Kristallen aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 94 %.

Wie bereits für die anderen Eisenkomplexe erwähnt, ist auch diese Verbindung sehr luftempfindlich. Auch hier ist bereits nach wenigen Minuten an der Luft eine Verfärbung der Verbindung sowohl als Feststoff, als auch in Lösung zu beobachten.

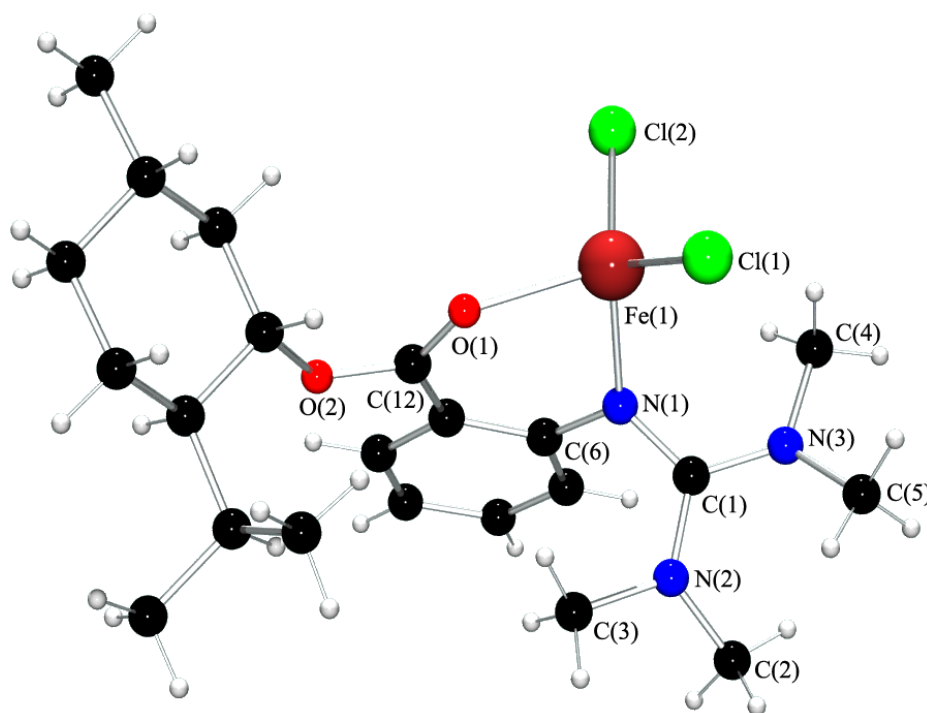


Abb. 24: Molekülstruktur von **K3** im Kristall.

K3 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe Pn mit den Zellkonstanten $a = 9.030(1)$, $b = 9.126(1)$, $c = 15.346(2)$ Å und $\beta = 102.929(2)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0271$ und $wR2 = 0.0608$.

In der einkernigen, neutralen Verbindung **K3** liegt das Eisenatom in der Oxidationsstufe +2 vor und wird von dem Iminstickstoffatom der Guanidin-Funktion und dem Carbonylsauerstoffatom der Esterfunktion sowie zwei Chloratomen verzerrt tetraedrisch umgeben (Abb. 24).

Bindungslängen [Å]			
Fe(1)-N(1)	2.057(2)	N(2)-C(1)	1.355(2)
Fe(1)-O(1)	2.097(1)	N(2)-C(2)	1.458(3)
Fe(1)-Cl(2)	2.244(1)	N(2)-C(3)	1.466(3)
Fe(1)-Cl(1)	2.245(1)	N(3)-C(1)	1.340(2)
N(1)-C(1)	1.345(2)	N(3)-C(4)	1.453(2)
N(1)-C(6)	1.408(2)	N(3)-C(5)	1.461(2)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Fe(1)-O(1)	85.1(1)	C(1)-N(2)-C(2)	122.6(2)
N(1)-Fe(1)-Cl(2)	113.3(1)	C(1)-N(2)-C(3)	121.0(2)
O(1)-Fe(1)-Cl(2)	110.5(1)	C(2)-N(2)-C(3)	115.2(2)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	113.1(1)	C(1)-N(3)-C(4)	120.9(2)
O(1)-Fe(1)-Cl(1)	110.8(1)	C(1)-N(3)-C(5)	123.2(2)
Cl(2)-Fe(1)-Cl(1)	119.0(1)	C(4)-N(3)-C(5)	114.4(2)
C(1)-N(1)-C(6)	116.8(2)	N(3)-C(1)-N(1)	120.3(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	122.3(1)	N(3)-C(1)-N(2)	118.0(2)
C(6)-N(1)-Fe(1)	120.3(1)	N(1)-C(1)-N(2)	121.7(2)

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **K3**.

Der zweizählige Ligand TMGasmente bildet mit dem Eisenatom einen heteroatomaren Sechsring mit einem O-Fe-N-Bisswinkel von 85.1(1)°. Dieser Winkel ist im Vergleich zu einem regulären Tetraeder mit einem Winkel von 109.47° deutlich niedriger, was auf die geometrischen Eigenschaften des Liganden zurückzuführen ist.

Mit Ausnahme der beiden Winkel N(1)-Fe(1)-O(1) und Cl(1)-Fe(1)-Cl(2) liegen die restlichen Winkel relativ nahe dem idealtypischen Wert eines regulären Tetraederwinkels.

Der heteroatomare Sechsring liegt wie in **K2** in einer wannenförmigen Konformation vor, in der das Eisenatom Fe(1) 0.823 Å und das Kohlenstoffatom C(11) 0.075 Å aus der Ebene N(1)-O(1)-C(6)-C(12) herausragen.

Der Winkel zwischen der N(1)O(1)Fe(1)-Ebene und der Cl(1)Cl(2)Fe(1)-Ebene ist mit 90.2° dem idealtypischen Wert von 90° gleichzusetzen.

Kantenlänge [Å]			
O(1)-N(1)	2.808	N(1)-C(1)	3.592
O(1)-Cl(1)	3.575	N(1)-Cl(2)	3.594
O(1)-Cl(2)	3.567	Cl(1)-Cl(2)	3.868

Tab. 10: Kantenlängen [Å] der tetraedrischen Koordination von Fe(1) des Komplexes **K3**.

Aufgrund des größeren Raumbedarfs der Chloratome ist die Kante Cl(1)-Cl(2) mit einem Wert von 3.868 Å deutlich größer als die übrigen Kanten (Tab. 10). Durch die geometrischen Eigenschaften des Liganden und der damit verbundene kleine Bisswinkel von O(1)-Fe(1)-N(1) mit einem Wert von 85.1(1)° ist die Kante O(1)-N(1) mit einem Wert von 2.808 Å deutlich kürzer als die restlichen Kanten mit einem durchschnittlichen Wert von 3.582 Å. Folge dieser Abweichungen ist eine Verzerrung der tetraedrischen Koordination.

Betrachtet man das zentrale Kohlenstoffatom C(1) der Guanidin-Funktion, so weist es bei einer Summe der umgebenden Winkel von 360.0° eine ideal planare Koordination auf, in der alle drei Winkel nur geringfügig vom idealtypischen Wert eines ideal-trigonal-planar umgebenen Atoms mit einem Wert von 120° abweichen.

Das Imin-Stickstoffatom N(1) kann im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 359.4° wie die Aminstickstoffatome N(2) und N(3) der Guanidin-Gruppe mit Winkelsummen von 358.8 bzw. 358.5° ebenfalls planar umgeben und sp²-hybridisiert betrachtet werden.

Mit einem Wert von 0.998 spricht der Strukturparameter ρ genauso wie eine annähernd gleiche Länge der Iminbindung N(1)-C(1) und der beiden Aminbindungen N(2)-C(1) und N(3)-C(1) (Tab. 9) für eine Delokalisierung des π -Elektronensystems über die ganze CN₃-Guanidin-Einheit.^[214] Zu einer ausgeweiteten Delokalisierung der π -Elektronen des aromatischen Ringes über die Guanidin-Funktion kann es auch hier aufgrund einer gewinkelten Struktur, bei der die N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene um 109.1° gegen die N(1)C(6)C(7)C(11)-Ebene des Aromaten verdrillt ist, nicht kommen.^[213]

Bindungslängen [Å]	K1 (X = I)	K2 (X = Cl)	K3 (X = Cl)
Fe(1)-N(1)	2.031(2)	2.053(3)	2.057(2)
Fe(1)-O(1)	2.036(2)	2.067(3)	2.097(1)
Fe(1)-X(1)	2.609(1)	2.261(1)	2.245(1)
Fe(1)-X(2)	2.606(1)	2.245(1)	2.244(1)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Fe(1)-O(1)	86.4(1)	87.5(1)	85.1(1)
N(1)-Fe(1)-X(1)	114.7(1)	105.6(1)	113.1(1)
O(1)-Fe(1)-X(1)	107.7(1)	107.0(1)	110.8(1)
N(1)-Fe(1)-X(2)	111.5(1)	117.8(1)	113.3(1)
O(1)-Fe(1)-X(2)	110.9(1)	107.5(1)	110.5(1)
X(1)-Fe(1)-X(2)	120.3(1)	124.6(1)	119.0(1)

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **K1** bis **K3** im Vergleich.

Betrachtet man die Bindungswinkel von **K1** bis **K3**, so stellt man eine gute Übereinstimmung zwischen **K1** und **K3** fest (Tab. 11). Vergleicht man jedoch die Bindungslängen der ersten Koordinationssphäre um das Eisenatom von **K1** bis **K3** miteinander, so sieht man neben der guten Übereinstimmung der Fe-Cl und Fe-N-Bindungen von **K2** und **K3** eine leichte Zunahme der Fe-O-Bindungslänge um 0.03 Å von **K3** gegenüber **K2**.

Die größere Bindungslänge bei **K3** resultiert neben der gegenüber **K1** um 42.0° gewinkelten Struktur zwischen der N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene der Guanidin-Gruppe und der N(1)C(6)C(7)C(11)-Ebene des Aromaten zusätzlich durch die geometrischen Eigenschaften des Liganden TMGasmente.

K2 und **K3** sind die ersten Komplexe ihrer Art, in dem sowohl eine Guanidin-Funktion als auch Carbonylsauerstoffatom einer Ester-Gruppe zusammen mit zwei Chloratomen ein Eisenatom tetraedrisch koordinieren. Wie für **K2** bereits erwähnt könnte auch für **K3** durch Verseifung der Estergruppe eine verbrückende Eigenschaft des Liganden entfaltet werden.

4.6.3.1 Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe **K1** bis **K3**

4.6.3.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **K1** bis **K3**

Die strukturell ähnlichen Verbindungen **K1** bis **K3** wurden bezüglich ihrer Redox Eigenschaften cyclovoltammetrisch untersucht.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der Komplexe unter einer Inertgasatmosphäre im Messzellenstand Metrohm E 505 mit einem Lösungsmittelvolumen von 15 ml durchgeführt. Zuvor wurden die Lösungen der Komplexe jeweils in einer Glove-Box angesetzt und außerhalb der Box mit Hilfe einer dünnen Stahlkapillare unter Argondruck aus dem Schlenkkolben in die Messzelle überführt. Für die Dreielektrodenanordnung wurden planare Platinelektrode als Arbeitselektrode (RDE), eine Glassy Carbon Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter LiCl-Ethanollösung als Referenzelektrode verwendet. Um eine Grundleitfähigkeit zu gewährleisten, wurde zu den in abs. MeCN gelösten Komplexen $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol/L) als Leitsalz zugegeben. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und einer Komplexkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in MeCN bei einer Scangeschwindigkeit (V) von 100 mV/s. Die Redoxpotentiale wurden anhand des Bezugssystems E (Ferrocenium/ Ferrocen) = 400 mV vs. NHE auf das Potential vs. NHE umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mithilfe der diagnostischen Kriterien nach NICHOLSON und SHAIN.^[220, 221]

Komplex	V [mV/s]	E_{ox} [mV]	E_{red} [mV]	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	I_{ox} [μA]	I_{red} [μA]	$\frac{I_{\text{red}}}{I_{\text{ox}}}$
K1	100	-440	-850	410	-	14.78	17.4	1.177
		275	221	54	248	16.6	15.4	0.928
		638	692	54	665	6.1	9.0	1.475
K2	100	-461	-397	64	-429	5.82	14.67	2.521
		501				3.83		
K3	100	-642	-748	106	-695	26.1	22.4	0.858
		172	52	120	112	10.7	12.2	1.140

Tab. 12: Cyclovoltammetrische Messungen von **K1** bis **K3** (Angaben in vs. NHE).

In der Tabelle 12 sind das anodische und das kathodische Spitzenpotential E_{red} und E_{ox} , ihr Differenzbetrag $\Delta E_p = |E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}|$, ihr Halbstufenpotential $E_{1/2} = (E_{\text{red}} + E_{\text{ox}})/2$ und die anodischen und kathodischen Spitzenströme I_{red} und I_{ox} , sowie das Verhältnis $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$ zusammengefasst.

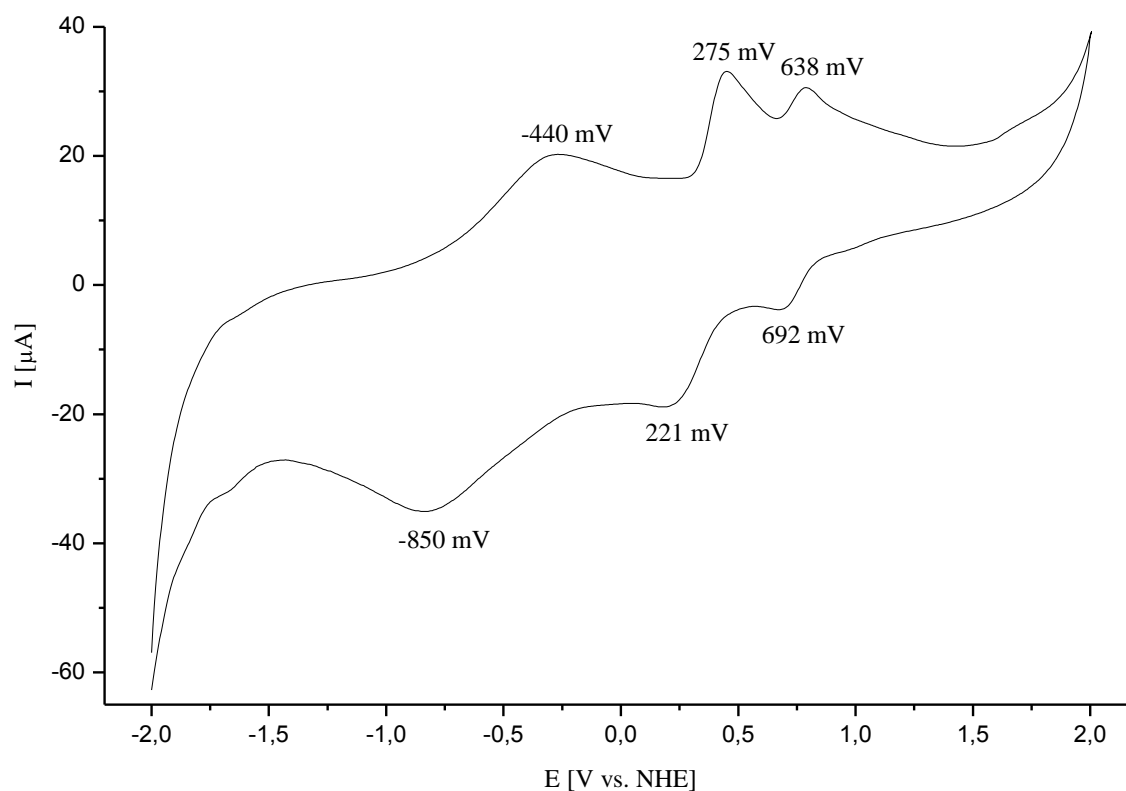


Abb. 25: Cyclovoltammogramm von **K1** in MeCN (100 mV/s).

Das Cyclovoltammogramm von **K1** in Abb. 25 zeigt im Reduktions- und Oxidationsbereich jeweils drei Peaks. Im Oxidationsbereich liegen die Peaks bei -440, 275 und 638 mV vs. NHE, während sie sich im Reduktionsbereich bei -850, 221 und 692 mV befinden. Mit einem Differenzbetrag ΔE_p von 410 mV sind die beiden Peaks bei -850 und -440 mV vs. NHE als irreversible Übergänge zu betrachten.^[222-225]

Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ für die beiden Potentialpaare der Peaks bei 275 und 221 mV vs. NHE bzw. 638 und 692 mV vs. NHE betragen 248 mV bzw. 665 mV. Sowohl das Verhältnis der Spitzenströme $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$, das bei 0.928 bzw. 1.475 liegt, als auch der Differenzbetrag ΔE_p , der in beiden Fällen mit 54 mV fast mit dem idealen Wert von 56 mV übereinstimmt, sprechen für zwei reversible Übergänge. Der Reduktionspeak bei -850 mV und der Oxidationspeak bei -440 mV können einer irreversiblen Reduktion bzw. Oxidation des Guanidin-

Liganden zugeordnet werden.^[226, 227] Der Oxidationspeak bei 248 mV vs. NHE kann als ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Übergang klassifiziert werden.

Das Cyclovoltammogramm von **K2** zeigt im Oxidationsbereich zwei Elektronenübergänge und im Reduktionsbereich einen Elektronenübergang. Die Peaks liegen im Oxidationsbereich bei -461 und 501 mV vs. NHE und im Reduktionsbereich bei -397 mV vs. NHE. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ für das Potentialpaar bei -461 und -397 mV vs. NHE beträgt -429 mV. Der Differenzbetrag ΔE_p bewegt sich mit 64 mV nahe dem idealtypischen Wert eines reversiblen Systems. Das Verhältnis der Spitzenströme $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$ beträgt jedoch 2.521 und deutet eher auf ein quasi-reversibles System hin.^[222-225] Der Oxidationspeak kann hier ebenfalls dem Guanidin-Liganden zugeordnet werden.^[226, 227]

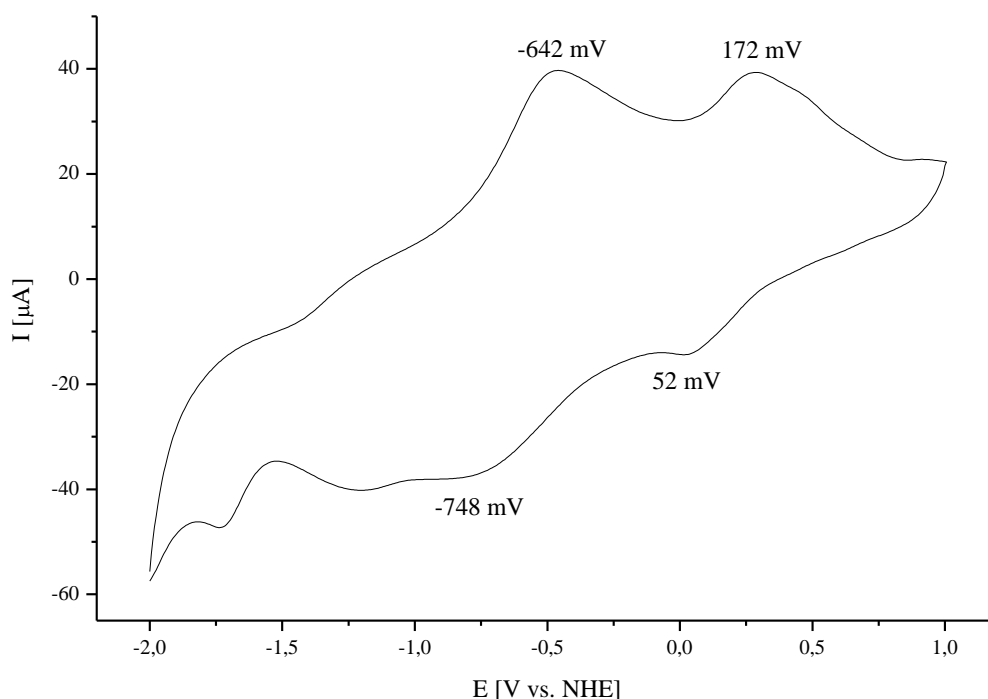


Abb. 26: Cyclovoltammogramm von **K3** in MeCN (100 mV/s).

Der Komplex **K3** zeigt in der cyclovoltametrischen Messung jeweils zwei Elektronenübergänge bei -642 und 172 mV vs. NHE im Oxidationsbereich und zwei Elektronenübergänge im Reduktionsbereich bei -748 und 52 mV vs. NHE (Abb. 26). Das Verhältnis der Spitzenströme $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$ ist für beide Potentialpaare nahe dem Wert 1 und würde für einen reversiblen Übergang sprechen. Der Differenzbetrag ΔE_p ist hingegen beide Male fast doppelt so groß wie der theoretische idealtypische Wert, was jeweils einem quasi-reversiblen Übergang zugeordnet werden könnte. Der Redoxübergang bei -695 mV kann der Guanidin-Reduktion und der Redoxübergang bei 112 mV als $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Übergang zugeordnet werden.^[226, 227]

4.6.3.3 UV/Vis-Spektroskopie von **K1** bis **K3**

Die Verbindungen **K1** bis **K3** wurden auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung hin untersucht und die dabei entstandenen Fe-O-Spezies mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt und charakterisiert. Hierzu wurden die kristallinen Verbindungen **K1** bis **K3** in Acetonitril gelöst und in einer Küvette eindiffundierendem Luftsauerstoff ausgesetzt. Alle Lösungen zeigten eine deutliche Verfärbung der Reaktionslösung. Die Messungen der UV/VIS-Spektren erfolgten bei Raumtemperatur in Zweistrahltechnik, wobei das gleiche Lösungsmittel, das in der gelösten Probe vorlag, in einer analogen Quarzküvette als Referenz diente. Die Darstellung der spektroskopisch verfolgten Reaktionen erfolgt anhand von Differenzspektren.

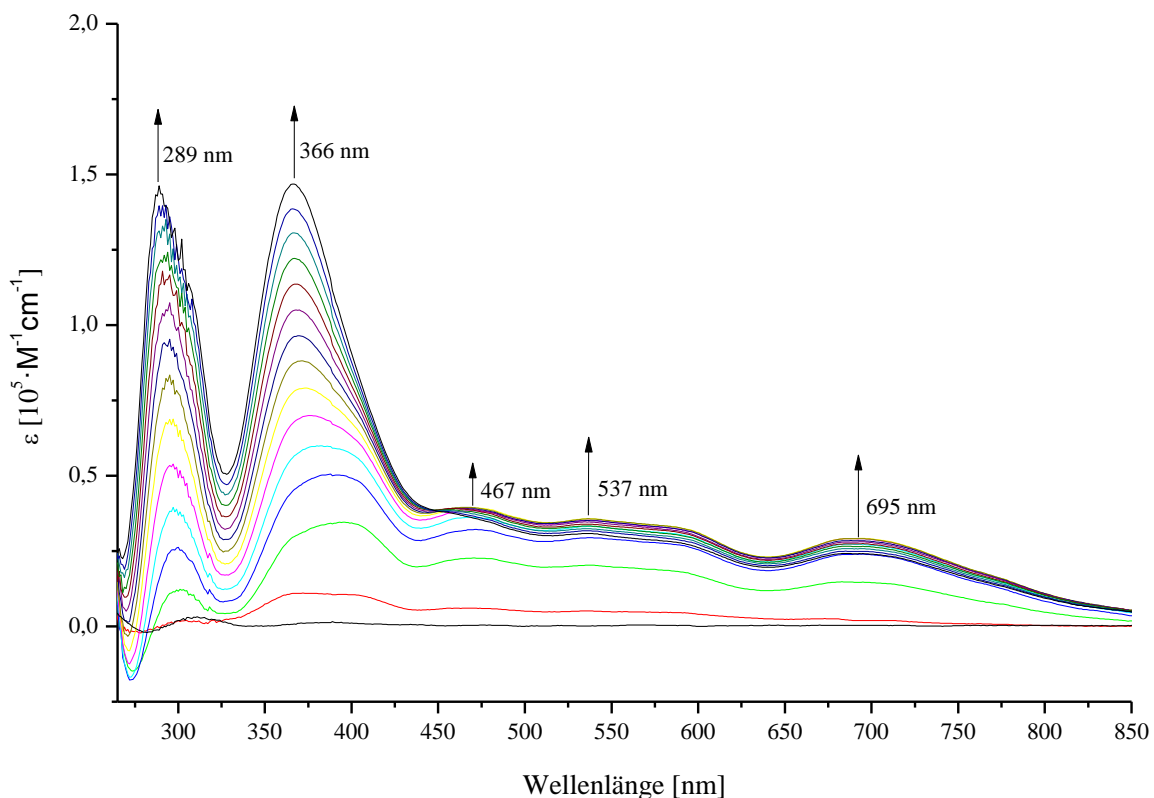
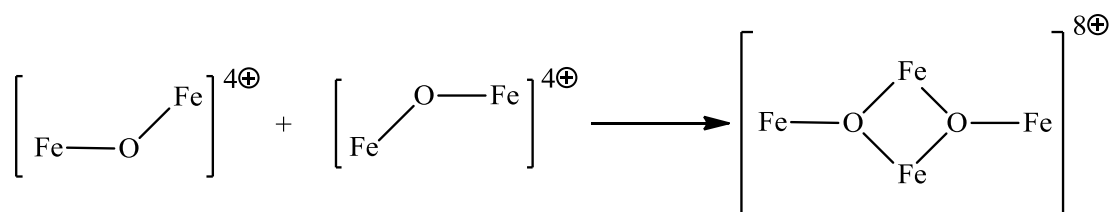


Abb. 27: UV/Vis-Differenzspektrum von **K1** bei Reaktion mit O₂.

Das UV/Vis-Differenzspektrum von **K1** (Abb. 27) wurde bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 30 Minuten aufgenommen, während zwischen den einzelnen Messzyklen eine Zeitdifferenz von zwei Minuten lag. Nach dem ersten Messzyklus wurde die verschlossene Küvette geöffnet, so dass Luftsauerstoff und Wasser in die Komplexlösung eindiffundieren konnte. Eine Veränderung im Absorptionsverhalten zeigte sich dann auch bereits nach dem

ersten Messzyklus, so dass man von einer schnellen Reaktion des Komplexes mit Sauerstoff und / oder Wasser ausgehen kann. Das Spektrum weist nach der Reaktion mit Luftsauerstoff vier Banden bei 289 nm ($\epsilon = 1.46 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 366 nm ($\epsilon = 1.47 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 537 nm ($\epsilon = 3.49 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 695 nm ($\epsilon = 2.8 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und eine leichte Schulter bei 467 nm. Wie bereits in Kap. 1.4 erwähnt, ist die Nuklearität der Eisenkomplexe sterisch kontrolliert, d. h. dass weniger sterisch anspruchsvolle Liganden zu oligo- bzw. polynuklearen Eisenkomplexen führen können (Schema 9).



Schema 26: Bildung eines Tetramers.

Die Bande bei 289 nm kann einem Charge-Transfer-Übergang eines Elektrons aus dem p_z -Orbitals eines μ_2 -Sauerstoffatoms zu dem d_{z^2} -Orbital eines Fe(III)-Atoms einer Fe-O-Fe-Einheit zugeordnet werden, was eine Dimerisierung des Komplexes bedeuten würde.^[228, 229]

Die Banden bei 366, 467 und 537 nm können möglicherweise Charge-Transfer-Übergängen innerhalb einer $[\text{Fe}_4(\text{O})_2]^{8+}$ -Einheit zugewiesen werden, was eine Tetramerisierung des Komplexes nahelegen würde (Schema 26).^[230] Da die Bande bei 695 nm auch zu einem Charge-Transfer-Übergang einer Fe-O-Fe-Einheit klassifiziert werden kann,^[231, 232] kann man davon ausgehen, dass alle fünf Banden zu der neu gebildeten $[\text{Fe}_4(\text{O})_2]^{8+}$ -Einheit gehören. Eine zusätzliche Aussage bezüglich des weiteren Aufbaus des neu gebildeten Komplexes kann aus dem Spektrum über die $[\text{Fe}_4(\text{O})_2]^{8+}$ -Einheit hinaus nicht entnommen werden.

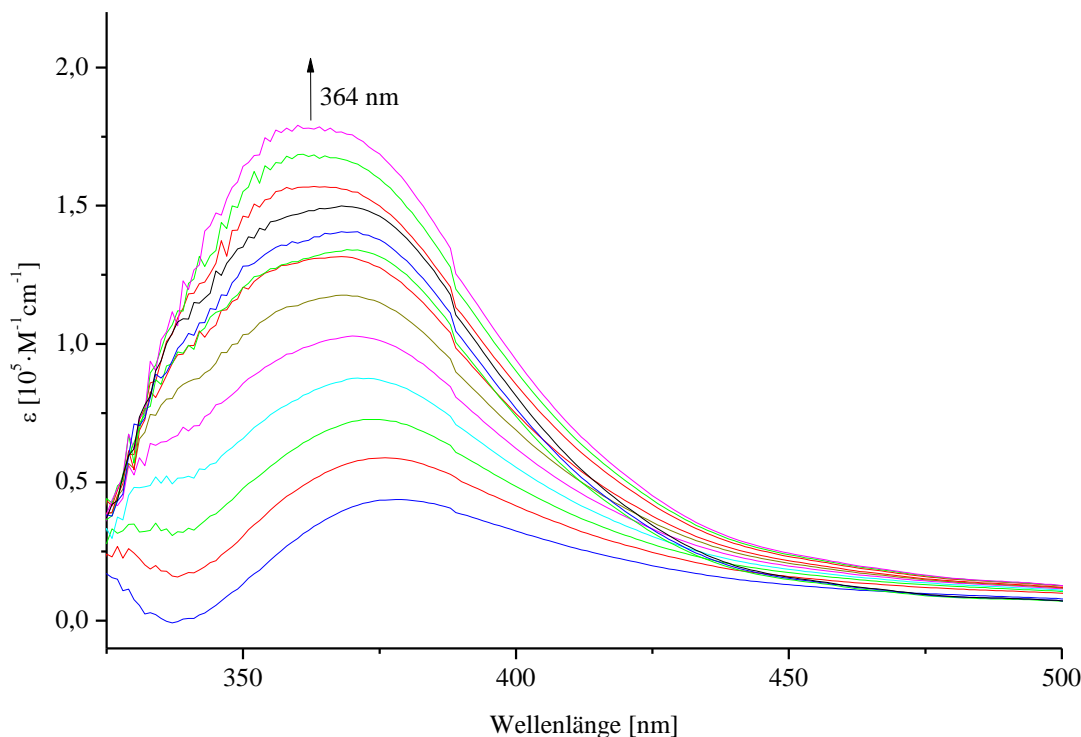
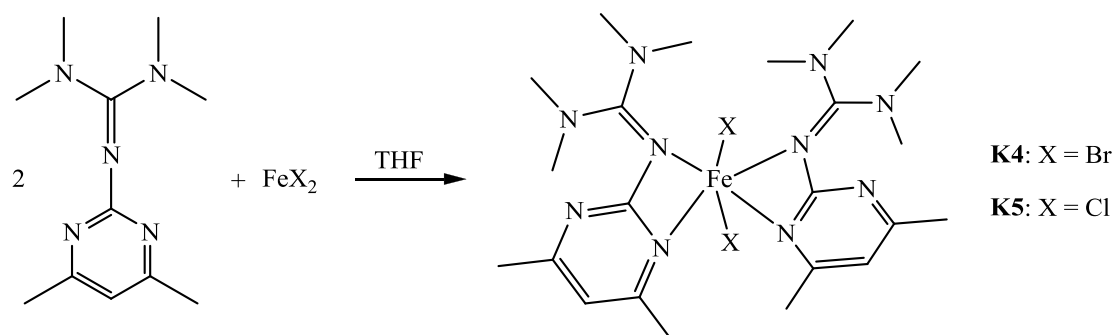


Abb. 28: UV/Vis-Differenzspektrum von **K3** bei Reaktion mit O_2 .

Die UV/Vis-Differenzspektren von **K2** und **K3** weisen große Ähnlichkeiten auf, weshalb das Spektrum von **K3** repräsentativ für beide Komplexe hier abgebildet wird. Das UV/Vis-Differenzspektrum von **K3** (Abb. 28) wurde ebenfalls bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 30 Minuten aufgenommen, während zwischen den einzelnen Messzyklen eine Zeitdifferenz von zwei Minuten lag. Nach dem ersten Messzyklus wurden auch bei **K2** und **K3** die verschlossenen Küvetten geöffnet, so dass Luftsauerstoff und / oder Wasser in die Komplexlösungen eindiffundieren konnten. In beiden Fällen reagiert der Komplex schnell mit dem Sauerstoff, was man wieder durch die unmittelbare Veränderung des Absorptionsverhaltens bereits nach dem ersten Messzyklus zeigen kann. Im Differenzspektrum von **K3** findet man nur ein Maximum bei 364 nm ($\epsilon = 1.19 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). **K2** weist bei 378 nm ($\epsilon = 1.06 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ein Maximum auf. Die beiden Maxima können ebenfalls jeweils einem Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang eines μ_2 -Sauerstoffatoms zu einem Fe(III)-Atoms einer Fe-O-Fe-Einheit zugeordnet werden.^[231, 232] Da keine weiteren Banden zu sehen sind, kann man davon ausgehen, dass nicht ein vierkerniger Komplex mit einer $[\text{Fe}_4(\text{O})_2]^{8+}$ -Einheit, sondern wahrscheinlich ein zweikerniger Oxo-Dimer-Komplex mit einer Fe-O-Fe-Einheit entsteht.

4.6.4 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung der Komplexe

[Fe(TMGDmpy)₂Br₂] (K4) und **[Fe(TMGDmpy)₂Cl₂] (K5)****Schema 27:** Darstellung von **K4** bzw. **K5**.

Die Komplexe **K4** und **K5** werden durch die Umsetzung von FeBr_2 bzw. FeCl_2 mit TMGDmpy im Verhältnis 1:2 in abs. THF hergestellt. Die als zitronengelbe Feststoffe erhaltenen Verbindungen wurden anschließend in abs. MeCN in der Hitze gelöst. Nach langsamem Abkühlen der Lösungen fielen die in Schema 27 dargestellten Eisenkomplex **K4** und **K5** in Form von orangebraunfarbenen Kristallen aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Eisenatom in **K4** und **K5** wird von vier Stickstoffatomen zweier TMGDmpy-Moleküle sowie zwei Bromatomen bzw. zwei Chloratomen pseudooktaedrisch umgeben. Die Ausbeute betrug 95 bzw. 92%.

Wie bereits für die anderen Eisenkomplexe erwähnt, sind auch diese Verbindungen sehr luftempfindlich. Die Verbindungen zeigen nach wenigen Minuten eine deutliche Verfärbung.

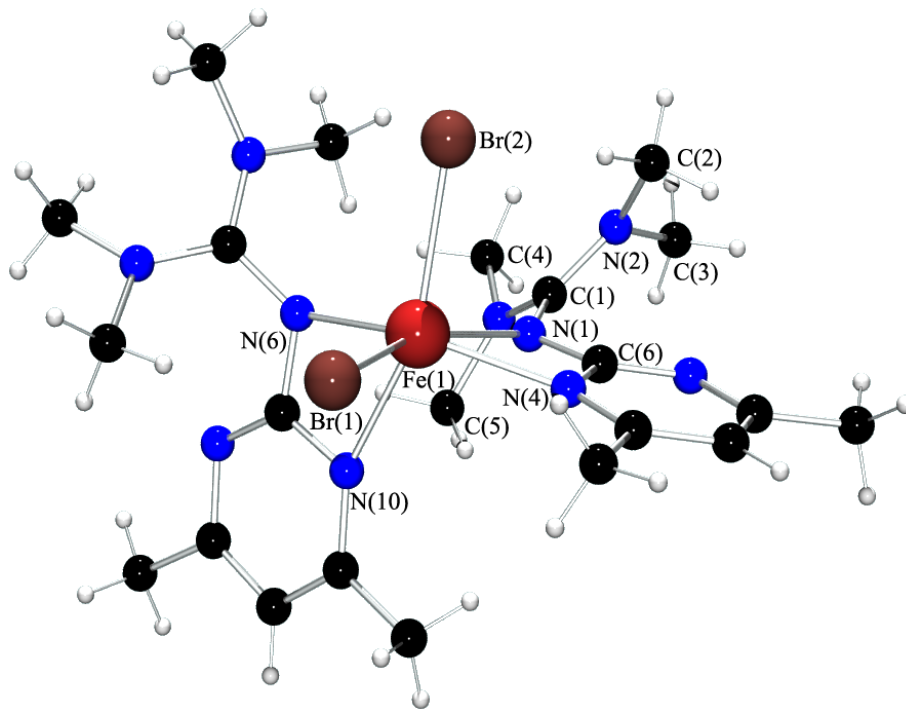


Abb. 29: Molekülstruktur von **K4** im Kristall.

K4 und **K5** kristallisieren jeweils mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 10.288(3)$, $b = 14.780(4)$, $c = 20.233(5)$ Å, $\alpha = 85.961(6)$, $\beta = 87.373(5)$ und $\gamma = 80.676(5)^\circ$ für **K4** bzw. $a = 10.2653(9)$, $b = 14.743(1)$, $c = 19.839(2)$ Å, $\alpha = 86.418(2)$, $\beta = 86.952(2)$ und $\gamma = 80.962(2)^\circ$ für **K5**. Die Verfeinerungszyklen konvergieren bei **K4** zu $R1 = 0.0457$ und $wR2 = 0.0872$ und bei **K5** zu $R1 = 0.0481$ und $wR2 = 0.0700$. Das Eisenatom in den einkernigen, neutralen Verbindungen **K4** (Abb. 29) und **K5** (Abb. 30) wird von zwei Iminstickstoffatomen zweier Guanidin-Funktionen, zwei Stickstoffatomen zweier Pyrimidinringe und zwei Brom- bzw. zwei Chloratomen in der Oxidationsstufe +2 pseudotetraedrisch umgeben. Eine Erläuterung weshalb die Umgebung des Komplexes pseudotetraedrisch und nicht oktaedrisch betrachtet wird, wird in der Diskussion zu den Bindungswinkeln gegeben.

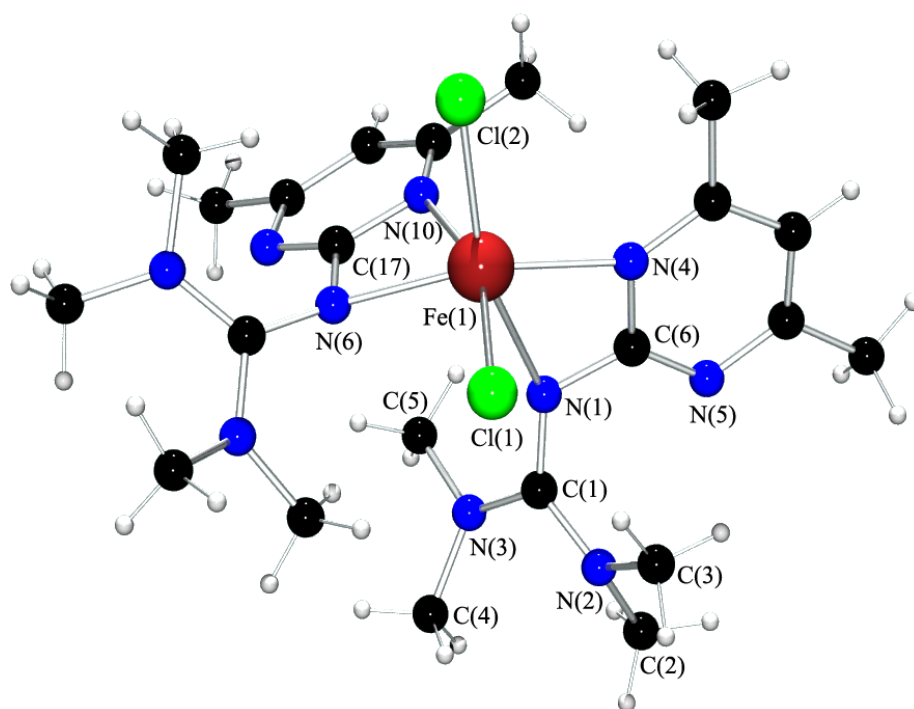


Abb. 30: Molekülstruktur von **K5** im Kristall.

Bindungs- längen [Å]	K4 (X = Br)	K5 (X = Cl)	[(amp) ₂ FeBr ₂] (VK1) ^[233]	cis-[Fe(phen) ₂ Cl ₂] (VK2) ^[234]
Fe(1)-N(1)	2.346(3)	2.387(3)	2.151(3)	2.179 (3)
Fe(1)-N(4)	2.213(3)	2.205(3)	2.151(3)	2.246 (3)
Fe(1)-N(6)	2.178(3)	2.175(3)	2.172(3)	2.179 (3)
Fe(1)-N(10)	2.273(4)	2.333(3)	2.172(3)	2.276 (3)
Fe(1)-X(1)	2.536(1)	2.369(1)	2.739(1)	2.360 (1)
Fe(1)-X(2)	2.575(1)	2.434(1)	2.739(1)	2.470 (1)

Tab. 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K4** und **K5** im Vergleich zu zwei literaturbe-
kannten Verbindungen.^[233, 234]

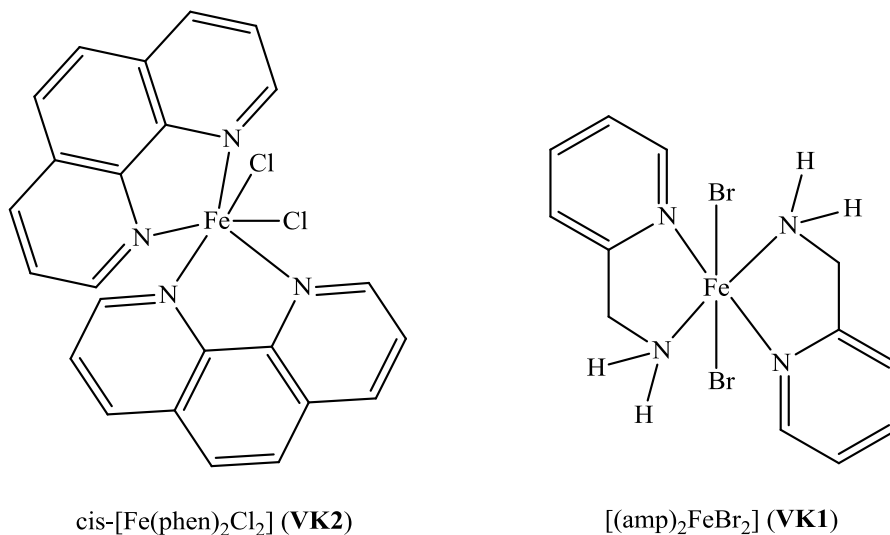


Abb. 31: Strukturformel von **VK1** und **VK2**.^[233, 234]

Vergleicht man die Komplexe **K4** und **K5** mit den literaturbekannten Verbindungen **VK1** und **VK2** (Tab. 13 und Abb. 31),^[233, 234] sieht man, dass die Fe-Halogenid-Bindungen von **K4** geringfügig kleiner sind als die des Vergleichskomplexes **VK1**, während die Fe-Halogenid-Bindungen von **K5** und **VK2** annähernd gleich groß sind. Die Fe-N-Bindungen hingegen sind bei den Vergleichskomplexen **VK1** und **VK2** in den meisten Fällen kleiner als die der beiden Komplexe **K4** und **K5**. Dies hängt in erster Linie mit den geometrischen Eigenschaften der Liganden zusammen.

Aus einem direkten Vergleich von **K4** mit **K5** sieht man, dass mit Ausnahme der jeweils beiden Halogenidbindungen alle restlichen Bindungen miteinander sehr gut übereinstimmen.

In beiden Komplexen bilden die zwei Moleküle des zweizähligen Liganden TMGdmpy mit dem Eisenatom zwei heteroatomare Vierringe mit einem N-Fe-N-Bisswinkel von 58.3(1) bis 60.1(1)° (Tab. 14). Dieser Winkel ist im Vergleich zu dem eines regulären Oktaeders mit einem Wert von 90° deutlich niedriger, was in erster Linie auf die geometrischen Eigenschaften des Liganden zurückzuführen ist. Aufgrund dieses spitzen Bisswinkels weichen auch die restlichen Winkel relativ weit vom idealtypischen Wert eines regulären Oktaederwinkels ab.

Bindungswinkel [°]	K4 (X = Br)	K5 (X = Cl)
N(6)-Fe(1)-N(5)	150.1(1)	149.3(1)
N(6)-Fe(1)-N(10)	60.1(1)	59.8(1)
N(5)-Fe(1)-N(10)	102.7(1)	102.5(1)
N(6)-Fe(1)-N(1)	94.7(1)	94.1(1)
N(4)-Fe(1)-N(1)	58.9(1)	58.3(1)
N(10)-Fe(1)-N(1)	89.4(1)	87.8(1)
N(6)-Fe(1)-X(1)	102.1(1)	102.4(1)
N(5)-Fe(1)-X(1)	101.9(1)	102.5(1)
N(10)-Fe(1)-X(1)	89.2(1)	90.2(1)
N(1)-Fe(1)-X(1)	159.8(1)	159.6(1)
N(6)-Fe(1)-X(2)	96.4(1)	96.5(1)
N(5)-Fe(1)-X(2)	97.6(1)	96.7(1)
N(10)-Fe(1)-X(2)	156.4(1)	156.0(1)
N(1)-Fe(1)-X(2)	91.0(1)	90.2(1)
X(1)-Fe(1)-X(2)	100.1(1)	99.7(1)

Tab. 14: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K4** und **K5**.

Obwohl die Sechsfachkoordination des Eisens auf einen oktaedrischen Komplexaufbau hindeutet, sprechen die Winkel der benachbarten und gegenüberliegenden Atome für eine pseudotetraedrische Koordination.

Betrachtet man jeweils die beiden Bindungen, die an dem spitzen Bisswinkel beteiligt sind, als eine einzige fiktive Bindung, die entlang der Winkelhalbierenden des Bisswinkels und durch das Kohlenstoffatom C(6) bzw. C(17) verläuft, so ergibt sich für C(6)-Fe(1)-C(17) ein Winkel von 115.6° für **K4** und 115.0° für **K5**, was in beiden Fällen dem Idealwinkel eines Tetraeders relativ nahe kommt.

Der Winkel zwischen den beiden Brom- bzw. Chloratomen und dem Eisenatom nähert sich ebenfalls mit einem Wert von 100.1(1)° bzw. 99.7(1)° dem Tetraederwinkel an.

Bindungswinkel [°]	K4 (X = Br)	K5 (X = Cl)
X(1)-Fe(1)-X(2)	98.3	99.7
X(1)-Fe(1)-C(6)	130.7	131.5
X(1)-Fe(1)-C(17)	95.8	96.1
X(2)-Fe(1)-C(6)	92.4	90.8
X(2)-Fe(1)-C(17)	126.5	126.4
C(6)-Fe(1)-C(17)	115.6	115.0

Tab. 15: Teilweise fiktive Bindungswinkel [°] bei tetraedrischer Betrachtung der Koordination von Fe(1) in **K4** und **K5**.

Die restlichen fiktiven Bindungswinkel in Tab. 15 deuten in beiden Komplexen ebenfalls auf eine verzerrte Tetraederstruktur hin.

Sowohl die Länge der Iminbindung N(1)-C(1) (Tab. 16), die in beiden Komplexen mit 1.327(5) bzw. 1.341(4) Å in fast derselben Größenordnung wie die beiden Aminbindungen N(2)-C(1) und N(3)-C(1) liegt, als auch der Strukturparameter ρ mit einem Wert von 0.979 bzw. 0.980 bei **K4** und **K5** sprechen für eine Delokalisierung des Elektronensystems über die ganze CN₃-Guanidin-Einheit.^[214]

Zu einer ausgeweiteten Delokalisierung der π -Elektronen des heteroaromatischen Ringes über die Guanidin-Funktion kann es aufgrund einer gewinkelten Struktur, bei der die N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene um 50.2° für **K4** und 50.0° für **K5** gegen die N(1)C(6)N(4)N(5)-Ebene des Aromaten verdrillt ist, nicht kommen.^[213]

Bindungslängen [Å]	K4 (X = Br)	K5 (X = Cl)
N(1)-C(1)	1.327(5)	1.341(4)
N(1)-C(6)	1.370(5)	1.368(4)
N(2)-C(1)	1.350(5)	1.342(4)
N(3)-C(1)	1.360(5)	1.367(4)
N(4)-C(7)	1.348(5)	1.347(4)
N(4)-C(6)	1.364(5)	1.351(4)

Tab. 16: Weitere ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K4** und **K5**.

Betrachtet man das zentrale Kohlenstoffatom C(1) der Guanidin-Funktion, so weist es bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.9° eine ideal planare Umgebung auf, in der

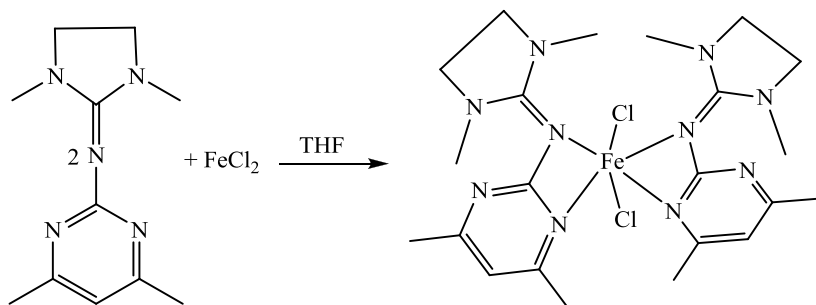
alle Winkel nur geringfügig von dem Winkel eines ideal trigonal-planar umgebenen Atoms mit 120° abweichen.

Bindungswinkel [°]	K4 (X = Br)	K5 (X = Cl)
C(1)-N(1)-C(6)	120.2(4)	119.4(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	144.9(3)	144.6(2)
C(6)-N(1)-Fe(1)	90.3(3)	90.7(2)
C(1)-N(2)-C(3)	120.7(4)	119.7(3)
C(1)-N(2)-C(2)	123.4(4)	121.8(3)
C(3)-N(2)-C(2)	115.6(3)	115.4(3)
C(1)-N(3)-C(5)	120.3(4)	121.4(3)
C(1)-N(3)-C(4)	120.6(4)	122.8(3)
C(5)-N(3)-C(4)	114.8(3)	114.7(3)
N(1)-C(1)-N(2)	118.8(4)	118.4(3)
N(1)-C(1)-N(3)	125.8(4)	124.5(3)
N(2)-C(1)-N(3)	115.3(4)	117.0(3)

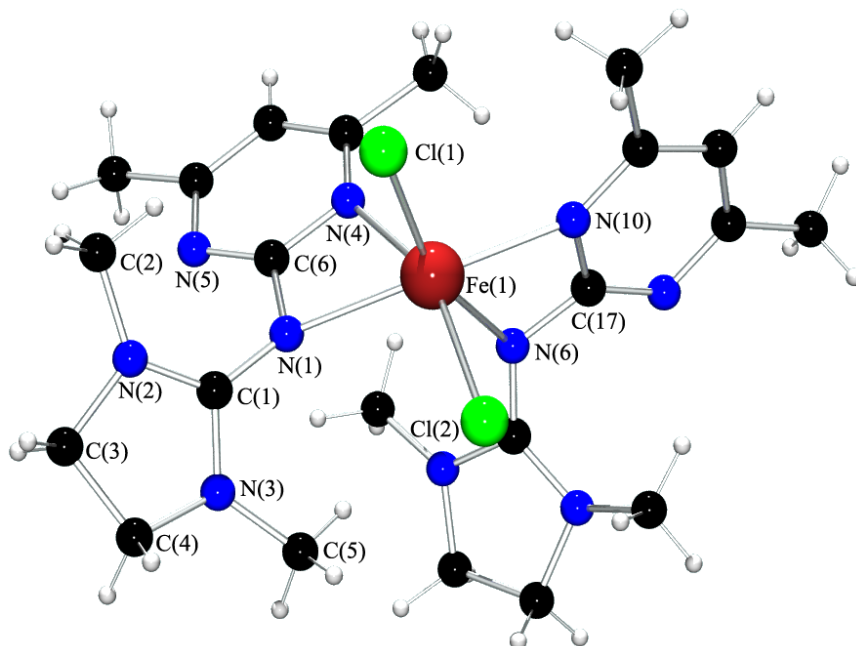
Tab. 17: Weitere ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K4** und **K5**.

Die dreifach koordinierten Imin-Stickstoffatome N(1) und N(6) können im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 355.4 und 353.1° für **K4** und 354.7 und 352.3° für **K5** als sp^2 -hybridisiert betrachtet werden (Tab. 17). Die Winkel C(1)-N(1)-Fe(1) und C(6)-N(1)-Fe(1) weichen jedoch stark von dem idealtypischen Wert ab. Mit Summen der umgebenden Winkel zwischen 355.7 und 359.7° für **K4** und zwischen 356.2 und 359.6° für **K5** sind die Aminstickstoffatome N(2), N(3), N(7) und N(8) der Guanidin-Gruppe ebenfalls planar umgeben und sp^2 -hybridisiert.

4.6.5 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von Komplex

[Fe(DMEGdmpy)₂Cl₂] (K6)**Schema 28:** Darstellung von **K6**.

Komplex **K6** wird durch die Umsetzung von FeCl₂ mit DMEGdmpy im Verhältnis 1:2 in abs. THF hergestellt. Der als zitronengelber Feststoff erhaltene Komplex wurde anschließend in abs. MeCN in der Hitze gelöst. Nach langsamem Abkühlen der Lösung fiel der in Schema 28 dargestellte Eisenkomplex **K6** in Form von zitronengelben Kristallen aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Eisenatom in **K6** wird von vier Stickstoffatomen zweier DMEGdmpy-Moleküle sowie zwei Chloratomen in der Oxidationsstufe +2 pseudo-tetraedrisch (siehe Diskussion zu den Bindungswinkeln) umgeben (Abb. 32). Die Ausbeute betrug 91 %. **K6** reagiert an der Luft ähnlich schnell wie **K4** und **K5**.

**Abb. 32:** Molekülstruktur von **K6** im Kristall.

K6 kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 8.534(3)$, $b = 15.181(5)$, $c = 21.031(7)$ Å und $\beta = 92.825(8)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0463$ und $wR2 = 0.1062$.

Bindungslängen [Å]	K6	K5	cis-[Fe(phen) ₂ Cl ₂] (VK2) ^[234]
Fe(1)-N(1)	2.262(2)	2.387(3)	2.179(3)
Fe(1)-N(4)	2.234(2)	2.205(3)	2.246(3)
Fe(1)-N(6)	2.357(2)	2.175(3)	2.179(3)
Fe(1)-N(10)	2.204(2)	2.333(3)	2.276(3)
Fe(1)-Cl(1)	2.350(1)	2.369(1)	2.360(1)
Fe(1)-Cl(2)	2.413(1)	2.434(1)	2.467(1)

Tab. 18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K5** und **K6** im Vergleich zu **VK2**.^[234]

Die Fe-N- und Fe-Halogenid-Bindungen von **K6** stimmen mit denen von **K5** und denen der literaturbekannten Verbindung **VK2** gut überein (Tab. 18).

Bindungswinkel [°]			
N(9)-Fe(1)-N(4)	98.5(1)	N(1)-Fe(1)-N(6)	97.4(1)
N(9)-Fe(1)-N(1)	150.8(1)	Cl(1)-Fe(1)-N(6)	160.0(1)
N(4)-Fe(1)-N(1)	59.7(1)	N(9)-Fe(1)-Cl(2)	98.3(1)
N(9)-Fe(1)-Cl(1)	102.5(1)	N(4)-Fe(1)-Cl(2)	155.3(1)
N(4)-Fe(1)-Cl(1)	91.7(1)	N(1)-Fe(1)-Cl(2)	97.8(1)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	97.7(1)	Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	102.2(1)
N(9)-Fe(1)-N(6)	58.9(1)	N(6)-Fe(1)-Cl(2)	88.6(1)
N(4)-Fe(1)-N(6)	84.8(1)		

Tab. 19: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Komplex **K6**.

Wie in den Verbindungen **K4** und **K5** bilden auch bei **K6** zwei Moleküle des zweizähligen Liganden DMEGdmpy mit dem Eisenatom zwei heteroatomare Vierringe mit einem N-Fe-N-Bisswinkel von 59.7(1) und 58.9(1)° (Tab. 19). Diese Winkel sind im Vergleich zu einem

regulären Oktaeder mit einem Winkel von 90° deutlich niedriger, was in erster Linie auf die geometrischen Eigenschaften des Liganden zurückzuführen ist. Aufgrund dieser spitzen Bisswinkel weichen auch die restlichen Winkel relativ weit vom idealtypischen Wert eines regulären Oktaederwinkels ab.

Obwohl die Sechsfachkoordination des Eisens auch hier auf einen oktaedrischen Komplexaufbau hindeutet, sprechen die Winkel der benachbarten und gegenüberliegenden Atome für eine pseudotetraedrische Koordination.

Betrachtet man auch hier jeweils die beiden Bindungen, die an dem spitzen Bisswinkel beteiligt sind, als eine einzige fiktive Bindung, die entlang der Winkelhalbierenden des Bisswinkels und durch das Kohlenstoffatom C(6) bzw. C(17) verläuft, so ergibt sich für C(6)-Fe(1)-C(17) ein Winkel von 113.8° , was dem Idealwinkel eines Tetraeders relativ nahe kommt.

Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen und dem Eisenatom nähert sich ebenfalls mit einem Wert von $102.2(1)^\circ$ dem Tetraederwinkel an.

Bindungswinkel [$^\circ$]			
Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	102.2	Cl(2)-Fe(1)-C(6)	127.5
Cl(1)-Fe(1)-C(6)	93.5	Cl(2)-Fe(1)-C(17)	92.0
Cl(1)-Fe(1)-C(17)	131.7	C(6)-Fe(1)-C(17)	113.8

Tab. 20: Teilweise fiktive Bindungswinkel [$^\circ$] bei pseudotetraedrischer Koordination von Fe(1).

Die restlichen theoretischen Bindungswinkel in Tab. 20 deuten ebenfalls auf eine verzerrte Tetraederstruktur hin.

Betrachtet man die zentralen Kohlenstoffatome C(1) und C(12) der Guanidin-Funktionen, so weisen sie bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.9° eine ideal planare Umgebung auf, in der alle Winkel nur geringfügig von dem Winkel eines ideal trigonal-planar umgebenen Atoms mit 120° abweichen.

Die planar umgebenen Imin-Stickstoffatome N(1) und N(6) können im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 355.8 und 347.8° als sp^2 -hybridisiert betrachtet werden. Die Winkel C(1)-N(1)-Fe(1) und C(6)-N(1)-Fe(1) bzw. C(12)-N(6)-Fe(1) und C(17)-N(6)-Fe(1) weichen jedoch stark von dem idealtypischen Wert. Mit Summen der umgebenden Winkel zwischen 350.9 und 359.5° sind die Aminstickstoffatome N(2) und N(3) bzw. N(7)

und N(8) der Guanidin-Gruppen ebenfalls planar und sp^2 -hybridisiert.

Bindungslängen [Å]			
N(1)-C(1)	1.332(3)	N(6)-C(12)	1.321(3)
N(1)-C(6)	1.361(3)	N(6)-C(17)	1.363(3)
N(2)-C(1)	1.344(4)	N(7)-C(12)	1.336(3)
N(3)-C(1)	1.338(4)	N(8)-C(12)	1.356(3)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(1)-C(6)	121.3(2)	N(1)-C(1)-N(3)	122.8(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	140.7(2)	N(1)-C(1)-N(2)	127.9(3)
C(6)-N(1)-Fe(1)	93.8(2)	N(3)-C(1)-N(2)	109.2(2)
C(12)-N(6)-C(17)	126.1(2)	N(6)-C(12)-N(7)	120.1(2)
C(12)-N(6)-Fe(1)	130.5(2)	N(6)-C(12)-N(8)	129.5(2)
C(17)-N(6)-Fe(1)	91.2(2)	N(7)-C(12)-N(8)	110.3(2)

Tab. 21: Weitere ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **K6**.

Mit einer Länge von 1.332(3) Å ist die Iminbindung N(1)-C(1) in derselben Größenordnung wie die beiden anderen Aminbindungen N(2)-C(1) mit 1.344(4) Å und N(3)-C(1) mit 1.338(4) Å (Tab. 21), so dass man von einer Delokalisierung des Elektronensystems über die ganze CN_3 -Guanidin-Einheit sprechen kann. Der Strukturparameter ρ beträgt 0.993.^[214] Zu einer ausgeweiteten Delokalisierung der π -Elektronen des heteroaromatischen Ringes über die Guanidin-Funktion kann es aufgrund einer gewinkelten Struktur, bei der die N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene um 58.1° gegen die N(1)C(6)N(4)N(5)-Ebene des Aromaten verdrillt ist, nicht kommen.^[213]

4.6.5.1 Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe **K4** bis **K6**4.6.5.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **K4** und **K5**

Da von der literaturbekannten Verbindung **VK1** her bekannt ist, dass aus den Ausgangsverbindungen höhervalente Komplexe dargestellt werden können,^[233] wurden deshalb die strukturell ähnlichen Verbindungen **K4** und **K5** cyclovoltammetrisch untersucht.

Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und einer Komplexkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in MeCN bei einer Scangeschwindigkeit (V) von 100 mV/s. Als interner Standard wurde Ferrocen ($Fc/Fc^+ = 400$ mV vs. NHE) verwendet.

Komplex	V [mV/s]	E_{ox} [mV]	E_{red} [mV]	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	I_{ox} [μA]	I_{red} [μA]	$\frac{I_{red}}{I_{ox}}$
K4	100	-531	-465	66	-498.0	18.9	17.9	0.947
K5	100	-485	-600	115	-542.5	16.2	19.3	1.191

Tab. 22: Cyclovoltammetrische Messungen von **K4** und **K5** (Angaben in vs. NHE).

K4 weist im Reduktions- und Oxidationsbereich (siehe Tab. 22) jeweils einen Elektronenübergang auf, dessen Halbstufenpotential $E_{1/2}$ bei -498.0 mV liegt. Sowohl das Verhältnis der Spitzenströme I_{red}/I_{ox} mit einem Wert von 0.947, als auch der Differenzbetrag ΔE_p mit einem Wert von 66 mV sprechen für einen reversiblen Fe^{2+}/Fe^{3+} -Übergang.^[222-225] Der Reduktionspeak bei -498.0 mV kann einer Reduktion des Guanidin-Liganden zugeordnet werden.^[226, 227]

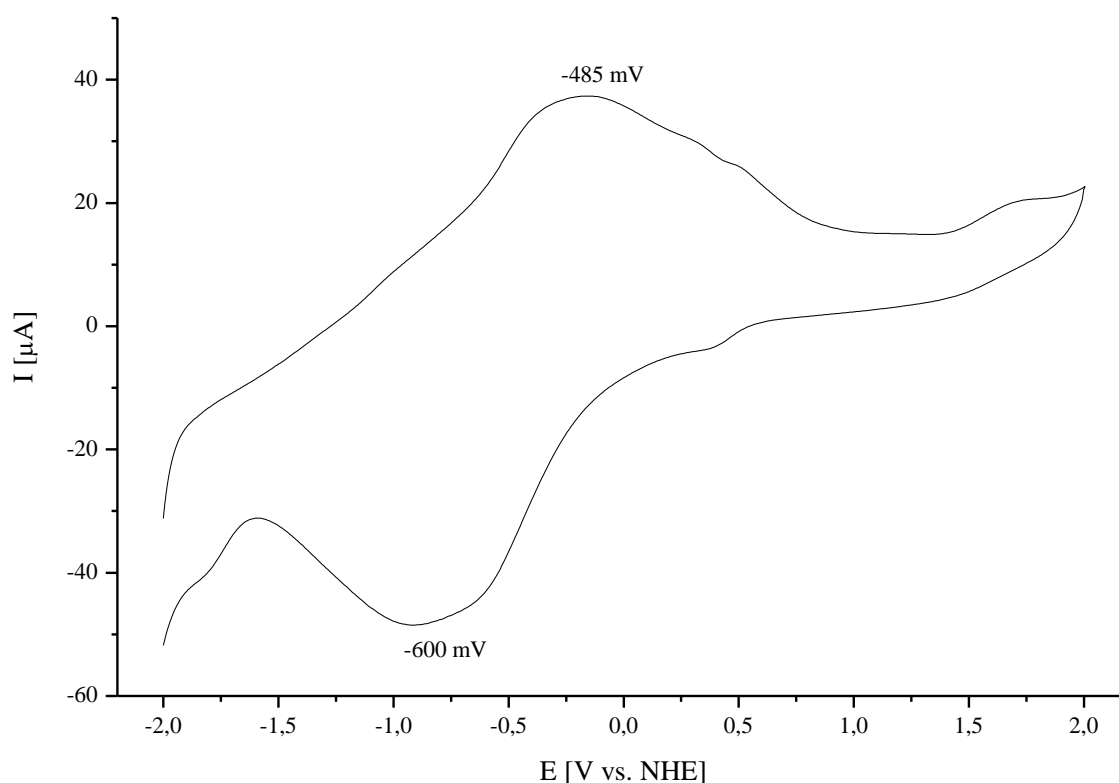


Abb. 33: Cyclovoltammogramm von **K5** in MeCN (100 mV/s).

K5 weist bei der cyclovoltametrischen Untersuchung im Reduktions- und Oxidationsbereich jeweils einen Peak, der bei -600 bzw. -485 mV vs. NHE liegt (Abb. 33). Für das Potentialpaar der beiden Peaks beträgt das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ -542.5 mV. Das Verhältnis der Spitzenströme $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$ beträgt 1.191 und spricht für einen reversiblen Übergang.^[222-225] Der Differenzbetrag ΔE_p mit einem Wert von 115 mV deutet eher auf ein quasi-reversibles System hin.^[222-225] Der Reduktionspeak bei -542.5 mV kann ebenfalls einer Reduktion des Guanidin-Liganden zugeordnet werden.^[226, 227]

4.6.5.3 UV/Vis-Spektroskopie von **K4** bis **K6**

Auch bei den Komplexen **K4** bis **K6** zeigten alle Lösungen eine deutliche Verfärbung bei der Reaktion mit eindiffundierendem Luftsauerstoff und / oder Wasser. Die Darstellung der spektroskopisch verfolgten Reaktionen erfolgt auch hier anhand von Differenzspektren.

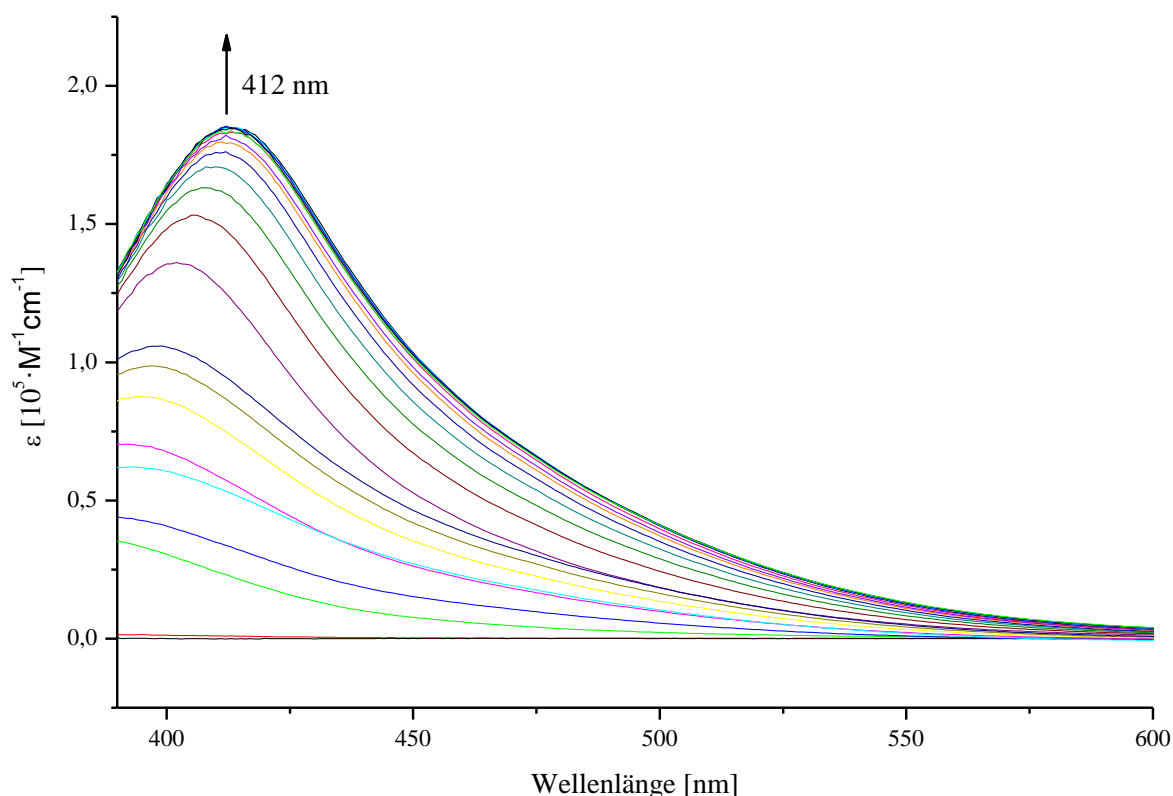


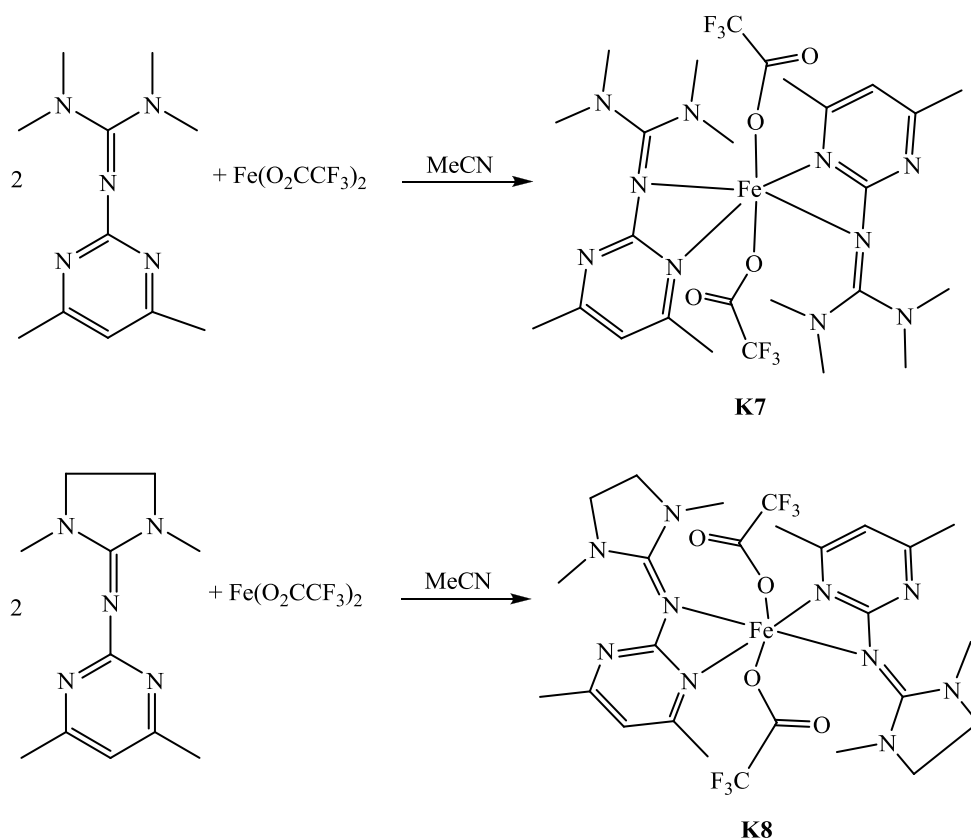
Abb. 34: UV/Vis-Differenzspektrum von **K6** bei Reaktion mit O_2 .

Das UV/Vis-Differenzspektrum von **K6** (Abb. 34) wurde bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 30 Minuten aufgenommen, während zwischen den einzelnen Messzyklen eine Zeitdifferenz von zwei Minuten lag. Auch hier zeigte sich eine Veränderung im Absorptionsverhalten bereits nach dem ersten Messzyklus, so dass man von einer schnellen Reaktion des Komplexes mit Sauerstoff ausgehen kann. Das Spektrum weist ein Maximum bei 412 nm ($\epsilon = 1.23 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf. Die Komplexe **K4** und **K5** weisen im UV/Vis-Differenzspektrum ebenfalls jeweils ein Maximum bei 417 nm ($\epsilon = 1.28 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bzw. 421 nm ($\epsilon = 1.07 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf.

Die Maxima der drei Differenzspektren können Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden, die auf die Entstehung von Fe-O-Fe-Spezies zurückzuführen sind.^{[228, 229,}

231]

4.6.6 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung der Komplexe

[Fe(TMGGdmpy)₂(O₂CCF₃)₂] (K7) und **[Fe(DMEGGdmpy)₂(O₂CCF₃)₂] (K8)****Schema 29:** Darstellung von **K7** und **K8**.

Die einkernigen, neutralen Komplexe **K7** und **K8** wurden durch die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ mit TMGGdmpy bzw. DMEGGdmpy im Verhältnis 1:2 in abs. MeCN hergestellt. Die in Schema 29 dargestellten Eisenkomplexe **K7** und **K8** wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether nach jeweils drei Tagen in Form von goldgelben Kristallen erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Das zweiwertige Eisenatom der einkernigen, neutralen, zentrosymmetrischen Verbindungen **K7** und **K8** liegt jeweils auf einem kristallographischen Inversionszentrum und wird jeweils von vier Stickstoffatomen zweier TMGGdmpy- bzw. DMEGGdmpy-Moleküle sowie zwei Sauerstoffatomen zweier Trifluoracetat-Gruppen verzerrt oktaedrisch umgeben (Abb. 35 und 36). Die Ausbeute betrug 87 bzw. 89 %.

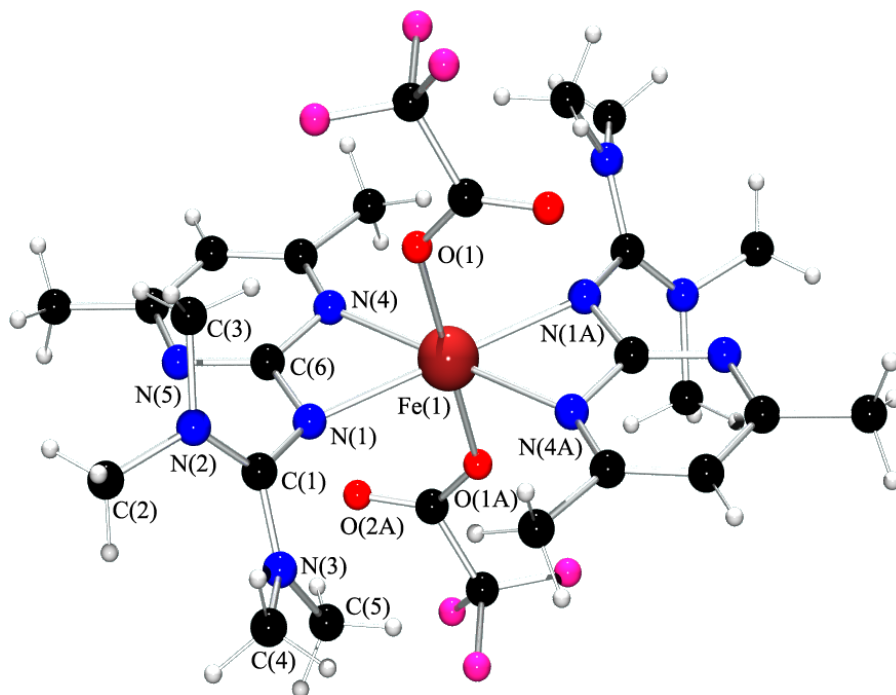


Abb. 35: Molekülstruktur von **K7** im Kristall.

K7- und **K8** kristallisieren mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 8.844(6)$, $b = 10.038(7)$, $c = 10.378(8)$ Å, $\alpha = 103.34(1)$, $\beta = 106.66(1)$ und $\gamma = 96.59(2)^\circ$ bzw. $a = 8.805(1)$, $b = 9.789(1)$, $c = 9.983(1)$ Å, $\alpha = 103.935(2)$, $\beta = 102.853(2)$ und $\gamma = 100.842(2)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren für **K7** zu $R1 = 0.0624$ und $wR2 = 0.1137$ und **K8** zu $R1 = 0.0413$ und $wR2 = 0.0876$.

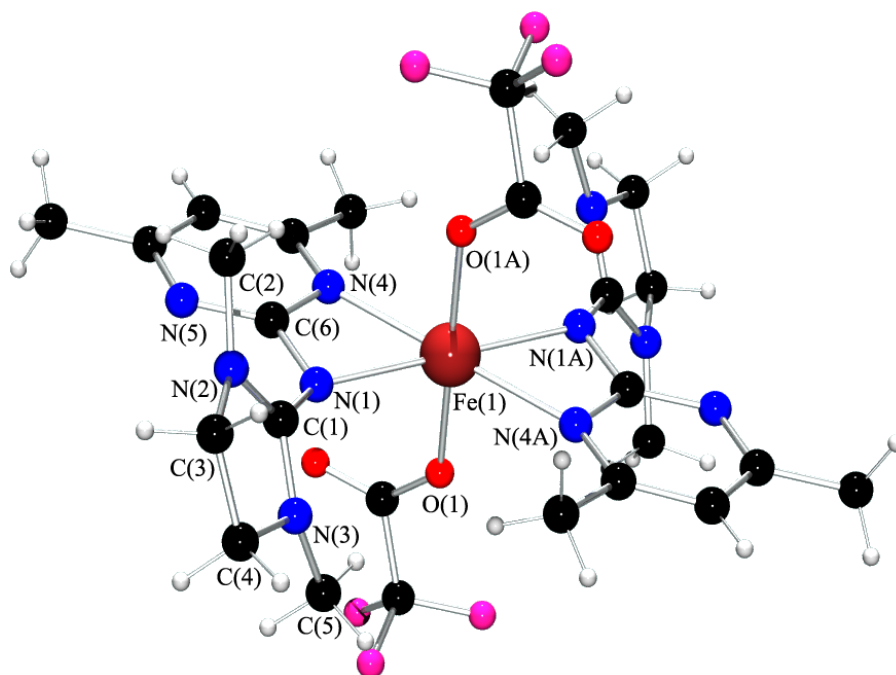


Abb. 36: Molekülstruktur von **K8** im Kristall.

Bindungslängen [Å]	K7	K8	[Fe(II)(O ₂ CCF ₃) ₂ (py) ₄] (VK3) ^[235]
Fe(1)-O(1)	2.093(2)	2.090(1)	2.069(2)
Fe(1)-N(4)	2.212(3)	2.198(2)	2.220(3)
Fe(1)-N(1)	2.234(3)	2.212(2)	2.205(3)
N(1)-C(1)	1.350(4)	1.331(2)	
N(1)-C(6)	1.361(4)	1.364(2)	
N(2)-C(1)	1.342(4)	1.342(2)	
N(3)-C(1)	1.349(4)	1.341(3)	
N(4)-C(6)	1.371(4)	1.357(2)	

Tab. 23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K7** und **K8** im Vergleich zu **VK3**.^[235]

Die Länge der Iminbindung N(1)-C(1) ist mit 1.350(4) bzw. 1.331(2) Å in derselben Größenordnung wie die beiden Aminbindungen N(2)-C(1) mit 1.342(4) bzw. 1.342(2) Å und N(3)-C(1) mit 1.349(4) bzw. 1.341(3) Å, so dass man unter Berücksichtigung des Strukturparameters ρ der Guanidin-Funktion, der für **K7** 1.003 und für **K8** 0.992 beträgt, von einer Delokalisierung des π -Elektronensystems über die ganze CN₃-Guanidin-Einheit sprechen kann.^[214] Auch hier kommt es aufgrund einer gewinkelten Struktur zwischen der Guanidin-Funktion und dem heteroaromatischen Ring nicht zu einer ausgeweiteten Delokalisierung der π -Elektronen über das ganze Molekül. Die Ebene N(1)-C(1)-N(2)-N(3) ist um 123.8° bei **K7** und um 47.8° bei **K8** gegen die Ebene N(1)-C(6)-N(4)-N(5) des Aromaten verdrillt.

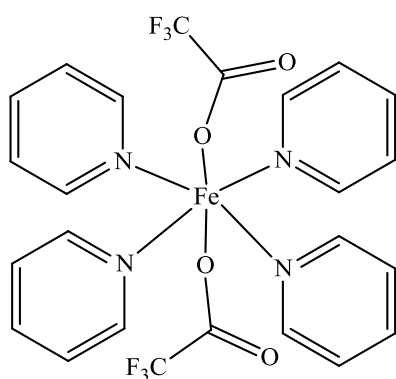


Abb. 37: Strukturformel von **VK3**.^[235]

Sowohl die Fe-O-, als auch die Fe-N-Bindungen stimmen bei den Komplexen **K7** und **K8** mit denen der Vergleichsverbindung **VK3** gut überein (Abb. 32 und Tabelle 23).

Bindungswinkel [°]	K7	K8
O(1)-Fe(1)-N(4)	86.5(1)	85.7(1)
O(1)-Fe(1)-N(4A)	93.5(1)	94.3(1)
N(4)-Fe(1)-N(1A)	119.3(1)	119.1(1)
O(1A)-Fe(1)-N(1)	93.3(1)	93.1(1)
O(1)-Fe(1)-N(1)	86.7(1)	86.9(1)
N(4)-Fe(1)-N(1)	60.7(1)	60.9(1)
C(1)-N(1)-C(6)	120.6(3)	123.1(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	142.0(2)	139.4(1)
C(6)-N(1)-Fe(1)	93.9(2)	93.7(1)
C(6)-N(4)-Fe(1)	94.6(2)	94.5(1)
N(2)-C(1)-N(3)	119.6(3)	110.3(2)
N(2)-C(1)-N(1)	123.0(3)	121.4(2)
N(3)-C(1)-N(1)	117.2(3)	128.2(2)

Tab. 24: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K7** und **K8**.

Das trigonal-planar umgebene Imin-Stickstoffatom N(1) kann in den Komplexen mit einer Summe der umgebenden Winkel von 356.5 bzw. 356.2° als sp^2 -hybridisiert betrachtet werden (Tab. 24). Die Winkel C(1)-N(1)-Fe(1) und C(6)-N(1)-Fe(1) weichen jedoch stark von dem idealtypischen Wert ab. Mit Summen der umgebenden Winkel von 357.9 und 359.5° bzw. von 355.4 und 355.7° sind die Aminstickstoffatome N(2) und N(3) der Guanidin-Funktion ebenfalls annähernd planar umgeben und sp^2 -hybridisiert.

Betrachtet man das zentrale Kohlenstoffatom C(1) der Guanidin-Funktion, so weist es bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.8° für **K7** und 359.9° für **K8** ebenfalls eine ideal planare Umgebung auf, in der alle Winkel nur geringfügig von dem Winkel eines ideal trigonal-planar umgebenen Atoms mit 120° abweichen.

In den Komplexen **K7** und **K8** bilden die beiden Moleküle des zweizähligen Liganden TMGdmpy bzw. DMEGdmpy mit dem Eisenatom zwei heteroatomare Vierringe mit einem N-Fe-N-Bisswinkel von 60.7(1) bzw. 60.9(1)°. Aufgrund dieses spitzen Bisswinkels weichen auch die restlichen Winkel relativ weit vom idealtypischen Wert eines regulären Oktaederwinkels ab. Die heteroatomaren Vierringe liegen in einer fast planaren Konformation vor. Berechnet man eine Ebene aus den an dem heteroatomaren Vierring beteiligten Atomen für

K7 bzw. **K8**, so beträgt die mittlere Abweichung der N-Atome aus der Ebene 0.023 Å bzw. 0.037 Å und die der C-Atome 0.032 Å bzw. 0.053 Å.^[213] Die Eisenatome in **K7** und in **K8** ragen nur unwesentlich (0.013 Å bzw. 0.021 Å) aus der Ebene heraus.

4.6.6.1 Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe **K7** und **K8**

4.6.6.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **K7** und **K8**

Die Messungen für **K7** und **K8** erfolgten ebenfalls bei Raumtemperatur und einer Komplexkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in MeCN bei einer Scangeschwindigkeit (V) von 100 mV/s.

Komplex	V [mV/s]	E _{ox} [mV]	E _{red} [mV]	ΔE _p [mV]	E _{1/2} [mV]	I _{ox} [μA]	I _{red} [μA]	$\frac{I_{red}}{I_{ox}}$
K7	100	-305	-420	115	-362.5	13.1	13.4	1.023
K8	100	-321	-404	83	-362.5	19.3	15.0	0.777

Tab. 25: Cyclovoltammetrische Messungen von **K7** und **K8** (Angaben in vs. NHE).

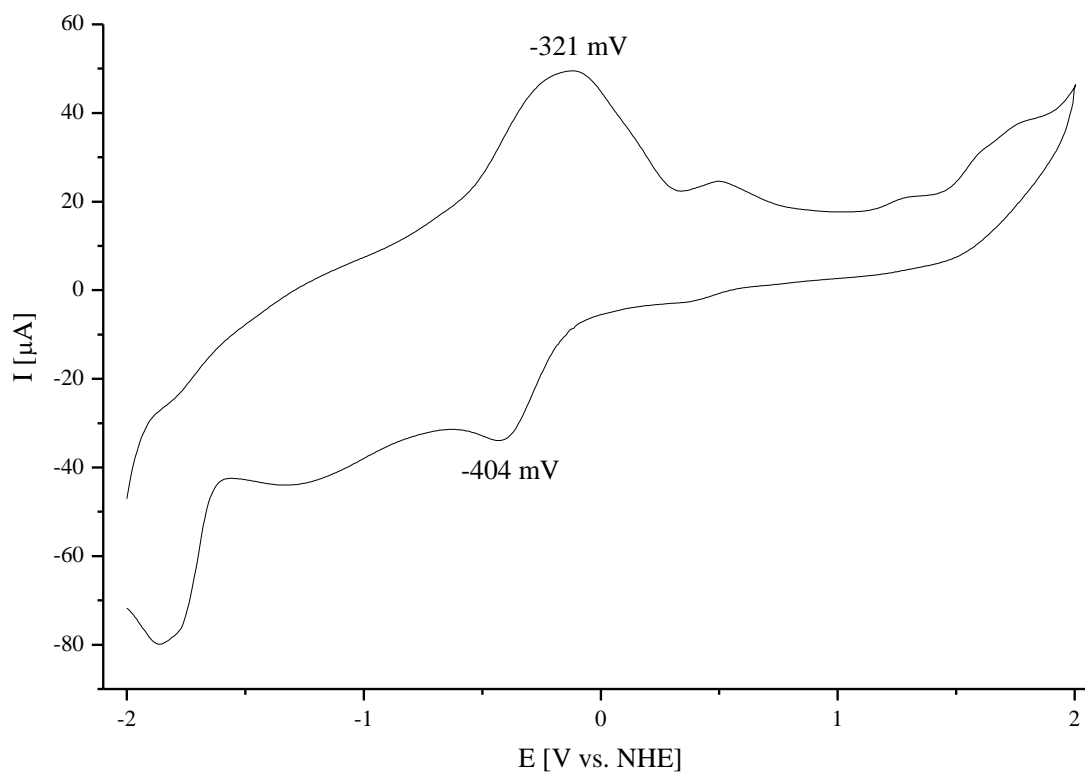


Abb. 38: Cyclovoltammogramm von **K8** in MeCN (100 mV/s).

Die Komplexe **K7** und **K8** (Abb. 38) weisen bei den cyclovoltametrischen Messungen im Reduktions- und Oxidationsbereich jeweils einen Elektronenübergang, dessen Halbstufenpotential $E_{1/2}$ jeweils bei -362.5 mV liegt. Das Verhältnis der Spitzenströme $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$ liegt bei 1.023 für **K7** bzw. 0.777 für **K8** (Tab. 25). Der Differenzbetrag ΔE_p liegt mit einem Wert von 115 mV für **K7** und 83 mV für **K8** ebenfalls deutlich über dem theoretischen Wert, weshalb man jeweils von einem quasi-reversiblen Übergang ausgehen kann.^[222-225] In beiden Fällen kann der Reduktionspeak bei -362.5 mV als $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Übergang klassifiziert werden.^[226, 227]

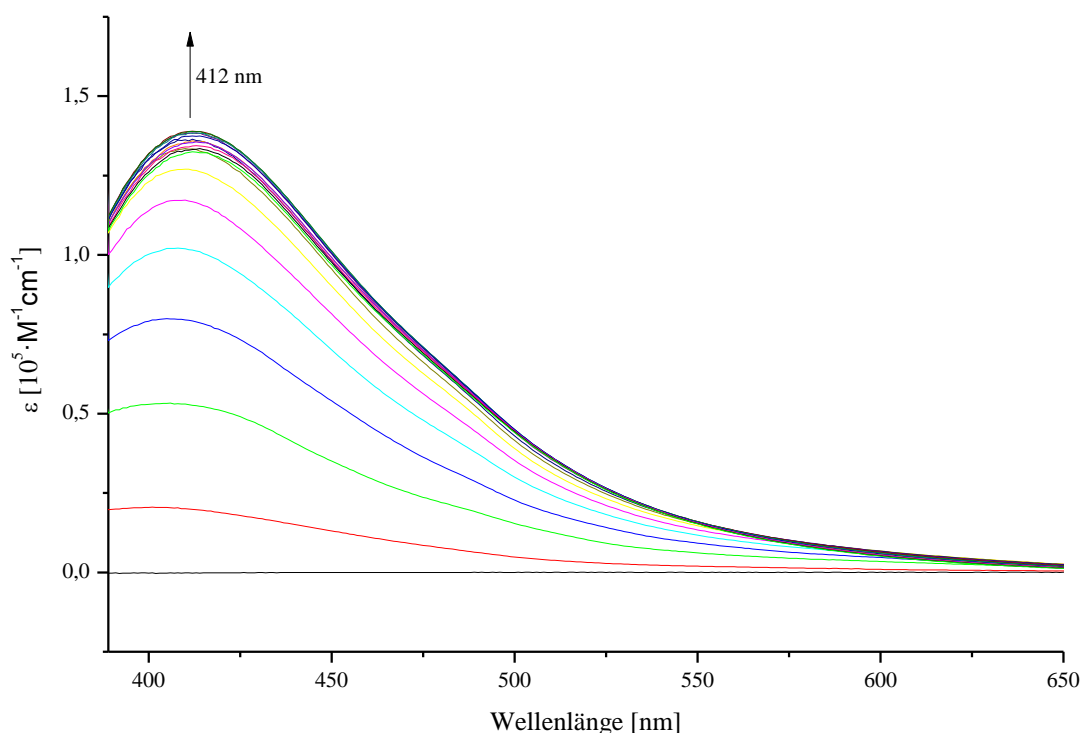
4.6.6.3 UV/Vis-Spektroskopie von **K7** und **K8**

Abb. 39: UV/Vis-Differenzspektrum von **K8** bei Reaktion mit O₂.

Die UV/Vis-Differenzspektren von **K7** und **K8** wurden bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von jeweils 30 Minuten aufgenommen, während zwischen den einzelnen Messzyklen eine Zeitdifferenz von zwei Minuten lag. Nach dem ersten Messzyklus wurden die verschlossenen Küvetten geöffnet, so dass Luftsauerstoff in die Komplexlösungen eindiffundieren konnte. Auch hier zeigte sich eine Veränderung im Absorptionsverhalten bereits nach dem ersten Messzyklus, so dass man von einer schnellen Reaktion des Komplexes mit Sauerstoff ausgehen kann.

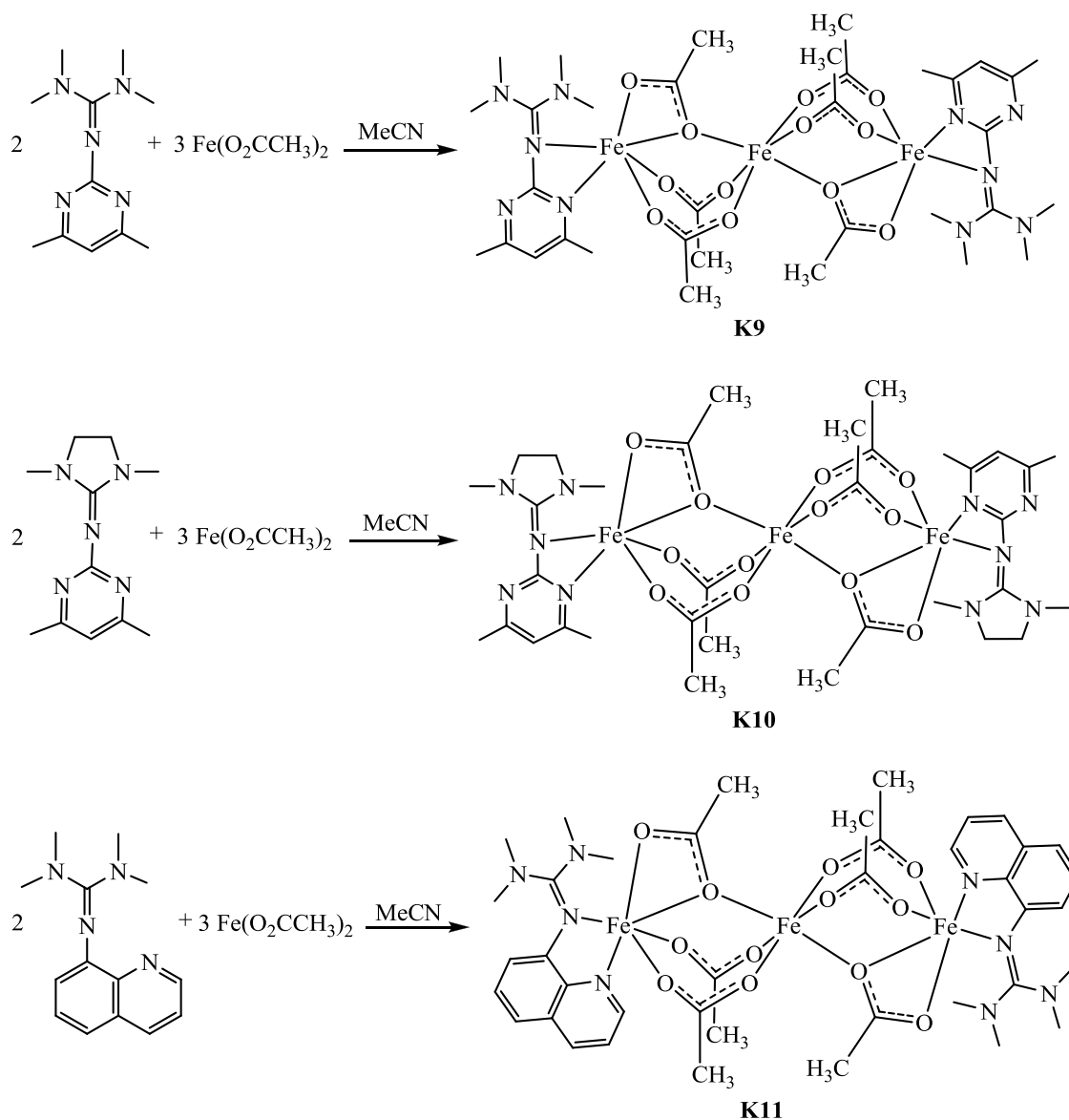
Vor der Einleitung von Sauerstoff weisen **K7** und **K8** im UV/Vis-Spektrum jeweils zwei Maxima bei 203 ($\epsilon = 2.24 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 246 nm ($\epsilon = 3.14 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bzw. 210 ($\epsilon = 2.71 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 260 nm ($\epsilon = 3.25 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Während das UV/Vis-Differenzspektrum von **K8** (Abb. 39) wie **K6** ein Maximum bei 412 nm ($\epsilon = 1.39 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) aufweist, beobachtet man bei **K7** eine Bande bei 339 nm ($\epsilon = 1.41 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die Maxima der zwei Differenzspektren können ebenfalls Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden, die auf die Entstehung von Fe-O-Fe-Spezies zurückzuführen sind.^[228, 229, 231]

4.6.7 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung der Komplexe

[Fe₃(TMGdmpy)₂(O₂CCH₃)₆] (K9), [Fe₃(DMEGdmpy)₂(O₂CCH₃)₆] (K10)und **[Fe₃(TMGqu)₂(O₂CCH₃)₆] (K11)**

Die Synthese von einkernigen hin zu mehrkernigen Komplexen kann einerseits durch die geschickte Wahl der Stöchiometrie und andererseits durch die eingesetzten Koliganden gesteuert werden.

**Schema 30:** Darstellung von **K9** bis **K11**.

Die Komplexe **K9** bis **K11** wurden durch die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ mit TMGdmpy, DMEGdmpy bzw. TMGqu im Verhältnis 3:2 in abs. MeCN hergestellt, wobei der letztgenannte Ligand TMGqu eine aus der Arbeitsgruppe HERRES-PAWLIS stammende Verbindung ist.^[187] Die in Schema 30 dargestellten Eisenkomplexe **K9**·bis **K11** wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether nach jeweils zwei Tagen in Form von goldgelben (**K9** und **K10**) bzw. dunkelroten (**K11**) Kristallen erhalten. Die Ausbeute lag zwischen 84 und 92 %.

Die Komplexe **K9** bis **K11** (Abb. 40, 41 und 44) sind dreikernig, linear aufgebaute, zentrosymmetrische Moleküle, in denen das zentrale Eisenatom in einer oktaedrischen und die terminalen Eisenatome in einer verzerrt-oktaedrischen „5+1“ Ligandenumgebung jeweils in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Das zentrale, sechsfach koordinierte Eisenatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und ist über zweizählig-verbrückende Carboxylatgruppen mit den beiden terminalen Eisenatomen verknüpft, die wiederum von zwei TMGdmpy-, DMEGdmpy- bzw. TMGqu-Molekülen koordiniert werden.

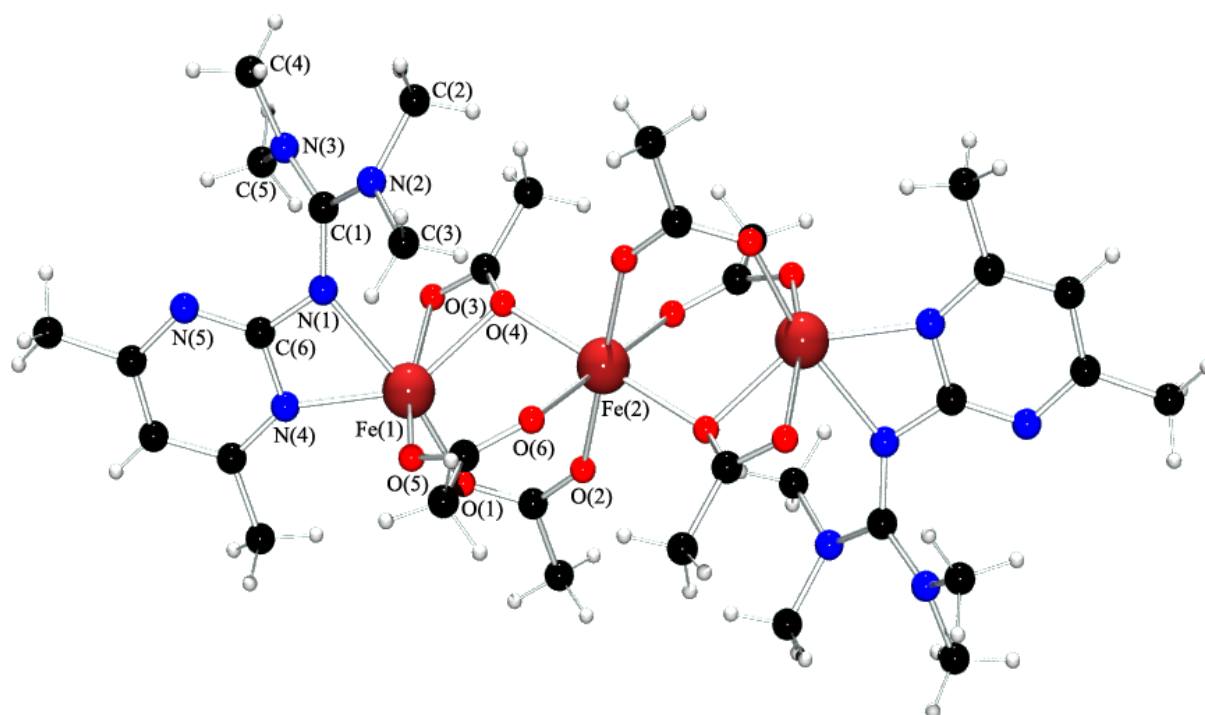


Abb. 40: Molekülstruktur von **K9** im Kristall.

Die Verbindungen **K9**·bis **K11** kristallisieren mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 9.855(1)$, $b = 11.255(1)$, $c = 11.860(2)$ Å, $\alpha = 76.753(2)$, $\beta = 72.964(2)$ und $\gamma = 77.644(2)^\circ$ für **K9**, $a = 9.6678(7)$, $b = 11.0755(8)$, $c = 12.4246(8)$ Å, $\alpha = 90.369(1)$, $\beta = 112.691(1)$ und $\gamma = 102.554(1)^\circ$ für **K10**

und $a = 9.787(2)$, $b = 10.581(2)$, $c = 11.296(3)$ Å, $\alpha = 71.012(4)$, $\beta = 82.950(5)$ und $\gamma = 84.943(3)^\circ$ für **K11**. Die Verfeinerungszyklen konvergieren bei **K9** zu $R1 = 0.0342$ und $wR2 = 0.0899$, bei **K10** zu $R1 = 0.0326$ und $wR2 = 0.0862$ und bei **K11** zu $R1 = 0.0463$ und $wR2 = 0.0794$.

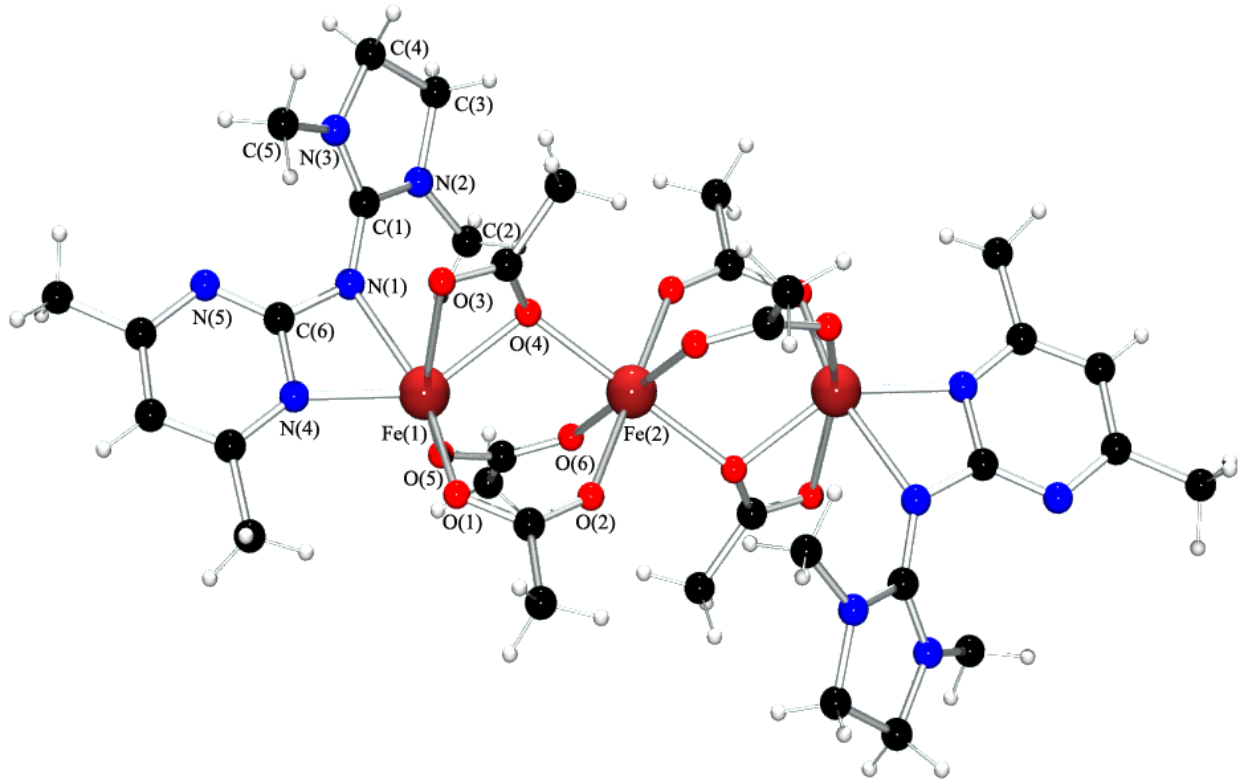


Abb. 41: Molekülstruktur von **K10** im Kristall.

Vier der Brückenliganden bilden mit dem zentralen Eisenatom, einem der terminalen Eisenatome und einem Sauerstoffatom eines weiteren Brückenliganden jeweils einen sechsgliedrigen Chelatring. Die restlichen zwei der sechs Brückenliganden sind neben der zweizähligen Verbrückung der terminalen Eisenatome mit dem zentralen Eisenatom gleichzeitig auch durch ein zweizählig-chelatverbrückendes Motiv an zwei viergliedrigen Chelatringen mit den terminalen Metallatomen beteiligt. In ein und demselben Molekül treten hier mit der zweizähligen Verbrückung und dem zweizählig-chelatverbrückenden Motiv zwei der vier häufigsten Koordinationsarten von Carboxylatliganden auf, die in Abb. 42 zusammengefasst sind.

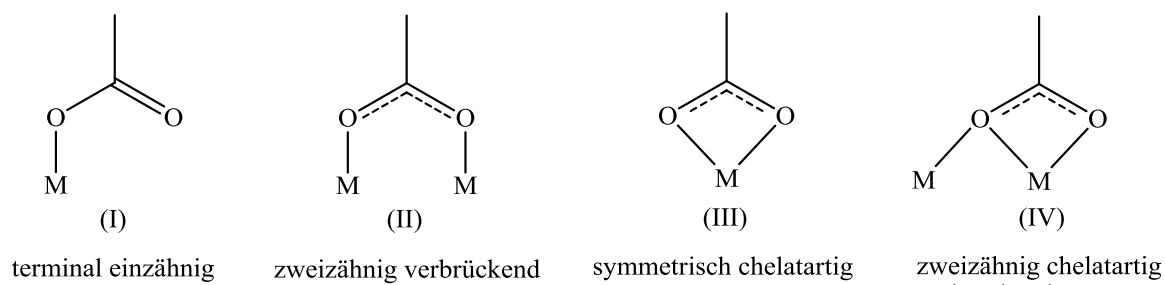


Abb. 42: Koordinationsarten von Carboxylatliganden.^[236]

Die linear dreikernig aufgebauten Komplexe **K9** bis **K11** vereinen somit die Koordinationsmerkmale der zwei am häufigsten auftretenden Struktur motive (Abb. 43 a und b) bei zweikernigen Eisenkomplexen, das sogenannte Schaufelrad- und das Windmühle-Strukturmotiv.

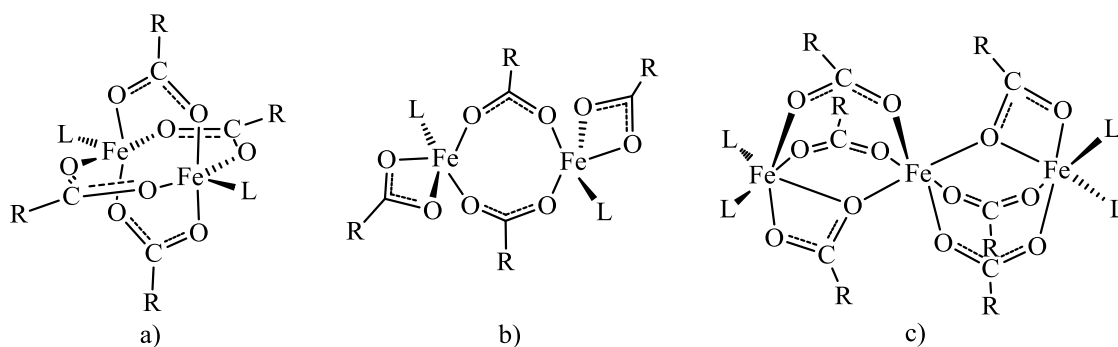


Abb. 43: Struktur motive bei zwei und dreikernigen Eisenkomplexen.^[119]

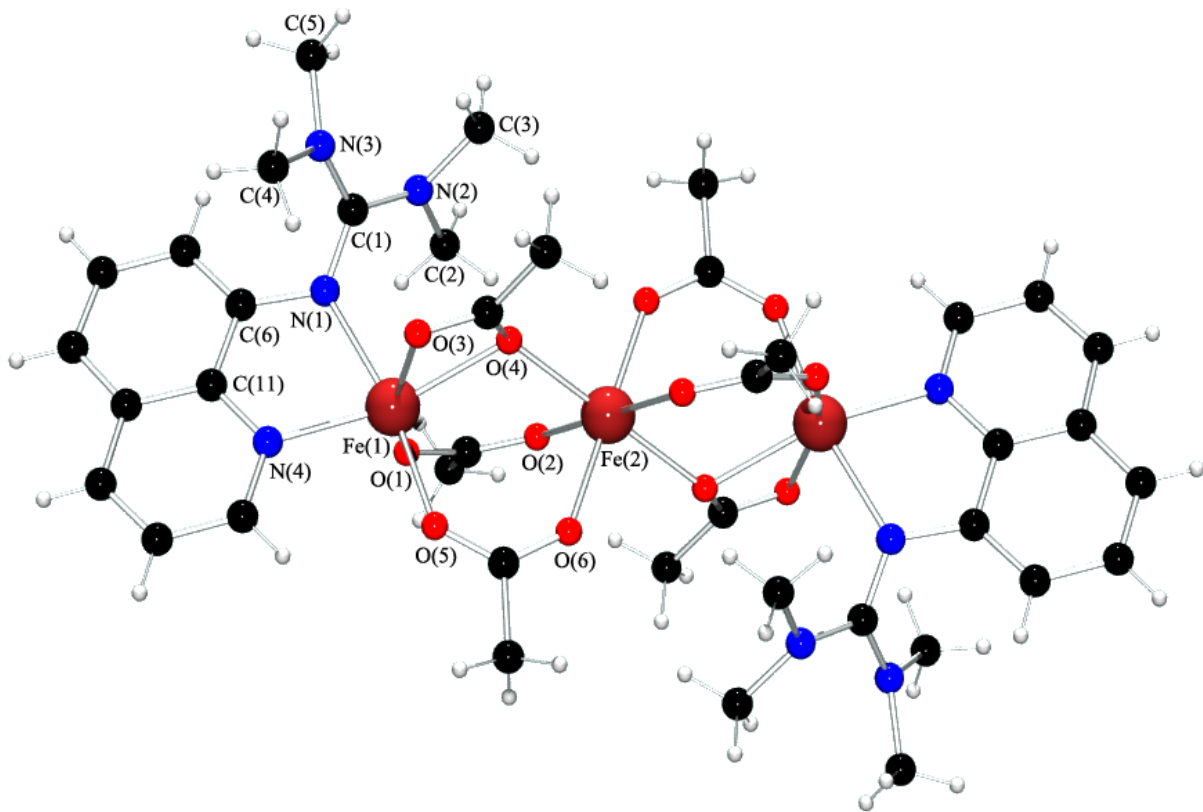


Abb. 44: Molekülstruktur von **K11** im Kristall.

Die terminalen Eisenatome sind nicht nur an Chelatringen mit O,O-Donorsätzen beteiligt, sondern sind auch Bestandteil von zwei viergliedrigen Chelatringen mit N,N-Donorsätzen. Gleichzeitig vervollständigen die beiden zweizähligen Liganden TMGdmpy, DMEGdmpy bzw. TMGqu bei den terminalen Eisenatomen jeweils eine verzerrt-oktaedrische „5+1“ Koordination, in der ein Sauerstoffatom der einzähligen Acetatgruppe weiter vom Metall entfernt ist als die restlichen Donorfunktionen.

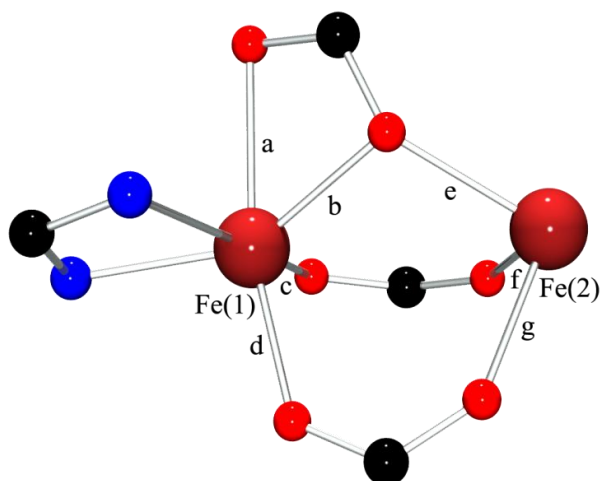


Abb. 45: Gemeinsamer Ausschnitt der Strukturen von **K9** bis **K11**.

Bindungslängen [Å]		K9	K10	K11	[Fe ₃ (O ₂ CPh) ₆ (¹ PrOx) ₂] (VK4) ^[239]
Fe-N _{gua}		2.267(2)	2.287(1)	2.208(2)	
Fe-N		2.153(2)	2.122(1)	2.141(2)	2.13(1), 2.22(1)
C _{gua} -N _{gua}		1.336(3)	1.324(2)	1.336(3)	
Fe-Fe		3.584(1)	3.428(2)	3.584(2)	3.554(2)
Fe-O	a	2.318(2)	2.402(1)	2.272(2)	2.194(8)
	b	2.128(2)	2.094(1)	2.182(2)	2.242(8)
	c	2.056(2)	2.032(1)	2.020(2)	2.013(8)
	d	2.039(2)	2.031(1)	2.102(2)	2.100(8)
	e	2.156(2)	2.150(1)	2.171(2)	2.216(8)
	f	2.083(2)	2.097(1)	2.166(2)	2.099(9)
	g	2.143(2)	2.126(1)	2.073(2)	2.106(8)

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K9** bis **K11** im Vergleich zu **VK4**.^[239]

Die isostrukturellen Verbindungen **K9** bis **K11** zeigen in den Längen ihrer Bindungen kaum Unterschiede. Die Fe-O-Bindungslängen entsprechen denen von vergleichbaren dreikernigen, linearen Eisenkomplexen (Tabelle 26 und Abb. 46).^[237-239] Mit Ausnahme der Fe-O-Bindung von a und b (Abb. 45) ist kein signifikanter Unterschied in der Länge der Fe-O-Bindungen in der axialen und äquatorialen Position der Eisenatome zu beobachten, was auf eine ausgewei-

tete Delokalisierung der π -Elektronen der Acetatgruppen über das gesamte Molekül zurückzuführen ist.

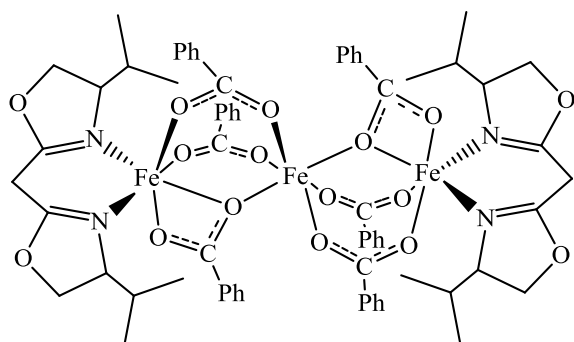


Abb. 46: Strukturformel von **VK4**.^[239]

Es zeigt sich, dass eine Abnahme der Fe-O-Bindungslänge von a eine Zunahme der Bindungslänge von b zur Folge hat, weil das zweite Sauerstoffatom vom Fe(1) fortbewegt wird.^[237, 238]

Bindungswinkel [°]	K9	K10	K11
Fe(1)-O(4)-Fe(2)	108.0(1)	107.8(1)	110.9(1)
O(5)-Fe(1)-O(4)	105.2(1)	102.2(1)	93.5(1)
O(5)-Fe(1)-N(4)	95.6(1)	101.8(1)	90.9(1)
O(4)-Fe(1)-N(4)	145.5(1)	145.1(1)	155.9(1)
O(1)-Fe(1)-N(1)	164.4(1)	160.2(1)	167.5(1)
N(4)-Fe(1)-N(1)	60.5(1)	60.2(1)	77.2(1)
O(1)-Fe(1)-O(3)	91.5(1)	94.2(1)	91.4(1)
O(5)-Fe(1)-O(1)	93.0(1)	97.4(1)	91.5(1)
O(5)-Fe(1)-O(3)	164.0(1)	158.5(1)	161.2(1)
O(1)-Fe(1)-O(4)	99.9(1)	101.9(1)	102.1(1)
O(1)-Fe(1)-N(4)	106.3(1)	99.8(1)	101.5(1)
O(5)-Fe(1)-N(1)	96.4(1)	101.8(1)	94.6(1)
O(4)-Fe(1)-N(1)	89.6(1)	91.1(1)	95.9(1)
O(4)-Fe(1)-O(3)	57.8(1)	57.8(1)	59.2(1)
N(1)-Fe(1)-O(3)	82.8(1)	94.2(1)	86.4(1)
O(2)-Fe(2)-O(4)	90.6(1)	92.9(1)	90.3(1)

Tab. 27: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K9** bis **K11**.

Die beiden Stickstoffatome N(1) und N(4) und die zwei Sauerstoffatome O(1) und O(4) bilden die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders um das terminale Fe(1), wobei die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene für **K9** und **K10** 0.065 Å und für **K11** 0.149 Å beträgt.^[181] Die mittlere Abweichung der N-Atome aus der Ebene liegt bei 0.093 Å für **K9**, 0.100 Å für **K10** und 0.172 Å für **K11**. Das Fe-Atom ragt bei **K9** 0.277 Å, bei **K10** 0.310 Å und bei **K11** 0.278 Å aus der äquatorialen Ebene heraus.

Aufgrund der geometrischen Eigenschaften des Liganden und des damit verbundenen extrem spitzen Winkels von N(4)-Fe(1)-N(1) mit einem Wert zwischen 60.2(1) und 77.2(1)° (Tab. 27) weichen die in der äquatorialen Ebene liegenden Winkel benachbarter basaler Atome und die Winkel gegenüberliegender basaler Atome der terminalen Eisenatome deutlich vom idealen Wert von 90° bzw. 180° ab.

Der Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(1) und den beiden pseudoaxialen Positionen O(3) und O(5) weicht ebenfalls mit einem Wert zwischen 158.5 und 164.0(1)° deutlich vom idealen Wert eines unverzerrten Oktaeders von 180° ab. Folge dieser Abweichungen ist eine Verzerrung der oktaedrischen Koordination, was sich auch in der Länge der Kanten des Oktaeders bemerkbar macht.

Eine Verzerrung der oktaedrischen Koordination wird somit einerseits durch den spitzen Winkel bei N(4)-Fe(1)-N(1) und andererseits durch die schwache Wechselwirkung des terminalen Eisenatoms mit dem Sauerstoff O(3) in der pseudoaxialen Positionen der einzähnigen Acetatgruppe, der vom Eisenatom in einer Entfernung von 2.318(2) bis 2.402 Å liegt, verursacht. So sind die beiden Kanten N(1)-N(4) und O(3)-O(4) der drei Komplexe mit Werten zwischen 2.188 und 2.714 Å deutlich kürzer als die restlichen Kanten des Oktaeders mit einer durchschnittlichen Länge von 3.147 bis 3.181 Å.

Die Fe-O-Bindungslängen des zentralen Eisenatoms liegen für alle drei Komplexe im Bereich von 2.073(2) bis 2.171(2) Å und entsprechen ebenfalls den Bindungslängen von vergleichbaren dreikernigen, linearen Eisenkomplexen.^[237, 238] Es ist kein signifikanter Unterschied in der Länge der Fe-O-Bindung in der axialen und äquatorialen Position zu beobachten, was auf die ausgedehnte Delokalisierung der π -Elektronen der Acetatgruppen zurückzuführen ist. Betrachtet man die beiden Sauerstoffatome O(2) und O(2A) mit einem O(2)-Fe(2)-O(2A)-Winkel von 180.0° entsprechend dem idealen Wert als die axialen Positionen des Oktaeders, so bilden die vier Sauerstoffatome O(4), O(4A), O(6) und O(6A) die äquatoriale Ebene des Oktaeders um das Fe(2), wobei alle Atome einschließlich des Eisenatoms in der Ebene liegen.

Alle Kanten des Oktaeders sind ungefähr gleich groß und liegen für alle drei Komplexe im Bereich von 2.947 bis 3.091 Å.

Bindungslängen [Å]	K9	K10	K11
N(1)-C(1)	1.336(3)	1.324(2)	1.336(3)
N(2)-C(1)	1.345(3)	1.348(2)	1.349(3)
N(3)-C(1)	1.351(4)	1.339(2)	1.360(4)
N(1)-C(6)	1.363(3)	1.358(2)	1.402(3)
N(4)-C(6)	1.366(3)	1.360(2)	
N(5)-C(6)	1.340(3)	1.336(2)	
Fe(2)-O(2)	2.083(2)	2.126(1)	2.166(2)
Fe(2)-O(4)	2.156(2)	2.097(1)	2.073(2)
Fe(2)-O(6)	2.143(2)	2.150(1)	2.171(2)

Tab. 28: Weitere ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K9** bis **K11**.

Da die Länge der Iminbindung C(1)-N(1) bei allen drei Komplexen nur geringfügig kleiner als die Länge der beiden anderen Aminbindungen C(1)-N(2) und C(1)-N(3) ist (Tab. 28) und der Strukturparameter ρ für **K9** 0.991, für **K10** 0.985 und für **K11** 0.986 beträgt, kann man von einer Delokalisierung des Elektronensystems über die ganze CN₃-Guanidin-Einheit ausgehen.^[214]

Die C-N-Bindungen N(4)-C(6) und N(5)-C(6) innerhalb des Pyrimidingerüsts in **K9** und **K10** unterscheiden sich in ihrer Länge nur unwesentlich von den Bindungslängen der Guanidin-Einheit, was für eine Delokalisierung der π -Elektronen über den gesamten Liganden sprechen würde. Betrachtet man jedoch die Ebenen N(1)-N(2)-N(3) und N(1)-N(4)-N(5), so sieht man eine Verdrillung der Ebenen um 46.9° bei **K9** bzw. 49.6° bei **K10**, die einer optimalen Wechselwirkung der π -Elektronen der Guanidin-Einheit und der des Pyrimidingerüsts entgegenwirkt. Im Falle von **K11** ist die Guanidin-Funktion um 62.8° gegen das aromatische Chinolingerüst verdrillt, so dass auch hier eine optimale Wechselwirkung der π -Elektronen der Guanidin-Einheit und mit denen des Chinolingerüsts nicht gewährleistet ist.

Bindungswinkel [°]	K9	K10	K11
C(1)-N(1)-C(6)	125.1(2)	127.2(2)	119.1(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	139.0(2)	134.0(1)	125.0(2)
C(6)-N(1)-Fe(1)	92.5(2)	91.4(1)	111.6(2)
N(1)-C(1)-N(2)	117.2(2)	120.9(1)	118.4(3)
N(1)-C(1)-N(3)	124.8(2)	129.4(1)	123.7(3)
N(2)-C(1)-N(3)	117.8(2)	109.5(1)	117.8(3)
C(1)-N(2)-C(2)	123.1(3)	111.2(2)	121.6(2)
C(1)-N(2)-C(3)	121.5(2)	125.1(2)	122.4(3)
C(2)-N(2)-C(3)	113.1(2)	122.2(2)	113.9(2)
C(1)-N(3)-C(5)	121.5(2)	126.5(2)	120.9(2)
C(1)-N(3)-C(4)	123.0(2)	111.3(2)	122.8(3)
C(5)-N(3)-C(4)	114.7(2)	121.7(2)	114.8(3)

Tab. 29: Weitere ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K9** bis **K11**.

Obwohl das zentrale Kohlenstoffatom C(1) in der Guanidin-Funktion bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.8 bis 359.9° in allen drei Komplexen eine ideal planare Umgebung aufweist (Tab. 29), sind die drei NCN-Winkel in Komplex **K10** unterschiedlich groß. Da der Winkel N(2)-C(1)-N(3) in **K10** Bestandteil eines fünfgliedrigen Ringes ist, weicht er mit 109.5(2)° deutlich von den beiden anderen Winkeln ab. Er entspricht aber ungefähr dem Innenwinkel in einem ideal planaren Fünfeck mit einem Wert von 108°.

Das Imin-Stickstoffatom N(1) kann wie die beiden Stickstoffatome N(2) und N(3) der Amino-Gruppen in den Komplexen mit einer Summe der umgebenden Winkel zwischen 353.7 und 360° ebenfalls als planar umgeben und sp²-hybridisiert betrachtet werden.

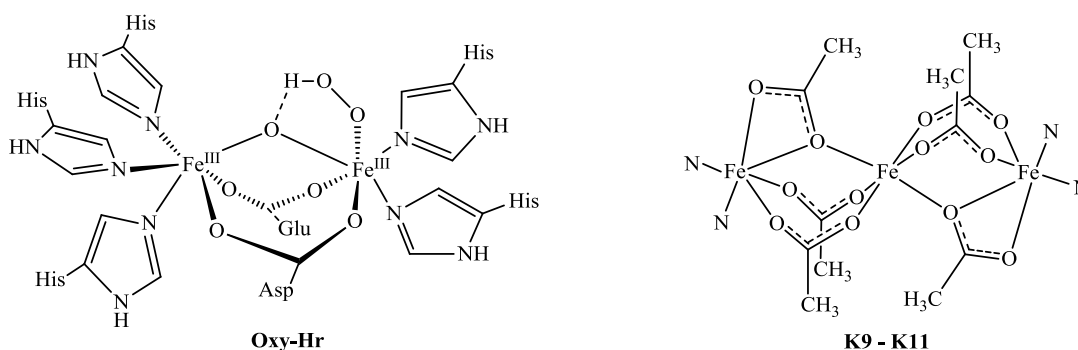
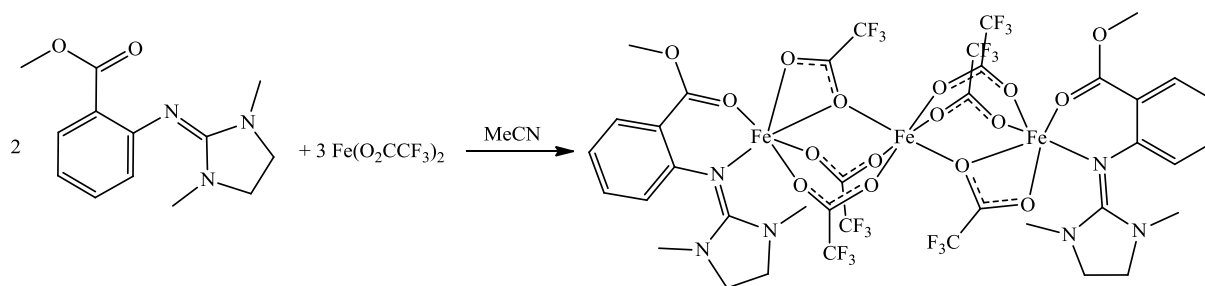


Abb. 47: Struktur des aktiven Zentrums des Hämerythrins im Vergleich zu **K9** bis **K11**.^[51]

Die zweikernigen Untereinheiten der Komplexe **K9** bis **K11** weisen interessante Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Hämerythrin auf (Abb. 47).^[51] Betrachtet man die chelatbildende Carboxylatgruppe als Modell für die μ -Oxo-Brücke und für das koordinierte Sauerstoffmolekül sowie die terminalen Stickstoffliganden als Modell für die Histidincharakteristik des Hämerythrins, dann bestehen die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Modell und dem Vorbild nur noch in der Metalloxidationsstufe der Komplexe.

4.6.8 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von Komplex $[\text{Fe}_3(\text{DMEGasme})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6]$ (**K12**)



Schema 31: Darstellung von **K12**.

Der Komplex **K12** wird durch die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ mit DMEGasme im Verhältnis 3:2 in abs. MeCN hergestellt. Der in Schema 31 dargestellte Eisenkomplex **K12** wurde durch Gasphasendiffusion von Diethylether nach zwei Tagen in Form von goldgelben Kristallen erhalten. Dabei koordinieren zwei DMEGasme-Moleküle terminal an zwei von drei $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ -Molekülen zu einem dreikernigen Komplex. Die Ausbeute betrug 84 %.

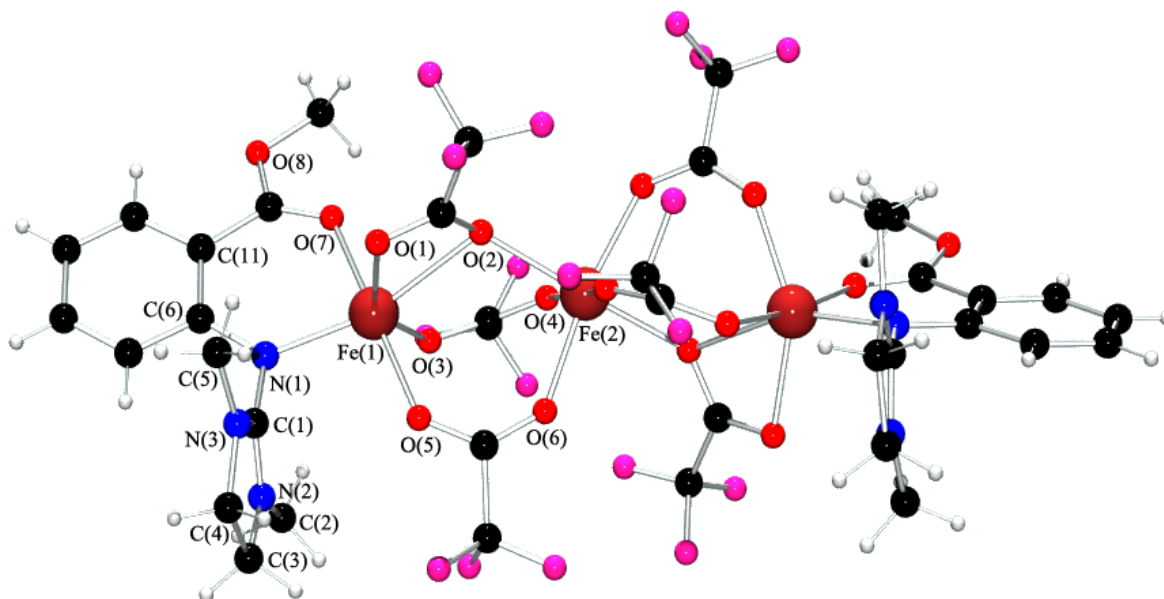


Abb. 48: Molekülstruktur von **K12** im Kristall.

K12 kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellkonstanten $a = 15.911(2)$, $b = 16.282(2)$, $c = 19.521(3)$ Å und $\beta = 101.859(3)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0473$ und $wR2 = 0.1082$.

Verbindung **K12** ist ein neutraler, dreikerniger, linear aufgebauter Komplex, in dem alle Eisenatome in einer oktaedrischen Ligandenumgebung in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Das zentrale Eisenatom ist wie in den Komplexen **K9** bis **K11** über zweizählig-verbrückende Carboxylatgruppen mit den beiden terminalen Eisenatomen verknüpft. Vier der Brückenliganden bilden mit dem zentralen Eisenatom, den beiden terminalen Eisenatomen und zwei Sauerstoffatomen der beiden anderen Brückenliganden vier sechsgliedrige Chelatringe. Die zwei letztgenannten Brückenliganden sind neben der einzähligen Verbrückung der terminalen Eisenatome mit dem zentralen Eisenatom gleichzeitig auch durch ein zweizählig-chelatverbrückendes Motiv an zwei viergliedrigen Chelatringen mit den terminalen Metallatomen beteiligt.

Die terminalen Eisenatome sind nicht nur an Chelatringen mit O,O-Donorsätzen beteiligt, sondern sind auch Bestandteil von zwei sechsgliedrigen Chelatringen mit N,O-Donorsätzen der DMEG-Liganden. Gleichzeitig vervollständigen die beiden zweizähligen DMEG-Liganden bei den terminalen Eisenatomen jeweils eine verzerrt-oktaedrische „5+1“-Koordination, in der ein Sauerstoffatom der einzähligen Acetatgruppe weiter vom Metall entfernt ist als die restlichen Donorfunktionen. Der Abstand zum Eisenzentrum beträgt $2.415(2)$ Å und ist somit ca. 0.2 Å größer als die restlichen Fe-O-Abstände.

Bindungslängen/Atomabstände [Å]			
Fe(1)-O(1)	2.185(2)	Fe(1)-O(2)	2.415(2)
Fe(1)-O(3)	2.055(2)	Fe(2)-O(2)	2.156(2)
Fe(1)-O(5)	2.098(2)	Fe(2)-O(4)	2.105(2)
Fe(1)-O(7)	2.092(2)	Fe(2)-O(6)	2.114(2)
Fe(1)-N(1)	2.061(2)	Fe(1)Fe(2)	3.787(2)
Bindungswinkel [°]			
O(3)-Fe(1)-N(1)	114.7(1)	N(1)-Fe(1)-O(1)	100.2(1)
O(3)-Fe(1)-O(7)	85.4(1)	O(7)-Fe(1)-O(1)	92.3(1)
N(1)-Fe(1)-O(7)	87.0(1)	O(5)-Fe(1)-O(1)	94.4(1)
O(3)-Fe(1)-O(5)	88.4(1)	O(4)-Fe(2)-O(6)	91.8(1)
N(1)-Fe(1)-O(5)	93.1(1)	O(4)-Fe(2)-O(2)	85.4(1)
O(7)-Fe(1)-O(5)	173.2(1)	O(6)-Fe(2)-O(2)	96.6(1)
O(3)-Fe(1)-O(1)	144.8(1)	O(4A)-Fe(2)-O(6)	170.5(1)

Tab. 30: Ausgewählte Bindungslängen/Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **K12**.

Das Stickstoffatom N(1) und die drei Sauerstoffatome O(2), O(5) und O(7) bilden die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders um Fe(1), wobei die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene 0.27 Å und die des N-Atoms 0.31 Å beträgt. Das Eisenatom ragt 0.16 Å aus der äquatorialen Ebene heraus. Aufgrund der geometrischen Eigenschaften des Liganden und durch das weiter vom Fe(1)-Zentrum liegende Sauerstoffatom O(2) wird eine Verzerrung der oktaedrischen Koordination verursacht, mit der auch eine Abweichung der in der äquatorialen Ebene liegenden Winkel benachbarter basaler Atome und der Winkel gegenüberliegender basaler Atome der terminalen Eisenatome deutlich vom idealen Wert von 90° bzw. 180° einhergeht.

Der Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(1) und den beiden pseudoaxialen Positionen O(1) und O(3) weicht ebenfalls mit 144.8(1)° deutlich vom idealen Wert eines unverzerrten Oktaeders von 180° ab (Tab. 30). Die Verzerrung der oktaedrischen Koordination macht sich auch in der Länge der Kanten des Oktaeders bemerkbar.

Die drei Kanten O(3)-O(5), O(3)-O(7) und O(7)-N(1) mit Werten zwischen 2.814 Å und 2.894 Å sind deutlich kürzer als die restlichen Kanten des Oktaeders mit einer durchschnittlichen Länge von 3.198 Å.

Die vier Sauerstoffatome O(2), O(2A), O(4) und O(6A) bilden die äquatoriale Ebene des Oktaeders um das Fe(2). Die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene beträgt 0.056 Å. Das Eisenatom ragt 0.0116 Å aus der äquatorialen Ebene heraus. Die beiden Sauerstoffatome O(4A) und O(6) besetzen mit einem O(4A)-Fe(2)-O(6)-Winkel von 170.5(1)° die axialen Positionen des Oktaeders. Alle Kanten des Oktaeders liegen in einem Bereich von 2.890 bis 3.187 Å. Die Winkel zwischen dem zentralen Eisenatom und den einzelnen benachbarten Sauerstoffatomen variieren zwischen 85.4(1)° und 96.6(1)° um den idealtypischen Wert von 90°.

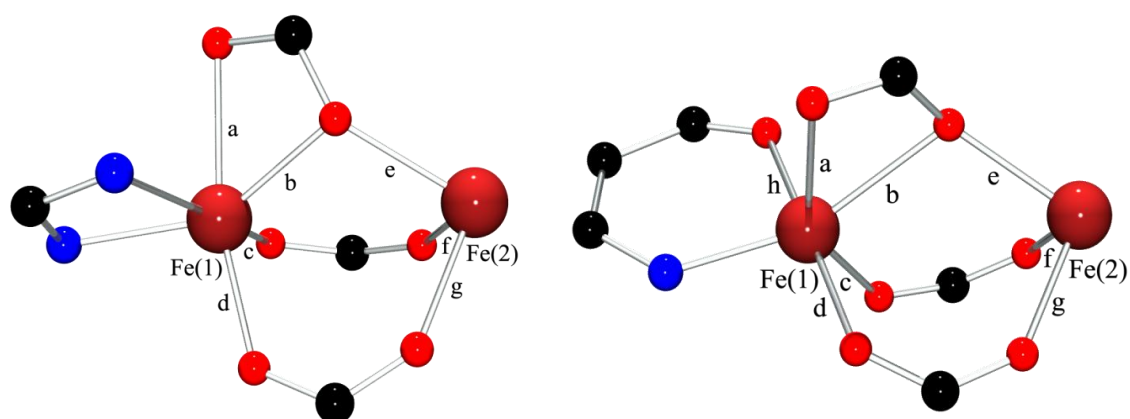


Abb. 49: Gemeinsamer Ausschnitt der Strukturen von **K9** bis **K11** (links in der Abb.) im Vergleich zu **K12** (rechts in der Abb.).

Bindungslängen [Å]		K9	K10	K11	K12
Fe-N _{gua}		2.267(2)	2.287(1)	2.208(2)	2.061(2)
Fe-N		2.153(2)	2.122(1)	2.141(2)	
C _{gua} -N _{gua}		1.336(3)	1.324(2)	1.336(3)	1.370(3)
Fe-Fe		3.584(1)	3.428(2)	3.584(2)	3.787(2)
Fe-O	a	2.318(2)	2.402(1)	2.272(2)	2.185(2)
	b	2.128(2)	2.094(1)	2.182(2)	2.415(2)
	c	2.056(2)	2.032(1)	2.020(2)	2.098(2)
	d	2.039(2)	2.031(1)	2.102(2)	2.055(2)
	e	2.156(2)	2.150(1)	2.171(2)	2.156(2)
	f	2.083(2)	2.097(1)	2.166(2)	2.114(2)
	g	2.143(2)	2.126(1)	2.073(2)	2.105(2)
	h				2.092(2)

Tab. 31: Vergleich der Komplex **K9** bis **K11** mit **K12**.

Die isostrukturellen Verbindungen **K9** bis **K11** zeigen ebenso wie die Verbindung **K12** in den Längen ihrer Bindungen kaum Unterschiede (Tab. 31). Auch in **K12** zeigt sich, dass eine Abnahme der Fe-O-Bindungslänge von a (Abb. 49) eine Zunahme der Bindungslänge von b zur Folge hat.^[237, 238]

Die Fe-O-Bindungslängen entsprechen denen von vergleichbaren dreikernigen, linearen Eisenkomplexen.^[237-239] Mit Ausnahme der Fe-O-Bindung b des Komplexes **K12** mit einem Wert von 2.415(2) Å ist kein signifikanter Unterschied in der Länge der Fe-O-Bindungen in der axialen und äquatorialen Position der Eisenatome zu beobachten, was auf eine ausgeweitete Delokalisierung der π -Elektronen der Acetatgruppen über das gesamte Molekül zurückzuführen ist.

Bindungslängen/Atomabstände [Å]			
N(1)-C(1)	1.370(3)	N(2)-C(3)	1.466(4)
N(1)-C(6)	1.394(4)	N(3)-C(1)	1.325(4)
N(2)-C(1)	1.327(4)	N(3)-C(5)	1.443(4)
N(2)-C(2)	1.442(4)	N(3)-C(4)	1.455(4)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(1)-C(6)	115.5(2)	C(1)-N(3)-C(5)	125.7(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	115.0(2)	C(1)-N(3)-C(4)	111.3(3)
C(6)-N(1)-Fe(1)	128.5(2)	C(5)-N(3)-C(4)	122.3(3)
C(1)-N(2)-C(2)	126.4(3)	N(3)-C(1)-N(2)	111.1(3)
C(1)-N(2)-C(3)	110.7(3)	N(3)-C(1)-N(1)	125.1(3)
C(2)-N(2)-C(3)	122.9(3)	N(2)-C(1)-N(1)	123.7(3)

Tab. 32: Weitere ausgew. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **K12**.

Das zentrale Kohlenstoffatom C(1) in der Guanidin-Funktion weist eine ideal planare Umgebung mit einer Summe der umgebenden Winkel von 359.9° auf (Tab. 32).

Das Imin-Stickstoffatom N(1) kann wie die beiden Stickstoffatome N(2) und N(3) der Amino-Gruppen im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 359.0°, 360.0° und 359.3° ebenfalls als ideal planar und sp^2 -hybridisiert betrachtet werden. Sowohl die Länge der Iminbindung C(1)-N(1), die mit 1.370(3) Å nur geringfügig größer als die Länge der beiden anderen Aminbindungen C(1)-N(2) mit 1.327(4) Å und C(1)-N(3) mit 1.325(4) Å ist, als auch der Strukturparameter ρ der Guanidin-Funktion, der 1.033 beträgt, weisen auf eine

Delokalisierung des Elektronensystems über die ganze CN_3 -Guanidin-Einheit hin.^[214]

Aufgrund einer Verdrillung um 97.2° der Guanidin-Funktion und des aromatischen Phenylgerüsts, also der Ebenen N(1)-N(2)-N(3) und C(6)-C(7)-C(11), ist eine optimale Wechselwirkung der π -Elektronen der Guanidin-Einheit und die des Phenylgerüsts nicht gewährleistet.

Das Auftreten der Verschiebung von Carboxylat-Bindungslängen, wie die Bindungen a und b in Abb. 49, zeugt von der Flexibilität der Verbindungen **K9** bis **K12** und ihrer biomimetischen Nähe zu den entsprechenden biologischen Systemen.

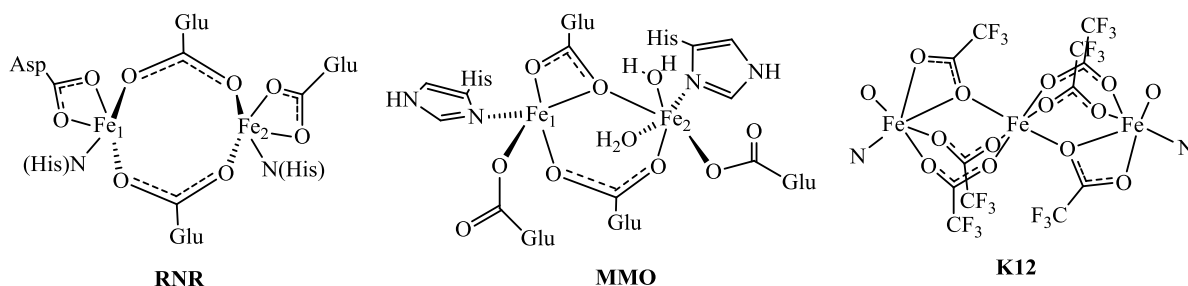


Abb. 50: Struktur der aktiven Zentren der RNR und MMO im Vergleich zu **K12**.^[59, 81, 83]

Die zweikernigen Untereinheiten des Komplexes **K12** weisen interessante Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenasen auf, insbesondere dann, wenn der terminal gebundene Sauerstoff der chelatbildenden Carboxylatgruppe als Platzhalter für den möglichen Einbau eines Sauerstoffmoleküls angesehen wird (Abb. 50).^[59, 61, 82, 83, 240, 241] **K12** erfüllt mit der räumlichen Stellung seiner beiden Guanidin-Stickstoffatome auch die Bedingung der *syn*-Koordination der Stickstoffatome, die in den aktiven Zentren der carboxylatreichen Nicht-Häm-Dieisen-Enzyme Methan-Monooxygenase und Ribonukleotid-Reduktase bezüglich der Aktivierung von Sauerstoff und der Oxidation des Substrates eine wesentliche Rolle spielt.^[121]

4.6.8.1 Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe **K9** bis **K12**4.6.8.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **K9** bis **K12**

Die cyclovoltammetrischen Messungen für **K9** bis **K12** erfolgten ebenfalls bei Raumtemperatur und einer Komplexkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in MeCN bei einer Potentialänderung (V) von 100 mV/s. Als interner Standard wurde Ferrocen ($Fc/Fc^+ = 400$ mV vs. NHE) verwendet.

Komplex	V [mV/s]	E_{ox} [mV]	E_{red} [mV]	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	I_{ox} [μ A]	I_{red} [μ A]	$\frac{I_{red}}{I_{ox}}$
K9	100	-577	-522	55	-549.5	28.7	27.1	0.944
K10	100	-310	-255	55	-282.5	12.1	11.7	0.967
K11	100	-470	-411	59	-440.5	6.9	7.9	1.145
K12	100	-426	-481	55	-453.5	16.9	16.9	1.000

Tab. 33: Cyclovoltammetrische Messungen von **K9** bis **K12** (Angaben in vs. NHE).

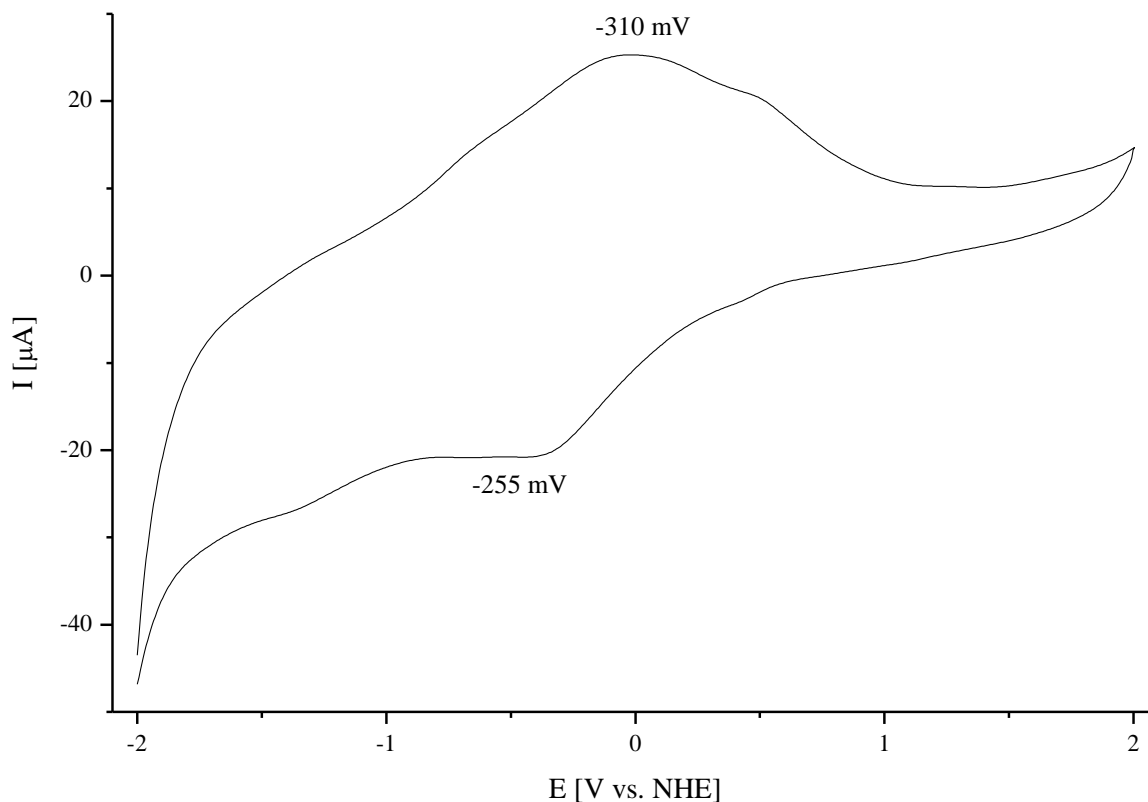


Abb. 51: Cyclovoltammogramm von **K10** in MeCN (100 mV/s).

Alle dreikernigen Komplexe **K9** bis **K12** weisen bei den cyclovoltametrischen Messungen im Reduktions- und Oxidationsbereich jeweils einen Elektronenübergang auf (Tab. 33 und Abb. 51), dessen Halbstufenpotential $E_{1/2}$ zwischen -282.5 und -549.5 mV liegt. Das Verhältnis der Spitzenströme $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$ liegt zwischen 0.944 und 1.145 und spricht in allen vier Fällen für einen reversiblen Übergang (Tabelle 33). Der Differenzbetrag ΔE_p beträgt liegt bei allen vier Komplexen nahe dem idealtypischen Wert und würde damit ebenfalls jeweils für einen reversiblen Übergang stehen. In allen vier Fällen können die Reduktionspeaks einer Reduktion des Liganden zugeordnet werden.^[226, 227]

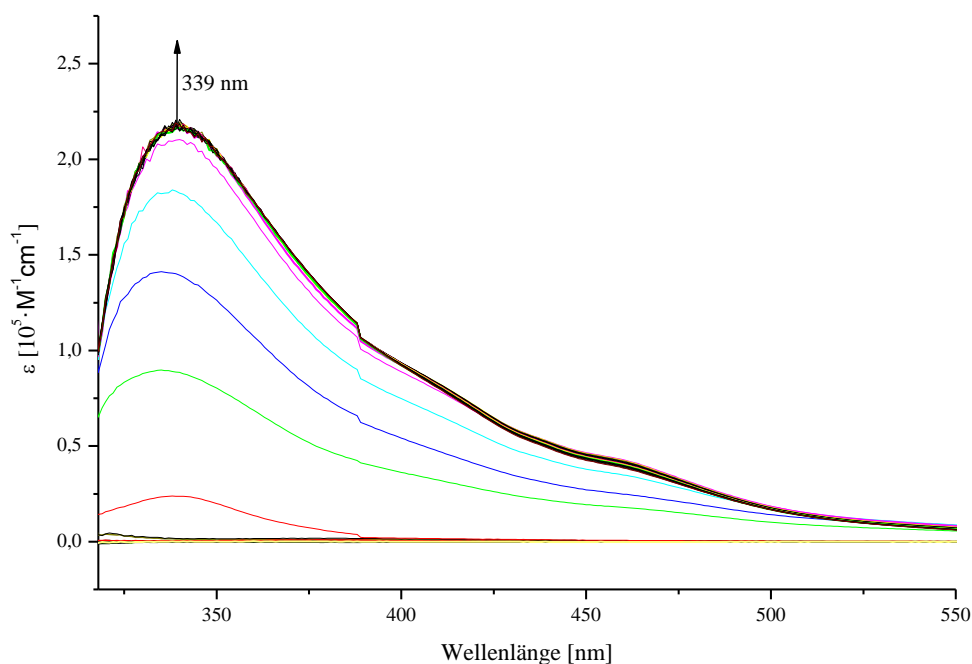
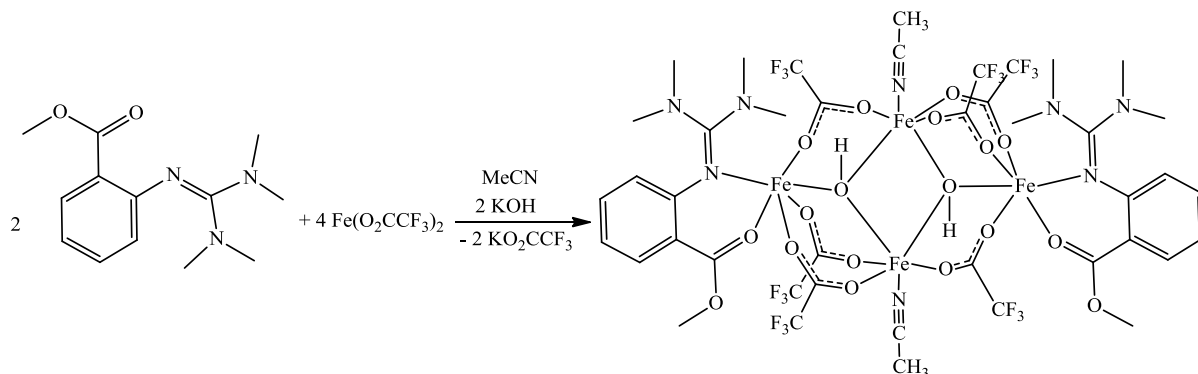
4.6.8.3 UV/Vis-Spektroskopie von **K9** und **K10**

Abb. 52: UV/Vis-Differenzspektrum von **K10** bei Reaktion mit O_2 .

Das UV/Vis-Differenzspektrum von **K9** und **K10** (Abb. 52) wurden ebenfalls bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 30 Minuten aufgenommen, während zwischen den einzelnen Messzyklen eine Zeitdifferenz von zwei Minuten lag. Nach dem ersten Messzyklus wurde die verschlossene Küvette geöffnet, so dass Luftsauerstoff und / oder Wasser in die Komplexlösung eindiffundieren konnte. Die Komplexlösung reagierte schnell mit dem Luftsauerstoff und / oder dem Wasser, was durch die Veränderung im Absorptionsverhalten bereits nach dem ersten Messzyklus erkennbar war.

Die Komplexe **K9** und **K10** verfügen nach der Reaktion mit Luftsauerstoff im UV/Vis-Differenzspektrum jeweils über ein Maximum bei 332 nm ($\epsilon = 1.32 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bzw. 339 nm ($\epsilon = 2.19 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), das jeweils einem Sauerstoff-Eisen-Charge-Transfer-Übergang einer Fe-O-Fe-Spezies zugeordnet werden kann.^[229]

4.6.9 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von Komplex

[Fe₄(TMGasme)₂(μ₃-OH)₂(μ₂-O₂CCF₃)₆·2(MeCN)] (K13)**Schema 32:** Darstellung von **K13**.

Der vierkernige, neutrale Komplex **K13** wird in Anlehnung an Eremenko et al.^[242], Wikstrom et al.^[243] und Tokarev et al.^[244] durch die Umsetzung von Fe(O₂CCF₃)₂ mit TMGasme und KOH im Verhältnis 2:1:1 in abs. MeCN hergestellt.

Der in Schema 32 dargestellte Eisenkomplex **K13** wurde durch Gasphasendiffusion von Diethylether in Form von dunkelroten Kristallen erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei werden die vier Eisenatome von zwei Acetonitril-Molekülen, sechs Trifluoracetat- und zwei Hydroxy-Gruppen, sowie zwei zweizähligen TMGasme-Molekülen umgeben (Abb. 53). Die Ausbeute betrug 65 %. Die vierkernige Verbindung **K13** ist wie die ein- und dreikernigen Verbindungen **K1** bis **K12** ebenfalls sehr luftempfindlich. Sie verfärbt sich auch bereits nach wenigen Minuten an der Luft.

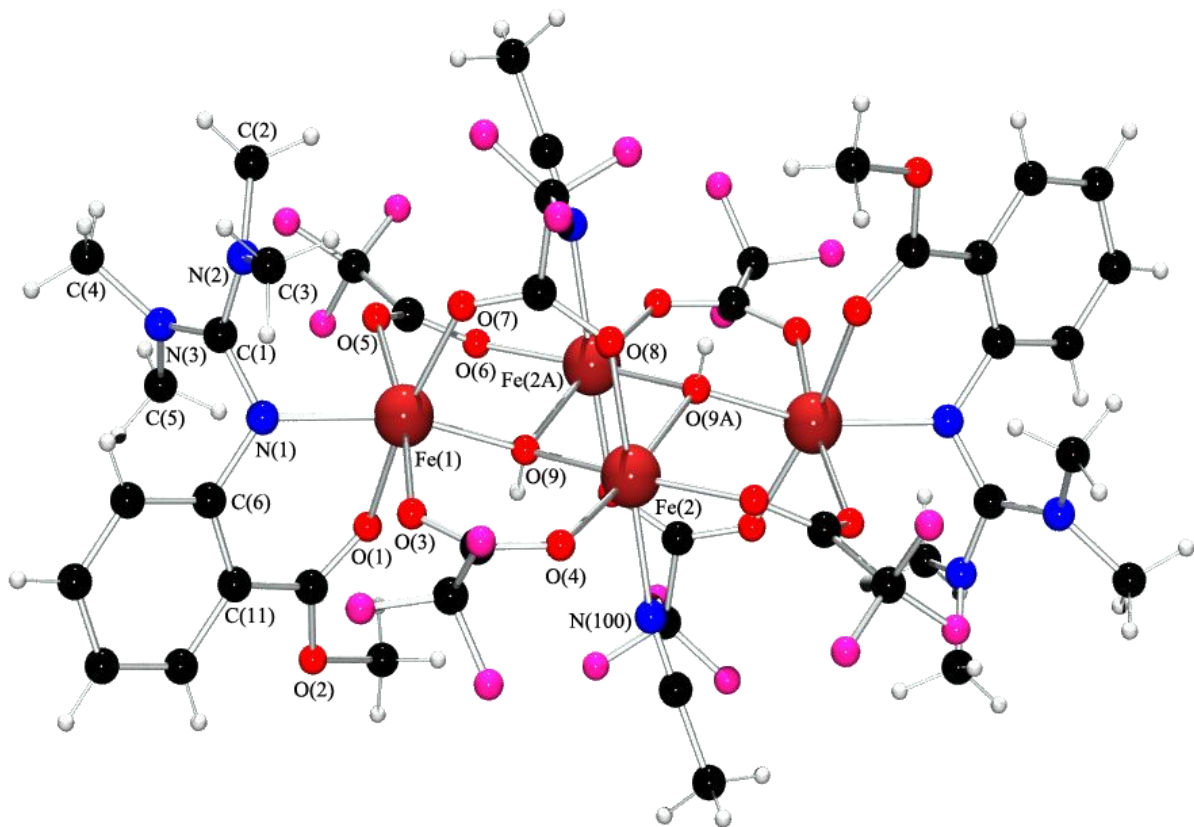


Abb. 53: Molekülstruktur von **K13** im Kristall.

K13 kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 14.593(2)$, $b = 12.951(2)$, $c = 16.198(2)$ Å und $\beta = 97.324^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0586$ und $wR2 = 0.0789$. Komplex **K13** ist ein vierkerniges, sesselartig aufgebautes, zentrosymmetrisches Molekül, indem alle Eisenatome in einer oktaedrischen Ligandenumgebung jeweils in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Das kristallographische Inversionszentrum liegt mitten in der Ebene der $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ -Einheit. Diese stellt einen viergliedrigen Chelating dar, indem die beiden Eisenatome und die zwei Sauerstoffatome in einer Ebene liegen. Die vier Eisenatome liegen ebenfalls genau in einer Ebene, was durch einen Winkel von 0.0° zwischen den $\text{Fe}(1)\text{Fe}(2)\text{Fe}(2\text{A})$ - und $\text{Fe}(1\text{A})\text{Fe}(2)\text{Fe}(2\text{A})$ -Ebenen bestätigt wird. Die Sauerstoffatome $\text{O}(9)$ und $\text{O}(9\text{A})$ ragen jeweils 0.523 Å aus der Ebene der vier Fe-Atome heraus.

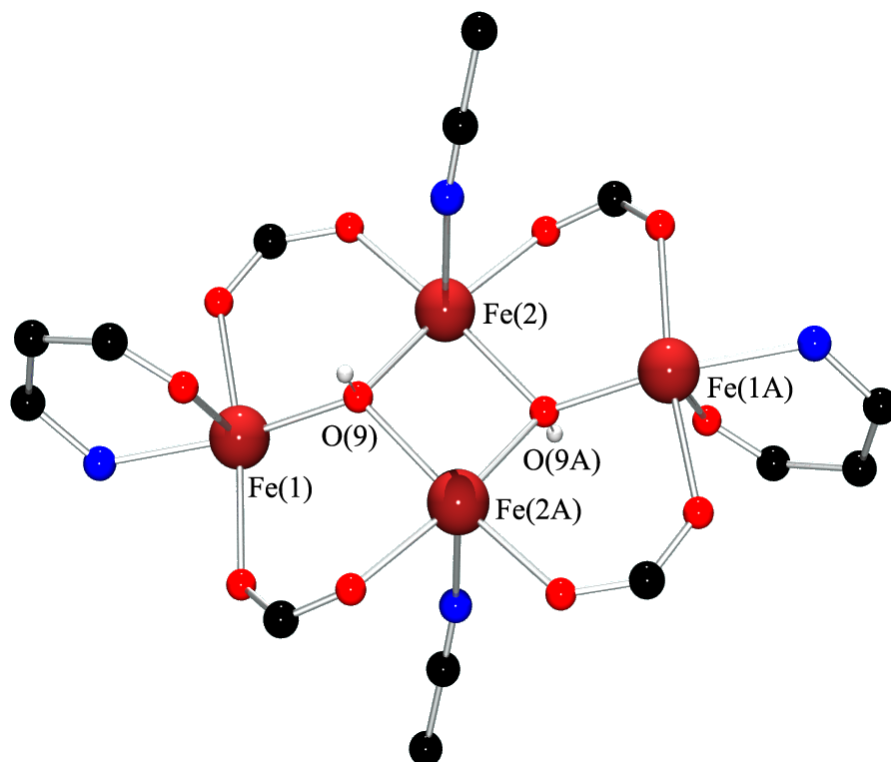


Abb. 54: Ausschnitt der Molekülstruktur von **K13** im Kristall.

Die Eisenatome Fe(1) und Fe(2), sowie Fe(1A) und Fe(2A) sind jeweils über zwei Trifluoracetat-Moleküle miteinander verbrückt. Die Eisenatome Fe(1) und Fe(2a), sowie Fe(1A) und Fe(2) sind hingegen jeweils über nur ein Trifluoracetat-Molekül miteinander verbunden. Der Abstand zwischen Fe(1) und Fe(2), sowie Fe(1A) und Fe(2A) ist dementsprechend um ca. 0.16 Å kürzer als zwischen Fe(1) und Fe(2A), sowie Fe(1A) und Fe(2). Der Abstand zwischen Fe(2) und Fe(2A) ist aufgrund der Verbrückung durch die beiden Hydroxy-Gruppen mit einem Wert von 3.201 Å deutlich kürzer als die restlichen Fe-Fe-Atomabstände mit einem Wert zwischen 3.540 Å und 3.695 Å (Abb. 54).

Die oktaedrische Koordinationssphäre der beiden Eisenatome der $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ -Einheit wird neben den Carboxygruppen und den Hydroxy-Gruppen jeweils durch ein Acetonitril-Molekül vervollständigt. Die beiden restlichen Eisenatome ragen jeweils 1.233 Å aus der Ebene der $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ -Einheit nach oben bzw. unten heraus und sind durch die beiden Hydroxy-Gruppen und durch Carboxygruppen mit der $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ -Einheit verbrückt. Außer durch die drei Sauerstoffatome der drei verbrückenden Acetatgruppen und der Hydroxy-Gruppe wird die oktaedrische Koordination der beiden äußeren Eisenatome jeweils durch ein Carbonylsauerstoffatom der Estergruppe und ein Imin-Stickstoffatom der Guanidin-Funktion des TMGase vervollständigt. Alle sechs Brückenliganden bilden jeweils mit zwei Eisenatomen

und einer Hydroxy-Gruppe einen sechsgliedrigen Chelatring. Die äußeren beiden Eisenatome sind gleichzeitig auch Bestandteil von zwei weiteren sechsgliedrigen Chelatringen mit N,O-Donorsätzen.

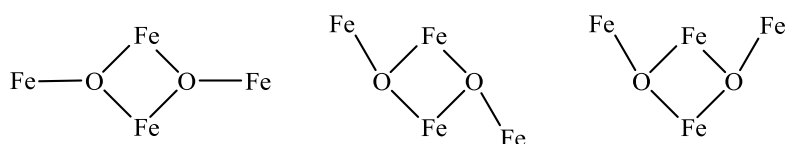


Abb. 55: Unterschiedliche räumliche Anordnung der Fe-Atome in einer $[\text{Fe}_4\text{O}_2]$ -Einheit.^[243-247]

Vierkernige μ_3 -sauerstoffverbrückte Eisen-Carboxylat-Komplexe sind schon intensiv untersucht worden.^[245-252] Der Komplex $[\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_6]$ ist die erste Verbindung, über die berichtet worden ist.^[245] Die meisten Verbindungen liegen entweder in einer gewinkelten, schmetterlingsartigen oder in einer planaren Anordnung vor (Abb. 55).^[246-250] In den meisten Fällen liegen die Eisenatome der genannten Verbindungen aber in der Oxidationsstufe +3 vor und weisen eine Oxo-Gruppe anstelle einer Hydroxo-Gruppe wie im Falle von **K13** auf. Bis jetzt sind nur wenige Beispiele für tetranukleare μ_3 -hydroxyverbrückte Eisenkomplexe bekannt.^[252]

Bindungslängen/Atomabstände [\AA]			
Fe(1)-O(9)	2.039(2)	Fe(2)-O(4)	2.111(2)
Fe(1)-O(7)	2.125(2)	Fe(2)-O(8)	2.148(2)
Fe(1)-N(1)	2.129(3)	Fe(2)-O(9A)	2.166(2)
Fe(1)-O(3)	2.151(2)	Fe(2)-N(100)	2.211(3)
Fe(1)-O(5)	2.186(2)	Fe(1)···Fe(2)	3.540
Fe(1)-O(1)	2.188(2)	Fe(1)···Fe(2A)	3.695
Fe(2)-O(9)	2.055(2)	Fe(2)···Fe(2A)	3.201
Fe(2)-O(6A)	2.086(2)	Fe(1)···Fe(1A)	6.490

Tab. 34: Ausgewählte Bindungslängen/Atomabstände [\AA] von **K13**.

Bindungswinkel [°]			
O(9)-Fe(1)-O(7)	90.5(1)	Fe(1)-O(9)-Fe(2A)	122.9(1)
O(9)-Fe(1)-N(1)	159.6(1)	Fe(2)-O(9)-Fe(2A)	98.6(1)
O(7)-Fe(1)-N(1)	109.9(1)	O(4)-Fe(2)-O(8)	87.7(1)
O(9)-Fe(1)-O(3)	94.4(1)	O(9A)-Fe(2)-N(100)	100.5(1)
O(7)-Fe(1)-O(3)	89.4(1)	O(9)-Fe(2)-O(6A)	170.6(1)
N(1)-Fe(1)-O(3)	87.2(1)	O(9)-Fe(2)-O(4)	98.5(1)
N(1)-Fe(1)-O(5)	84.7(1)	O(6A)-Fe(2)-O(4)	90.4(1)
O(3)-Fe(1)-O(5)	171.7(1)	O(9)-Fe(2)-O(8)	91.0(1)
O(9)-Fe(1)-O(1)	80.2(1)	O(9)-Fe(2)-O(9A)	81.4(1)
O(7)-Fe(1)-O(1)	170.5(1)	O(4)-Fe(2)-N(100)	88.0(1)
N(1)-Fe(1)-O(1)	79.5(1)	O(9A)-Fe(2)-O(8)	83.8(1)
O(3)-Fe(1)-O(1)	93.0(1)	O(9A)-Fe(2)-O(4)	171.5(1)
O(5)-Fe(1)-O(1)	87.3(1)	O(8)-Fe(2)-N(100)	175.3(1)
Fe(1)-O(9)-Fe(2)	119.7(1)	O(9)-Fe(2)-O(6A)	170.6(1)

Tab. 35: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K13**.

Die Fe-O-Bindungslängen zwischen den Eisenatomen Fe(1) und Fe(2) und den Sauerstoffatomen O(9) und O(9A) der Hydroxy-Gruppen liegen im Bereich von 2.039(2) bis 2.055(2) Å und entsprechen den Bindungslängen von vergleichbaren Eisen(II)komplexen mit einer Hydroxy-Gruppe (Tab. 34).^[251, 252]

Die Bindungslängen zwischen den Eisenatomen Fe(1) und Fe(2) und den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen liegen im Bereich von 2.086(2) bis 2.188(2) Å. Da kein signifikanter Unterschied in der Länge der Fe-O-Bindungen zu beobachten ist, kann man von einer ausgehenden Delokalisierung der π -Elektronen der Acetatgruppen über das gesamte Molekül ausgehen. Hierfür sprechen auch die C-O-Bindungslängen der Acetatgruppen, die alle im Bereich von 1.240 Å liegen.

Das Stickstoffatom N(1) bildet mit den drei Sauerstoffatomen O(1), O(7) und O(9) die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders um Fe(1), wobei die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene 0.009 Å und die des N-Atoms 0.008 Å beträgt.^[213] Das Eisenatom ragt 0.023 Å aus dieser Ebene heraus. Die in der äquatorialen Ebene liegenden Winkel benachbarter basaler Atome mit O(9)-Fe(1)-O(1) = 80.2(1)° und O(7)-Fe(1)-N(1) = 109.9(1)° weichen

teilweise aufgrund des spitzen Winkels von N(1)-Fe(1)-O(1) mit $79.5(1)^\circ$ deutlich vom idealen Wert von 90° ab. Die Winkel gegenüberliegender basaler Atome unterscheiden sich mit $O(9)$ -Fe(1)-N(1) = $159.6(1)^\circ$ und $O(7)$ -Fe(1)-O(1) = $170.5(1)^\circ$ ebenfalls signifikant vom idealen Wert von 180° . Diese Abweichungen sind auch auf den spitzen Winkel von N(1)-Fe(1)-O(1) zurückzuführen.

Wie man aus Tab. 35 entnehmen kann, weicht der Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(1) und den beiden pseudoaxialen Positionen O(3) und O(5) mit $171.7(1)^\circ$ leicht vom idealen Wert eines unverzerrten Oktaeders von 180° ab.

Das Eisenatom Fe(2) ist ebenfalls von einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre umgeben, die neben den drei Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen und den beiden Hydroxygruppen jeweils durch ein Stickstoffatom eines Acetonitril-Moleküls vervollständigt wird. Das Stickstoffatom N(100) des Acetonitril-Moleküls bildet mit den drei Sauerstoffatomen O(4), O(8) und O(9A) die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders von Fe(2), wobei die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene 0.020 \AA und die des N-Atoms 0.018 \AA beträgt. Das Eisen-Atom ragt 0.019 \AA aus der äquatorialen Ebene heraus.

Die in der äquatorialen Ebene liegenden Winkel benachbarter basaler Atome mit $O(4)$ -Fe(2)-O(8) = $87.7(1)^\circ$, $O(9A)$ -Fe(2)-N(100) = $100.5(1)^\circ$ und $O(4)$ -Fe(2)-N(100) = $88.0(1)^\circ$ weichen teilweise aufgrund des spitzen Winkels von $O(9A)$ -Fe(2)-O(8) mit $83.8(1)^\circ$ deutlich vom idealen Wert von 90° ab. Die Winkel gegenüberliegender basaler Atome unterscheiden sich mit $O(9A)$ -Fe(2)-O(4) = $171.5(1)^\circ$ und $O(8)$ -Fe(2)-N(100) = $175.3(1)^\circ$ ebenfalls vom idealen Wert von 180° .

Der Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(2) und den beiden pseudoaxialen Positionen O(9) und O(6A) mit $170.6(1)^\circ$ weicht ebenfalls leicht vom idealen Wert eines unverzerrten Oktaeders von 180° ab.

Auch bei dem Eisenatom Fe(2) reduziert sich die Symmetrie seiner ersten Koordinationssphäre im Vergleich zu einem idealen Oktaeder mit nur gleichen Donorfunktionen in allen sechs Koordinationsecken entsprechend: die Punktsymmetrie ist nicht mehr vorhanden und es bleiben lediglich eine vierzählige Drehachse durch die gegenüberliegenden Ecken N(100) und O(8) und eine zweizählige Drehachse durch die Mittelpunkte der gegenüber liegenden Kanten O(9)-O(9A) und O(4)-O(6A).

Bindungslängen/Atomabstände [Å]			
N(1)-C(1)	1.339(4)	N(2)-C(1)	1.350(4)
N(3)-C(1)	1.346(4)	N(1)-C(6)	1.406(4)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-C(1)-N(3)	122.1(3)	N(1)-C(1)-N(2)	119.1(3)
N(3)-C(1)-N(2)	118.6(3)	C(1)-N(1)-Fe(1)	116.4(2)
C(1)-N(1)-C(6)	116.9(3)	C(6)-N(1)-Fe(1)	125.1(2)
C(1)-N(2)-C(3)	120.9(3)	C(1)-N(2)-C(2)	123.1(3)
C(2)-N(2)-C(3)	115.8(3)	C(1)-N(3)-C(5)	121.4(3)
C(1)-N(3)-C(4)	123.1(3)	C(5)-N(3)-C(4)	115.3(3)

Tab. 36: Weitere ausgew. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **K13**.

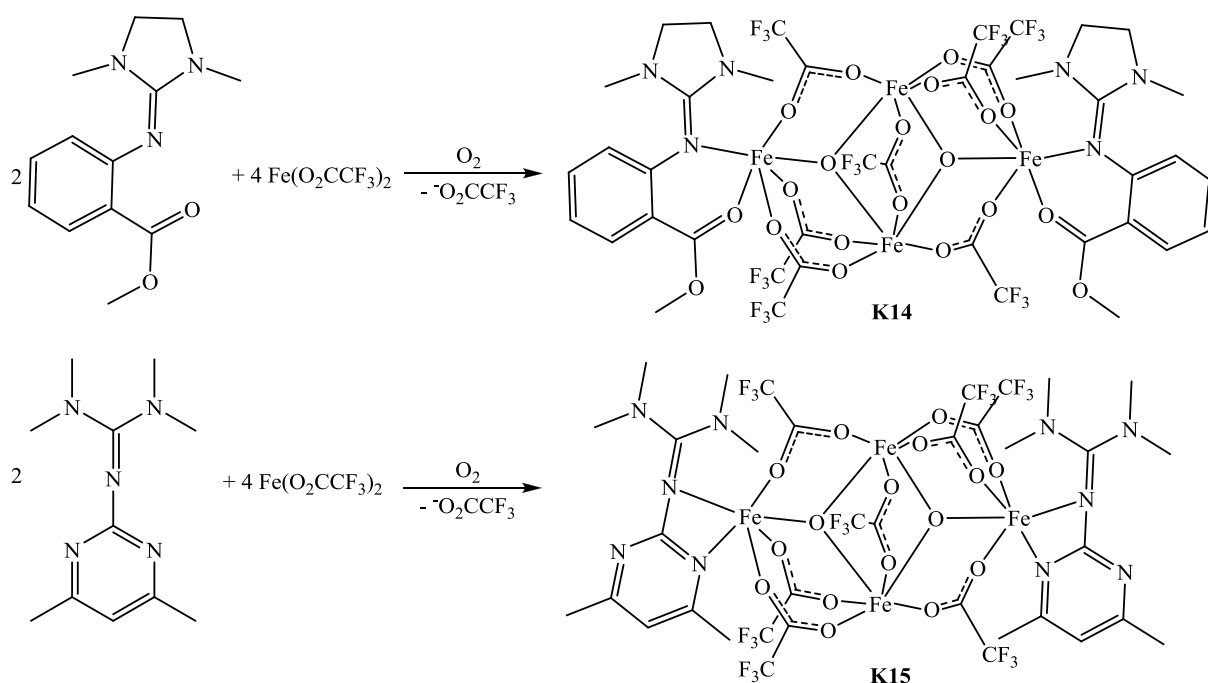
Das zentrale Kohlenstoffatom C(1) in der Guanidin-Funktion weist bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.8° eine ideal planare Umgebung auf (Tab. 36), in der alle drei NCN-Winkel annähernd gleich groß sind und nur geringfügig von dem Winkel eines ideal trigonal-planar umgebenen Atoms abweichen.

Das Imin-Stickstoffatom N(1) kann im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 358.4° wie die beiden Stickstoffatome N(2) und N(3) der Guanidin-Gruppe mit Summen der umgebenden Winkel von jeweils 359.8° ebenfalls als planar und sp^2 -hybridisiert betrachtet werden.

Auch im Falle von **K13** sprechen sowohl der Strukturparameter ρ mit einem Wert von 0.993, als auch die im Vergleich zu den beiden Aminbindungen C(1)-N(2) und C(1)-N(3) nur geringfügig kleinere Länge der Iminbindung C(1)-N(1) für eine Delokalisierung des π -Elektronensystems über die ganze CN_3 -Guanidin-Einheit.^[214]

Die N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene ist in einer gewinkelten Struktur um 105.6° ($180 - 105.6^\circ$!!!) gegen die N(1)C(6)C(7)C(11)-Ebene des Aromaten verdrillt, weshalb die π -Elektronen der Guanidin-Einheit mit den π -Elektronen des Aromatringes nicht optimal wechselwirken können und es so nicht zu einer vollständigen Delokalisierung der π -Elektronen über das ganze Molekül kommen kann.

4.6.10 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung der Komplexe

[Fe₄(DMEGasme)₂(μ₃-O)₂(μ₂-O₂CCF₃)₇] (K14) und **[Fe₄(TMGdmpy)₂(μ₃-O)₂(μ₂O₂CCF₃)₇] (K15)****Schema 33:** Darstellung von **K14** und **K15**.

Die vierkernigen, neutrale Komplexe **K14** und **K15** wurden durch die Umsetzung von Fe(O₂CCF₃)₂ mit DMEGasme bzw. TMGdmpy im Verhältnis 2:1 in abs. MeCN und anschließender Einleitung von trockenem Sauerstoff hergestellt.

Die in Schema 33 dargestellte Eisenkomplexe **K14**-und **K15** wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether nach einem Tag in Form von dunkelroten Kristallen erhalten. Dabei werden die vier Eisenatome von sieben Trifluoracetat-Gruppen, zwei Sauerstoffatomen und zwei zweizähligen DMEGasme- bzw. TMGdmpy-Molekülen umgeben. Die Ausbeute betrug 63 bzw. 54 %. Wie bereits für die anderen Eisenkomplexe erwähnt, sind auch diese Verbindungen sehr luft- und hydrolyseempfindlich.

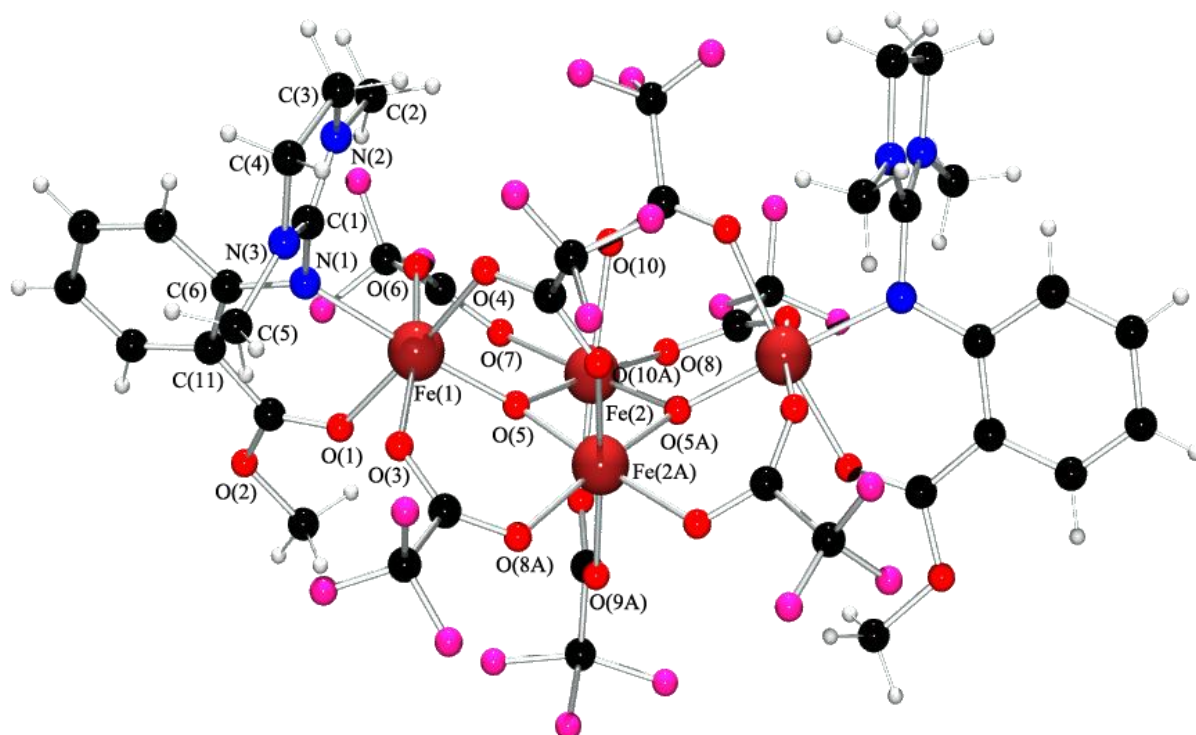


Abb. 56: Molekülstruktur von **K14** im Kristall.

K14- und **K15** kristallisieren mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellkonstanten $a = 14.496(2)$, $b = 17.147(2)$, $c = 24.633(3)$ Å und $\beta = 91.078(3)^\circ$ für **K14** und $a = 27.305(4)$, $b = 15.979(2)$, $c = 16.366(2)$ Å und $\beta = 125.432(3)^\circ$ für **K15**. Die Verfeinerungszyklen konvergieren bei **K14** zu $R1 = 0.0528$ und $wR2 = 0.1126$ und bei **K15** zu $R1 = 0.0507$ und $wR2 = 0.1040$.

Die Komplexe **K14** und **K15** sind zwei vierkernige, wannenartig aufgebaute Moleküle, in denen alle Eisenatome in einer oktaedrischen Ligandenumgebung vorliegen (Abb. 56 und Abb. 57). Drei der Eisenatome befinden sich in der Oxidationsstufe +3 und eines in der Oxidationsstufe +2, da aber durch die Acetatgruppen die π -Elektronen über den ganzen Komplex delokalisiert sind, kann man nicht bestimmen, welches der Eisenatome in welcher Oxidationsstufe vorliegt. Formell gesehen liegt jedes Eisenatom in der Oxidationsstufe +2.75 vor. **K14** und **K15** stellen die ersten vierkernigen μ_3 -sauerstoffverbrückten, neutralen Eisen-Carboxylat-Komplexe dar, deren Eisenatome im Komplex jeweils eine formale Oxidationszahl von +2.75 aufweisen.

Der Winkel zwischen den $Fe(1)Fe(2)Fe(2A)$ - und $Fe(1A)Fe(2)Fe(2A)$ -Ebenen beträgt 41.9° für **K14** bzw. 45.1° für **K15**, wobei die Sauerstoffatome $O(5)$ und $O(5A)$ 0.282 bzw. 0.338 Å aus der jeweiligen Ebene herausragen.

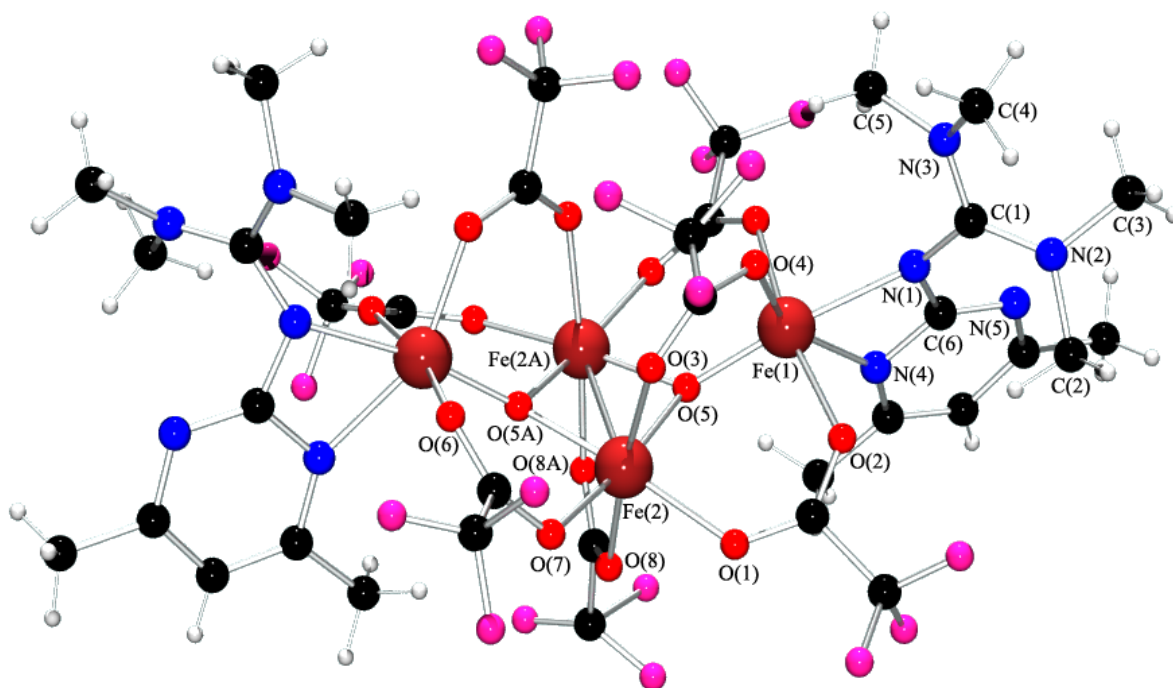


Abb. 57: Molekülstruktur von **K15** im Kristall.

In beiden Komplexen verläuft eine C2 Drehachse senkrecht mitten durch die Ebene der $[\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{1.5+}$ -Einheit, die einen viergliedrigen Chelatring darstellt, dessen Sauerstoffatome und Eisenatome jeweils um 0.096 bzw. 0.094 Å aus der Ebene $\text{Fe}(2)\text{O}(5)\text{Fe}(2\text{A})\text{O}(5\text{A})$ herausragen.

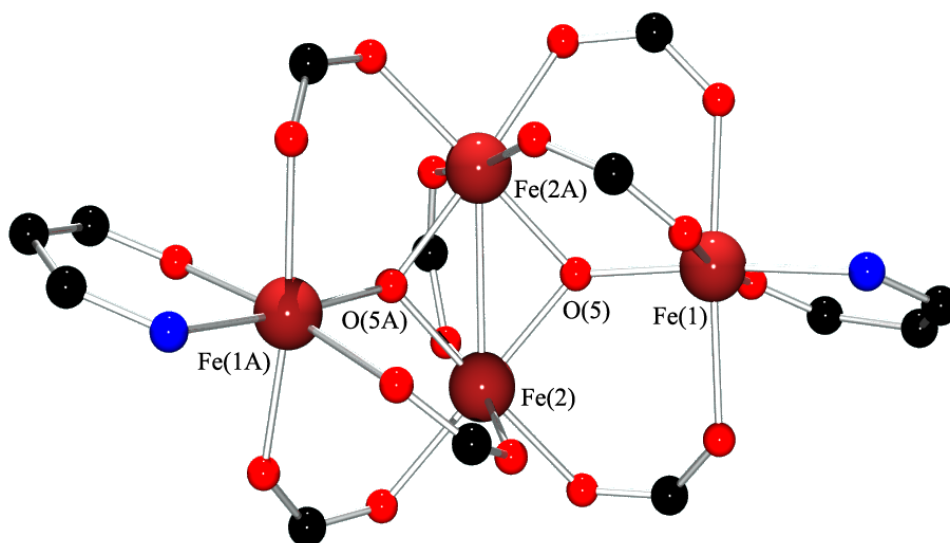


Abb. 58: Ausschnitt der Molekülstruktur von **K14** im Kristall.

In **K14** sind die Eisenatome Fe(1) und Fe(2A), sowie Fe(1A) und Fe(2) jeweils über zwei Trifluoracetat-Moleküle miteinander verbrückt (Abb. 58). Die Eisenatome Fe(1) und Fe(2), sowie Fe(1A) und Fe(2A) sind hingegen jeweils über nur ein Trifluoracetat-Gruppe miteinander verbrückt. Der Abstand zwischen Fe(1) und Fe(2A) sowie Fe(1A) und Fe(2) ist dementsprechend um ca. 0.1 Å kürzer als zwischen Fe(1) und Fe(2) sowie Fe(1A) und Fe(2A).

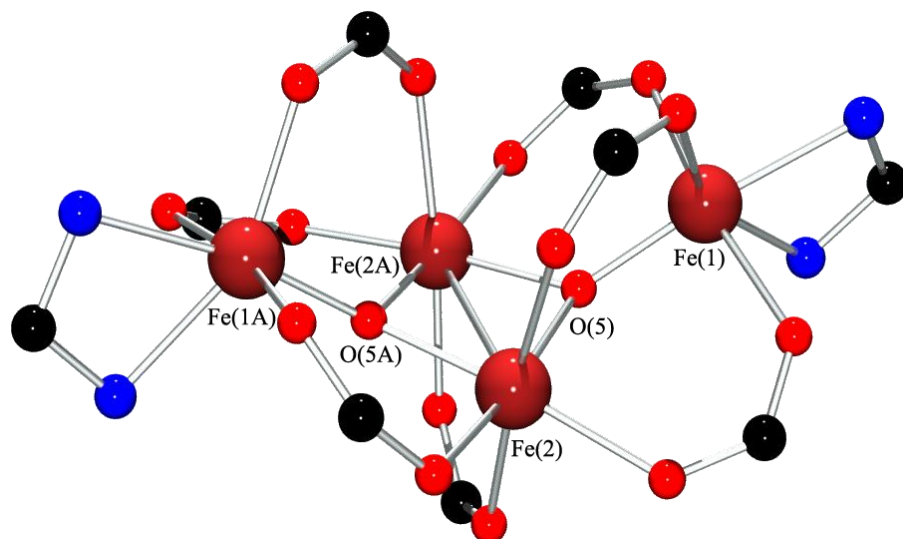


Abb. 59: Ausschnitt der Molekülstruktur von **K15** im Kristall.

In **K15** sind die beiden Eisenpaare Fe(1) und Fe(2) sowie Fe(1A) und Fe(2A) jeweils über zwei Trifluoracetat-Moleküle miteinander verbrückt (Abb. 59). Die Eisenatome Fe(1) und Fe(2A) sowie Fe(1A) und Fe(2) sind wiederum nur über eine Trifluoracetat-Gruppe miteinander verbrückt. Der Abstand zwischen Fe(1) und Fe(2) sowie Fe(1A) und Fe(2A) ist auch hier um ca. 0.1 Å kürzer als zwischen Fe(1) und Fe(2A) sowie Fe(1A) und Fe(2).

Der Abstand zwischen Fe(2) und Fe(2A) ist aufgrund der Verbrückung durch die beiden Oxo-Gruppen und einer Trifluoracetatgruppe mit einem Wert von 2.796(9) Å für **K14** bzw. 2.845(1) Å für **K15** deutlich kürzer als die restlichen Fe-Fe-Atomabstände.

Die beiden terminalen Eisenatome ragen jeweils 1.024 Å bei **K14** bzw. 1.087 Å bei **K15** aus der Ebene der $[\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{1.5+}$ -Einheit nach oben heraus und sind durch die beiden Oxo-Gruppen und durch jeweils drei Carboxylatgruppen mit der $[\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{1.5+}$ -Einheit verbrückt. Außer durch die drei Sauerstoffatome der drei verbrückenden Acetatgruppen und der Oxo-Gruppe wird die oktaedrische Koordination der beiden äußeren Eisenatome im Falle von **K14** jeweils durch ein Carbonylsauerstoff der Estergruppe und ein Imin-Stickstoffatom der Guanidin-Funktion des DMEGAsme und bei **K15** durch ein Stickstoffatom eines Pyrimidinringes und ein Imin-Stickstoffatom der Guanidin-Funktion des TMGdmpy vervollständigt.

Alle sieben Brückenliganden bilden jeweils mit zwei Eisenatomen und einer Oxo-Gruppe einen sechsgliedrigen Chelatring. Die äußeren beiden Eisenatome sind gleichzeitig auch Bestandteil von zwei weiteren sechsgliedrigen Chelatringen mit N,O- bzw. N,N-Donorsätzen.

	K14	K15
Bindungslängen/ Atomabstände [Å]		
Fe(1)-O(5)	1.886(2)	1.808(2)
Fe(2)-O(5)	1.917(2)	1.955(2)
Fe(2)-O(5A)	1.911(2)	1.964(2)
Fe(1)···Fe(2)	3.490	3.341
Fe(1)···Fe(2A)	3.383	3.443
Fe(1A)···Fe(2)	3.490	3.443
Fe(1A)···Fe(2A)	3.490	3.341
Fe(2)-Fe(2A)	2.796(1)	2.845(1)
Bindungswinkel [°]		
O(5A)-Fe(2)-O(5)	85.0(1)	85.8(1)
Fe(1)-O(5)-Fe(2A)	126.0(1)	131.7(1)
Fe(1)-O(5)-Fe(2)	133.2(1)	125.1(1)
Fe(2A)-O(5)-Fe(2)	93.9(1)	93.1(1)

Tab. 37: Ausgewählte Bindungslängen/Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **K14** und **K15**.

Die Fe-O-Bindungslängen zwischen den Eisenatomen Fe(1) und Fe(2) und den Sauerstoffatomen O(5) und O(5A) der Oxo-Gruppen liegen im Bereich von 1.886(2) bis 1.917(2) Å für **K14** und von 1.808(2) bis 1.955(2) Å für **K15** und entsprechen den Bindungslängen von vergleichbaren Eisen(II)komplexen mit einer Oxo-Gruppe (Tab. 37).^[246-250]

Obwohl das Sauerstoffatom O(5) der $[\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{1.5+}$ -Einheit bei einer Summe der umgebenden Winkel von 353.0 bzw. 350.0° eine annähernd ideal planare Koordination aufweist, sind die drei Fe-O-Fe-Winkel in den Komplexen **K14** und **K15** unterschiedlich groß.

Da der Winkel Fe(2A)-O(5)-Fe(2) in **K14** und **K15** Bestandteil eines viergliedrigen Ringes ist, weicht er mit 93.85(9) bzw. 93.10(9)° deutlich von den beiden anderen Winkeln ab. Er entspricht aber ungefähr dem Innenwinkel in einem ideal planaren Viereck mit einem Wert

von 90°. Die beiden anderen Winkel Fe(1)-O(5)-Fe(2A) und Fe(1)-O(5)-Fe(2) sind jeweils Bestandteile von sechsgliedrigen Ringen und weichen insignifikant von dem Innenwinkel eines ideal planaren Sechsecks ab.

Bindungslängen/Atomabstände [Å]			
Fe(1)-O(1)	2.035(2)	Fe(2)-O(7)	2.052(2)
Fe(1)-N(1)	2.082(3)	Fe(2)-O(8)	2.060(2)
Fe(1)-O(4)	2.108(3)	Fe(2)-O(10)	2.070(2)
Fe(1)-O(3)	2.123(3)	Fe(2)-O(9)	2.074(2)
Fe(1)-O(6)	2.184(2)		
Bindungswinkel [°]			
O(5)-Fe(1)-O(1)	94.5(1)	O(3)-Fe(1)-O(6)	171.4(1)
O(5)-Fe(1)-N(1)	175.3(1)	O(5A)-Fe(2)-O(7)	176.8(1)
O(1)-Fe(1)-N(1)	85.5(1)	O(5)-Fe(2)-O(7)	92.9(1)
O(5)-Fe(1)-O(4)	91.1(1)	O(5A)-Fe(2)-O(8)	96.9(1)
O(1)-Fe(1)-O(4)	172.8(1)	O(5)-Fe(2)-O(8)	174.7(1)
N(1)-Fe(1)-O(4)	89.3(1)	O(7)-Fe(2)-O(8)	85.4(1)
O(5)-Fe(1)-O(3)	93.7(1)	O(5)-Fe(2)-O(10)	99.1(1)
O(1)-Fe(1)-O(3)	89.0(1)	O(7)-Fe(2)-O(10)	85.9(1)
N(1)-Fe(1)-O(3)	91.0(1)	O(8)-Fe(2)-O(10)	85.8(1)
O(5)-Fe(1)-O(6)	89.2(1)	O(5)-Fe(2)-O(9)	89.1(1)
O(1)-Fe(1)-O(6)	82.8(1)	O(7)-Fe(2)-O(9)	90.7(1)
N(1)-Fe(1)-O(6)	86.1(1)	O(8)-Fe(2)-O(9)	86.0(1)
O(4)-Fe(1)-O(6)	101.8(1)	O(10)-Fe(2)-O(9)	171.3(1)

Tab. 38: Weitere ausgew. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Komplex **K14**.

Die Bindungslängen zwischen den Eisenatomen Fe(1) und Fe(2) und den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen liegen im Bereich von 2.035(2) bis 2.184(2) Å für **K14** und im Bereich von 2.017(2) bis 2.166(2) Å für **K15** (Tab. 38 und 39). Da kein signifikanter Unterschied in der Länge der Fe-O-Bindungen zu beobachten ist, kann man von einer ausgedehnten Delokalisierung der π -Elektronen der Acetatgruppen über das gesamte Molekül ausgehen. Hierfür sprechen auch die C-O-Bindungslängen der Acetatgruppen, die alle im Bereich von 1.240 bzw. 1.245 Å liegen.

Bei **K14** bilden die vier Sauerstoffatome O(1), O(3), O(4) und O(6) die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders um Fe(1), wobei die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene 0.0247 Å und die des Fe(1)-Atoms 0.0737 Å beträgt.

Bindungslängen/Atomabstände [Å]			
Fe(1)-O(4)	2.017(2)	Fe(2)-O(1)	2.091(2)
Fe(1)-O(6A)	2.066(2)	Fe(2)-O(8)	2.097(2)
Fe(1)-O(2)	2.089(2)	Fe(2)-O(7)	2.098(2)
Fe(1)-N(4)	2.138(3)	Fe(2)-O(3)	2.166(2)
Fe(1)-N(1)	2.163(2)		
Bindungswinkel [°]			
O(5)-Fe(1)-O(4)	99.1(1)	O(2)-Fe(1)-N(1)	86.0(1)
O(5)-Fe(1)-O(6A)	93.9(1)	N(4)-Fe(1)-N(1)	61.9(1)
O(5)-Fe(1)-O(2)	93.8(1)	O(5)-Fe(2)-O(1)	95.0(1)
O(4)-Fe(1)-O(2)	89.2(1)	O(5)-Fe(2)-O(8)	90.9(1)
O(6A)-Fe(1)-O(2)	168.8(1)	O(1)-Fe(2)-O(8)	85.8(1)
O(5)-Fe(1)-N(4)	108.2(1)	O(5)-Fe(2)-O(7)	170.0(1)
O(4)-Fe(1)-N(4)	152.1(1)	O(1)-Fe(2)-O(7)	88.8(1)
O(2)-Fe(1)-N(4)	83.1(1)	O(5)-Fe(2)-O(3)	89.6(1)
O(5)-Fe(1)-N(1)	170.0(1)	O(1)-Fe(2)-O(3)	88.6(1)
O(4)-Fe(1)-N(1)	90.9(1)	O(8)-Fe(2)-O(3)	174.4(1)
O(6A)-Fe(1)-N(1)	85.1(1)	O(7)-Fe(2)-O(3)	81.2(1)

Tab. 39: Weitere ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **K15**.

Bei **K15** bilden die zwei Sauerstoffatome O(4) und O(5) mit den zwei Stickstoffatomen N(1) und N(4) die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders um Fe(1), wobei die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene 0.0481 Å und die der Stickstoffatome 0.0636 Å beträgt. Das Fe(1)-Atom ragt 0.0737 Å aus der äquatorialen Ebene heraus.^[213]

In beiden Komplexen weichen die in der äquatorialen Ebene liegenden Winkel benachbarter basaler Atome nur geringfügig vom idealen Wert von 90° ab.

Während bei **K14** der Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(1) und den beiden axialen Positionen N(1) und O(5) mit 175.3(1)° nahe bei dem idealen Wert eines unverzerrten Oktaeders

liegt, weicht bei **K15** der Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(1) und den beiden axialen Positionen O(2) und O(6A) mit $168.8(1)^\circ$ deutlich von diesem Wert ab.

Das Eisenatom Fe(2) ist ebenfalls von einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre umgeben, die neben den vier Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen durch die beiden Sauerstoffatome der Oxo-Gruppen vervollständigt wird.

Die beiden Sauerstoffatome der Oxo-Gruppen bilden mit den zwei Sauerstoffatomen O(7) und O(8) bei **K14** und O(1) und O(7) bei **K15** die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders um Fe(2), wobei die mittlere Abweichung der O-Atome aus der Ebene 0.063 bzw. 0.134 Å und die des Fe(2)-Atoms 0.023 bzw. 0.033 Å betragen. Bei der oktaedrischen Koordination des Fe(2)-Atoms weichen weder die Winkel benachbarter und gegenüberliegender basaler Atome, noch die Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(2) und den beiden axialen Positionen signifikant vom idealen Wert eines unverzerrten Oktaeders ab.

Die mittlere Kantenlänge des verzerrten Oktaeders beträgt 2.917 Å bei **K14** und 2.847 Å bei **K15**. Mit Ausnahme der Kante O(5)-O(5A) mit einer Länge von 2.669 Å bei **K14** bzw. 2.586 Å bei **K15** weichen die anderen Kantenlängen von diesem Wert nur geringfügig ab. Die Abweichung dieser Kante ist auf die geometrische Eigenschaften der $[\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{1.5+}$ -Einheit zurückzuführen, was durch die Bindungswinkel der Sauerstoffatome der Oxo-Gruppen zu den Eisenatomen hervorgerufen wird. Die einzelnen Oktaeder sind über die Oxo-Gruppen eckenverknüpft miteinander verbunden.

Bindungslängen [Å]	K14	K15
N(1)-C(1)	1.369(4)	1.345(4)
N(1)-C(6)	1.396(4)	1.361(4)
N(2)-C(1)	1.322(4)	1.346(4)
N(2)-C(2)	1.453(5)	1.454(4)
N(2)-C(3)	1.460(5)	1.459(4)
N(3)-C(1)	1.327(4)	1.341(4)
N(3)-C(5)	1.453(5)	1.458(4)
N(3)-C(4)	1.469(5)	1.463(4)

Tab. 40: Weitere ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K14** und **K15**.

Die Länge der Iminbindung C(1)-N(1) ist mit $1.369(4)$ Å für **K14** und $1.345(4)$ Å für **K15** nur

geringfügig größer als die Länge der beiden anderen Aminbindungen C(1)-N(2) mit 1.322(4) bzw. 1.346(4) Å und C(1)-N(3) mit 1.327(4) bzw. 1.341(4) Å (Tab. 40), so dass man von einer Delokalisierung des Elektronensystems über die ganze CN₃-Einheit der Guanidin-Funktion sprechen kann.

Die N(1)C(1)N(2)N(3)-Ebene ist in einer gewinkelten Struktur um 88.4 bzw. 48.1° gegen die N(1)-C(6)-C(7)-C(11)-Ebene des Aromaten bzw. N(1)-C(6)-N(4)-N(5) verdrillt, weshalb die π -Elektronen der Guanidin-Einheit mit den π -Elektronen des Aromatringes nicht optimal wechselwirken können und es so nicht zu einer vollständigen Delokalisierung der π -Elektronen über das ganze Molekül kommen kann.

Bindungswinkel [°]	K14	K15
C(1)-N(1)-C(6)	114.5(3)	122.7(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	117.8(2)	140.9(2)
C(6)-N(1)-Fe(1)	127.7(2)	94.0(2)
C(1)-N(2)-C(2)	126.2(3)	122.0(3)
C(1)-N(2)-C(3)	111.0(3)	121.7(3)
C(2)-N(2)-C(3)	122.3(3)	115.3(3)
C(1)-N(3)-C(5)	124.9(3)	121.2(3)
C(1)-N(3)-C(4)	110.5(3)	122.7(3)
C(5)-N(3)-C(4)	122.3(3)	115.1(3)
N(2)-C(1)-N(3)	111.2(3)	118.2(3)
N(2)-C(1)-N(1)	124.7(3)	119.0(3)
N(3)-C(1)-N(1)	124.1(3)	122.7(3)

Tab. 41: Weitere ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K14** und **K15**.

Das zentrale Kohlenstoffatom C(1) in der Guanidin-Funktion weist in beiden Komplexen eine ideal planare Umgebung auf, in der der Winkel N(2)-C(1)-N(3) etwas kleiner ist als die beiden anderen Winkel (Tab. 41). Das Imin-Stickstoffatom N(1) kann im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 360.0 bzw. 357.6° so wie die beiden Stickstoffatome N(2) und N(3) der Guanidin-Gruppe in **K14** und **K15** mit Summen der umgebenden Winkel zwischen 357.7 und 359.5° als sp²-hybridisiert betrachtet werden.

Die Struktur der vierkernigen Neutralkomplexe **K13** bis **K15** kann formal gesehen auch als ein Dimer eines hydroxo- bzw. oxoverbrückten zweikernigen Eisenkomplexes betrachtet wer-

den. Diese zweikernigen Untereinheiten weisen ebenfalls interessante Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenasen auf.^[59, 61, 82, 83]

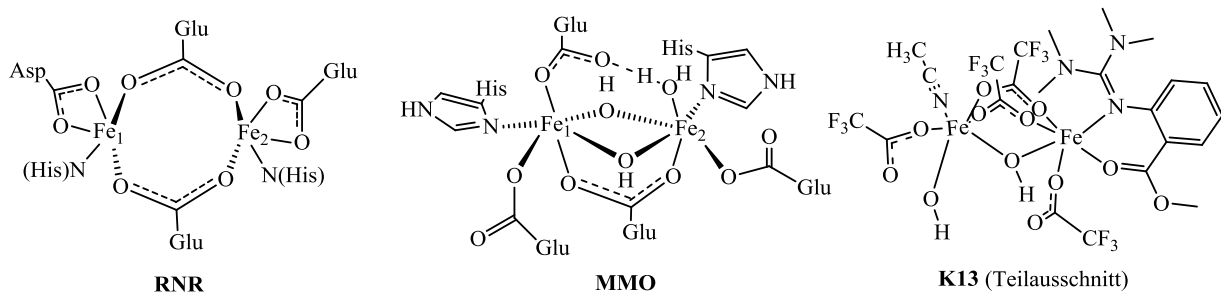
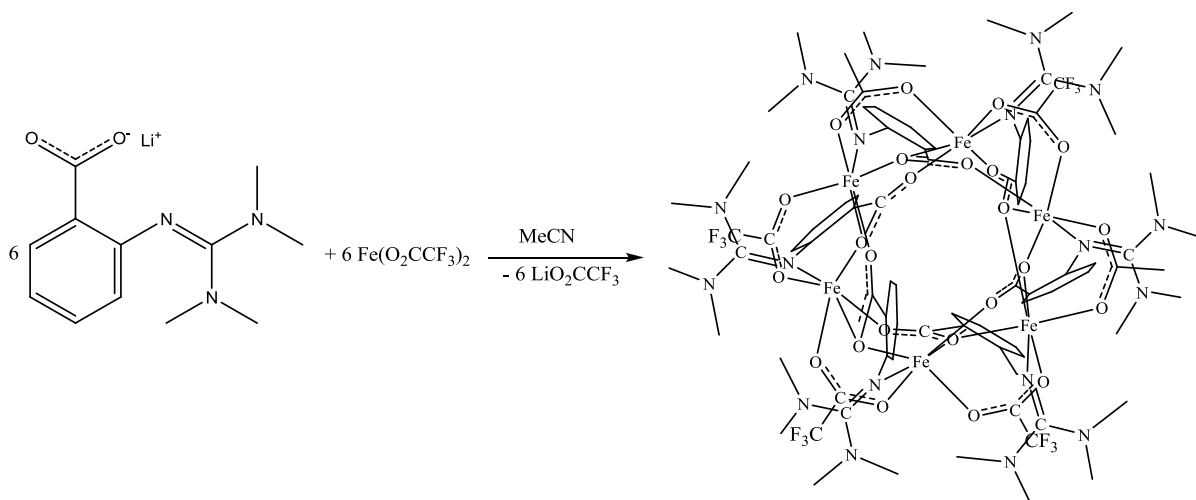


Abb. 60: Struktur der aktiven Zentren der RNR und MMO im Vergleich zu **K13**.^[59, 81, 83]

Betrachtet man hier die Hydroxy- bzw. Oxo-Gruppe als Modell für die μ -Oxo-Brücke sowie die terminalen Stickstoffliganden als Modell für die Histidincharakteristik und das terminale Carbonylsauerstoffatom des Liganden als Modell für die Glutamatcharakteristik der Metalloproteine (Abb. 60), dann bestehen auch hier die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Modell und den Vorbildern nur noch in der Metalloxidationsstufe der Komplexe. Folglich stellt **K13** ein gutes Modell für die aktiven Zentren der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenasen dar.

4.6.11 Synthese, Eigenschaften und Charakterisierung von Komplex

[Fe₆(TMGas)₆(μ₂-O₂CCF₃)₆] (K16)**Schema 34:** Darstellung von **K16**.

Der sechskernige, radartig-aufgebaute, neutrale Komplex **K16** wird durch eine Esterspaltung von TMGasen mit LiOH und eine anschließende Umsetzung mit Fe(O₂CCF₃)₂ im Verhältnis 1:1 in abs. MeCN hergestellt.

Man erhält den in Schema 34 dargestellten Eisenkomplex **K16** durch Gasphasendiffusion von Diethylether nach einem Tag in Form von hellgelben Kristallen. Die sechs Eisenatome werden dabei oktaedrisch von sechs Trifluoroacetat- und sechs TMGas-Molekülen umgeben (Abb. 61). Die Ausbeute betrug 87 %. Auch die sechskernige Verbindung **K16** ist wie die anderen Eisenkomplexe sehr luft- und hydrolyseempfindlich. Die Verbindung verfärbt sich ebenfalls bereits nach wenigen Minuten an der Luft.

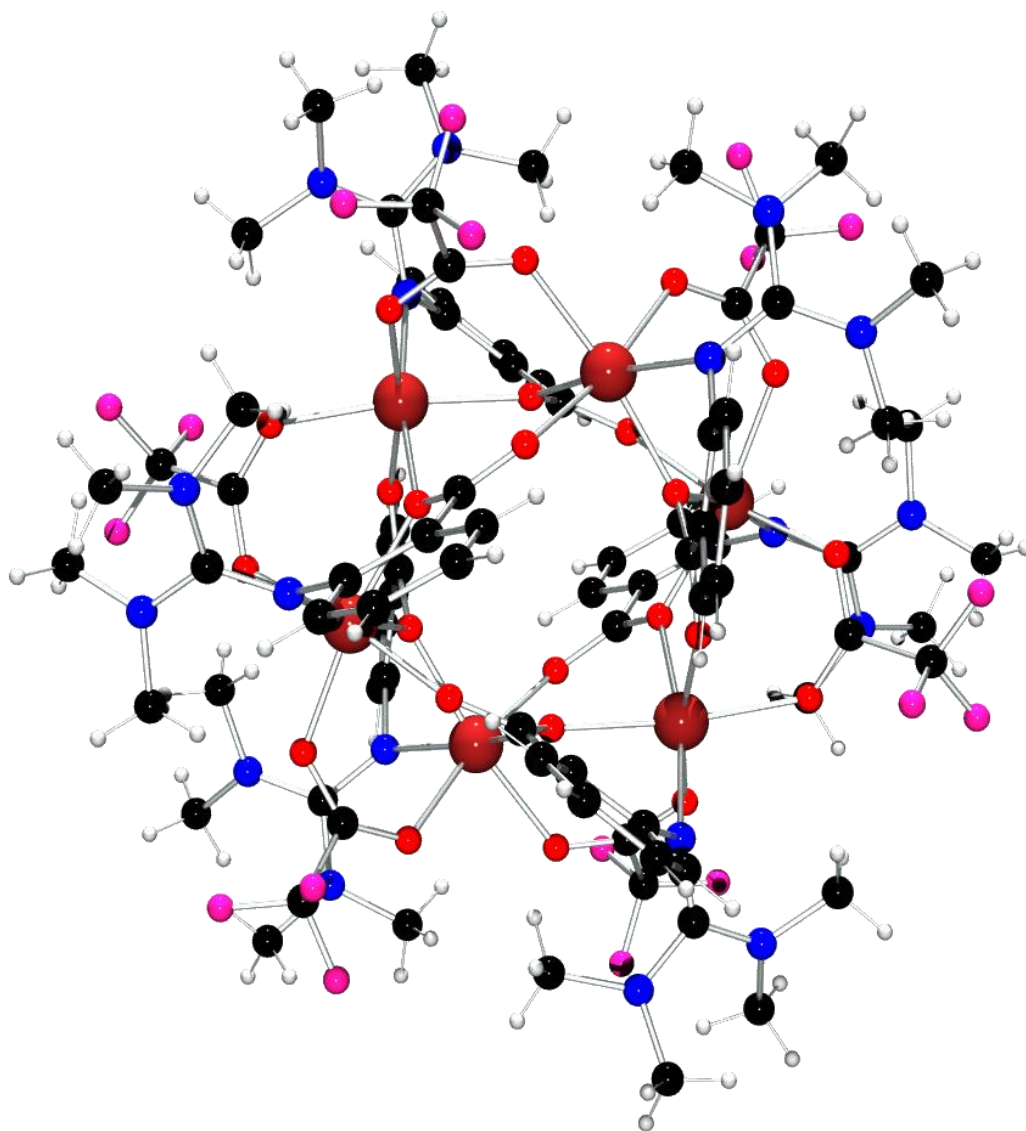


Abb. 61: Molekülstruktur von **K16** im Kristall.

K16 kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellkonstanten $a = 29.423(4)$, $b = 14.164(2)$, $c = 27.003(3)$ Å und $\beta = 106.111(3)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0390$ und $wR2 = 0.0888$.

Komplex **K16** ist ein sechskerniges, zyklisches Molekül, in dem alle Eisenatome in einer oktaedrischen Ligandenumgebung jeweils in der Oxidationsstufe +2 vorliegen.

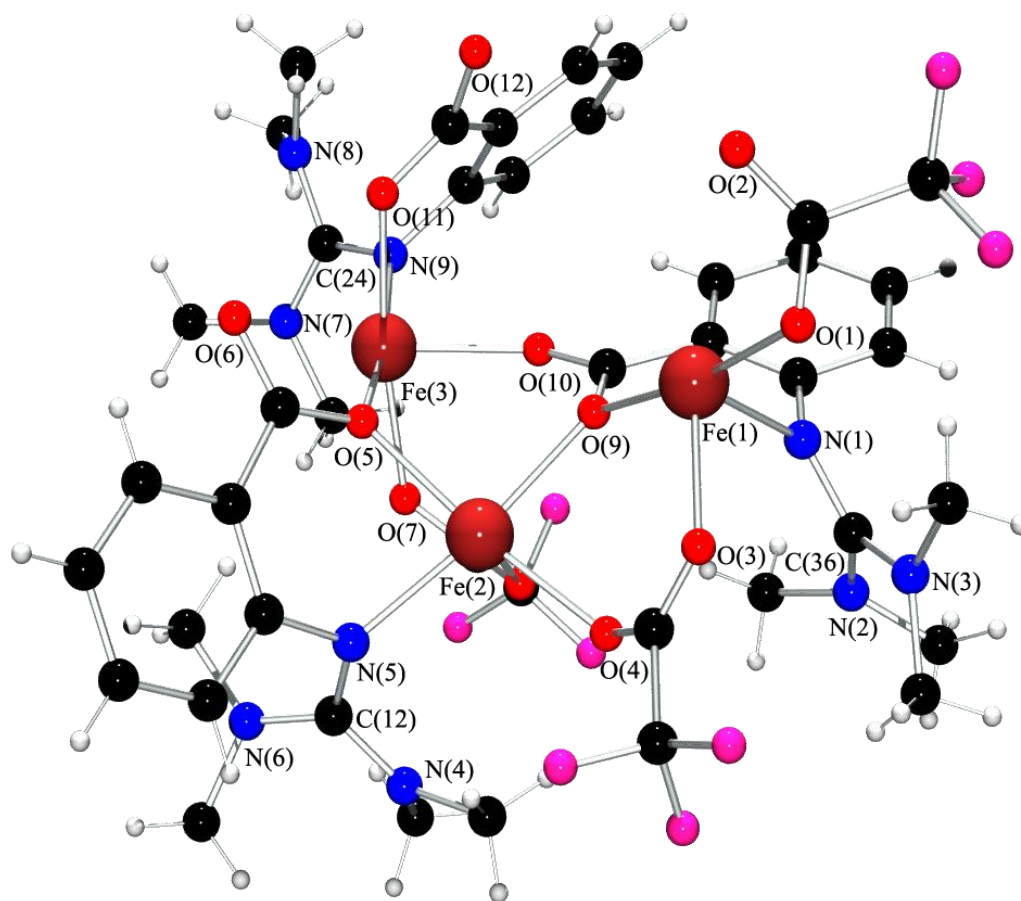


Abb. 62: Ausschnitt entlang der Spiegellachse des sechskernigen Komplexes **K16**.

Die Verbindung **K16** stellt die erste Verbindung ihrer Art dar, in der der vierbindige Guanidino-carboxylat-Ligand TMGas jeweils drei Eisenatome miteinander verbrückt (Abb. 62).

Zwei Eisenatome werden dabei jeweils von einer zweizählig-verbrückenden Carboxylatgruppe einer Trifluoroacetat-Gruppe, einer zweizählig-verbrückenden Carboxylatgruppe zweier TMGas-Liganden und zwei Iminstickstoffatomen zweier Guanidin-Funktionen umgeben.

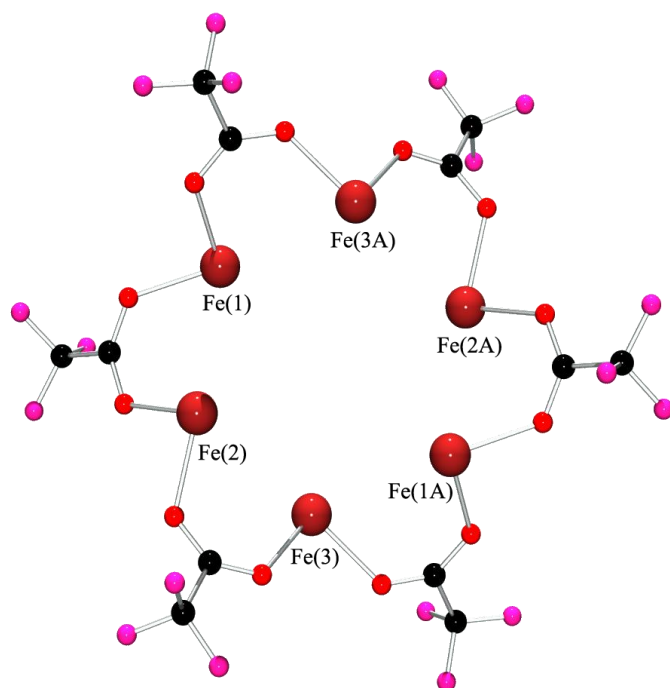


Abb. 63: Trifluoracetatverbrückung der Eisenatome in **K16**.

Komplex **K16** kann als ein 12-gliedriges Eisenrad betrachtet werden (Abb. 63). Je drei der sechs Eisenatome bilden eine Ebene, die parallel zu der Ebene der drei anderen Eisenatome ist.

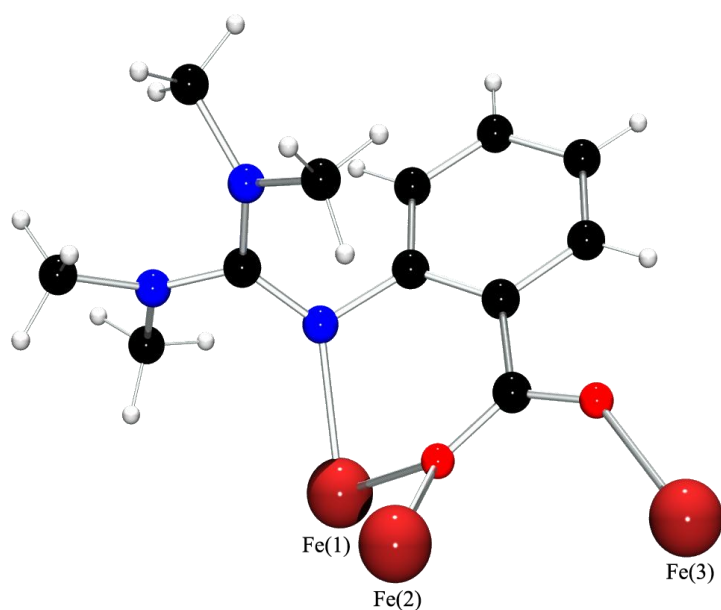


Abb. 64: Verbrückungsmotiv des TMGas-Liganden in **K16**.

Alle sechs Trifluoracetatbrücken bilden jeweils mit zwei Eisenatomen und einem Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe des TMGas-Moleküls einen sechsgliedrigen Chelatring (Abb. 64). Die TMGas-Moleküle sind sowohl Bestandteil von sechs sechsgliedrigen Chelatringen mit N,O-Donorsätzen als auch von weiteren sechs sechsgliedrigen Chelatringen mit O,O-Donorsätzen.

Bindungslängen/Atomabstände [Å]			
Fe(1)-O(1)	2.163(1)	Fe(3)-O(10)	2.120(1)
Fe(1)-O(3)	2.143(1)	Fe(3)-O(5)	2.129(1)
Fe(1)-O(9)	2.139(1)	Fe(3)-O(7)	2.137(1)
Fe(1)-N(1)	2.168(2)	Fe(3)-O(11)	2.143(1)
Fe(2)-O(5)	2.138(1)	Fe(3)-N(9)	2.146(2)
Fe(2)-N(5)	2.148(2)	Fe(1)-Fe(2)	3.610
Fe(2)-O(4)	2.158(1)	Fe(1)-Fe(3)	5.577
Fe(2)-O(8)	2.157(1)	Fe(2)-Fe(3)	3.573
Fe(2)-O(9)	2.148(1)		
Bindungswinkel [°]			
Fe(1)-O(9)-Fe(2)	114.7(1)	O(5)-Fe(2)-N(5)	80.4(1)
Fe(3)-O(5)-Fe(2)	113.7(1)	O(5)-Fe(2)-O(8)	101.0(1)
Fe(1A)-O(11)-Fe(3)	114.3(1)	N(5)-Fe(2)-O(8)	90.1(1)
O(9)-Fe(1)-O(3)	101.3(1)	O(9)-Fe(2)-O(8)	86.1(1)
O(9)-Fe(1)-O(1)	171.6(1)	O(5)-Fe(2)-O(4)	170.5(1)
O(3)-Fe(1)-O(1)	86.8(1)	N(5)-Fe(2)-O(4)	104.9(1)
O(9)-Fe(1)-N(1)	79.9(1)	O(9)-Fe(2)-O(4)	84.1(1)
O(3)-Fe(1)-N(1)	89.1(1)	O(8)-Fe(2)-O(4)	87.1(1)
O(1)-Fe(1)-N(1)	102.7(1)	O(11)-Fe(3)-N(9)	79.9(1)
O(11A)-Fe(1)-N(1)	168.9(1)	O(7)-Fe(3)-N(9)	103.3(1)
O(5)-Fe(2)-O(9)	91.4(1)	O(10)-Fe(3)-N(9)	92.2(1)
N(5)-Fe(2)-O(9)	170.2(1)	O(5)-Fe(3)-N(9)	169.5(1)

Tab. 42: Ausgewählte Bindungslängen/Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **K16**.

Alle Fe-O-Bindungslängen liegen aufgrund einer ausgedehnten Delokalisierung der π -Elektronen der Acetatgruppen über das gesamte Molekül im Bereich von 2.120(1) bis 2.163(1) Å (Tab. 42). Für eine Delokalisierung der π -Elektronen sprechen auch die C-O-Bindungslängen der Acetatgruppen, die alle im Bereich von 1.240 Å liegen.

Die vier Sauerstoffatomen O(1), O(3), O(6A) und O(9) bilden die äquatoriale Ebene des verzerrten Oktaeders um Fe(1), wobei die mittlere Abweichung des Eisenatoms aus der Ebene 0.034 Å beträgt.^[213]

Die in der äquatorialen Ebene liegenden Winkel benachbarter basaler Atome und die Winkel gegenüberliegender basaler Atome weichen nur relativ geringfügig vom idealen Wert von 90° bzw. 180° ab. Der Winkel zwischen dem Eisenatom Fe(1) und den beiden pseudoaxialen Positionen O(11A) und N(1) weicht jedoch mit 168.9(1)° deutlich vom idealen Wert eines unverzerrten Oktaeders von 180° ab.

Bindungslängen [Å]			
N(1)-C(31)	1.421(3)	N(5)-C(11)	1.423(3)
N(1)-C(36)	1.328(3)	N(6)-C(12)	1.362(3)
N(2)-C(36)	1.367(3)	N(6)-C(15)	1.456(3)
N(3)-C(36)	1.349(3)	N(6)-C(16)	1.464(3)
N(2)-C(39)	1.459(3)	N(7)-C(24)	1.351(3)
N(2)-C(40)	1.453(3)	N(7)-C(28)	1.451(3)
N(3)-C(37)	1.450(3)	N(7)-C(27)	1.458(3)
N(3)-C(38)	1.460(3)	N(8)-C(24)	1.365(3)
N(4)-C(12)	1.349(3)	N(8)-C(26)	1.452(3)
N(4)-C(13)	1.448(3)	N(8)-C(25)	1.453(3)
N(4)-C(14)	1.459(3)	N(9)-C(24)	1.323(3)
N(5)-C(12)	1.329(3)	N(9)-C(17)	1.416(3)

Tab. 43: Weitere ausgewählte Bindungslängen [Å] von **K16**.

Die restlichen Eisenatome haben eine identische Koordinationsumgebung wie das Eisenatom Fe(1), so dass die Strukturdiskussion zu Fe(1) repräsentativ für alle anderen Eisenatome stehen kann. Die einzelnen Oktaeder sind über die einzähnig-verbrückende Carboxylatgruppen der TMGas-Moleküle kantenverknüpft miteinander verbunden. Die benachbarten Eisenatome Fe(1) und Fe(2) bzw. Fe(2) und Fe(3) haben einen Abstand von 3.610 bzw. 3.573 Å, wohin-

gegen die Eisenatome Fe(1) und Fe(3) einen Abstand von 5.577 Å aufweisen. Die Fe-O-Fe-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von 113.7(1) bis 114.7(1)°.

Bindungswinkel [°]			
N(1)-C(36)-N(3)	121.1(2)	C(12)-N(5)-C(11)	115.4(2)
N(1)-C(36)-N(2)	123.2(2)	C(12)-N(5)-Fe(2)	127.3(1)
N(3)-C(36)-N(2)	115.8(2)	C(11)-N(5)-Fe(2)	115.6(1)
C(36)-N(1)-C(31)	115.8(2)	C(12)-N(6)-C(15)	121.9(2)
C(36)-N(1)-Fe(1)	129.9(1)	C(12)-N(6)-C(16)	121.9(2)
C(31)-N(1)-Fe(1)	112.8(1)	C(24)-N(7)-C(28)	121.7(2)
C(36)-N(2)-C(40)	121.8(2)	C(24)-N(7)-C(27)	122.8(2)
C(36)-N(2)-C(39)	122.1(2)	C(24)-N(8)-C(26)	121.2(2)
C(36)-N(3)-C(37)	120.8(2)	C(24)-N(8)-C(25)	121.3(2)
C(36)-N(3)-C(38)	122.8(2)	C(24)-N(9)-C(17)	115.9(2)
C(12)-N(4)-C(13)	121.6(2)	C(24)-N(9)-Fe(3)	128.2(2)
C(12)-N(4)-C(14)	121.8(2)	C(17)-N(9)-Fe(3)	114.4(1)

Tab. 44: Weitere ausgewählte Bindungswinkel [°] von **K16**.

Betrachtet man die zentralen Kohlenstoffatome C(12), C(24) und C(36) der Guanidin-Funktionen, so weisen sie bei einer Summe der umgebenden Winkel von 359.9 bis 360.1° eine ideal planare Umgebung auf, in der alle drei NCN-Winkel annähernd gleich groß sind und nur geringfügig von dem Winkel eines ideal planaren umgebenen Atoms abweichen (Tab. 44).

Die trigonal-planar umgebenen Imin-Stickstoffatome N(1), N(5) und N(9) können im Komplex mit einer Summe der umgebenden Winkel von 358.3 bis 358.5° als sp²-hybridisiert betrachtet werden. Mit Summen der umgebenden Winkel von 357.7 bis 359.9° sind die Aminstickstoffatome der Guanidin-Gruppen ebenfalls planar umgeben und sp²-hybridisiert.

Die Länge der Iminbindungen ist bei allen drei Guanidin-Funktionen nur geringfügig kleiner als die Länge der Aminbindungen (Tab. 43). Der Strukturparameter ρ beträgt für die Guanidin-Funktion von C(12) 0.974, von C(24) 0.980 und von C(36) 0.978.^[214] Der Strukturparameter weist auch hier auf eine Delokalisierung der π -Elektronen über die ganze CN₃-Guanidin-Einheit hin. Die Delokalisierung der π -Elektronen ist jedoch nicht in dem Maße ausgeprägt, wie es in den zuvor beschriebenen Komplexen der Fall war.

Die Ebenen der Guanidin-Funktionen N(1)-C(36)-N(2)-N(3), N(4)-C(12)-N(5)-N(6) und N(7)-C(24)-N(8)-N(9) sind jeweils in einer gewinkelten Struktur um 103.5, 73.1 und 104.6° gegen die Ebenen der Aromaten N(1)-C(30)-C(31)-C(32), N(5)-C(6)-C(10)-C(11) und N(9)-C(17)-C(18)-C(22) verdrillt, weshalb die π -Elektronen der Guanidin-Einheiten mit den π -Elektronen der Aromatringe nicht optimal wechselwirken können und es so nicht zu einer vollständigen Delokalisierung der π -Elektronen über den jeweiligen ganzen Liganden kommen kann.

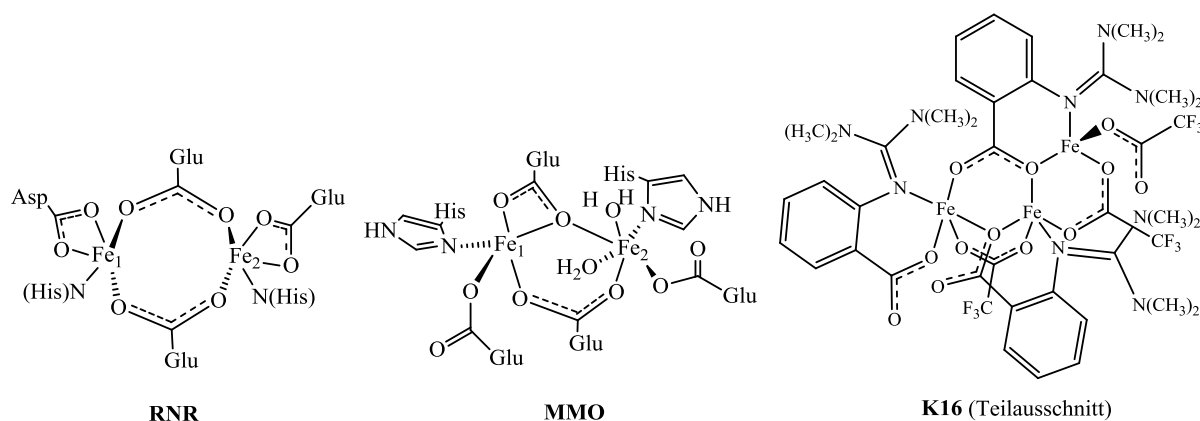


Abb. 65: Struktur der aktiven Zentren der RNR und MMO im Vergleich zu **K16**.^[59, 81, 83]

Die zweikernigen Untereinheiten des Komplexes **K16** weisen ebenfalls interessante Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenase auf (Abb. 65).^[59, 61, 82, 83] Betrachtet man die chelatbildende Carboxylatgruppe als Modell für die μ -Oxo-Brücke sowie den terminalen Stickstoffliganden als Modell für die Histidincharakteristik des Hämerythrins, dann bestehen die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Modell und dem Vorbild nur noch in der Metalloxidationsstufe der Komplexe.

4.6.11.1 Elektrochemie und UV/Vis-Spektroskopie von **K16**4.6.11.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **K16**

Die cyclovoltammetrischen Messungen für **K16** erfolgten ebenfalls bei Raumtemperatur und einer Komplexkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in MeCN bei einer Potentialänderung (V) von 100 mV/s. Als interner Standard wurde Ferrocen ($Fc/Fc^+ = 400$ mV vs. NHE) verwendet.

Komplex	V [mV/s]	E_{ox} [mV]	E_{red} [mV]	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	I_{ox} [μA]	I_{red} [μA]	$\frac{I_{red}}{I_{ox}}$
K16	100	-501	-554	53	-527.5	17.8	19.5	1.096
		375				2.5		
		859				4.2		

Tab. 45: Cyclovoltammetrische Messung von **K16** (Angaben in vs. NHE).

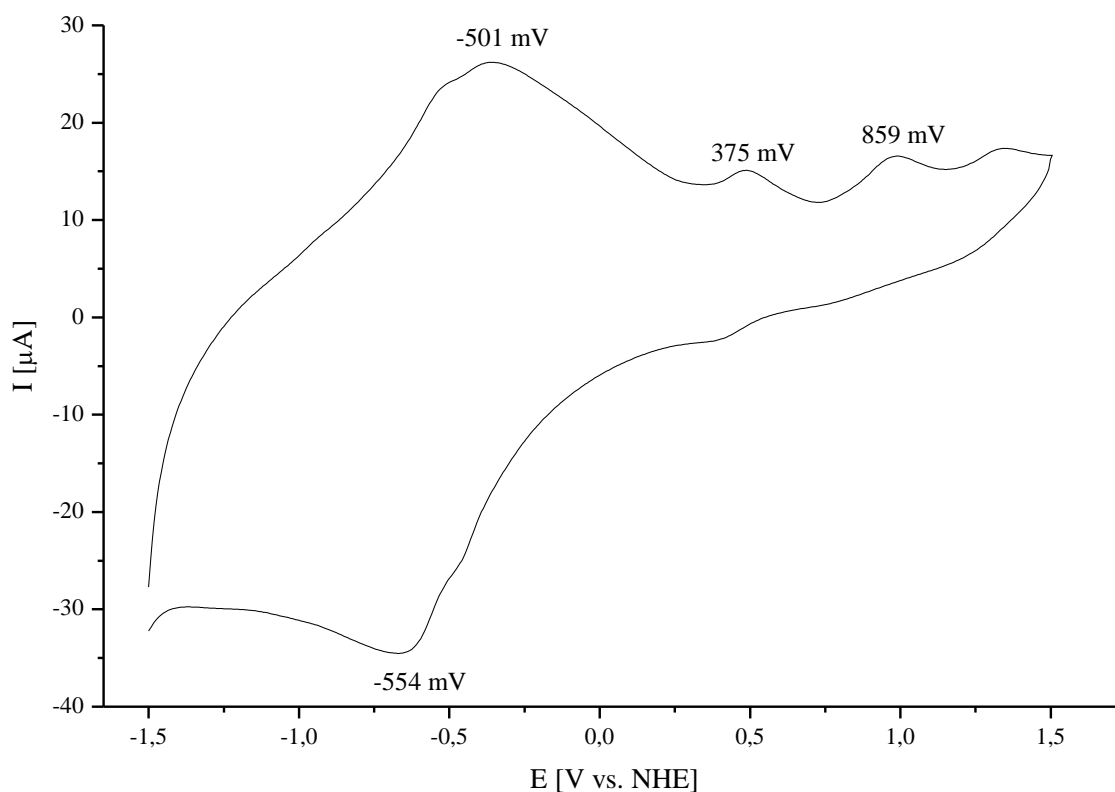


Abb. 66: Cyclovoltammogramm von **K16** in MeCN (100 mV/s).

Der sechskernige Komplex **K16** weist im Reduktionsbereich der cyclovoltammetrischen Messungen bei -554 mV einen Elektronenübergang auf (Abb. 66). Im Oxidationsbereich hingegen findet man drei Elektronenübergänge bei -501, 375 und 859 mV vs. NHE. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des das Potentialpaares der beiden Peaks bei -554 und -501 mV vs. NHE liegt bei -527.5 mV (Tab. 45). Das Verhältnis der Spitzenströme $I_{\text{red}}/I_{\text{ox}}$ liegt bei 1.096 und spricht für einen reversiblen Übergang. Der Differenzbetrag ΔE_p beträgt 53 mV und würde damit ebenfalls für einen reversiblen Übergang stehen. Entsprechend den bereits zuvor besprochenen Komplexen kann auch bei Komplex **K16** der Redoxübergang bei -527.5 mV als Reduktion des Guanidin-Liganden klassifiziert werden.^[226, 227] Die Elektronenübergänge bei 375 und 859 mV vs. NHE im Oxidationsbereich können zwei schwach irreversiblen Wellen eines $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Überganges (bei 375 mV vs. NHE) und einer Oxidation des Liganden zugeordnet werden.^[226, 227]

4.6.11.3 UV/Vis-Spektroskopie von **K16**

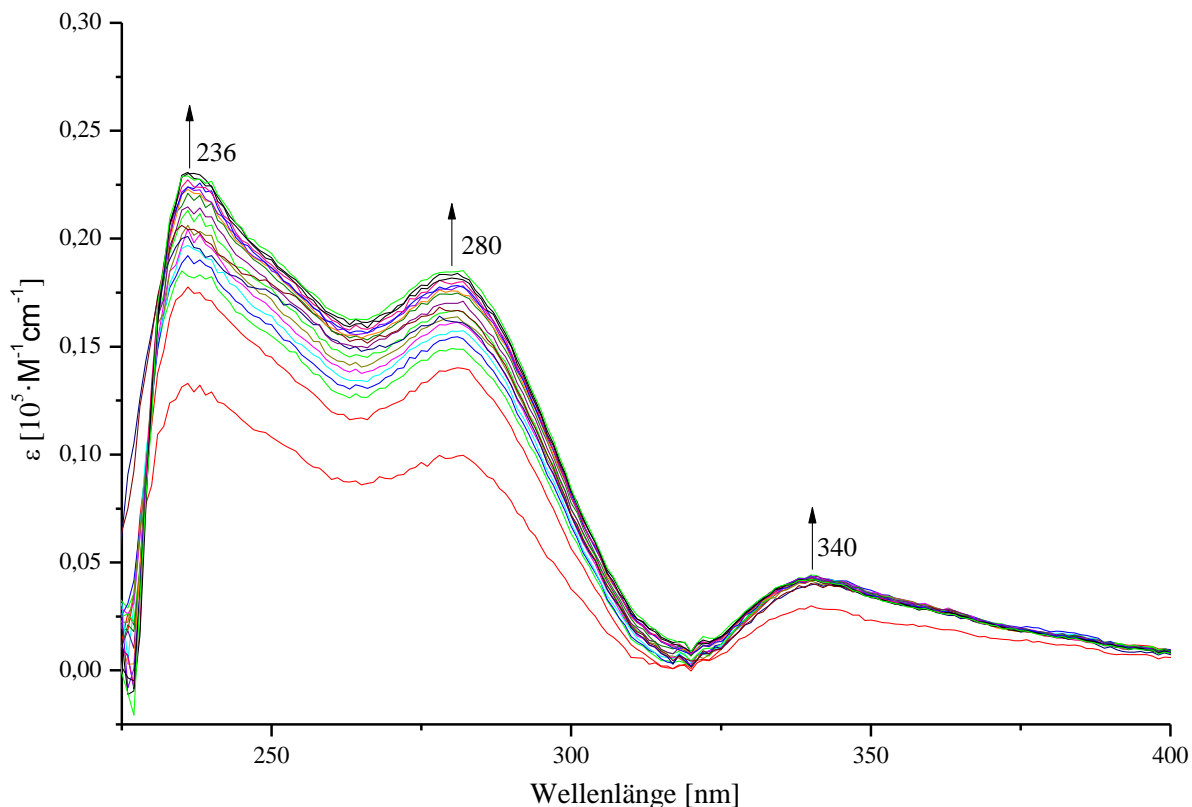


Abb. 67: UV/Vis-Differenzspektrum von **K16** bei Reaktion mit O_2 .

Das UV/Vis-Differenzspektrum von **K16** (Abb. 67) wurde ebenfalls bei Raumtemperatur in einem Zeitraum von 30 Minuten aufgenommen, während zwischen den einzelnen Messzyklen eine Zeitdifferenz von zwei Minuten lag. Nach dem ersten Messzyklus wurde die verschlossene Küvette geöffnet, so dass Luftsauerstoff in die Komplexlösung eindiffundieren konnte, was auch eine sofortige Veränderung im Absorptionsverhalten zur Folge hatte.

Das UV/Vis-Spektrum von **K16** besitzt drei Maxima bei 236 nm ($\epsilon = 2.3 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 280 nm ($\epsilon = 1.85 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 340 nm ($\epsilon = 4.36 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Die beiden Maxima können jeweils einem Sauerstoff-Eisen-Charge-Transfer-Übergang einer Fe-O-Fe-Einheit zugeordnet werden. ^[228, 229, 231, 232]

5. Kapitel

Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der synthetischen Arbeiten stand zunächst die Herstellung von polyfunktionellen Guanidin-Liganden, die neben der N-Donorfunktion der Guanidin-Gruppe noch mindestens eine weitere N- oder O-Donorfunktion enthalten. Die Donorfunktionen der Liganden sollten einerseits der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähneln und andererseits die Oxophilie des Eisens berücksichtigen, um die erste biologische Ligandensphäre der Metalloproteine vollständig nachbilden zu können.

Es wurden zehn verschiedene polyfunktionelle Guanidin-Liganden hergestellt, deren Synthese in dieser Arbeit erstmals beschrieben wird (Abb. 68). Um der Oxophilie des Eisens gerecht zu werden, wurde in den Liganden **L1** – **L4** und **L8** – **L10** neben der Guanidin-Funktion eine Carbonsäureester-Funktion eingebaut. Die Liganden **L3**, **L4** und **L8** – **L10** bringen zudem jeweils ein Chiralitätszentrum mit sich. Durch den Einbau einer zusätzlichen Imin-Funktion bzw. einer Nitril-Gruppe konnten die Liganden **L5** und **L6** bzw. **L7** erhalten werden.

Alle Liganden wurden im zweiten Teil dieser Arbeit auf ihre Komplexierungseigenschaften bezüglich verschiedener Eisensalze untersucht, wobei 16 neue ein-, drei-, vier- und sechskernige Eisenkomplexe dargestellt werden konnten. Die erhaltenen Verbindungen wurden sowohl röntgenographisch durch vollständige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als auch mit gängigen spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert.

Bei der Umsetzung von kommerziell erhältlichen, dehydratisierten FeI_2 und FeCl_2 mit dem Liganden **L1** – **L3** konnten die einkernigen, neutralen Komplexe **K1** – **K3** erhalten werden (Abb. 69). Mit den Komplexen **K1** – **K3** sind die ersten Komplexe hergestellt worden, in denen sowohl eine Guanidin-Funktion als auch ein Carbonylsauerstoffatom einer Ester-Gruppe zusammen mit zwei Halogenatomen das Eisenatom verzerrt tetraedrisch koordinieren. Durch Verseifung der Estergruppe der Komplexe **K1** bis **K3** könnte eine verbrückende Eigenschaft des jeweiligen Liganden entfaltet werden.

Bei der Umsetzung der Liganden TMGdmpy und DMEGdmpy, die neben einer Guanidin-Funktion zwei weitere N-Donorfunktionen aufweisen, mit FeBr_2 bzw. FeCl_2 konnten die iso-

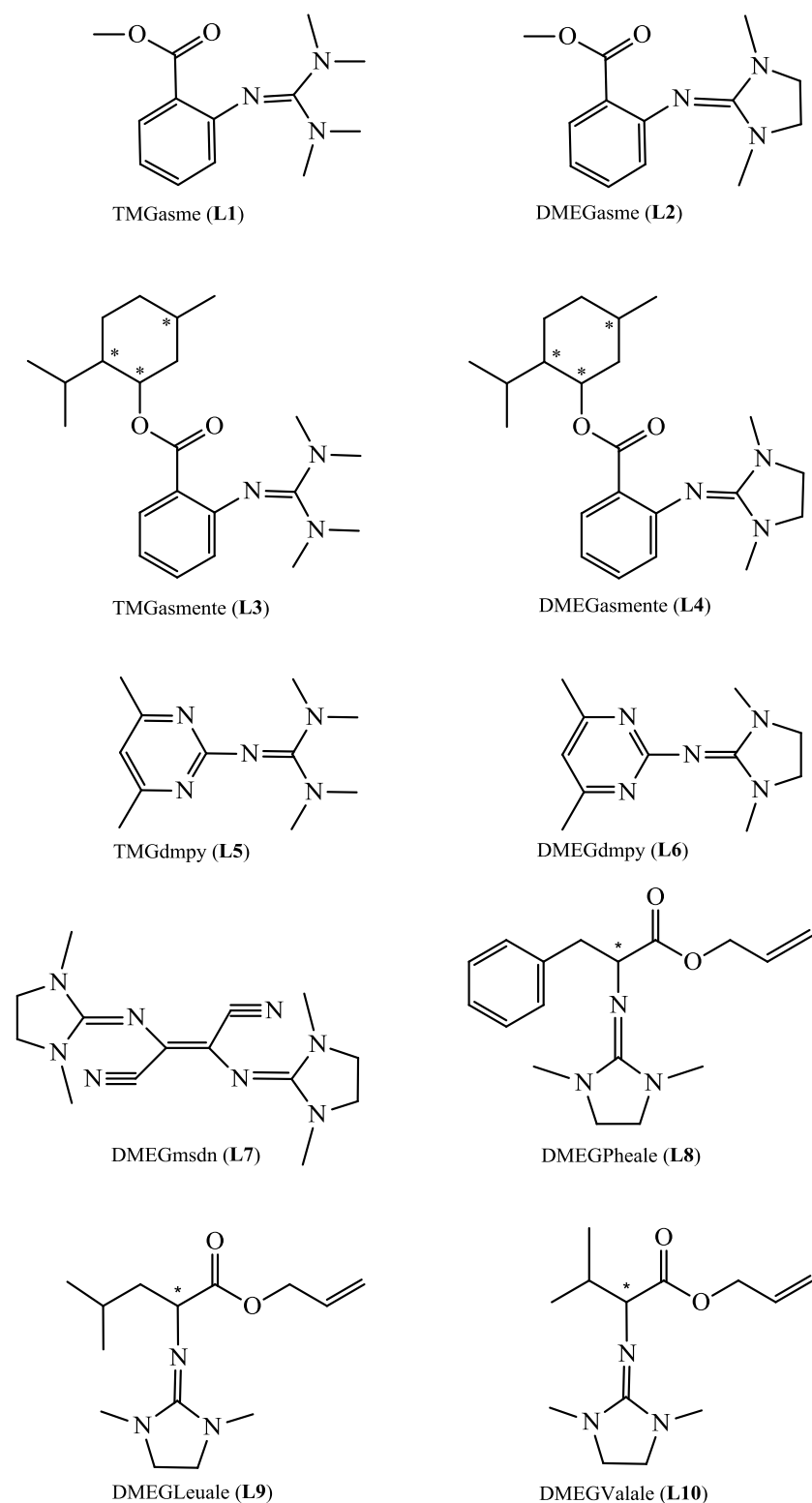


Abb. 68: Schematische Übersicht der synthetisierten polyfunktionellen Guanidin-Liganden

strukturellen Komplexe **K4** ($[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2\text{Br}_2]$) und **K5** ($[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2\text{Cl}_2]$) und die ähnlich aufgebaute Verbindung **K6** ($[\text{Fe}(\text{DMEGdmpy})_2\text{Cl}_2]$) gewonnen werden. Mit **K4**, **K5** und **K6** sind die ersten einkernigen, neutralen Komplexe hergestellt worden, deren Eisenzen-

tren neben zwei Guanidin-Liganden von zwei Brom- bzw. zwei Chloratomen pseudo-tetraedrisch koordiniert sind.

Verwendet man an Stelle von Eisenhalogeniden das Eisen(II)trifluoracetat als Metallsalz und setzt es mit den Liganden TMGdmpy bzw. DMEGdmpy in einem Verhältnis von 1:1 um, so entstehen die einkernigen, neutralen Eisenkomplexe **K7** ($[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$) und **K8** ($[\text{Fe}(\text{DMEGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$), in denen das zentrale Eisenatom verzerrt oktaedrisch jeweils von zwei zweizähligen Guanidin-Liganden und zwei Sauerstoffatomen der Trifluoracetatgruppen umgeben ist. Die Komplexe **K7** und **K8** stellen zwei weitere Beispiele für einen Komplex dar, dessen Eisenzentrum gleichzeitig von zwei Guanidin-Liganden umgeben ist.

Durch die geeignete Wahl der Stöchiometrie und der eingesetzten Koliganden konnte die Synthese von einkernigen hin zu mehrkernigen Komplexen gesteuert werden.

Die dreikernigen, linearen Eisenkomplexe **K9** ($[\text{Fe}_3(\text{TMGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$), **K10** ($[\text{Fe}_3(\text{DMEGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$) und **K11** ($[\text{Fe}_3(\text{TMGqu})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$) konnten durch die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ mit TMGdmpy, DMEGdmpy bzw. TMGqu im Verhältnis 3:2 in abs. MeCN hergestellt werden. Dabei koordinieren die zwei Guanidin-Liganden terminal an zwei der drei Eisenatome, die alle in einer oktaedrischen Ligandenumgebung in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Das zentrale Eisenatom ist über Carboxylatgruppen mit den beiden terminalen Eisenatomen verknüpft. Zwei der sechs Brückenliganden sind neben der einzähligen Verbrückung der terminalen Eisenatome mit dem zentralen Eisenatom gleichzeitig auch durch ein zweizählige-chelatverbrückendes Motiv an zwei viergliedrigen Chelatrings mit den terminalen Metallatomen beteiligt. In allen drei Verbindungen treten jeweils mit der zweizähligen Verbrückung und dem zweizählige-chelatverbrückenden Motiv zwei der vier häufigsten Koordinationsarten von Carboxylatliganden auf. Die zweikernigen Untereinheiten der Komplexe **K9** bis **K11** weisen mit ihren unterschiedlich koordinierenden Carboxylatgruppen interessante Gemeinsamkeiten mit dem aktiven Zentrum von Desoxyhämyerithrin auf, insbesondere dann, wenn der terminal gebundene Sauerstoff der chelatbildenden Carboxylatgruppe als Platzhalter für den möglichen Einbau eines Sauerstoffmoleküls angesehen wird.^[51-53] Betrachtet man die chelatbildende Carboxylatgruppe als Modell für die μ -Oxo-Brücke und das koordinierte Sauerstoffmolekül sowie die terminalen Stickstoffliganden als Modell für die Histi-dincharakteristik des Hämyerithrins, dann bestehen die wesentlichen Unterschiede zwischen

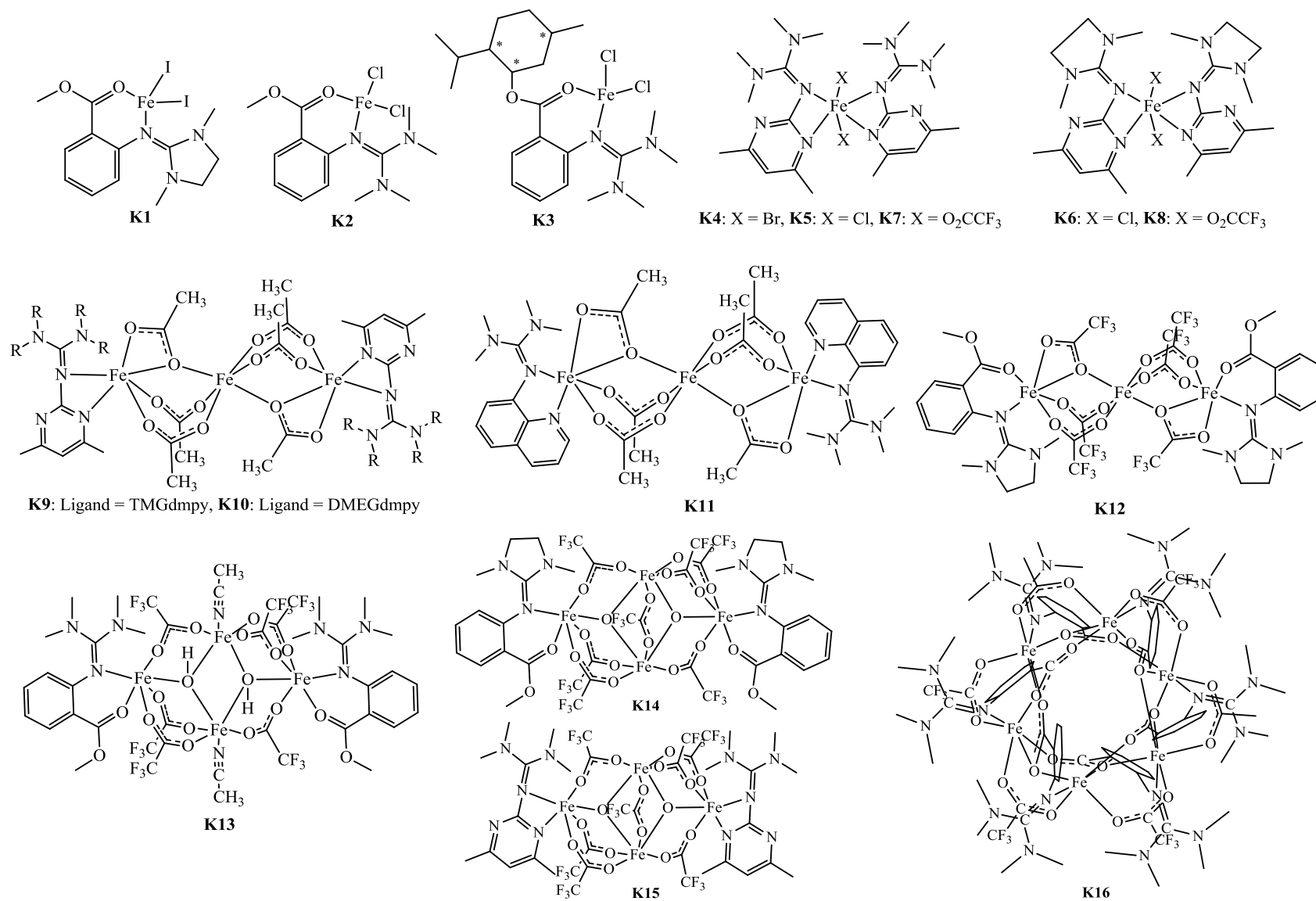


Abb. 69: Schematische Übersicht der synthetisierten Eisen-Guanidin-Komplexe

dem Modell und dem Vorbild auch hier nur noch in der Metalloxidationsstufe der Komplexe. Setzt man $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ mit DMEGasme in abs. MeCN um, so erhält man den dreikernigen Komplex **K12** ($[\text{Fe}_3(\text{DMEGasme})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6]$), in dem auch alle Eisenatome in einer oktaedrischen Ligandenumgebung in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Die Verbrückungsmotive der Carboxylatgruppen vom zentralen Eisenatom zu den beiden terminalen Eisenatomen sind ebenfalls identisch mit denen der Komplexe **K9** - **K11**, lediglich die oktaedrische Koordination der beiden terminalen Eisenatome wird anstelle von zwei Chelatringen mit O,O-Donorsätzen durch zwei Chelatringe mit N,O-Donorsätzen des Liganden DMEGasme vervollständigt. In den Verbindungen **K9** bis **K12** treten Verschiebungen von Carboxylat-Bindungslängen auf, was von der Flexibilität der Komplexe und ihre biomimetischen Nähe zu den entsprechenden biologischen Systemen zeugt. Die zweikernigen Untereinheiten des Komplexes **K12** weisen hingegen mit ihren unterschiedlich koordinierenden Carboxylatgruppen interessante Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenase auf.^[58, 60, 82, 83] Betrachtet man auch hier die chelatbildende Carboxylatgruppe als Modell für die μ -Oxo-Brücke sowie den terminalen Stickstoffliganden als Modell für die Histidinsignatur und das terminalen Carbonylsauerstoffatom des DMEGasme als Modell für die Glutamatsignatur der Metalloproteine, dann bestehen auch hier die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Modell und den Vorbildern nur noch in der Oxidationsstufe der Zentralatome der Komplexe. **K12** erfüllt mit der räumlichen Stellung seiner beiden Guanidin-Stickstoffatome auch die Bedingung der *syn*-Koordination der Stickstoffatome, die in den aktiven Zentren der Methan-Monooxygenase und Ribonukleotid-Reduktase bezüglich der Aktivierung von Sauerstoff und der Oxidation des Substrates eine wesentliche Rolle spielt.^[121]

Der Komplex **K13** ($[\text{Fe}_4(\text{TMGasme})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6 (\text{MeCN})_2]$) wurde durch die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ mit TMGasme und KOH in abs. MeCN hergestellt. **K13** ist ein vierkerniges, sesselartig aufgebautes, zentrosymmetrisches Molekül, in dem alle Eisenatome in einer oktaedrischen Ligandenumgebung jeweils in der Oxidationsstufe +2 vorliegen.

Leitet man zu einem Ansatz von $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ mit DMEGasme bzw. TMGdmpy in abs. MeCN trockenen Sauerstoff ein, entstehen die isostrukturellen Komplexe **K14** ($[\text{Fe}_4(\text{DMEGasme})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_7]$) und **K15** ($[\text{Fe}_4(\text{TMG dmpy})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_7]$). In den beiden vierkernigen, neutralen Komplexen **K14** und **K15** befinden sich drei der Eisenatome in der Oxidationsstufe +3 und eines in der Oxidationsstufe +2. Eine eindeutige Zuordnung der Oxidationszahlen für die einzelnen Eisenatome ist aber aufgrund der

Delokalisierung der π -Elektronen durch die Acetatgruppen nicht möglich, was zu einer formellen Oxidationsstufe von +2.75 je Eisenatom führt.

K14 und bei **K15** sind die ersten Verbindungen ihrer Art, die über eine unterschiedliche Oxidationszahl der Eisenatome innerhalb des Komplexes verfügen. Die zweikernigen Untereinheiten der Komplexes **K13** und **K14** weisen ebenfalls interessante Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenase auf,^[58, 60, 72, 83] während die zweikernigen Untereinheiten des Komplexes **K15** Ähnlichkeiten mit dem aktiven Zentrum des Desoxyhämythrins zeigen.^[51-53] Betrachtet man die terminalen Stickstoffliganden als Modell für die Histidincharakteristik und das terminale Carbonylsauerstoffatom des DMEGasme bzw. des TMGasme als Modell für die Glutamatcharakteristik der Metalloproteine, dann bestehen auch hier die wesentlichen Unterschiede zwischen den Modellen und den Vorbildern nur noch in der Metalloxidationsstufe der Komplexe. **K14** stellt mit den unterschiedlichen Oxidationszahlen innerhalb des Moleküls zudem ein geeignetes Modell für das Intermediat Q des Katalysezyklus der Ribonukleotid-Reduktase dar.

In dieser Arbeit gelang auch erstmals die Synthese und Charakterisierung des sechskernigen, zyklisch-aufgebauten, neutralen Eisenkomplexes **K16** ($[\text{Fe}_6(\text{TMGas})_6(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6]$). Er wurde durch eine Esterspaltung von TMGasme mit LiOH, wodurch eine verbrückende Eigenschaft der Carboxylatgruppe des Liganden entfaltet werden konnte, und eine anschließende Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ in abs. MeCN hergestellt.

Die zweikernigen Untereinheiten des Komplexes **K16** weisen ebenfalls interessante Gemeinsamkeiten mit den aktiven Zentren der Ribonukleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenase auf.^[58, 60, 82, 83] Betrachtet man die chelatbildende Carboxylatgruppe als Modell für die μ -Oxo-Brücke sowie den terminalen Stickstoffliganden als Modell für die Histidinsignatur des Hämythrins, dann bestehen die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Modell und dem Vorbild nur noch in der Oxidationsstufe der Zentralatome.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von polyfunktionellen Guanidin-Liganden ein geeigneter Weg zur Synthese von Modellverbindungen für eisenhaltende Metalloproteine, wie das Hämythrin, die Methan-Monooxygenase oder die Ribonukleotid-Reduktase, darstellt. Besonders die Funktionalitätserweiterung der bisher reinen N-Donorligandenklasse auf den Einbau von Ester- und Carbonsäuregruppen demonstriert die Nützlichkeit für die bioanorganische Chemie im Allgemeinen und die Modellierung eisenhaltiger Metalloproteine im Besonderen.

6. Kapitel

Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Reaktionsapparaturen

Die Synthese der Liganden wurde mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Argon bzw. Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten, ausgeheizten Reaktionsgefäße wurden unter Argon abgekühlt und anschließend mit den jeweiligen Chemikalien befüllt. Alle Umsetzungen zur Darstellung der Komplexe wurden aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit in einer Glovebox unter Inertgasatmosphäre (Ar > 99,996 %, *Messer-Griesheim*) durchgeführt.

6.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen:

Anthranilsäuremethylester (Fa. Aldrich), 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (Fa. Acros), Diaminomaleinsäuredinitril (Fa. Acros), Tetramethylharnstoff (Fa. Aldrich), Eisenpulver (Fa. Aldrich), FeBr₂ (Fa. Aldrich), FeCl₂ (Fa. Aldrich), Fe₂(CO)₉ (Fa. Acros), Fe(CO)₅ (Fa. Acros), Fe(O₂CCH₃)₂ (Fa. Aldrich), Iod (Fa. Riedel-de Haen), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (Fa. Aldrich), Essigsäure (Fa. Acros), Essigsäureanhydrid (Fa. Acros), Trifluoressigsäure (Fa. Acros), Trifluoressigsäureanhydrid (Fa. Acros).

6.2.1 Lösungsmittel:

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und entgast.^[203-205] Das Molekularsieb 3 Å wurde für 48 h bei 250 °C im HV aktiviert. Die Lösungsmittel wurden dabei in der Regel 24h über den jeweiligen Trocknungsmittel unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre erhitzt.

Acetonitril

Acetonitril (*reinst*, $\geq 99\%$, Merck) wurde über CaH_2 getrocknet, destilliert und mit Molekularsieb 3 Å absolutiert.

Dichlormethan

Dichlormethan (*zur Synthese*, $\geq 99\%$, Merck) wurde über CaH_2 getrocknet und destilliert.

Ether

Diethylether (*zur Synthese*, $\geq 99.5\%$, Merck; vorgetrocknet über CaCl_2), Diisopropylether (*puriss. p.a.*, $\geq 99\%$, Fluka) und THF (*zur Synthese*, $> 99\%$, Merck; vorgetrocknet über Na) wurden über Na/K-Legierung / Benzophenon absolutiert und destilliert.

Methanol, Ethanol

Zu einer Alkoholmenge (*zur Synthese*, $\geq 99.5\%$, Merck) von 1.75 l wurden 20 g Mg gegeben. Die Lösung wurde für 36 h unter Rückfluss erhitzt. Der getrocknete Alkohol wurde abdestilliert und mit Molekularsieb 3 Å absolutiert.

Pentan, Petrolether, Toluol

Pentan (*zur Synthese*, $\geq 99\%$, Merck) und Petrolether (*zur Synthese*, $\geq 99\%$, Merck) wurden über Na/K-Legierung / Benzophenon absolutiert und destilliert. Toluol (*zur Synthese*, $\geq 99\%$, Merck) wurde über Na / Benzophenon absolutiert und destilliert.

6.3 Analytische und spektroskopische Messmethoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren (500.13 MHz für ^1H , 125.77 für ^{13}C) wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Avance 500 MHz der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden in geeigneten, deuterierten Lösungsmitteln gelöst und in NMR-Röhrchen mit 5 mm Durchmesser vermessen. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Die Signale der Restprotonen der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel bei 297 K wurden als interner Standard verwendet (bei CDCl_3 auf 7.240 ppm (^1H) bzw. 77.00 ppm (^{13}C) kalibriert). Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von $^1\text{H}^1\text{H}$ - und $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -COSY-Spektroskopie, sowie von DEPT-90- bzw. DEPT-135-Messungen. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sex = Sextett, sep = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr-Presslinge vermessen. Die Öle wurden zwischen zwei NaCl-Fenstern vermessen.

Form und Intensität der Absorptionsbanden werden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: w = weak (10-30 % Absorption), m = medium (30-70 % Abs.), s = strong (70-90 % Abs.), vs = very strong (> 90 % Abs.).

UV/VIS-Spektroskopie: Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 45 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in Zweistrahltechnik, wobei das gleiche Lösungsmittel, was in der gelösten Probe vorlag, in einer analogen Quarzküvette als Referenz diente.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer des Typs AXS SMART APEX Flächenzähler mit Kryoflex-Tiefemperatureinrichtung der Firma Bruker bei 120 K durchgeführt. Mit Hilfe der Programme SMART

5.62, SAINT 6.02, SADABS 2.03, und SHELXTL 6.10 der Fa. *Bruker AXS Inc.* (Madison, Wisconsin, USA) erfolgte die Strukturlösung durch direkte Methoden, nachdem die Raumgruppe unter Berücksichtigung der systematischen Auslöschungen ermittelt worden war. Durch wiederholte Verfeinerungszyklen und Differenz-Fourier-Synthesen konnten die erhaltenen Startmodelle zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt werden.

Die Atomformfaktoren für freie Neutralatome (Fe, N, O, C, F, Cl, I) und sphärisch gebundene Atome (H), sowie die bei den Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion wurden aus einschlägigen Tabellenwerken entnommen.^[206]

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem "vario MicroCube" Analyser der Fa. *elementar* durchgeführt. Die Genauigkeit der ermittelten Werte beträgt im Allgemeinen für Kohlenstoff ± 0.1 %, Wasserstoff ± 0.03 % und für Stickstoff ± 0.02 %.

Massenspektroskopie: Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgte mit einem GC/MS-System der Firma Finnigan MAT „Magnum“. Dabei wurde ein Varian-Gaschromatograph 3400 mit einem Finnigan MAT ITD40 Ion-Trap-Detektor gekoppelt. Die Ionisation der Proben erfolgte durch Elektronenstoß.

Cyclovoltammetrie (CV): Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der Komplexe unter einer Inertgasatmosphäre im Messzellenstand Metrohm 757 VA Computrace mit einem Lösungsmittelvolumen von 15 ml durchgeführt. Zuvor wurden die Lösungen der Komplexe jeweils in einer Glove-Box angesetzt und außerhalb der Box mit Hilfe eines dünnen Stahlkapillarrohrs unter Argondruck aus dem Schlenkolben in die Messzelle befördert. Die Messungen wurden im Messzellenstand Metrohm 757 VA Computrace mit dem Programm Computrace Version 2.0 durchgeführt. Für die Dreielektrodenanordnung wurden eine planare Platinelektrode als Arbeitselektrode, eine Glassy-Carbon-Elektrode als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode mit ges. LiCl in abs. Ethanol als Referenzelektrode angewendet. Um eine Grundleitfähigkeit zu gewährleisten, wurde zu den in abs. MeCN gelösten Komplexen Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol/L)) als Leitsalz zugegeben. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur bei einer Komplexkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L in MeCN bei einer Potentialänderung von 100 mV/s. Als interner Standard wurde Ferrocen ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 400$ mV vs. NHE) verwendet.

6.4 Synthese der Eisen(II)salze

6.4.1 Darstellung von Eisen(II)acetat:

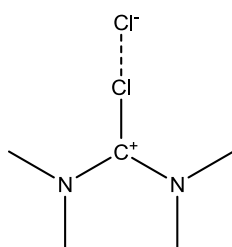
In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler werden zu einer Lösung aus 80 mL Essigsäure und 20 mL Essigsäureanhydrid unter Rühren 11.2 g Fe-Pulver zugegeben. Die Mischung wird für 5-8 Tage unter Rückfluss und Argonatmosphäre erhitzt, bis das meiste Eisen umgesetzt ist. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der sehr oxidationsempfindlich ist. Nachdem das restliche Fe im Gegenstromprinzip aus der Reaktionslösung entfernt worden ist, werden die restlich gebliebene Essigsäure und das Essigsäureanhydrid im Hochvakuum entfernt. Der resultierende Niederschlag wird drei Mal mit ca. 100 mL Diethylether gewaschen, Ausbeute: ca. 89 %.

6.4.2 Darstellung von Eisen(II)trifluoracetat:

Das Eisen(II)trifluoracetat wird analog zu Eisenacetat hergestellt. Es werden lediglich Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid anstelle von Essigsäure und Essigsäureanhydrid verwendet. Ausbeute bei gleichen Mengenverhältnissen wie beim Eisen(II)acetat: ca. 92 %.

6.5 Synthese der Vilsmeier-Salze

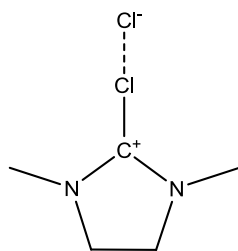
6.5.1 Darstellung von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid



In einem Dreihälsschlenkkolben ausgestattet mit einem auf -30°C gekühlten Rückflusskühler, wird Phosgen in eine Lösung aus Tetramethylharnstoff (430 mmol, 50 g) in abs. Toluol (300 mL) bei 0°C für ca. 30 min. eingeleitet.^[158] Nach der Zugabe des Phosgens wird die Reaktionslösung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend für 24 h bei 40°C .

Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung filtriert, der Niederschlag drei Mal mit absolutem Diethylether gewaschen und das erhaltene weiße Salz an der Vakuumpumpe getrocknet. Ausbeute: ca. 95 %.

6.5.2 Darstellung von N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid



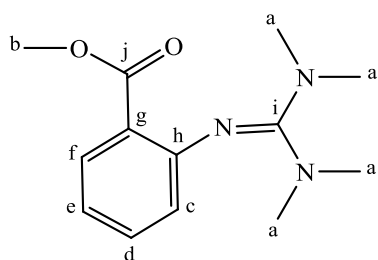
In einen Dreihalsschlenkkolben ausgestattet mit einem auf -30°C gekühlten Rückflusskühler, wird Phosgen in eine Lösung aus 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (300 mmol, 34.2 g) in abs. Toluol (300 mL) bei 0°C für 30 min. eingeleitet.^[158] Die Kühlung wird danach entfernt und die Lösung für 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung bei 40°C für 50 h erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung filtriert, der Niederschlag drei Mal mit absolutem Diethylether gewaschen und das erhaltene weiße Vilsmeier-Salz an der Vakuumpumpe getrocknet. Ausbeute: ca. 90 %.

6.6 Allgemeine Synthese von Guanidin-Liganden

Die Guanidin-Liganden wurden in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebenen Vorschrift hergestellt.^[154]

In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler wird zu einer eisgekühlten Lösung eines primären Amins (20 mmol) und Triethylamin (20 mmol, 2.80 mL, 2.02 g) in abs. MeCN (30 mL) unter Rühren das entsprechende Vilsmeier-Salz (20 mmol) in abs. MeCN (30 mL) tropfenweise zugegeben. Die resultierende Lösung wird für 3-6 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer NaOH-Lösung (aq, 20 mmol, 0.8 g) versetzt. Anschließend werden das Triethylamin und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zum Deprotonieren des gebildeten Hydrochlorids wird eine 50 %-ige KOH-Lösung (aq, 25 ml) dazugegeben und das Produkt mit MeCN (3 x 25 mL) ausgeschüttelt. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und gegebenenfalls mit Aktivkohle versetzt. Die Lösung wird anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Methyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat (TMGasme, L1)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid und Methyl-2-aminobenzoat. Als Produkt erhält man ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 90 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.58 (s, 12H_a),

3.67 (s, 3H_b), 6.74 (m, 1H_d), 6.86 (dd, 1H_c, ³J = 8.02 Hz, ⁴J = 0.99 Hz), 7.22 (m, 1H_e), 7.60 (dd, 1H_f, ³J = 7.89 Hz, ⁴J = 1.65 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 39.11 (C_a), 51.10 (C_b), 119.62 (C_e), 121.46 (C_g), 125.03 (C_c), 130.86 (C_f), 132.52 (C_d), 151.59 (C_h), 160.00 (C_i), 168.09 (C_j).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3045 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 2937 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2887 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2797 s ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1716 vs ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1608 m ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1575 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1554 m ($\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1510 m, 1471 s, 1444 s (δ(CH)), 1425 m, 1383 s, 1290 m, 1241 s, 1137 m.

Elementaranalyse für C₁₃H₁₉N₃O₂:

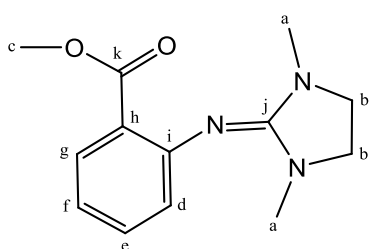
Berechnet: 62.63 % C, 7.68 % H, 16.85 % N, 12.84 % O.

Gefunden: 61.73 % C, 7.25 % H, 17.90 % N, 13.12 % O.

EI-MS: (m/z (%)): 249 (64.3) [M⁺], 234 (13.5) [M⁺-CH₃], 218 (16.7) [M⁺-2 CH₃], 205 (100.0) [M⁺-N(CH₃)₂], 190 (97.6) [M⁺-COOCH₃], 178 (38.1), 159 (24.6), 146 (76.2) [M⁺-COOCH₃ - N(CH₃)₂], 131 (15.9) [M⁺ - COOCH₃ - N(CH₃)₂ - CH₃], 100 (20.6), 90 (16.3) [PhN⁺], 72 (42.5), 44 (28.0).

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ε [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 227 (20280), 271 (18564), 322 (8794).

Methyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)benzoat (DMEGasme, L2)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und Methyl-2-aminobenzoat. Als Produkt erhält man ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 92 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 2.55 (s, 6H_a), 3.20 (s, 4H_b), 3.72 (s, 3H_c), 6.77 (m, 1H_e), 6.87 (dd, 1H_d, ³J = 8.10 Hz, ⁴J = 1.01 Hz), 7.22 (m, 1H_f), 7.64 (dd, 1H_g, ³J = 7.84 Hz, ⁴J = 1.70 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 34.84 (C_a), 48.38 (C_b), 51.32 (C_c), 119.49 (C_f), 122.43 (C_h), 124.90 (C_d), 130.56 (C_g), 132.12 (C_e), 151.41 (C_i), 155.50 (C_j), 168.22 (C_k).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3057 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 2947 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2852 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1720 vs ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1649 m ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1592 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1558 s ($\tilde{\nu}$

(C=C_{arom.}), 1475 vs ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1441 vs (δ (CH)), 1394 s ($\tilde{\nu}$ (CH₃)), 1288 vs (δ (CH)), 1230 s, 1155 m, 1122 s, 1080 s, 1030 s.

Elementaranalyse für C₁₃H₁₇N₃O₂:

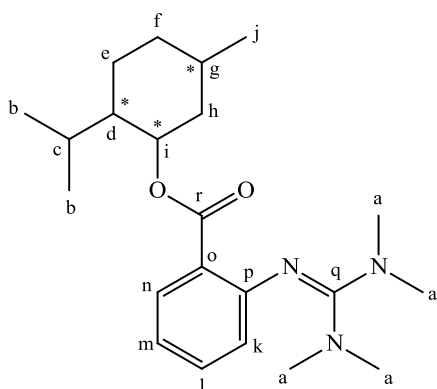
Berechnet: 63.14 % C, 6.93 % H, 16.99 % N, 12.94 % O.

Gefunden: 63.38 % C, 7.12 % H, 16.96 % N, 12.46 % O.

EI-MS: (m/z (%)): 247 (75.3) [M⁺], 214 (31.5) [M⁺-OCH₃], 188 (100.0) [M⁺-COOCH₃], 151 (56.2) [M⁺ + 2H - C(N(CH₃CH₂))₂], 119 (93.9), 92 (34.5) [Anilin⁺].

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 230 (21067), 277 (19600), 320 (9523).

2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat (TMGasmente, L3)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid und 2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl-2-aminobenzoat. Als Produkt erhält man ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 93 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 0.69 (d, 3H_j), 0.86 (d, 6H_b), 1.03 (m, 1H_e, 1H_f), 1.27 (t, 1H_g), 1.47 (m, 1H_e, 1H_f), 1.67 (m, 2H_h), 1.84 (m, 1H_c), 1.95 (m, 1H_d), 2.89 (s, 12H_a), 4.76 (m, 1H_i), 7.13 (m, 1H_k), 7.49 (m, 1H_l), 7.56 (d, 1H_m), 7.93 (dd, 1H_n, ³J = 8.10 Hz, ⁴J = 1.54 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 20.83 (C_j), 22.00 (C_b), 23.36 (C_e), 26.33 (C_g), 31.40 (C_c), 34.12 (C_f), 40.33 (C_a), 40.88 (C_h), 47.20 (C_d), 75.05 (C_i), 121.56 (C_o), 124.70 (C_m), 125.72 (C_l), 131.60 (C_k), 134.17 (C_n), 150.65 (C_p), 160.25 (C_q), 164.99 (C_r).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2954 vs ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2863 vs ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1712 vs ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1657 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1592 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1558 s ($\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1475 s ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1441 vs (δ (CH)), 1394 s ($\tilde{\nu}$ (CH₃)), 1288 vs, 1230 s, 1155 m, 1122 s, 1078 s, 1030 s.

Elementaranalyse für C₂₂H₃₅N₃O₂:

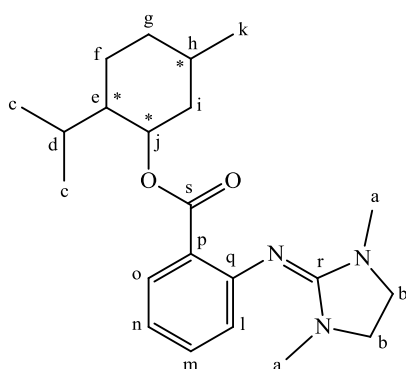
Berechnet: 70.74 % C, 9.44 % H, 11.25 % N, 8.57 % O.

Gefunden: 69.06 % C, 9.13 % H, 11.06 % N, 9.11 % O.

EI-MS: (m/z (%)): 373 (55.4) [M^+], 234 (20.9) [M^+ - Menthylgruppe], 190 (100.0) [M^+ - Menthylgruppe - CO_2], 164 (70.4), 146 (40.8), 137 (80.4), 119 (26.2), 100 (34.4).

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 205 (36500), 213 (34890), 268 (15638), 320 (7394).

2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)benzoat (DMEGasmente, L4)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und 2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl-2-aminobenzoat. Als Produkt erhält man ein leicht gelbes Öl mit einer Ausbeute von 94 %.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25° C, δ [ppm]): 0.77 (d, 3H_k), 0.89 (t, 6H_c), 1.02 (m, 1H_g), 1.09 (m, 1H_f), 1.45 (m, 1H_g), 1.52 (m, 1H_f), 1.69 (m, 2H_i), 2.03 (m, 1H_d), 2.09 (m, 1H_e),

2.61 (s, 6H_a), 3.26 (s, 4H_b), 4.85 (m, 1H_j), 6.83 (m, 1H_l), 6.92 (m, 1H_m), 7.25 (m, 1H_n), 7.65 (dd, 1H_o, $^3J = 7.86$ Hz, $^4J = 1.46$ Hz).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25° C, δ [ppm]): 16.20 (C_k), 20.93 (C_c), 22.12 (C_d), 23.34 (C_f), 26.05 (C_h), 31.42 (C_d), 34.44 (C_g), 34.80 (C_a), 41.09 (C_i), 47.26 (C_e), 48.43 (C_b), 73.75 (C_j), 119.69 (C_p), 123.58 (C_n), 124.90 (C_m), 130.23 (C_l), 131.83 (C_o), 150.71 (C_q), 154.72 (C_r), 167.36 (C_s).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2952 vs ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2867 vs ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1712 vs ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1662 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), $\tilde{\nu}$ (C=C), 1592 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1560 s ($\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1473 s ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1442 vs (δ (CH)), 1394 s ($\tilde{\nu}$ (CH₃)), 1290 vs (δ (CH)), 1230 s, 1155 m, 1122 s, 1076 s, 1031 m.

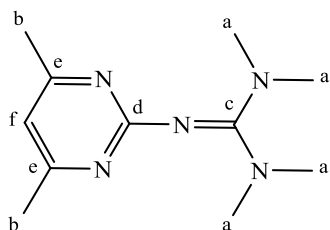
Elementaranalyse für C₂₂H₃₃N₃O₂:

Berechnet: 71.12 % C, 8.95 % H, 11.31 % N, 8.61 % O.

Gefunden: 70.35 % C, 8.82 % H, 10.94 % N, 9.82 % O.

EI-MS: (m/z (%)): 371 (21.3) [M^+], 275 (12.6), 188 (55.1) [M^+ - Menthylgruppe - CO_2], 149 (25.3), 137 (100.0) [Anthranilsäure⁺], 119 (40.4), 92 (12.3), 55 (16.5), 41 (15.6).

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 225 (30713), 273 (17408), 314 (8827).

2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmpy, L5)

Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid und 4,6-Dimethylpyrimidin-2-amin. Als Produkt erhält man ein leicht gelbes Öl mit einer Ausbeute von 94 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 2.29 (s, 6H_b), 2.73 (s, 12H_a), 6.39 (s, 1H_f).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 24.13 (C_a), 39.90 (C_b), 111.16 (C_f), 162.74 (C_c), 167.26 (C_e), 167.75 (C_d).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 2937 s ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2887 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1633 m ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1574 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1525 vs, 1466 s, 1421 s (δ (CH₃)), 1378 s (δ (CH₃)), 1338 s, 1232 m, 1149 s.

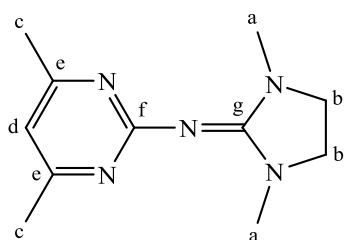
Elementaranalyse für C₁₁H₁₉N₅:

Berechnet: 59.70 % C, 8.65 % H, 31.65 % N.

Gefunden: 58.88 % C, 8.66 % H, 30.34 % N.

EI-MS: (m/z (%)): 221 (49.2) [M⁺], 177 (29.4) [M⁺ - N(CH₃)₂], 163 (100.0) [M⁺ - N(CH₃)₃ + 1H], 123 (20.6) [M⁺ - C(N(CH₃)₂)₂ + 2H], 107 (17.9) [M⁺ - N=C(N(CH₃)₂)₂], 72 (28.3).

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 202 (19907), 224 (15930), 267 (13041).

N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-4,6-dimethylpyrimidin-2-amin (DMEGdmpy, L6)

Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und 4,6-Dimethylpyrimidin-2-amin. Als Produkt erhält man einen leicht braunen Feststoff mit einer Ausbeute von 89 %.

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 2.29 (s, 6 H_c), 2.68 (s, 6 H_a), 3.38 (s, 4 H_b), 6.35 (s, 1 H_d).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 24.00 (C_c), 34.42 (C_a), 47.95 (C_b), 110.73 (C_d), 157.72 (C_g), 167.09 (C_f), 167.79 (C_e).

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2925 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)), 2860 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)), 2351 w, 1689 s ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{N}$), $\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{C}$)), 1616 vs ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{N}$), $\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{C}$)), 1574 vs ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{N}$)), 1539 vs ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{N}$)), 1441 vs ($\delta(\text{CH}_3)$), 1338 vs ($\delta(\text{CH}_3)$), 1290 s, 1248 m, 1080 m, 1028 m, 962 m, 812 w, 764 w, 741 w, 640 w, 544 w.

Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_5$:

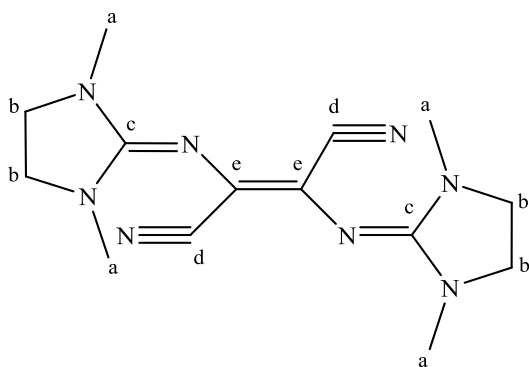
Berechnet: 60.25 % C, 7.81 % H, 31.94 % N.

Gefunden: 60.69 % C, 8.72 % H, 30.70 % N.

EI-MS: (m/z (%)): 219 (51.1) [M^+], 167 (27.2), 163 (21.0) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{H}$], 123 (18.2) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{NCH}_3\text{CH}_2)_2 + 2\text{H}$], 114 (12.0) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{NCH}_3\text{CH}_2)_2^+$], 98 (22.3) [$\text{C}(\text{NCH}_3\text{CH}_2)_2^+$], 57 (24.3), 42 (20.5).

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 206 (22750), 226 (23990), 270 (30597).

2,3-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)fumaronitril (DMEGmsdn, L7)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N' -Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und Diaminomaleinsäuredinitril. Als Produkt erhält man einen braunen Feststoff mit einer Ausbeute von 89 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25° C, δ [ppm]): 2.93 (s, 12 H_a), 3.42 (s, 8 H_b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25° C, δ [ppm]): 34.65 (C_a), 48.33 (C_b), 116.14 (C_d), 117.23 (C_e), 159.14 (C_c).

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3423 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}-\text{N}$)), 2946 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)), 2883 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)), 2360 s, 2341 m, 2195 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$)), 1637 vs ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{N}$), $\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{C}$)), 1576 vs ($\tilde{\nu}$ ($\text{C}=\text{N}$)), 1506 s, 1414 m ($\delta(\text{CH}_2)$), 1387 m ($\delta(\text{CH}_3)$), 1336 m, 1288 s, 1234 w, 1196 w, 1080 w, 1030 s, 968 m, 706 w, 669 w, 538 w.

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_8$:

Berechnet: 55.98 % C, 6.71 % H, 37.31 % N.

Gefunden: 54.23 % C, 6.78 % H, 36.02 % N.

EI-MS: (m/z (%)): 300 (100.0) [M^+], 204 (83.3) [$M^+ - C(NCH_3CH_2)_2 + 2H$], 149 (22.5), 114 (52.0) [$H_2N=C(NCH_3CH_2)_2^+$], 98 (33.1) [$C(NCH_3CH_2)_2^+$], 70 (21.9), 56 (24.5), 44 (55.8).

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 209 (31430), 334 (21682).

6.7 Darstellung der Aminosäureester:

Zur Darstellung von chiralen Guanidinen können α -Aminosäuren als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Bevor die α -Aminosäuren an der Aminogruppe mit Hilfe von Vilsmeier-salzen zu den jeweiligen Guanidin-Verbindungen derivatisiert werden können, muss die Carboxylgruppe der jeweiligen Verbindung zuerst als Allylester geschützt werden, um eine Reaktion der Carboxylatgruppe mit dem Vilsmeiersalz zu verhindern.

Bei der Veresterung werden die Verbindungen unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel mit Allylalkohol und p-Toluolsulfonsäure zu den jeweiligen Allylester verestert.^[207] Die daraus resultierenden Ester liegen in Form von Hydrotosylaten vor.

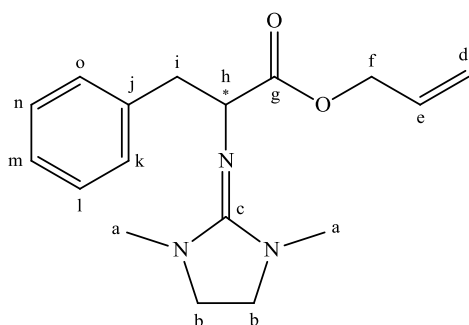
6.7.1 Allgemeine Arbeitsschrift:

In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler und Wasserabscheider werden 25 mmol einer primären Aminosäure, 250 mmol (15.0 g) Allylalkohol und 0.03 mol (5.7 g) p-Toluolsulfonsäurehydrat in 200 ml Toluol für 4 - 24 h unter Rückfluss erhitzt, bis sich die berechnete Menge Wasser aus der Veresterung und dem p-Toluolsulfonsäure-Hydrat abgeschieden hat. Das Toluol wird bis auf 30 - 60 ml im Vakuum entfernt. Der Aminosäureallylester wird in Form des p-Toluolsulfonsäuresalzes durch Zutropfen von Diethylether ausgefällt (im Falle des Valinallylesters wurde Petrolether verwendet). Anschließend wurden die Salze durch Umfällen aus Methylenchlorid/Ether (beim Valinderivat Methylenchlorid/Petrolether) gereinigt.

6.7.2 Allgemeine Synthese von Guanidin-Liganden aus Aminosäureester:

Die Guanidin-Liganden aus Aminosäureester wurden in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebenen Vorschrift hergestellt (siehe 6.6 Allgemeine Synthese von Guanidin-Liganden).^[157]

Allyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylideneamino)-3-phenylpropanoat (DMEGPheale, L8)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und Phenylalaninallylester-Hydrochlorid. Als Produkt erhält man ein bernsteinfarbenes Öl mit einer Ausbeute von 73 %.

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3 , 25° C, δ [ppm]): 2.71 (s, 6 H_a), 2.93 (t, 1 H_i), 2.97 (m, 2 H_b), 3.11 (m, 2 H_b), 3.14 (m, 1 H_i), 4.55 (m, 2 H_f), 4.58 (m, 1 H_h), 5.15 (dd, 1 H_d), 5.23 (dd, 1 H_d), 5.83 (m, 1 H_e), 7.13 (m, 1 H_k), 7.22 (m, 4 H_{l-o}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25° C, δ [ppm]): 31.77 (C_a), 42.56 (C_i), 44.87 (C_b), 61.43 (C_h), 65.03 (C_f), 117.93 (C_d), 126.01 (C_m), 127.85 ($\text{C}_{l,n}$), 129.65 ($\text{C}_{k,o}$), 132.37 (C_e), 139.06 (C_j), 158.25 (C_c), 174.22 (C_g).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3025 w ($\tilde{\nu}$ (C=CH)), 2935 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)), 2856 m ($\tilde{\nu}$ ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$)), 2359 w, 1741 m, 1701 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1647 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1497 m, 1441 m (δ (CH)), 1411 m, 1394 m ($\tilde{\nu}$ (CH_3)), 1271 m, 1151 m.

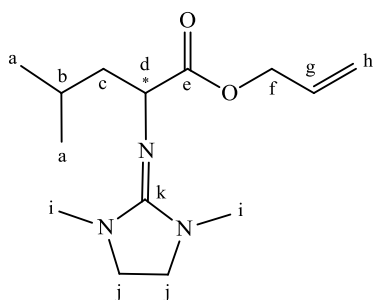
Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$:

Berechnet: 67.75 % C, 7.69 % H, 13.94 % N, 10.62 % O.

Gefunden: 67.39 % C, 7.92 % H, 13.70 % N, 10,4 % O.

EI-MS: (m/z (%)): 301 (4.1) [M^+], 216 (41.4) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$], 210 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 170 (16.7) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}$], 124 (11.8), 105 (16.1) [C_8H_9^+], 98 (17.4) [$\text{C}(\text{NCH}_3\text{CH}_2)_2^+$], 70 (17.1), 58 (14.6), 41 (13.9).

Allyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylideneamino)-4-methylpentanoat (DMEGLEuale, L9)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und Leucinallylester-Hydrochlorid. Als Produkt erhält man ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 71 %.

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 0.85 (d, 6 H_a), 1.59 (m, 2 H_c), 1.72 (m, 1 H_b), 2.75 (s, 6 H_i), 3.04 (m, 2 H_j), 3.20 (m, 2 H_j), 4.34 (m, 1 H_d), 4.56 (m, 2 H_f), 5.15 (dd, 1 H_h), 5.27 (dd, 1 H_h), 5.87 (m, 1 H_g).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 21.69 (C_a), 23.15 (C_i), 24.65 (C_b), 44.08 (C_c), 44.97 (C_j), 57.68 (C_d), 64.91 (C_f), 117.85 (C_h), 132.48 (C_g), 158.23 (C_k), 175.27 (C_e).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3084 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 2953 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2868 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2360 w, 1741 m, 1705 m ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1651 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1485 m, 1441 m (δ (CH)), 1414 m, 1385 m (δ (CH₃)), 1269 m, 1228 m, 1161 m, 1136 m.

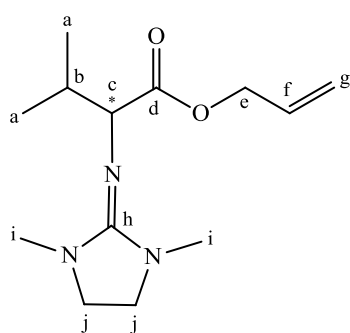
Elementaranalyse für C₁₄H₂₅N₃O₂:

Berechnet: 62.89 % C, 9.42 % H, 15.72 % N.

Gefunden: 62.73 % C, 8.80 % H, 15.54 % N.

EI-MS: (m/z (%)): 267 (3.3) [M⁺], 226 (2.8) [M⁺ - CH₂CH=CH₂], 210 (100) [M⁺ - OH₂CH=CH₂], 168 (32.0) [M⁺ - CO₂CH₂CH=CH₂ - CH₃ + H], 140 (11.2), 124 (5.6), 113 (3.9), 98 (5.5), 70 (8.8), 55 (5.0), 42 (5.4).

Allyl-2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)-3-methylbutanoat (DMEGValale, L10)



Die Synthese erfolgte über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und Valinallyl-ester-Hydrochlorid. Als Produkt erhält man ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 78 %.

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃, 25° C, δ [ppm]): 0.85 (t, 6 H_a), 1.95 (m, 1 H_b), 2.69 (s, 6 H_i), 3.21 (s, 4 H_j), 4.05 (d, 1 H_c), 4.56 (m, 2 H_e), 5.20 (d, 1 H_g), 5.31 (dd, 1 H_g), 5.91 (m, 1 H_f).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 25° C, δ [ppm]): 18.48 (C_a), 31.63 (C_b), 33.36 (C_i), 44.95 (C_j), 64.44 (C_e), 64.73 (C_c), 118.07 (C_g), 133.32 (C_f), 157.63 (C_h), 173.96 (C_d).

IR (NaCl-Fenster, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3084 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 2956 s ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2868 s ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2359 w, 1741 s, 1724 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1659 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1483 m, 1467 m, 1441 m (δ (CH)), 1414 m, 1385 s (δ (CH)), 1269 m, 1234 s, 1171 s, 1128 s.

Elementaranalyse für C₁₃H₂₃N₃O₂:

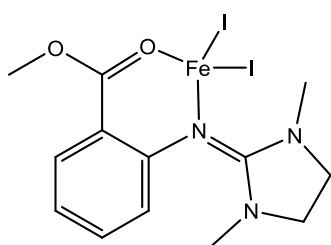
Berechnet: 61.63 % C, 9.15 % H, 16.59 % N.

Gefunden: 61.06 % C, 8.66 % H, 16.00 % N.

EI-MS: (m/z (%)): 253 (18.3) [M^+], 251 (72.2) [$M^+ - 2 H$], 195 (20.1), 168 (100) [$M^+ - CO_2CH_2CHCH_2$], 141 (61.9) [$M^+ - H_2NC(NCH_3CH_2)_2$], 126 (61.7), 113 (78.3) [$H_2NC(NCH_3CH_2)_2^+$], 83 (39.1), 72 (81.9), 44 (82.5) [CO_2].

6.8 Darstellung der Eisenkomplexe

[Fe(DMEGasme)I₂] (K1)



In einem 50-ml-Kolben wurden 1.05 mmol DMEGasme (259 mg) zu 1.0 mmol FeI₂ (310 mg), welches in 2 ml MeCN vorlag, zugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt, wobei sie sich von schwarz nach dunkelgrün verfärbte. Anschließend wurde die Lösung filtriert und durch Gasphasendiffusion von Diethylether entstanden nach einer Woche dunkelrote Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 67 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3427 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 3010 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 2941 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2360 w, 1712 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1618 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1574 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1489 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1435 vs (δ (CH)), 1412 w, 1379 s (δ (CH)), 1304 m, 1286 s, 1252 m, 1173 w, 1137 w, 1093 m, 1036 m, 978 w, 958 w, 866 w, 796 w, 754 m, 708 w, 688 w, 669 w, 621 w, 594 w.

Elementaranalyse für C₁₃H₁₇FeI₂N₃O₂:

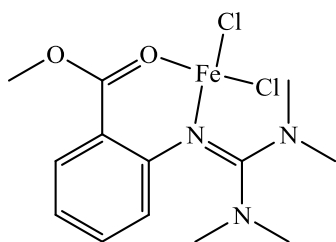
Berechnet: 28.03 % C, 3.08 % H, 7.54 % N.

Gefunden: 28.00 % C, 3.22 % H, 7.61 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 242 ($3.06 \cdot 10^5$), 296 ($1.97 \cdot 10^5$), 363 ($0.9 \cdot 10^5$).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 289 ($1.46 \cdot 10^5$), 366 ($1.47 \cdot 10^5$), 537 ($3.49 \cdot 10^4$), 695 ($2.8 \cdot 10^4$).

[Fe(TMGasme)Cl₂] (K2)

In einem 50-ml-Kolben wurden 2.10 mmol TMGasme (523 mg) zu 1.0 mmol FeCl₂ (127 mg), welches in 2 ml THF vorlag, zugegeben. Nach wenigen Minuten Rührzeit fiel ein zitronengelber Niederschlag aus. Das Lösemittel wurde entfernt und der Niederschlag in der Wärme in Acetonitril vollständig gelöst. Nach langsamem Abkühlen der Lösung fiel der Komplex als gelborange Kristalle aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 93 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3411 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 3093 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 3058 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 2954 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2870 m, 1707 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1628 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1593 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1568 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1552 s, 1520 s, 1475 s, 1458 s (δ (CH)), 1419 s, 1407 s, 1396 s, 1367 m ($\tilde{\nu}$ (CH₃)), 1349 m (δ (CH)), 1327 m, 1317 m, 1290 m, 1253 s, 1203 m, 1163 s, 1144 m, 1097 m, 1061 m, 1034 m, 1005 w, 982 m, 947 s, 914 m, 893 w, 872 m, 843 m, 808 m, 756 s, 710 m, 667 w, 625 w, 600 w, 586 w, 539 w, 511 w.

Elementaranalyse für C₁₃H₁₉Cl₂FeN₃O₂ + 1/6·C₄H₈O:

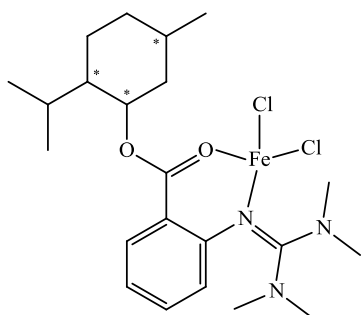
Berechnet: 42.26 % C, 5.36 % H, 10.82 % N.

Gefunden: 42.07 % C, 5.28 % H, 10.52 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 237 (2.83·10⁵), 285 (1.57·10⁵), 361 (1.49·10⁵).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 378 (1.06·10⁵).

[Fe(TMGasmente)Cl₂] (K3)

Die Darstellung von Komplex **K3** verlief analog zu der von Komplex **K2**. Die Farbe der nadelförmigen Kristalle war gelborange. Die Ausbeute betrug 94 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3413 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 3058 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{arom.})), 2954 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2868 m ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2364 w, 1707 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1628 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1593 m ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1568 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1550 m, 1522 m, 1475 s, 1458 s (δ (CH)), 1419 s, 1407 s, 1396 s, 1367 s (δ (CH)), 1350 m, 1327 m, 1317 m, 1290 m, 1265 m, 1253 s, 1203 w, 1162 w, 1144 m, 1097 m, 1084

m, 1061 w, 1034 m, 1005 w, 982 w, 947 m, 912 w, 892 w, 877 w, 872 w, 842 w, 808 w, 756 s, 710 m, 708 w, 667 w, 624 w, 600 w, 586 w, 540 w, 511 w.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{35}Cl_2FeN_3O_2$:

Berechnet: 52.82 % C, 7.05 % H, 8.40 % N.

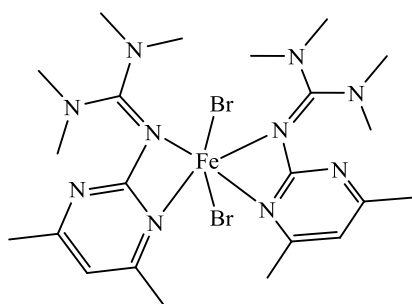
Gefunden: 52.35 % C, 6.88 % H, 8.86 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 227 ($2.73 \cdot 10^5$), 288 ($1.38 \cdot 10^5$), 356 ($0.95 \cdot 10^5$).

Nach Einleitung von O_2 :

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 364 ($1.19 \cdot 10^5$).

[Fe(TMgdmpy) $_2$ Br $_2$] (K4)



In einem 50-ml-Kolben wurden 2.10 mmol TMGdmpy (464 mg) zu 1.0 mmol FeBr $_2$, welches in 2 ml THF vorlag, zugegeben. Nach wenigen Minuten Rührzeit fiel ein zitronengelber Niederschlag aus. Das Lösemittel wurde entfernt und der Niederschlag in der Wärme in Acetonitril vollständig gelöst. Nach langsamem Abkühlen der Lösung fiel der

Komplex als orangebraunfarbene Kristalle aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 95 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3446 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 3016 w ($\tilde{\nu}$ (CH $_{arom.}$)), 2871 w, 1637 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1599 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1560 m, 1531 vs ($\tilde{\nu}$ (C=C $_{arom.}$)), 1458 m ($\tilde{\nu}$ (CH $_2$)), 1437 m (δ (CH)), 1411 s, 1402 s, 1375 s, 1344 vs (δ (CH)), 1302 s, 1230 m, 1186 w, 1169 m, 1092 w, 1068 m, 1036 m, 1020 w, 997 w, 970 w, 955 w, 903 m, 868 m, 847 w, 816 w, 785 w, 767 m, 750 s, 719 s, 665 w, 624 w, 584 w, 565 w, 553 w, 538 w.

Elementaranalyse für $C_{22}H_{38}Fe_3N_{10} + \frac{1}{2} \cdot CH_3C \equiv N$:

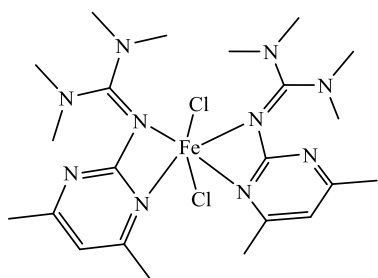
Berechnet: 40.69 % C, 5.81 % H, 21.66 % N.

Gefunden: 40.70 % C, 5.83 % H, 21.55 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 203 ($2.14 \cdot 10^5$), 240 ($2.8 \cdot 10^5$).

Nach Einleitung von O_2 :

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [$L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$])): 417 ($1.28 \cdot 10^5$).

[Fe(TMGDmpy)₂Cl₂] (K5)

Die Darstellung von Komplex **K5** ist analog zu der von Komplex **K4**. Die Farbe der Kristalle war orangebraun. Die Ausbeute betrug 92 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3423 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2920 w, 2871 w, 2360 w, 1639 s ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1599 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1577 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1519 s ($\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1465 m ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1415 s (δ (CH)), 1377 s, 1342 s (δ (CH)), 1304 m, 1232 m, 1159 s, 1089 w, 1070 w, 1024 w, 997 w, 968 w, 949 w, 910 w, 900 m, 848 w, 829 w, 816 w, 784 m, 742 w, 721 w, 669 w, 638 w, 623 w, 552 w, 538 w.

Elementaranalyse für C₂₂H₃₈Cl₂FeN₁₀:

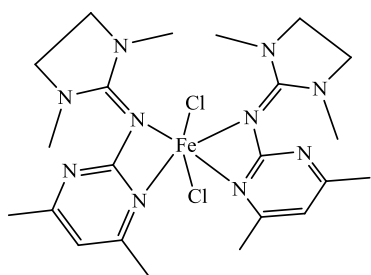
Berechnet: 46.41 % C, 6.73 % H, 24.60 % N.

Gefunden: 46.32 % C, 6.43 % H, 24.39 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 209 ($2.26\cdot 10^5$), 269 ($0.95\cdot 10^5$).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 421 ($1.07\cdot 10^5$).

[Fe(DMEGDmpy)₂Cl₂] (K6)

Die Darstellung von Komplex **K6** ist analog zu der von Komplex **K4**. Die Farbe der Kristalle war zitronengelb. Die Ausbeute betrug 91 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3411 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2949 w, 2875 w, 2360 w, 1678 s ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1585 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1516 s ($\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1448 m (δ (CH)), 1413 s, 1384 m, 1340 m (δ (CH)), 1294 m, 1247 m, 1086 m, 1030 m, 972 w, 951 w, 815 w, 795 m, 763 m, 634 w, 582 w, 546 w.

Elementaranalyse für C₂₂H₃₄Cl₂FeN₁₀:

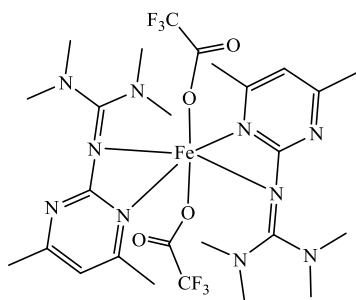
Berechnet: 46.74 % C, 6.06 % H, 24.78 % N.

Gefunden: 46.95 % C, 6.14 % H, 24.91 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 210 ($2.48\cdot 10^5$), 266 ($1.24\cdot 10^5$).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 412 (1.23·10⁵).

[Fe(TMgdmpy)₂(O₂CCF₃)₂] (K7)

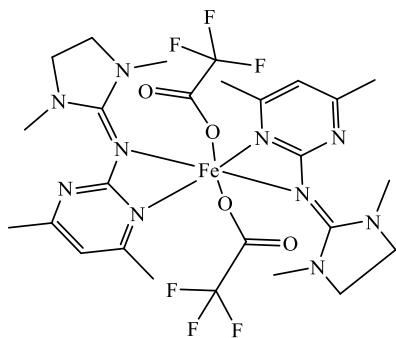
In einem 50-ml-Kolben wurden 2.10 mmol TMGdmpy (464 mg) zu 1.0 mmol Fe(O₂CCF₃)₂ 2CH₃CN (329 mg), welches in 2 ml MeCN vorlag, zugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und durch Gasphasendiffusion von Diethylether entstanden nach drei Tagen goldengelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 87 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3435 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2954 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1707 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1637 m ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1583 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1517 m ($\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1464 m ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1410 s (δ (CH)), 1383 m, 1340 s (δ (CH)), 1311 w, 1234 w, 1198 s, 1173 s, 1126 s, 1092 w, 1066 w, 1026 w, 999 w, 974 w, 912 w, 829 m, 820 w, 793 m, 719 s, 665 w, 636 w, 563 w.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 203 (2.24·10⁵), 246 (3.14·10⁵).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 339 (1.41·10⁵).

[Fe(DMEGdmpy)₂(O₂CCF₃)₂] (K8)

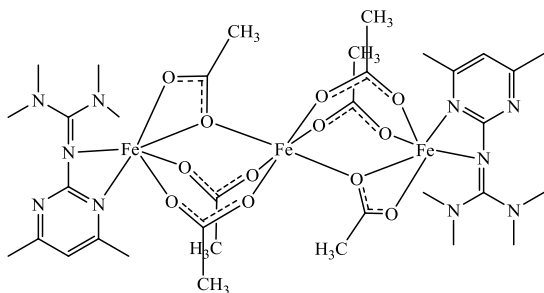
Die Darstellung von Komplex **K8** ist analog zu der von Komplex **K7**. Anschließend wurde die Lösung filtriert und über Diethylether gehalten. Nach zwei Tagen entstanden golden-gelbe Kristalle. Die Ausbeute betrug 89 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3409 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 3311 w, 2954 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1639 m ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1599 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1568 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1468 m (δ (CH)), 1388 m, 1369 m, 1338 w (δ (CH)), 1298 w, 1242 m, 1201 m, 1130 w, 1032 w, 1009 w, 953 m, 816 w, 795 m, 719 w, 669 w, 634 w, 552 m.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 210 (2.71·10⁵), 260 (3.25·10⁵).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 412 (1.39·10⁵).

[Fe₃(TMGdmpy)₂(O₂CCH₃)₆] (K9)

In einem 50-ml-Kolben wurden 2.1 mmol TMGrmpy (464 mg) in der Hitze zu 3.0 mmol Fe(ac)₂ (522 mg), welches in 4 ml MeCN vorlag, zugegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss für eine halbe Stunde gekocht. Anschließend wurde die Lösung heiß filtriert und langsam auf RT ab-

gekühlt. Nach zwei Tagen entstanden durch Gasphasendiffusion von Diethylether goldgelbe Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 86 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3431 m ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2935 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2360 w, 1601 vs, 1577 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1522 vs ($\tilde{\nu}$ (C-O), $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1417 vs (δ (CH)), 1342 s (δ (CH)), 1236 w, 1163 m, 1093 w, 1018 m, 660 m, 617 m, 563 w.

Elementaranalyse für C₃₄H₅₆Fe₃N₁₀O₁₂:

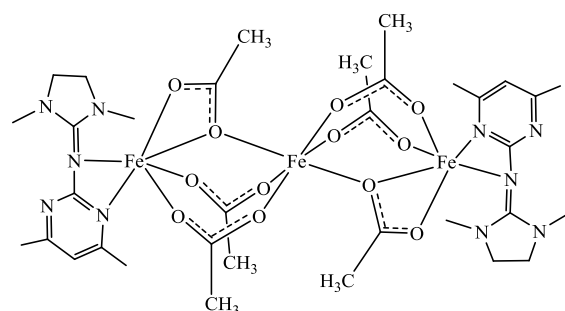
Berechnet: 42.34 % C, 5.85 % H, 14.52 % N.

Gefunden: 41.95 % C, 5.64 % H, 14.19 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 210 (2.76·10⁵), 264 (3.19·10⁵).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 332 (1.32·10⁵).

[Fe₃(DMEGrmpy)₂(O₂CCH₃)₆] (K10)

Die Darstellung von Komplex **K10** ist analog zu der von Komplex **K9**. Die Farbe der Kristalle war auch hier goldgelb. Die Ausbeute betrug 84%.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3429 m ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2929 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1576 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)),

1550 vs ($\tilde{\nu}$ (C-O), $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1417 vs, 1342 s (δ (CH₃)), 1295 m, 1092 w, 1024 m, 974 w, 783 w, 752 w, 658 m, 617 m, 567 w.

Elementaranalyse für C₃₄H₅₂Fe₃N₁₀O₁₂:

Berechnet: 42.52 % C, 5.46 % H, 14.58 % N.

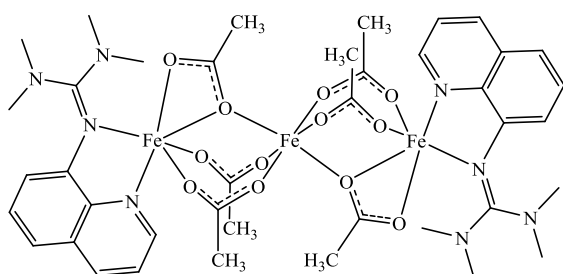
Gefunden: 42.05 % C, 5.38 % H, 14.62 % N.

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 210 (2.83·10⁵), 266 (3.06·10⁵).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 339 (2.19·10⁵).

[Fe₃(TMGqu)₂(O₂CCH₃)₆] (K11)



Die Darstellung von Komplex **K11** ist analog zu der von Komplex **K9**. Die Farbe der Kristalle war dunkelrot. Die Ausbeute betrug 92 %.

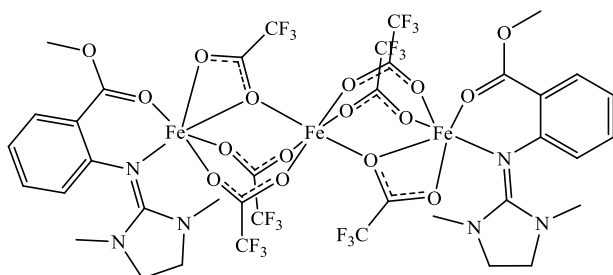
IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3427 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2927 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1601 s, 1570 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1520 s ($\tilde{\nu}$ (C-O), $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1500 m, 1464 m, 1414 s (δ (CH)), 1384 m, 1336 m (δ (CH)), 1232 w, 1159 w, 1101 w, 1062 w, 1018 m, 831 w, 810 w, 787 w, 742 w, 700 w, 676 w, 656 w, 617 w.

Elementaranalyse für C₄₀H₅₄Fe₃N₈O₁₂:

Berechnet: 47.74 % C, 5.41 % H, 11.13 % N.

Gefunden: 47.27 % C, 5.43 % H, 13.82 % N.

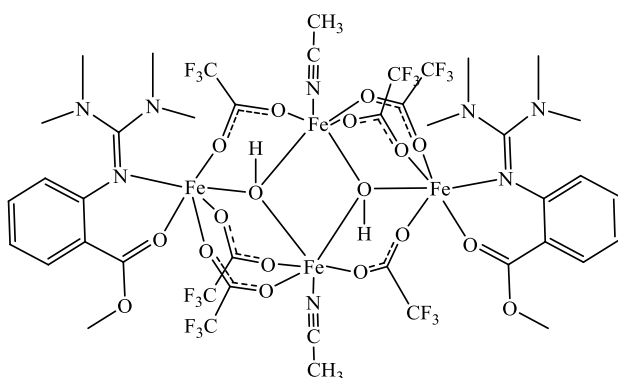
UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 215 (3.05·10⁵), 256 (3.42·10⁵), 370 (0.98·10⁵).

[Fe₃(DMEGasme)₂(μ₂-O₂CCF₃)₆] (K12)

Die Darstellung von Komplex **K12** ist analog zu der von Komplex **K9**. Die Farbe der Kristalle war goldgelb. Die Ausbeute betrug 84 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2962 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 2360 w, 1697 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1637 s ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1587 m ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1543 m ($\tilde{\nu}$ (C-O), $\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1481 m ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1437 m (δ (CH)), 1375 m (δ (CH)), 1317 m, 1203 vs ($\tilde{\nu}$ (C-O)), 1142 s ($\tilde{\nu}$ (C-O-C)), 1030 m, 970 m, 841 m, 798 m, 748 m, 721 m, 669 w, 613w, 522 w.

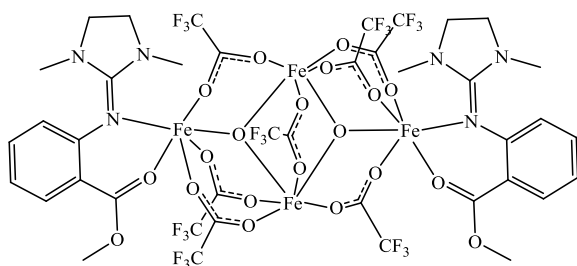
UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 224 (1.95·10⁵), 273 (1.07·10⁵).

[Fe₄(TMGasme)₂(μ₃-OH)₂(μ₂-O₂CCF₃)₆·2(MeCN)] (K13)

In einem 50-ml-Kolben wurden je 2.10 mmol TMGasme (523 mg) und KOH (118 mg) zu 4.0 mmol Fe (O₂CCF₃)₂·2CH₃CN (1,316 g), welches in 5 ml MeCN vorlag, zugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt und anschließend filtriert. Über Diethylether gegangen entstanden nach einem Tag dunkelrote Kristalle, die

für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 65 %.

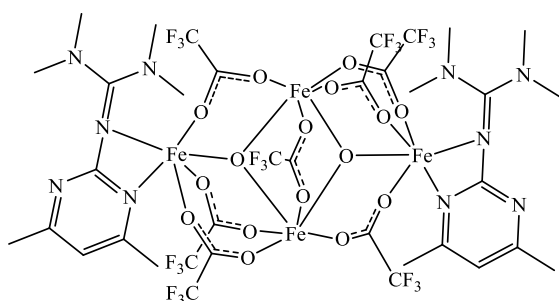
IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3421 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2954 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1712 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1676 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1556 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1527 m ($\tilde{\nu}$ (C-O)), 1444 s ($\tilde{\nu}$ (OH), δ (CH)), 1406 s, 1325 m, 1292 s ($\tilde{\nu}$ (C-O-C)), 1272 m, 1201 vs, 1140 s ($\tilde{\nu}$ (C-O-C)), 1090 m, 1063 w, 1034 w, 958 w, 920 w, 839 m, 795 s, 754 m, 721 s, 661 w, 607 w, 522 w.

[Fe₄(DMEGasme)₂(μ₃-O)₂(μ₂-O₂CCF₃)₇] (K14)

In einem 50-ml-Kolben wurden 2.10 mmol DMEGasme (519 mg) zu 4.0 mmol Fe (O₂CCF₃)₂·2·CH₃CN (1,316 g), welches in 5 ml MeCN vorlag, zugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und mit trockenem

Sauerstoff begast. Über Diethylether gegangen entstanden nach einem Tag dunkelrote Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 63 %.

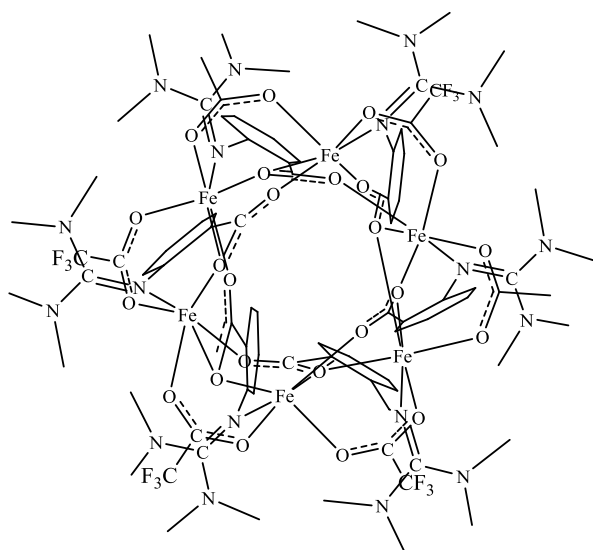
IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3435 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2962 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1722 s ($\tilde{\nu}$ (C=O)), 1697 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1637 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1587 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1545 m ($\tilde{\nu}$ (C-O), $\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1481 m ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1456 m (δ (CH)), 1437 m (δ (CH)), 1417 m, 1375 m, 1348 m (δ (CH)), 1317 m, 1300 m ($\tilde{\nu}$ (C-O-C)), 1279 m, 1244 m, 1205 vs, 1141 s ($\tilde{\nu}$ (C-O-C)), 1097 m, 1030 w, 970 w, 983 w, 845 m, 796 s, 748 m, 723 s, 702 w, 652 w, 613 w, 522 w.

Fe₄(TMGdmpy)₂(μ₃-O)₂(μ₂-O₂CCF₃)₇] (K15)

In einem 50-ml-Kolben wurden 2.10 mmol TMGdmpy (464 mg) zu 4.0 mmol Fe (O₂CCF₃)₂·2·CH₃CN (1,316 g), welches in 3 ml MeCN vorlag, zugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und mit trockenem Sauerstoff begast.

Über Diethylether gegangen entstanden nach zwei Tagen dunkelrote Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 54 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3435 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2954 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1685 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1637 m ($\tilde{\nu}$ (C=N), $\tilde{\nu}$ (C=C)), 1601 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1527 m ($\tilde{\nu}$ (C-O), $\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1466 m, 1458 m, 1423 s (δ (CH)), 1387 w, 1346 s (δ (CH)), 1306 w, 1205 s, 1167 s, 1151 s, 1068 w, 1034 w, 1009 w, 973 w, 949 w, 898 m, 847 w, 823 m, 796 m, 725 s, 638 w, 569 w, 522 w.

[Fe₆(TMGas)₆(μ₂-O₂CCF₃)₆] (K16)

In einem 50-ml-Kolben wurden 2.10 mmol TMGasme (523 mg) mit 2.2 mmol LiOH (53 mg) in 3 ml MeOH eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand in MeCN aufgenommen. Es wurden 2.0 mmol Fe(O₂CCF₃)₂·2·CH₃CN (658 mg) dazugegeben. Die Lösung wurde für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und über Diethylether gehangen. Nach einem Tag entstanden leicht gelbe Kristalle, die für

die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 87 %.

IR (KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3435 w ($\tilde{\nu}$ (C-N)), 2931 w ($\tilde{\nu}$ (CH_{aliph.})), 1685 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1599 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1564 m ($\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1547 s ($\tilde{\nu}$ (C-O), $\tilde{\nu}$ (C=C_{arom.})), 1469 m ($\tilde{\nu}$ (CH₂)), 1444 m (δ (CH)), 1419 m, 1396 m, 1369 m, 1330 w, 1298 w, 1263 w, 1240 w, 1200 s, 1184 m, 1137 m, 1065 w, 1034 m, 931 w, 872 w, 833 m, 804 m, 796 s, 748 m, 721 s, 709 m, 665 w, 584 w, 534 w, 522 w.

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 232 (1.36·10⁵), 269 (9.66·10⁴), 318 (4.52·10⁴).

Nach Einleitung von O₂:

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·M⁻¹·cm⁻¹])): 236 (0.23·10⁵), 280 (0.19·10⁵), 340 (4.35·10⁴).

7. Literaturverzeichnis

- [1] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [2] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **2004**.
- [3] K. Wieghardt, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, **1985**, 33, 961-963.
- [4] J. A. Ibers, R.H. Holm, *Science*, **1980**, 209, 223-235.
- [5] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, **2007**.
- [6] R. Crichton, *Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism: From Molecular Mechanisms to Clinical Consequences*, Wiley Verlag, **2001**.
- [7] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**, 200-202, 379-409.
- [8] R. R. Eady, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 3013-3030.
- [9] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 385-401.
- [10] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2965-2982.
- [11] P. V. Rao, R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 527-559.
- [12] M. Sandy, A. Butler, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 4580-4595.
- [13] A. Butler, R. M. Theisen, *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 254, 288-296.
- [14] L. D. Loomis, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 906-911.
- [15] A. Bezkorovainy, *Biochemistry of Nonheme Iron*, Plenum Verlag, **1980**.
- [16] J. Webb, F. M. van Bockxmeer, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, 639.
- [17] T. J. Stillman, P. D. Hempstead, P. J. Artymiuk, S. C. Andrews, A. J. Hudson, A. Trefry, J. R. Guest, P. M. Harrison, *J. Mol. Biol.*, **2001**, 307, 587-603.

- [18] P. M. Proulx-Curry, N. D. Chasteen, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *144*, 347-368.
- [19] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Trends Biochem. Sc.*, **1986**, 372-375.
- [20] J. L. Pierre, M. Fontecave, *Biometals*, **1999**, *12*, 195-199.
- [21] a) P. J. Kiley, H. Beinert, *Curr. Opin. Microbiol.*, **2003**, *6*, 181-185.
b) H. Beinert, P. J. Kiley, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1999**, *3*, 152-157.
- [22] J. Kim, D.C. Rees, *Nature*, **1992**, *360*, 553-560.
- [23] M. K. Johnson, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1998**, *2*, 173-181.
- [24] H. Beinert, M. C. Kennedy, C. D. Stout, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2335-2373.
- [25] P. C. A. Bruijninx, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 2716-2744.
- [26] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 235-349.
- [27] M. M. Abu-Omar, A. Loaiza, N. Hontzeas, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2227-2252.
- [28] M. L. Neidig, E. I. Solomon, *Chem. Commun.*, **2005**, *47*, 5843-5863.
- [29] K. D. Koehntop, J. P. Emerson and L. Que, Jr., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2005**, *10*, 87-93.
- [30] L. Que, Jr., *Nat. Struct. Biol.*, **2000**, *7*, 182-184.
- [31] D. Janardanan, Y. Wang, P. Schyman, L. Que, Jr., S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 3342-3345.
- [32] J. M. Bollinger, Jr., J. C. Price, L. M. Hoffart, E. W. Barr, C. Krebs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4245-4254.
- [33] J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, *Biochemistry*, **2003**, *42*, 7497-7508.
- [34] P. J. Riggs-Gelasco, J. C. Price, R. B. Guyer, J. H. Brehm, E. W. Barr, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8108-8109.
- [35] D. A. Proshlyakov, T. F. Henshaw, G. R. Monterosso, M. J. Ryle, R. P. Hausinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1022-1023.
- [36] F. Tiago de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que, Jr., E. L. Bominaar, E. Munck, T. J. Collins, *Science*, **2007**, *315*, 835-838.

- [37] X. P. Shan, L. Que, Jr., *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 421-433.
- [38] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que, Jr., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3690-3694.
- [39] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Munck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science*, **2003**, *299*, 1037-1039.
- [40] L. M. Hoffart, E. W. Barr, R. B. Guyer, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, *103*, 14738-14743.
- [41] L. D. Slep, F. Neese, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 3048-3051.
- [42] N. Lehnert, F. Neese, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10810-10822.
- [43] N. Lehnert, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 12802-12816.
- [44] F. Neese, J. M. Zaleski, K. L. Zaleski, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11703-11724.
- [45] E. I. Solomon, A. Decker, N. Lehnert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, 3589-3594.
- [46] E. I. Solomon, S. D. Wong, L. V. Liu, A. Decker, M. S. Chow, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2009**, *13*, 99-113.
- [47] S. Hong, Y.-M. Lee, W. Shin, S. Fukuzumi, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 13910-13911.
- [48] M. Pitié, G. Pratviel, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1018-1059.
- [49] J. Stubbe, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1991**, *1*, 788-795.
- [50] E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3656-3669.
- [51] R. E. Stenkamp, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 715-726.
- [52] J.B. Vincent, G.L. Olivier-Lilley, B.A. Averill, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 1447-1467.
- [53] M. A. Holmes, I. Le Trong, S. Turley, L. C. Sieker, R. E. Stenkamp, *J. Mol. Biol.*, **1991**, *218*, 583-593.
- [54] S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, S. Schindler, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2175-2226.

- [55] B. G. Fox, W. A. Froland, J. E. Dege, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.*, **1989**, *264*, 10023-10033.
- [56] M. Merkx, D. A. Kopp, M. H. Sazinsky, J. L. Blazyk, J. Müller, S. J. Lippard, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2860-2888.
- [57] A.C. Rosenzweig, C.A. Frederick, S.J. Lippard, P. Nordlund, *Nature*, **1993**, *366*, 537-543.
- [58] M. P. Woodland, H. Dalton, *J. Biol. Chem.*, **1984**, *259*, 53-59.
- [59] E. Y. Tshuva, S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 987-1012.
- [60] A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Chem. Biol.*, **1995**, *2*, 409-418.
- [61] N. Elango, R. Radhakrishnan, W. A. Froland, B. J. Wallar, C. A. Earhart, J. D. Lipscomb, D. H. Ohlendorf, *Protein Sci.*, **1997**, *6*, 556-568.
- [62] D. A. Whittington, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 827-838.
- [63] G. T. Gassner, S. J. Lippard, *Biochemistry*, **1999**, *38*, 12768-12785.
- [64] a) J. Lund, H. Dalton, *Eur. J. Biochem.*, **1985**, *147*, 291-296.
b) J. Lund, M. P. Woodland, H. Dalton, *Eur. J. Biochem.*, **1985**, *147*, 297-305.
- [65] B. G. Fox, M. P. Hendrich, K. K. Surerus, K. K. Andersson, W. A. Froland, J. D. Lipscomb, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3688-3701.
- [66] K. E. Paulsen, Y. Liu, B. G. Fox, J. D. Lipscomb, E. Münck, M. T. Stankovich, *Biochemistry*, **1994**, *33*, 713-722.
- [67] A. Jordan, P. Reichard, *Annu. Rev. Biochem.*, **1998**, *67*, 71-98.
- [68] D. T. Logan, X.-D. Su, A. Åberg, K. Regnström, J. Hajdu, H. Eklund, P. Nordlund, *Structure*, **1996**, *4*, 1053-1064.
- [69] L. W. Guddat, A. S. McAlpine, D. Hume, S. Hamilton, J. deJersey, J. L. Martin, *Structure*, **1999**, *7*, 757-767.
- [70] P. D. Hempstead, A. J. Hudson, P. J. Artymiuk, S. C. Andrews, M. J. Banfield, J. R. Guest, P. M. Harrison, *FEBS Lett.*, **1994**, *350*, 258-262.
- [71] F. deMaré, D. M. Kurtz, Jr., P. Nordlund, *Nat. Struct. Biol.*, **1996**, *3*, 539-546.

- [72] S. Jin, D. M. Kurtz, Jr., Z.-J. Liu, J. Rose, B.-C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9845-9855.
- [73] Y. Lindqvist, W. Huang, G. Schneider, J. Shanklin, *EMBO J.*, **1996**, *15*, 4081-4092.
- [74] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2625-2657.
- [75] J. D. Pikus, J. M. Studts, C. Achim, K. E. Kauffmann, E. Münck, R. J. Steffan, K. McClay, B. G. Fox, *Biochemistry*, **1996**, *35*, 9106-9119.
- [76] E. Cadieux, V. Vrajmasu, C. Achim, J. Powlowski, E. Münck, *Biochemistry*, **2002**, *41*, 10680-10691.
- [77] F. J. Small, S. A. Ensign, *J. Biol. Chem.*, **1997**, *272*, 24913-24920.
- [78] M. K. Sluis, L. A. Sayavedra-Soto, D. J. Arp, *Microbiology*, **2002**, *148*, 3617-3629.
- [79] H.-F. Hsu, L. Que, Jr., J. Shanklin, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, *74*, 168.
- [80] S. Rea, *FEBS Lett.*, **2001**, *509*, 389-394.
- [81] H. Eklund, U. Uhlin, M. Färnegårdh, D. T. Logan, P. Nordlund, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **2001**, *77*, 177-268.
- [82] W. C. Voegtli, M. Sommerhalter, L. Saleh, J. Baldwin, J. M. Bollinger, Jr., A. C. Rosenzweig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15822-15830.
- [83] J. Du Bois, T. J. Mizoguchi, S. J. Lippard, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200*, 443-485.
- [84] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.*, **1981**, *19*, 455-490.
- [85] I. G. Dance, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 1037-1104.
- [86] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 769-788.
- [87] R. H. Holm, *Pure & Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 931-938.
- [88] S. C. Lee, R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1135-1157.
- [89] P. V. Rao, R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 527-559.
- [90] S. Groysman, R. H. Holm, *Biochemistry*, **2009**, *48*, 2310-2320.
- [91] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 939-986.
- [92] S. Friedle, E. Reisner, S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2768-2779.
- [93] M. Fontecave, S. Ménage, C. Duboc-Toia, *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, *178-180*, 1555-1572.

- [94] H. G. Jang, D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9200-9204.
- [95] D.-H. Jo, Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3181-3190.
- [96] N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.*, **1995**, *43*, 419-531.
- [97] N. Kitajima, N. Tamura, H. Amagai, H. Fukui, Y. Moro-oka, Y. Mizutani, T. Kitagawa, R. Mathur, K. Heerwegh, C. A. Reed, C. R. Randall, L. Que, Jr., K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9071-9085.
- [98] T. Ogihara, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2614-2615.
- [99] R. Y. N. Ho, M. P. Mehn, E. L. Hegg, A. Liu, M. J. Ryle, R. P. Hausinger, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5022-5029.
- [100] E. L. Hegg, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1972-1973.
- [101] M. P. Mehn, K. Fujisawa, E. L. Hegg, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7828-7842.
- [102] M. Ito, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1342-1344.
- [103] G. Lin, G. Reid, T. D. H. Bugg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5030-5039.
- [104] Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3577-3578.
- [105] Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3999-4013.
- [106] K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3026-3035.
- [107] K. Chen, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 672-679.
- [108] M. Costas, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, *41*, 2179-2181.
- [109] D. Lee, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12153-12154.
- [110] D. Lee, J. Du Bois, D. Petasis, M. P. Hendrich, C. Krebs, B. H. Huynh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9893-9894.
- [111] D. Lee, C. Krebs, B. H. Huynh, M. P. Hendrich, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 5000-5001.
- [112] D. Lee, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4611-4612.
- [113] E. Y. Tshuva, D. Lee, W. Bu, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2416-2417.

- [114] S. Friedle, J. J. Kodanko, K. L. Fornace, S. J. Lippard, *J. Mol. Struct.*, **2008**, 890, 317-327.
- [115] A. Beck, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 521-527.
- [116] A. Beck, A. Barth, E. Hubner, N. Burzlaff, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7182-7188.
- [117] P. D. Oldenburg, C.-Y. Ke, A. A. Tipton, A. A. Shteinman, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45, 7975-7978.
- [118] P. C. A. Bruijninx, M. Lutz, A. L. Spek, W. R. Hagen, B. M. Weckhuysen, G. v. Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2275-2286.
- [119] P. C. A. Bruijninx, I. L. C. Buurmans, S. Gosiewska, M. A. H. Moelands, M. Lutz, A. L. Spek, G. v. Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 1228-1237.
- [120] E. Reisner, J. Telser, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10754-10770.
- [121] J. R. Hagadorn, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13531-13532.
- [122] W. B. Tolman, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 653-660.
- [123] J. Kuzelka, J. R. Farrell, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8652-8662.
- [124] S. Patai, *The chemistry of amidines and imidates*, Wiley, **1991**, 2, 485-526.
- [125] G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1985**, 11, 2178-2193.
- [126] E. M. A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 4427-4428.
- [127] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 918-926.
- [128] A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 2362-2369.
- [129] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1609-1646.
- [130] P. D. Beer, D. K. Smith, *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**, 46, 1-96.
- [131] T. Goebel, E. Humbert-Droz, M. Schwarzenbach, *Azyklische und zyklische Guanidin- und Acetamidin-Derivate*, Deutsches Patentamt, **2006**, DE 699 29 820 T2.
- [132] T. Lundstedt, A. Skottner, E. Seifert, V. Andrianov, *N-Phenylpyrrol Guanidin-Derivate als Melanocortinrezeptor-Liganden*, Deutsches Patentamt, **2007**, DE 602 17 503 T2.

- [133] A. Peyman, J. Knolle, K.-H. Scheunemann, D. William, D. Carniato, J.-F. Gourvest, T. Gadek, S. Catherine, *Neue Guanidin-Derivate als Zelladhäsion-Inhibitoren*, Deutsches Patentamt, **2005**, DE 600 12 890 T2.
- [134] J. Murdock, W. Mackenzie, M. J. Virnig, *Henkel-Referate*, **1996**, 32, 131-135.
- [135] B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J. F. Rounsaville, G. Schulz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, **1989**, A 12, 545-557.
- [136] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon auf CD-ROM*, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, **1995**.
- [137] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1990**, 38, 1214-1226.
- [138] P. Pruszyński, *Can. J. Chem.*, **1986**, 65, 626-629.
- [139] K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 590-595.
- [140] P. Pruszyński, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, **1991**, 69, 205-210.
- [141] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 117-120.
- [142] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3473-3479.
- [143] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron*, **1970**, 26, 1805-1820.
- [144] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1884**, 17, 297-309.
- [145] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 53, 2492-2494.
- [146] H. Lecher, F. Graf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1923**, 56, 1326-1330.
- [147] H. Lecher, F. Graf, *Liebigs Ann. Chem.*, **1924**, 438, 154-169.
- [148] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 2278-2295.
- [149] D. J. Brunelle (General Electric Co.), US 5, 081, 298, **1990**.
- [150] W. D. McGhee, Y. Pan, D. P. Riley, *Chem. Commun.*, **1994**, 6, 699-700.
- [151] W. McGhee, D. Riley, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 6205-6207.
- [152] A. Hassner, L. R. Krepski, V. Alexanian, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 2069-2076.
- [153] I. A. Cliffe in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vol. 6, Elsevier Science Ltd., Oxford, **1987**, 639-675.

- [154] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.*, **1960**, 72, 836-845.
- [155] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 1232-1245.
- [156] P. Pruszyński, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, **1992**, 48, 1638-1641.
- [157] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 108-126.
- [158] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 22, 4879-4890.
- [159] J. C. Jochims, R. Abu-El-Halawa, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1984**, 117, 1161-1177.
- [160] W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 90, 223-226.
- [161] W. Petz, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205, 203-210.
- [162] R. Boese, D. Bläser, W. Petz, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1988**, 43, 945-948.
- [163] W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1991**, 46, 297-302.
- [164] F. Weller, W. Petz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 343-345.
- [165] A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 1739-1744.
- [166] A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 682-684.
- [167] F. A. Cotton, C. A. Murillo, J. H. Reibenspies, D. Villagrán, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8373-8378.
- [168] A. P. Kenney, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, S. T. Barry, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2926-2933.
- [169] L. Zhou, Y. Yao, Y. Zhang, M. Xue, J. Chen, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2167-2172.
- [170] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 2550-2558.
- [171] S. R. Foley, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4149-4157.
- [172] S. M. Mullins, A. P. Duncan, R. G. Bergman, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6952-6963.

- [173] G. R. Giesbrecht, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 923-927.
- [174] T.-G. Ong, D. Wood, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2839-2841.
- [175] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 11-14.
- [176] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 380-383.
- [177] W.P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 829-833.
- [178] P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc.- Dalton Trans.*, **1997**, 4263-4266.
- [179] D. P. Fairlie, W. G. Jackson, B. W. Skelton, H. Wen, A. H. White, W. A. Wickramasinghe, T. C. Woon, H. Taube, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 1020-1028.
- [180] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *311*, 106-112.
- [181] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3815-3824.
- [182] W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1417-1422.
- [183] A. Heuwing, Dissertation, **2004**, Paderborn.
- [184] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 2511-2517
- [185] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 771-777.
- [186] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, *635*, 64-69.
- [187] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 1185-1193.
- [188] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 1154-1169.
- [189] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 295-298.
- [190] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6964-6971.

- [191] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1937-1948.
- [192] H. Wittmann, Dissertation, **1999**, Marburg/Lahn.
- [193] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3867-3869.
- [194] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, *48*, 3622-3626.
- [195] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4440-4447.
- [196] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 115-126.
- [197] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 5907-5914.
- [198] D. Domide, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2170-2178.
- [199] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4795-4808.
- [200] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 1336-1350.
- [201] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3154-3156.
- [202] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, **2004**, 537-546.
- [203] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [204] R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganik Chemistry*, Chapman & Hall, 1st Ed., London, **1997**.
- [205] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**.
- [206] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band 4, Kynoch Press, Birmingham **1974**.

- [207] H. Waldmann, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, *11*, 1712-1725.
- [208] E. Akin, Diplomarbeit, **2006**, Paderborn.
- [209] I. V. Korendovych, S. V. Kryatov, W. M. Reiff, E. V. Rybak-Akimova, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8656-8658.
- [210] L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1114-1137.
- [211] M. Brenner, W. Huber, *Helv. Chim. Acta*, **1953**, *36*, 1109-1115.
- [212] P. D. Jeffrey, S. W. McCombie, *Journal of Organic Chemistry*, **1982**, *47*, 587-590.
- [213] Bruker (2002). SMART (Version 5.62), SAINT (Version 6.02), SHELXTL (Version 6.10) und SADABS (Version 2.03), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [214] V. Raab, Dissertation, **2001**, Marburg/Lahn.
- [215] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 427-430.
- [216] H. Kessler, D. Leibfritz, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1970**, *737*, 53-60.
- [217] H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.*, **1971**, *104*, 2158-2169.
- [218] H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1970**, *82*, 237-253.
- [219] CSD *Cambridge Structural Database System 2008 (Version 5.30, November 2008)*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2008**.
- [220] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **1964**, *36*, 706-723.
- [221] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **1966**, *38*, 1406.
- [222] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 823-840.
- [223] G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 697-702.
- [224] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 702-706.
- [225] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 290-293.
- [226] J. Börner, Masterarbeit, Paderborn, **2005**.
- [227] A. Neuba, Doktorarbeit, Paderborn, **2009**.
- [228] D. H. O'Keeffe, C. H. Barlow, G. A. Smythe, W. H. Fuchsman, T. H. Moss, H. R. Lienthal, Winslow S. Caughey, *Bioinorganic chemistry*, **1975**, *5*, 125-147.

- [229] R. Mayilmurugan, H. Stoeckli-Evans, E. Suresh, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.*, **2009**, 26, 5101-5114.
- [230] W. H. Armstrong, M. E. Roth, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6318-6326.
- [231] R. E. Norman, R. C. Holz, Stéphane Ménagel, C. J. O'Connor, J. H. Zhang, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4629-4631.
- [232] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 585-606.
- [233] A. Malassa, H. Görls, A. Buchholz, W. Plass, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 2355-2362.
- [234] X.-C. Fu, M.-T. Li, C.-G. Wang, *Acta Cryst.*, **2005**, E61, m1221-m1222.
- [235] A. E. Tapper, J. R. Long, R. J. Staples, P. Stavropoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2343-2346.
- [236] Y. Wei, H. Hou, L. Li, Y. Fan, Y. Zhu, *Crystal Growth & Design*, **2005**, 5 (4), 1405-1413.
- [237] R. L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W. B. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, 29, 812-814.
- [238] R. L. Rardin, P. Poganiuch, A. Bino, D. P. Goldberg, W. B. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5240-5249.
- [239] D. P. Goldberg, J. Telsler, C. M. Bastos, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3011-3024.
- [240] M. H. Sazinsky, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5814-5825.
- [241] M. Eriksson, A. Jordan, H. Eklund, *Biochemistry*, **1998**, 37, 13359-13369.
- [242] I. L. Eremenko, S. E. Nefedov, A. A. Sidorov, I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Bull.*, **1999**, 48, 405-416.
- [243] J. P. Wikstrom, A. Y. Nazarenko, W. M. Reiff, E. V. Rybak-Akimova, *Inorganica Chimica Acta*, **2007**, 360, 3733-3740.

- [244] K. L. Tokarev, M. A. Kiskin, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, V. N. Ikorskii, I. P. Suzdalev, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko, *Russ. Chem. Bull., Int.Ed.*, **2008**, *57*, 1209-1214.
- [245] V. I. Ponomarev, L. O. Atovmyan, S. A. Bobkova, K. I. Turté, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1984**, *274*, 368-372.
- [246] B. Yan, Z.-D. Chen, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 138-141.
- [247] M. W. Wemple, D. K. Coggin, J. B. Vincent, J. K. McCusker, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. J. Christou, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 719-725.
- [248] W. H. Armstrong, M. E. Roth, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6318-6326.
- [249] P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *212*, 241-249.
- [250] R. A. Reynolds, W. R. Dunham, D. C. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1232-1241.
- [251] D. Lee, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 827-837
- [252] I. L. Eremenko, M. A. Kiskin, I. G. Fomina, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, Y. V. Rakitin, V. M. Novotortsev, *J. Cluster Sci.*, **2005**, *16*, 331-351.

8. Anhang

Tabelle A1: *Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K1*

Strukturkennzeichen	A1505
Summenformel	$C_{13}H_{17}FeI_2N_3O_2$
Molmasse	556.95 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 8.8317(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.4645(4) \text{ Å}$ $\beta = 92.294(1)^\circ$ $c = 18.4678(7) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1705.41(11) \text{ Å}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	2.169 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	4.511 mm^{-1}
F(000)	1056
Kristallgröße	$0.40 \times 0.36 \times 0.23 \text{ mm}^3$
θ -Meßbereich	2.21 bis 27.88°
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 24$
Zahl der gemessenen Reflexe	14310
Zahl der unabhängigen Reflexe	4025 [R(int) = 0.0215]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.4235 und 0.2655
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F^2
Daten / Restraints / Variablen	4025 / 0 / 190
Goodness-of-fit für F^2	1.065
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0473
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0483
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.615 und -0.443 e.Å^{-3}

Tabelle A2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K2

Strukturkennzeichen	N1791	
Summenformel	$C_{41}H_{61}Cl_6Fe_3N_9O_{6.50}$	
Molmasse	1164.24 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 47.361(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.9666(12)$ Å	$\beta = 104.245(3)^\circ$
	$c = 25.879(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$10652(3)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	8	
Dichte (berechnet)	1.452 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.159 mm ⁻¹	
F(000)	4816	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.38 \times 0.37$ mm ³	
θ -Meßbereich	1.62 bis 27.88°	
Indexbereich	$-62 \leq h \leq 62, -11 \leq k \leq 10, -34 \leq l \leq 33$	
Zahl der gemessenen Reflexe	45599	
Zahl der unabhängigen Reflexe	12697 [R(int) = 0.1097]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.6738 und 0.6543	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	12697 / 0 / 603	
Goodness-of-fit für F ²	0.793	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1150	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1284, wR2 = 0.1341	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.914 und -0.600 e.Å ⁻³	

Tabelle A3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K3

Strukturkennzeichen	N1792	
Summenformel	$C_{22}H_{35}Cl_2FeN_3O_2$	
Molmasse	500.28 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	Pn	
Gitterkonstanten	a = 9.0301(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.1261(11) Å	$\beta = 102.929(2)^\circ$
	c = 15.3461(19) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1232.6(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.348 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.851 mm ⁻¹	
F(000)	528	
Kristallgröße	0.38 x 0.23 x 0.21 mm ³	
θ -Meßbereich	2.23 bis 27.88°	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 12, -19 \leq l \leq 20$	
Zahl der gemessenen Reflexe	10524	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5393 [R(int) = 0.0226]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.8415 und 0.7381	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	5393 / 2 / 275	
Goodness-of-fit für F ²	1.011	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0608	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0617	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.359 und -0.177 e.Å ⁻³	

Tabelle A4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K4

Strukturkennzeichen	A1782	
Summenformel	$C_{23}H_{39.50}Br_2FeN_{10.50}$	
Molmasse	678.82 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 10.288(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.961(6)^\circ$
	$b = 14.780(4) \text{ \AA}$	$\beta = 87.373(5)^\circ$
	$c = 20.233(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 80.676(5)^\circ$
Volumen	$3026.7(14) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.490 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	3.170 mm^{-1}	
F(000)	1388	
Kristallgröße	$0.34 \times 0.31 \times 0.28 \text{ mm}^3$	
θ -Meßbereich	1.01 bis 27.88°	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -19 \leq k \leq 19, -26 \leq l \leq 26$	
Zahl der gemessenen Reflexe	26621	
Zahl der unabhängigen Reflexe	14312 [R(int) = 0.0690]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.4706 und 0.4121	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F^2	
Daten / Restraints / Variablen	14312 / 0 / 683	
Goodness-of-fit für F^2	0.825	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0872	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1051, wR2 = 0.1028	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.989 und $-0.878 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Tabelle A5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K5

Strukturkennzeichen	N1788	
Summenformel	$C_{23}H_{39.50}Cl_2FeN_{10.50}$	
Molmasse	589.90 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 10.2653(9)$ Å	$\alpha = 86.418(2)^\circ$
	$b = 14.7429(12)$ Å	$\beta = 86.952(2)^\circ$
	$c = 19.8387(16)$ Å	$\gamma = 80.962(2)^\circ$
Volumen	2956.5(4) Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.325 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.723 mm ⁻¹	
F(000)	1244	
Kristallgröße	0.29 x 0.25 x 0.16 mm ³	
θ -Meßbereich	1.03 bis 27.88°	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 19, -25 \leq l \leq 26$	
Zahl der gemessenen Reflexe	26649	
Zahl der unabhängigen Reflexe	14022 [R(int) = 0.0961]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.8931 und 0.8178	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	14022 / 0 / 683	
Goodness-of-fit für F ²	0.839	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0700	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1439, wR2 = 0.0930	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.386 und -0.450 e.Å ⁻³	

Tabelle A6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K6

Strukturkennzeichen	N1793	
Summenformel	C ₂₂ H ₃₄ Cl ₂ FeN ₁₀	
Molmasse	565.34 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten	a = 8.534(3) Å	α = 90°
	b = 15.181(5) Å	β = 92.825(8)°
	c = 21.031(7) Å	γ = 90°
Volumen	2721.3(16) Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.380 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.781 mm ⁻¹	
F(000)	1184	
Kristallgröße	0.49 x 0.17 x 0.16 mm ³	
θ-Meßbereich	1.66 bis 27.88°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 27	
Zahl der gemessenen Reflexe	22661	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6442 [R(int) = 0.0656]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.8852 und 0.7007	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	6442 / 0 / 324	
Goodness-of-fit für F ²	0.985	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1062	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0810, wR2 = 0.1253	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.604 und -0.529 e.Å ⁻³	

Tabelle A7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K7

Strukturkennzeichen	A1634	
Summenformel	$C_{26}H_{38}F_6FeN_{10}O_4$	
Molmasse	724.51 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 8.844(6)$ Å	$\alpha = 103.335(13)^\circ$
	$b = 10.038(7)$ Å	$\beta = 106.662(13)^\circ$
	$c = 10.378(8)$ Å	$\gamma = 96.585(15)^\circ$
Volumen	842.5(10) Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	1	
Dichte (berechnet)	1.428 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.528 mm ⁻¹	
F(000)	376	
Kristallgröße	0.37 x 0.22 x 0.21 mm ³	
θ -Meßbereich	2.13 bis 27.10°	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 9, -13 \leq l \leq 13$	
Zahl der gemessenen Reflexe	6157	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3686 [R(int) = 0.0918]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.8972 und 0.8286	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	3686 / 0 / 220	
Goodness-of-fit für F ²	0.924	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1137	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1163, wR2 = 0.1305	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.499 und -0.537 e.Å ⁻³	

Tabelle A8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K8

Strukturkennzeichen	A1722	
Summenformel	$C_{26}H_{34}F_6FeN_{10}O_4$	
Molmasse	720.48 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 8.8045(10) \text{ Å}$	$\alpha = 103.935(2)^\circ$
	$b = 9.7891(11) \text{ Å}$	$\beta = 102.853(2)^\circ$
	$c = 9.9829(11) \text{ Å}$	$\gamma = 100.842(2)^\circ$
Volumen	$787.16(15) \text{ Å}^3$	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	1	
Dichte (berechnet)	1.520 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.565 mm^{-1}	
F(000)	372	
Kristallgröße	$0.29 \times 0.20 \times 0.14 \text{ mm}^3$	
θ -Meßbereich	2.19 bis 27.88°	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 12$	
Zahl der gemessenen Reflexe	7089	
Zahl der unabhängigen Reflexe	3729 [R(int) = 0.0449]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.9251 und 0.8534	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F^2	
Daten / Restraints / Variablen	3729 / 0 / 218	
Goodness-of-fit für F^2	0.935	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0876	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0589, wR2 = 0.0936	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.577 und -0.544 e.Å^{-3}	

Tabelle A9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K9

Strukturkennzeichen	A1518
Summenformel	$C_{38}H_{62}Fe_3N_{12}O_{12}$
Molmasse	1046.55 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 9.8554(12) \text{ Å}$ $\alpha = 76.753(2)^\circ$ $b = 11.2553(14) \text{ Å}$ $\beta = 72.964(2)^\circ$ $c = 11.8602(15) \text{ Å}$ $\gamma = 77.644(2)^\circ$
Volumen	1209.1(3) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	1
Dichte (berechnet)	1.437 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.957 mm ⁻¹
F(000)	548
Kristallgröße	0.44 x 0.39 x 0.30 mm ³
θ -Meßbereich	1.83 bis 23.28°
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	8331
Zahl der unabhängigen Reflexe	3473 [R(int) = 0.0347]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.7622 und 0.6782
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	3473 / 0 / 305
Goodness-of-fit für F ²	1.079
R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0899
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0923
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.971 und -0.338 e.Å ⁻³

Tabelle A10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K10**

Strukturkennzeichen	A1452	
Summenformel	$C_{38}H_{58}Fe_3N_{12}O_{12}$	
Molmasse	1042.51 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten	$a = 9.6678(7)$ Å	$\alpha = 90.369(1)^\circ$
	$b = 11.0755(8)$ Å	$\beta = 112.691(1)^\circ$
	$c = 12.4246(8)$ Å	$\gamma = 102.554(1)^\circ$
Volumen	1192.02(14) Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	1	
Dichte (berechnet)	1.452 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.970 mm ⁻¹	
F(000)	544	
Kristallgröße	0.43 x 0.40 x 0.38 mm ³	
θ -Meßbereich	1.79 bis 27.48°	
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -11 \leq k \leq 14, -16 \leq l \leq 16$	
Zahl der gemessenen Reflexe	9514	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5394 [R(int) = 0.0162]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.7093 und 0.6803	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	5394 / 0 / 295	
Goodness-of-fit für F ²	1.082	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0862	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0915	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.479 und -0.306 e.Å ⁻³	

Tabelle A11: *Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K11*

Strukturkennzeichen	A1521
Summenformel	C ₄₀ H ₅₄ Fe ₃ N ₈ O ₁₂
Molmasse	1006.46 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 9.7865(17) Å α = 71.012(4)° b = 10.5809(17) Å β = 82.950(5)° c = 11.296(3) Å γ = 84.943(3)°
Volumen	1096.2(4) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	1
Dichte (berechnet)	1.525 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.050 mm ⁻¹
F(000)	524
Kristallgröße	0.22 x 0.21 x 0.19 mm ³
θ -Meßbereich	1.92 bis 27.88°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	8968
Zahl der unabhängigen Reflexe	5185 [R(int) = 0.0739]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8254 und 0.8019
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	5185 / 0 / 289
Goodness-of-fit für F ²	0.891
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0794
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0776, wR2 = 0.0869
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.489 und -0.497 e.Å ⁻³

Tabelle A12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K12**

Strukturkennzeichen	A1665	
Summenformel	$C_{38}H_{34}F_{18}Fe_3N_6O_{16}$	
Molmasse	1340.26 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 15.911(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.282(2) Å	$\beta = 101.859(3)^\circ$
	c = 19.521(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	4949.2(12) Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.799 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.010 mm ⁻¹	
F(000)	2688	
Kristallgröße	0.40 x 0.28 x 0.20 mm ³	
θ -Meßbereich	1.81 bis 27.88°	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 20, -21 \leq k \leq 20, -25 \leq l \leq 25$	
Zahl der gemessenen Reflexe	21584	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5900 [R(int) = 0.0468]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.8236 und 0.6882	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	5900 / 0 / 369	
Goodness-of-fit für F ²	1.025	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1082	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1180	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.885 und -0.453 e.Å ⁻³	

Tabelle A13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K13**

Strukturkennzeichen	A1568	
Summenformel	$C_{42}H_{46}F_{18}Fe_4N_8O_{18}$	
Molmasse	1516.27 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten	$a = 14.593(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.9514(19)$ Å	$\beta = 97.324(3)^\circ$
	$c = 16.198(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3036.5(8)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	2	
Dichte (berechnet)	1.658 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.063 mm ⁻¹	
F(000)	1528	
Kristallgröße	$0.24 \times 0.23 \times 0.20$ mm ³	
θ -Meßbereich	2.02 bis 27.88°	
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$	
Zahl der gemessenen Reflexe	26243	
Zahl der unabhängigen Reflexe	7241 [R(int) = 0.1124]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.8155 und 0.7845	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	7241 / 0 / 415	
Goodness-of-fit für F ²	0.887	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0789	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1212, wR2 = 0.0924	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.525 und -0.492 e.Å ⁻³	

Tabelle A14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K14**

Strukturkennzeichen	A1625
Summenformel	$C_{44}H_{40}F_{21}Fe_4N_8O_{20}$
Molmasse	1623.24 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 14.4960(19) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17.147(2) Å $\beta = 91.078(3)^\circ$ c = 24.633(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6121.7(14) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.761 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.070 mm ⁻¹
F(000)	3252
Kristallgröße	0.42 x 0.40 x 0.22 mm ³
θ -Meßbereich	1.65 bis 27.87°
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19, -22 \leq k \leq 22, -32 \leq l \leq 32$
Zahl der gemessenen Reflexe	26421
Zahl der unabhängigen Reflexe	7311 [R(int) = 0.0480]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.7986 und 0.6620
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	7311 / 39 / 484
Goodness-of-fit für F ²	1.045
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1126
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1206
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.749 und -0.560 e.Å ⁻³

Tabelle A15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K15**

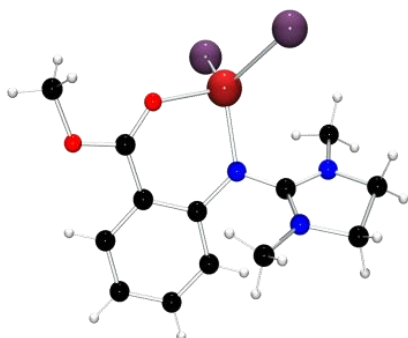
Strukturkennzeichen	A1635	
Summenformel	$C_{36}H_{38}F_{21}Fe_4N_{10}O_{16}$	
Molmasse	1489.16 g/mol	
Meßtemperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 27.305(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.979(2)$ Å	$\beta = 125.432(3)^\circ$
	$c = 16.366(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5818.4(13)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.700 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.113 mm ⁻¹	
F(000)	2980	
Kristallgröße	$0.33 \times 0.26 \times 0.25$ mm ³	
θ -Meßbereich	1.57 bis 27.88°	
Indexbereich	$-35 \leq h \leq 33, -21 \leq k \leq 21, -18 \leq l \leq 21$	
Zahl der gemessenen Reflexe	25442	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6932 [R(int) = 0.0561]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.7682 und 0.7102	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	6932 / 6 / 413	
Goodness-of-fit für F ²	1.035	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1040	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1127	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.651 und -0.447 e.Å ⁻³	

Tabelle A16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K16**

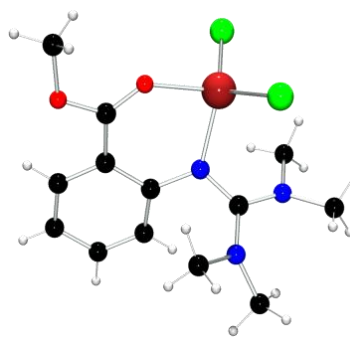
Strukturkennzeichen	A1703	
Summenformel	$C_{86}H_{101}F_{18}Fe_6N_{18}O_{24.50}$	
Molmasse	2455.95 g/mol	
Meßtemperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 29.423(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.1642(18)$ Å	$\beta = 106.111(3)^\circ$
	$c = 27.003(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$10812(2)$ Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4	
Dichte (berechnet)	1.509 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.890 mm ⁻¹	
F(000)	5028	
Kristallgröße	$0.37 \times 0.33 \times 0.28$ mm ³	
θ -Meßbereich	1.44 bis 27.88°	
Indexbereich	$-38 \leq h \leq 35$, $-18 \leq k \leq 18$, $-34 \leq l \leq 35$	
Zahl der gemessenen Reflexe	47295	
Zahl der unabhängigen Reflexe	12881 [R(int) = 0.0445]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Max. und Min.)	0.7886 und 0.7341	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Daten / Restraints / Variablen	12881 / 0 / 688	
Goodness-of-fit für F ²	1.016	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0888	
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.0942	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.450 und -0.375 e.Å ⁻³	

9. Komplexregister

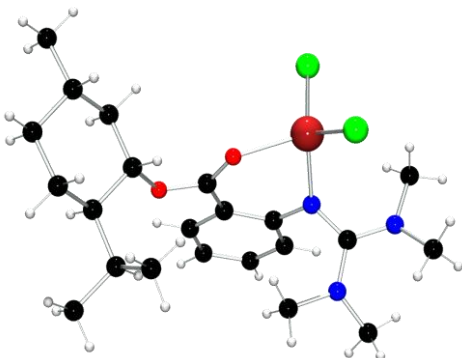
[Fe(DMEGasme)₂] (K1)



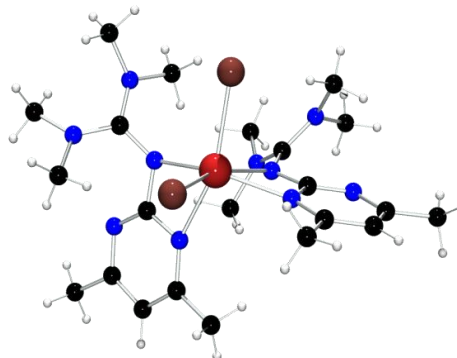
[Fe(TMGasme)Cl₂] (K2)



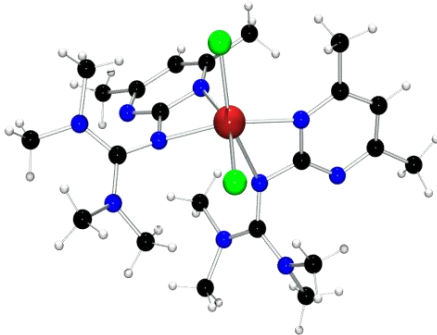
[Fe(TMGasmente)Cl₂] (K3)



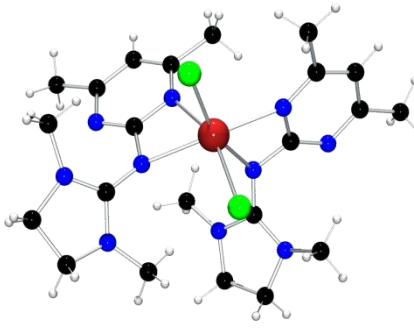
[Fe(TMGDmpy)₂Br₂] (K4)



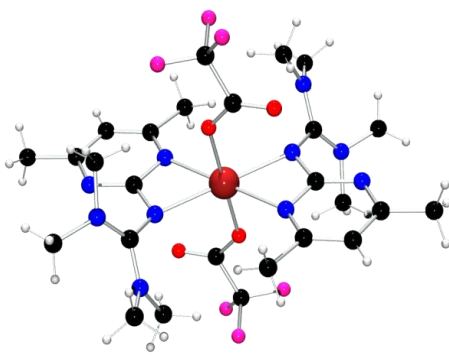
[Fe(TMGDmpy)₂Cl₂] (K5)



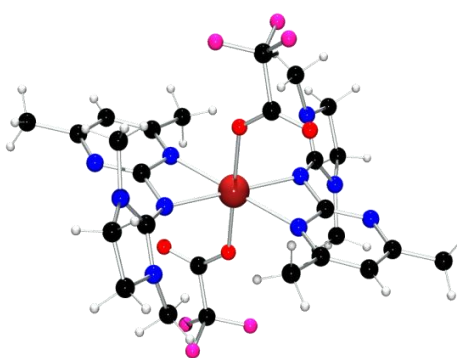
[Fe(DMEGDmpy)₂Cl₂] (K6)

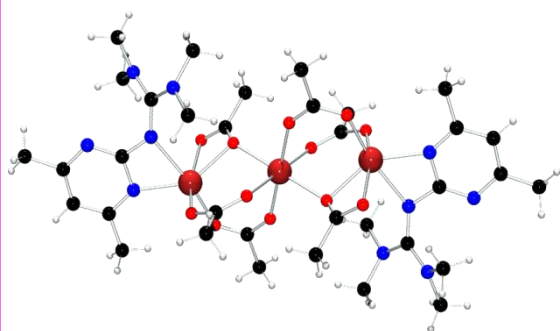
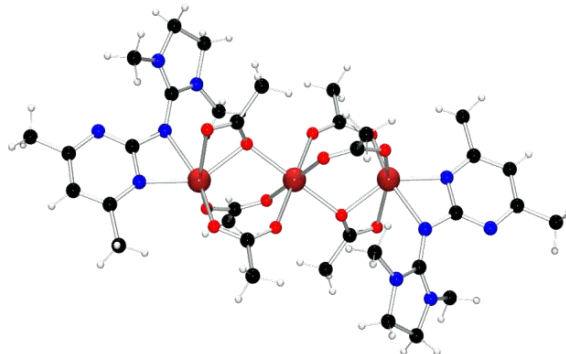
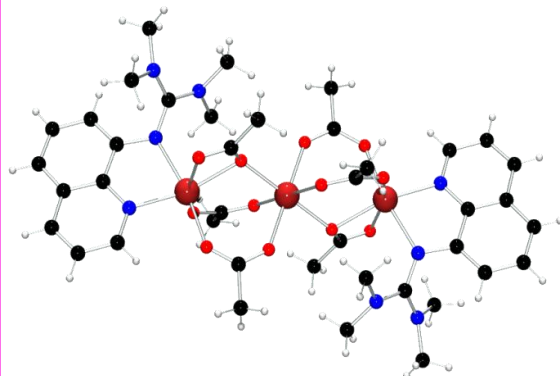
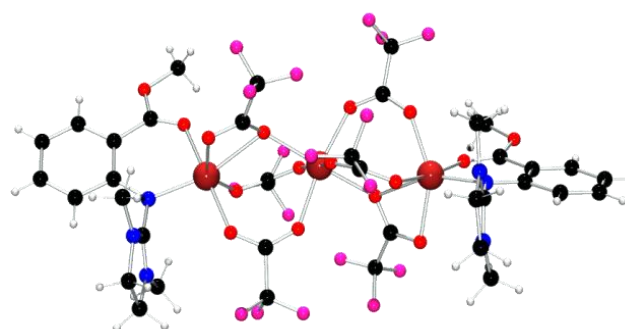
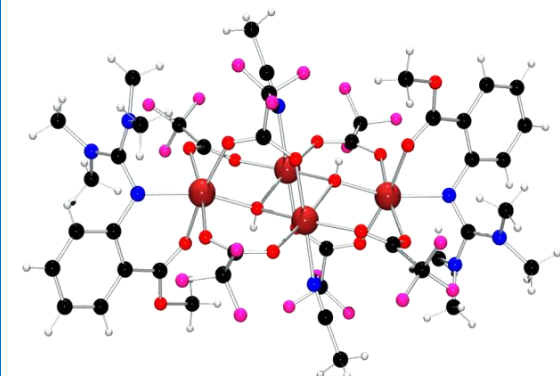
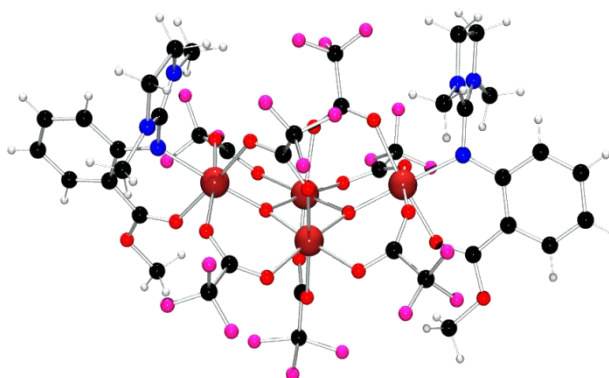
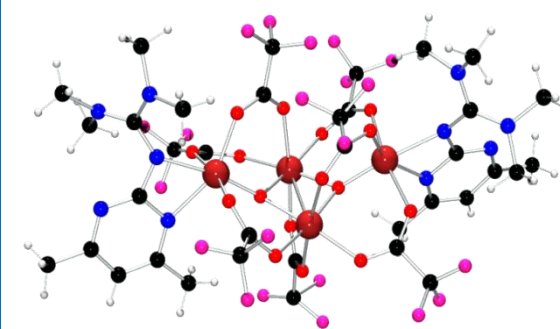


[Fe(TMGDmpy)₂(O₂CCF₃)₂] (K7)



[Fe(DMEGDmpy)₂(O₂CCF₃)₂] (K8)



$[\text{Fe}_3(\text{TMGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (K9) $[\text{Fe}_3(\text{DMEGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (K10) $[\text{Fe}_3(\text{TMGqu})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ (K11) $[\text{Fe}_3(\text{DMEGAsme})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6]$ (K12) $[\text{Fe}_4(\text{TMGAsme})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6 \cdot 2(\text{MeCN})]$ (K13) $[\text{Fe}_4(\text{DMEGAsme})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_7]$ (K14) $[\text{Fe}_4(\text{TMGdmpy})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_7]$ (K15) $[\text{Fe}_6(\text{TMGas})_6(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_6]$ (K16)