

Anorganische Chemie

Mangan- und Eisen-Guanidin-Komplexe und ihre Anwendung als Katalysatoren in der Alkenepoxidierung

Der Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Ramona Wortmann

aus Nienburg

Paderborn 2011

Datum der Einreichung: 08.09.2011

Datum der mündlichen Prüfung: 14.10.2011

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Januar 2007 bis Juli 2010 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel und Dr. Sonja Herres-Pawlis an der Universität Paderborn im Department Chemie durchgeführt.

"Don't part with your illusions.
When they are gone you may still exist,
but you have ceased to live"
Mark Twain

Für meine Eltern & Olli

Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Aktivität von Mangan-Guanidin-Komplexen in der Epoxidierung olefinischer Substrate eingehend untersucht. Neben literaturbekannten Liganden wurden 18 neue polyfunktionelle Guanidinliganden synthetisiert und der Einfluss der Ligandensubstituenten auf die katalytische Aktivität und Selektivität analysiert. Des Weiteren konnten mit den Guanidin-Chinolinliganden DMEGqu, TMGqu und TEGqu insgesamt 16 neue mono- und polynukleare Mangan- und Eisen-Komplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert werden, die neue Einblicke in das koordinationschemische Potenzial dieser Ligandenklasse erlauben.

Für die Epoxidierungsuntersuchungen wurden zunächst die Reaktionsbedingungen bezüglich Oxidationsmittel, Lösungsmittel, Manganquelle und Katalysatorbeladung optimiert. Als effizientestes Oxidationsmittel wurde hierbei Peressigsäure identifiziert. Anschließend wurde der Einfluss der Ligandenstruktur anhand der Epoxidierung von 1-Octen systematisch untersucht: dazu wurden die Zähnigkeit, der Bisswinkel, die Guanidinfunktion sowie die Aminfunktion variiert. Für das ausgewählte DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -System wurde das Substratspektrum auf eine Vielzahl an chemisch interessanten Olefinen erweitert, die unterschiedliche elektronische Anforderungen an den Katalysator stellen. Im nächsten Schritt wurde die Kinetik der Epoxidierung mit dem DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -System näher studiert, wobei für die Reaktionsrate eine Abhängigkeit 1. Ordnung bezüglich der Konzentration des Oxidationsmittels festgestellt wurde. Bezüglich der Katalysatormenge ergibt sich eine Reaktionsordnung von 0.5. Die Substratkonzentration hingegen hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Erste Untersuchungen zum ablaufenden Mechanismus mithilfe von EPR-, ESI/MS- und UV/Vis-Spektroskopie führten zu dem hypothetischen Modell einer polynuklearen höhervalenten aktiven Spezies.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass polyfunktionelle Guanidinliganden hervorragend Mangan-Komplexe stabilisieren, die auch unter oxidativen und sogar sauren Bedingungen Epoxidierungsaktivität zeigen, was als Ausgangspunkt für daran anschließende Studien dienen wird. Somit konnte dieser Ligandenklasse mit starken neutralen N-Donoren ein neues Anwendungsgebiet in einem industriell relevanten Feld eröffnet werden.

Abstract

This thesis focuses on a detailed study on the activity of manganese guanidine complexes in the epoxidation of olefinic substrates. In this context, 18 new polyfunctional guanidine ligands were synthesised and the influence of ligand substitution on catalytic activity and selectivity was analysed. Moreover, 16 new mono- and polynuclear manganese and iron complexes with the guanidine-quinoline ligands DMEGqu, TMGqu and TEGqu were synthesised and structurally characterised which allow for new insights into the coordination potential of these ligands.

At first, the epoxidation conditions were optimised with regard to oxidation reagent, solvent, manganese source and catalyst loading. Peracetic acid was identified as most efficient oxidation reagent. Then, the ligands were systematically screened towards the structural influences on the epoxidation of 1-octene: for this purpose the denticity, the bite, the guanidine function as well as the amine function were varied. For the selected DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂ system, the substrate spectrum was extended to a series of chemically interesting olefins with different electronic demands. In the next step, the kinetics of the epoxidations with the DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂ system were studied in detail: the reactions rate has a first order dependence on the oxidant and the reaction order is 0.5 in terms of catalyst concentration, but it is independent of the substrate concentration. First investigations on the reaction mechanism by means of EPR spectroscopy, ESI/MS spectrometry and UV/Vis spectroscopy lead to a hypothetic model of a polynuclear higher valent active species.

With the present thesis, the polyfunctional guanidine ligands prove to stabilise efficiently manganese complexes which are capable to epoxidise olefins under oxidative and even acidic conditions. This study might serve as starting point for further investigations. Hence, this ligand class of strong neutral N-donors has opened up a new application in an industrially relevant field.

Danksagung

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

Ich danke Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel für die interessante Themenstellung und die stete Diskussionsbereitschaft. Frau Dr. Sonja Herres-Pawlis danke ich für die Betreuung meiner Arbeiten und die stete Hilfsbereitschaft. Bei Herrn Priv. Doz. Dr. Hans Egold bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die fachliche Unterstützung. Dr. Ulrich Flörke danke ich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Bei Dr. Heinz Weber möchte ich mich für die Einführung in die GC-Analyse und die intensive Unterstützung in analytischen Fragestellungen bedanken.

Meinen Kooperationspartnern danke ich für die Zusammenarbeit:

- Dr. Biprajit Sarkar aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Wolfgang Kaim (Universität Stuttgart) und Uma Maheshwari aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Georg Gescheidt (TU Graz) für die Messung der EPR-Spektren
- Natascha Kempf und Sandra Kisslinger aus den Arbeitskreisen Würtele und Schindler (Universität Gießen), sowie aus dem Arbeitskreis Tamm Dr. Sabina Filimon und Dr. Thomas Glöge (TU Braunschweig) für die Bereitstellung von Liganden und Komplexen
- Prof. Ph.-D. T. Daniel P. Stack und seinen Mitarbeitern für die fachliche Unterstützung und Anregungen
- Frau Sylvia Marzian (TU Dortmund) für die Messung von ESI/MS-Spektren

Mein Dank geht auch an die vielen fleißigen Helfer aus der Anorganischen Chemie bei denen ich für Proben und Probleme Unterstützung fand: Bei Karin Stolte möchte ich mich für die NMR-Messungen und deren mentale Nachbereitung danken. Bei Maria Busse möchte ich mich für die Durchführung der Elementaranalyse und bei Mariola Zukowski für die massenspektrometrischen Analysen bedanken. Andrea Harbarth danke ich für die IR-Messungen und die Erleichterung des Alltags. Heike Mulka danke ich für die Unterstützung bei der Praktikumsbetreuung und allen labortechnischen Engpässen. Bei Christiane Gloger möchte ich mich für die tatkräftige Mitwirkung an den unzähligen Versuchsreihen und die vielen gemeinsamen Stunden am Abzug bedanken.

Außerdem danke ich Joana Flottmann, Mareike Reddeker, Rabea Schreckenberger und Karina Smith, die mir als Auszubildende bzw. Mitarbeiter mit helfender Hand zur Seite standen.

Inessa Wolf und Martin Bernhardt danke ich herzlich für ihre tatkräftige Unterstützung in Rahmen von Masterarbeit bzw. Projektstudium und als SHKs.

Den Arbeitskreisen Henkel und Herres-Pawlis danke ich für die gute Stimmung und die Hilfsbereitschaft. Roxana Haase und Adam Neuba danke ich zudem für die philosophischen Kaffepausen und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Enver Akin und Alexander Hoffmann danke ich für die vielen gemeinsamen Stunden im Labor und die Spätschichten.

Mareike Busse möchte ich für so manche schöne Stunde außerhalb der Uni danken.

Daniella Schuchmann danke ich für die gemeinsame Studienzeit, das Korrekturlesen dieser Arbeit und vor allem für die Freundschaft und die bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich in allem unterstützt und immer an mich geglaubt haben. Außerdem möchte ich mich herzlich bei meiner Schwester Eva und ihrer Familie bedanken, besonders Kimberley und Ian, die mit ihrer kindlichen Sicht auf die Welt so manches relativiert und meinen Blick fürs Wesentliche geschärft haben. Ganz besonders möchte ich mich bei Olli bedanken, der mir mit viel Geduld den Rücken freigehalten hat und die Versorgung am Schreibtisch gesichert hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Bioanorganische Chemie	1
1.2	Biologische Bedeutung von Mangan und Eisen	2
1.2.1	Sauerstofftransport und -speicherung	5
1.2.2	Enzyme als Schutz vor oxidativem Stress	6
1.2.3	Enzyme als Oxidationskatalysatoren	9
1.3	Mangan und Eisen in der Oxidationskatalyse	13
1.3.1	Mangan- und Eisen-Komplexe als Oxidationskatalysatoren.....	13
1.3.2	Mangan- und Eisen-Komplexe als Epoxidierungskatalysatoren	16
1.4	Peralkylierte Guanidine als Ligandensysteme	19
1.4.1	Eigenschaften von Guanidinen	19
1.4.2	Synthese von Guanidinen	21
2	Zielsetzung und Gliederung.....	25
2.1	Zielsetzung	25
2.2	Gliederung.....	26
3	Guanidinliganden.....	27
3.1	Strategie.....	27
3.2	Ligandensynthese	27
4	Mangan-Guanidin-Komplexe	31
4.1	Stand der Forschung.....	31
4.2	Synthese von Mangan-Guanidin-Komplexen	33
4.2.1	Mangan(II)-Chlorid-Komplexe	34
4.2.2	Mangan(II)-Acetat-Komplexe	39

4.2.3	Mangan(II)-Trifluoracetat-Komplexe	43
4.2.4	Mangan(II)-Triflat-Komplexe	48
4.3	Vergleich der Mangan-Guanidin-Komplexe	52
5	Eisen-Guanidin-Komplexe	57
5.1	Stand der Forschung	57
5.2	Synthese von Eisen-Guanidin-Komplexen	59
5.2.1	Eisen(III)-Chlorid-Komplexe	59
5.2.2	Eisen(II)-Acetat-Komplexe	61
5.2.3	Eisen(II)- und Eisen(III)-Trifluoracetat-Komplexe	63
5.3	Vergleich der Eisen-Guanidin-Komplexe	71
6	Guanidinkomplexe als Katalysatoren in der Alkenepoxidierung	73
6.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	74
6.2	Screening von Guanidinchinolinliganden	79
6.3	Systematische Untersuchungen zur Struktur-Wirkungs-Beziehung	82
6.3.1	Verschiedene Pyridin-Systeme	83
6.3.2	Ethylpyridin-Systeme	88
6.3.3	Vergleich imidazolin- und imidazolidinhaltiger Guanidinliganden	91
6.3.4	Untersuchungen weiterer aliphatischer Systeme	94
6.3.5	Untersuchung tren-artiger Systeme	96
6.3.6	Untersuchung polydentater Bis- und Tetraguanidine	99
6.3.7	Untersuchung eines chiralen Systems	102
6.3.8	Zusammenfassung der Epoxidierung von 1-Octen	103
6.4	Untersuchungen zur Substratvielfalt	105
6.4.1	Farbwechsel	105
6.4.2	Epoxidierung aliphatischer Alkene	106
6.4.3	Epoxidierung aromatischer Alkene	108
6.4.4	Zusammenfassung zur Substratvielfalt	112

6.5	Vergleich der katalytischen Aktivität von Mangan-Komplexen bei der Alkenepoxidierung.....	114
6.6	Untersuchungen zum Mechanismus der Alkenepoxidierung mit Mn(II)-Guanidin-Komplexen.....	120
6.6.1	Stand der Forschung	120
6.6.2	Kinetische Untersuchungen	124
6.6.3	Untersuchungen zur aktiven Spezies	127
7	Zusammenfassung und Ausblick	135
8	Experimenteller Teil	141
8.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	141
8.2	Analytische Methoden	141
8.3	Synthese der Vilsmeier-Salze	143
8.4	Synthese der Salze.....	143
8.5	Synthese der Amine	144
8.6	Synthese und Charakterisierung der Guanidinliganden.....	144
8.7	Synthese und Charakterisierung der Mangan-Komplexe	157
8.8	Synthese und Charakterisierung der Eisen-Komplexe.....	164
8.9	Epoxidierung.....	167
9	Literaturverzeichnis	171
10	Anhang.....	181
11	Publikationen	189

Abkürzungsverzeichnis

aliph	aliphatisch
arom	aromatisch
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR)
EPR	Elektronenspinresonanz
Fc	Ferrocen
GC	Gaschromatographie
gua	Guanidin
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i>	mittel (IR)
NHE	Normalwasserstoffelektrode
PES _K	kommerzielle Peressigsäure
PES _R	mit Ionentauscherharz hergestellte Peressigsäure
py	Pyridin
R	Alkylrest
q	Strukturparameter
s	Singulett (NMR)
<i>s</i>	stark (IR)
t	Triplett (NMR)
τ	Strukturparameter
THF	Tetrahydrofuran
<i>vs</i>	sehr stark (IR)
<i>vw</i>	sehr schwach (IR)
<i>w</i>	schwach (IR)

Verbindungsverzeichnis

Liganden

Neue Liganden	Resynthetisierte Liganden
L1 DMEGepy	L19 DMEGqu
L2 TMGepy	L20 TMGqu
L3 TEGepy	L21 TEGqu
L4 DPipGepy	L22 DPipGqu
L5 DMorphGepy	L23 DMEGpy
L6 MorphDMGepy	L24 DMEG ₂ py
L7 DMEGapy	L25 DMEG ₂ e
L8 TMGuns-penp	L26 TMG ₃ tren
L9 TMG ₂ apme	
L10 DMEG ₂ dmtrien	Liganden aus Kooperationen
L11 TMG ₂ dmtrien	L27 DMEGdmae
L12 TEG ₂ dmtrien	L28 DMEGpyre
L13 MorphDMG ₂ dmtrien	L29 DMEG ₂ dmpy
L14 DMEG ₂ ppip	L30 TMG ₄ (baem) ₂ b
L15 TMG ₂ ppip	L31 (DMEGet) ₂ N _{bz} SEt
L16 DMEG ₂ ptri	L32 tmpa
L17 TMG ₂ ptri	L33 HC(3Phpz) ₃
L18 DMEG ₂ CH	

Komplexe

Mangan-Komplexe	
K1	$[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$
K2	$[\text{Mn}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$
K3	$[\text{Mn}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$
K4	$[\text{Mn}_3(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$
K5	$[\text{Mn}_3(\text{TEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$
K6	$[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_4]$
K7	$[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$
K8	$[\text{Mn}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$
K9	$[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
K10	$[\text{Mn}(\text{DMEGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3$
K11	$[\text{Mn}(\text{TMGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3$
Eisen-Komplexe	
K12	$[\text{Fe}(\text{TMGqu})\text{Cl}_3]$
K13	$[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$
K14	$[\text{Fe}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$
K15	$[\text{Fe}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-O})]$
K16	$[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-OH})_2]$

1 Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Die Bioanorganische Chemie ist ein eigenständiges Teilgebiet der Anorganischen Chemie und stellt einen interdisziplinären Forschungszweig zwischen Chemie und Biologie dar. Sie beschäftigt sich mit der biochemischen Bedeutung anorganischer Elemente für lebende Organismen. Metall-Ionen, wie die von Eisen, Kupfer, Zink, Magnesium, Calcium und Mangan, sind essentiell für biologische Systeme und in ungefähr der Hälfte aller Enzyme enthalten. Außerdem kommen sie in nicht-enzymatischen Metalloproteinen, Naturstoffen, Coenzymen, Vitaminen, Nukleinsäuren, Hormonen und Biomineralien vor. Die Metalle sind an verschiedensten biologischen Vorgängen, wie Sauerstofftransport und -metabolismus, Elektronenübertragungsreaktionen, Redoxreaktionen, Signalübertragung und Stabilisierung von Makromolekülen beteiligt.^[1] Ein großer Teil der Forschung im Bereich der Bioanorganischen Chemie beschäftigt sich mit der Strukturaufklärung von Metalloproteinen und ihrer Wirkungsweise. Die Fortschritte in der Bioanorganischen Chemie sind dabei stark von den Entwicklungen in anderen Disziplinen, wie Physik, Toxikologie, Medizin und Biochemie, abhängig. So wären beispielsweise ohne die apparativen Entwicklungen (NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse, usw.) keine tieferen Einblicke in den Aufbau der Proteine möglich gewesen. Die katalytische Leistungsfähigkeit der Enzyme ist auch für die Industrie von großem Interesse, und einige Enzyme werden hier bereits eingesetzt. Eine Sorbit-Dehydrogenase wird beispielsweise bei der Vitamin C-Synthese zur Umsetzung von D-Sorbitol zu L-Sorbose verwendet. Die Nutzung von natürlichen Enzymen ist allerdings durch einige Faktoren eingeschränkt; so bedingt ihre hohe Selektivität eine mangelnde Toleranz gegenüber Substraten, und es kann nur eine begrenzte Anzahl an Produkten mit gewünschter Aktivität und Selektivität synthetisiert werden. Desweiteren sind die Standzeiten limitiert und der Bedarf an Enzym in der Großproduktion hoch.^[2] Die Entwicklung von niedermolekularen Modellkomplexen, welche die Struktur und das Verhalten der aktiven Zentren der Enzyme nachbilden, ist ein weiterer Schwerpunkt der Bioanor-

ganischen Chemie, welcher der Struktur- und Funktionsaufklärung dient und einen Zugang zu biomimetischen Katalysatoren ermöglicht.

1.2 Biologische Bedeutung von Mangan und Eisen

Mangan und Eisen sind die häufigsten Schwermetalle und gehören zu den essentiellen Spurenelementen. Von den 10-20 mg Mangan im menschlichen Körper ist das meiste passiv in den Knochen gelagert. Die tägliche Mangan-Zufuhr eines Erwachsenen sollte bei 2-5 mg pro Tag liegen, wobei Getreide, Soja, Hülsenfrüchte und Reis gute Quellen darstellen. Beim Eisen ist der Gesamtkörperbestand mit 2.5-4 g deutlich größer und mehr als 2/3 davon befinden sich im Hämoglobin. Die tägliche Zufuhr sollte je nach Geschlecht zwischen 10-15 mg Fe/pro Tag betragen. Relativ eisenreiche Lebensmittel sind Hülsenfrüchte und Schweineleber. Bei der Bioverfügbarkeit von Eisen gibt es Unterschiede zwischen Häm-Eisen und Nicht-Häm-Eisen. Während das Häm-Eisen tierischer Produkte unabhängig von weiteren Nahrungsinhaltsstoffen gut aufgenommen wird (Resorptionsquote 10-25 %), ist die Aufnahme von Nicht-Häm-Eisen deutlich schlechter (Resorptionsquote 3-8 %) und hängt von weiteren Bestandteilen der Nahrung ab. Eisenmangel zeichnet sich durch Symptome wie Kopfschmerzen, Schwindel und Müdigkeit aus. Die Folge eines dauerhaften Mangels ist hypochrome Anämie.^[3] Der Transport des Eisens erfolgt in höheren Tieren über Transferrine, die pro Molekül zwei Fe^{3+} -Ionen aufnehmen können, wobei diese zu Fe^{2+} reduziert werden. Das Eisen muss dabei zwischen den Orten der Resorption, der Speicherung, des Abbaus roter Blutkörperchen und den blutbildenden Zellen im Rückenmark befördert werden. Wird das Eisen freigesetzt, muss es sofort verwertet werden oder in unschädlicher Form gespeichert werden. Die Speicherung des Eisens übernehmen vor allem Ferritin und das unlösliche Hämosiderin. Bei allen drei Proteinen handelt es sich um Nicht-Häm-Eisenproteine.^[1a]

Mangan kommt in seinen Verbindungen hauptsächlich in den Oxidationsstufen +2, +3, +4 und +7 vor. Für Mn(II)-Verbindungen sind Koordinationszahlen von vier bis acht typisch. Die meisten Mn(II)-Komplexe sind high-spin-Komplexe mit fünf ungepaarten Elektronen. Da sich hierbei keine Kristallfeldstabilisierungsenergie ergibt, bevorzugt das Mn(II) keine spezielle Koordinationsgeometrie. Mn(III)-Komplexe sind hingegen meist oktaedrische high-spin-Komplexe, die zu Jahn-Teller-Verzerrung neigen. Eisen kommt vor allem in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor. Die Fe(II)-Komplexe sind meist oktaedrisch, seltener tetraedrisch und nur in Ausnahmen tritt auch fünffach koor-

diniertes Eisen auf. Die oktaedrischen Komplexe sind dabei meist high-spin-Komplexe. Auch bei den Fe(III)-Komplexen überwiegen die oktaedrischen high-spin-Komplexe.^[4] In biologischen Systemen sind folgende Oxidationsstufen des Mangans und Eisens relevant: Mn(II)/Mn(III)/Mn(IV); Fe(II)/Fe(III)/Fe(IV), wobei Mn(II) für physiologische Bedingungen und Fe(IV) generell ungewöhnliche Oxidationsstufen sind. Mangan-Ionen zeichnen sich durch eine große Zahl an stabilen bzw. metastabilen Oxidationsstufen (+II bis +VII), eine oft labile Bindung an Liganden und Neigung zu high-spin-Zuständen aus.^[1a] In der Natur kommt dem Mangan eine bedeutende Rolle im WOC (*water-oxidizing complex*) des Photosystem II zu. Außerdem sind manganhaltige Superoxid-Dismutasen, Hydrolasen (z. B. Carboxylasen), Katalasen und andere Peroxidasen bekannt. Bei der Arginase, einem Enzym im Harnstoffzyklus, wirkt Mangan als Cofaktor.

Eisenproteine werden in Häm- und Nicht-Häm-Proteine unterschieden. Die Proteine mit der Häm-Gruppierung machen den größten Teil der für den Menschen wichtigen Proteine aus, zu ihnen gehören Peroxidasen, Cytochrome, die Cytochrom c-Oxidase und das P450-System. Die Häm-Gruppen sind eisenhaltige Porphyrin-Komplexe, die sich durch die Art der Substituenten unterscheiden (Beispiel siehe Abbildung 1.1). In der Gruppe der Nicht-Häm-Proteine sind die Eisen-Schwefel-Proteine die bekanntesten Vertreter, weitere sind die Eisenspeicher Transferrin und Ferritin und die Ribonukleotid-Reduktasen.

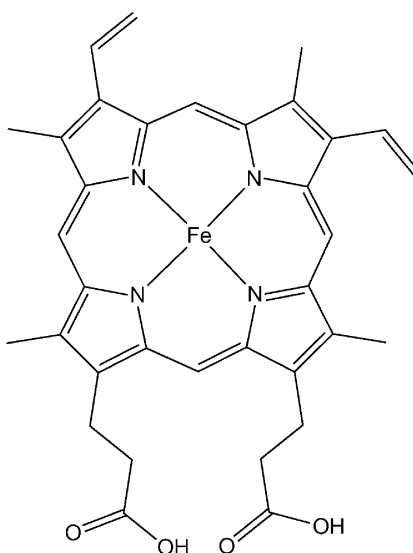


Abbildung 1.1: Häm-Gruppe (Fe-Protoporphyrin IX)

Zu den Aufgaben der Eisen-Proteine des Menschen gehören der Transport und die Speicherung von Sauerstoff (Hämoglobin, Myoglobin), der Elektronentransport (ver-

schiedene Häm- und Fe/S-Proteine) und Redoxreaktionen (Reduktasen, Monooxygenasen und Dioxygenasen). Außerdem spielt Eisen eine wichtige Rolle bei der Fixierung von Stickstoff. Ein Überblick über verschiedene eisenhaltige Proteine des Menschen ist in Tabelle 1.1 gegeben.^[1a]

Tabelle 1.1: Übersicht einiger Fe-Proteine des Menschen^[1a, 5]

Protein	% der Gesamteisenmenge im Körper	Art des Eisens: Häm (H), Nicht-Häm (nH)	Zahl der Eisenatome pro Molekül	Funktion
Hämoglobin	65	H	4	O ₂ -Transport
Myoglobin	6	H	1	O ₂ -Speicherung
Transferrin	0.2	nH	2	Eisentransport
Ferritin	13	nH	bis 5000	Eisenspeicherung
Hämosiderin	12	nH	bis 5000	Eisenspeicherung
Katalase	0.1	H	4	H ₂ O ₂ Metabolismus
Peroxidase	gering	H	meist 1	H ₂ O ₂ Metabolismus
Cytochrom c	0.1	H	1	Elektronentransfer
Cytochrom c-Oxidase	< 0.5	H	2	terminale Oxidation
Flavoprotein-Oxygenasen (z. B. P450 System)	gering	H	1	Einbau von molekularem Sauerstoff
Eisen/Schwefel-Proteine	ca. 1	nH	2-8	Elektronentransfer
Ribonukleotid-Reduktase	gering	nH	4	Umwandlung Ribonukleinsäuren zu Desoxyribonukleinsäuren

Im Folgenden soll auf eine kleine Auswahl von Mangan- und Eisenproteinen genauer eingegangen werden. Die Einteilung erfolgt hier nach ihrer Funktion.

1.2.1 Sauerstofftransport und -speicherung

Damit Organismen den Sauerstoff aus der Luft nutzen können, muss dieser reversibel aufgenommen, transportiert und gespeichert werden. In Arthropoden und Mollusken erfolgt der Sauerstofftransport über das Kupferprotein Hämocyanin (Hc), in einigen marinen wirbellosen Tieren über das Eisenprotein Hämerythrin (Hr) und in höheren Organismen über das Häm-System Hämoglobin (Hb). Die Speicherung des Sauerstoffs erfolgt durch Myoglobin (Mb) bzw. Myo-Hämerythrin (myo-Hr). Die sauerstofffreien Proteine werden als Desoxy-Form, die sauerstoffhaltigen als Oxy-Form bezeichnet. Die eisenhaltigen Proteine sollen hier noch etwas genauer erläutert werden.

Hämoglobin und Myoglobin

Das Myoglobin enthält eine Fe(II)-Protoporphyrin IX-Gruppe, die über den Imidazolring eines Histidin-Restes an eine Polypeptid-Kette koordiniert ist. Das Hämoglobin hingegen ist ein Tetramer, also aus vier Untereinheiten aufgebaut. Die Umgebung der vier Eisenatome entspricht der im Myoglobin. Die Desoxy-Formen beider Proteine enthalten ein fünffach koordiniertes Eisen(II)-Atom im high-spin-Zustand, wobei an die zweite axiale Position zusätzlich ein Wassermolekül als sechster Ligand gebunden ist. Das Fe(II)-Ion ragt in Richtung des Histidins aus der Ebene der Stickstoffatome des Pyrrolringes hinaus. Durch die Koordination von Sauerstoff wird der kovalente Radius verringert und das Eisen bewegt sich in die Ringebeine. Für diese Oxy-Form werden für das Eisen ein Fe(II)- und ein Fe(III)-Zustand diskutiert. Wichtig für einen effektiven Sauerstofftransport ist sowohl eine gute Aufnahme in den Lungen als auch eine vollständige Abgabe im Gewebe. Dies wird durch die besondere Eigenschaft des Hämoglobins, bei dem sich die Sauerstoffaffinität durch O₂-Aufnahme verstärkt (kooperativer Effekt), möglich. Grund hierfür ist das Gleichgewicht zwischen zwei Quartärstrukturen, dem T-Zustand (tense) mit geringer Sauerstoffaffinität und dem R-Zustand (relaxed) mit hoher Sauerstoffaffinität. Im sauerstofffreien Zustand überwiegt die T-Form, so dass der erste Sauerstoff mit geringer Affinität aufgenommen wird. Die Bindung von O₂ stabilisiert dann den R-Zustand und die Aufnahmefähigkeit wird verstärkt. Der pH-Wert und der CO₂-Gehalt haben ebenfalls großen Einfluss auf das R/T-Gleichgewicht, wodurch es insgesamt zu einer optimalen Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff an den entsprechenden Stellen kommt.^[1a, 6]

Hämerythrin

Hämerythrin besteht aus acht chemisch identischen Untereinheiten, die im aktiven Zentrum jeweils zwei Eisenatome enthalten. Diese sind über eine μ -Hydroxo-Brücke und zwei Carboxylat-Seitenketten eines Glutamat- und eines Aspartat-Aminosäurerestes verbunden. Das eine Eisenatom ist an drei, das andere an zwei Histidin-Reste über die Imidazolgruppen gebunden. Das zweite Eisen verfügt somit im Desoxy-Hr über eine freie Koordinationsstelle, die von Sauerstoff oder anderen kleinen Molekülen belegt werden kann. Bei der Anbindung von Sauerstoff werden beide Fe(II)-Atome zu Fe(III) oxidiert, während das Substrat zum Peroxid reduziert wird, so dass es zur Ausbildung einer μ -Oxo-Brücke kommt. Es wird vermutet, dass der Sauerstoff als Hydroxoperoxoligand vorliegt und über eine Wasserstoffbrücke mit der Oxo-Gruppe wechselwirkt (Abbildung 1.2).^[1a, 6b, 7]

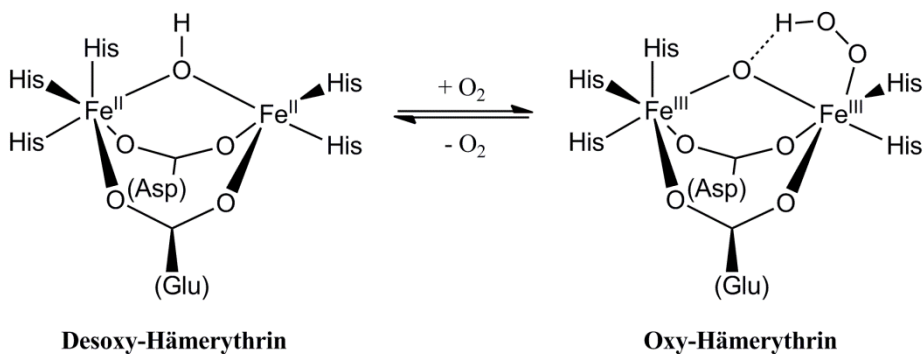


Abbildung 1.2: Reversible Sauerstoffaufnahme des Hämerythrins

1.2.2 Enzyme als Schutz vor oxidativem Stress

Beim Sauerstoff-Metabolismus entsteht das zelltoxische Superoxid ($O_2^{\bullet -}$). Um die Zellen vor oxidativem Stress zu schützen, wird dieses durch Superoxid-Dismutasen (SODs) katalytisch zu Sauerstoff und Wasserstoffperoxid disproportioniert. Danach wird das ebenfalls schädliche Wasserstoffperoxid durch Katalasen weiter zu Wasser zersetzt oder als Oxidationsmittel verwendet.

Superoxid-Dismutasen (SODs)

Alle SODs sind Metalloproteine, die nach dem Metall-Cofaktor in drei verschiedene Arten eingeteilt werden können. Sie enthalten entweder Kupfer und Zink (Cu, Zn SODs), Mangan oder Eisen (MnSODs, Fe/MnSODs, FeSODs) oder Nickel (NiSODs). Die Disproportionierung findet hierbei in zwei Schritten statt (Abbildung 1.3).^[8]



Abbildung 1.3: Enzymatische Disproportionierung von Superoxid

SODs gehören zu den schnellsten Enzymen und ihre Geschwindigkeit wird lediglich durch die Diffusion ihrer Substrate und Produkte limitiert.^[9] Die Aktivität der MnSODs und FeSODs hängt dabei vom pH-Wert ab.^[10] Der strukturelle Aufbau von MnSODs und FeSODs ist sehr ähnlich.^[11] Die Kristallstrukturen von Mangan- und Eisen-Superoxid-Dismutasen weisen eine fünffache Koordination des aktiven Zentrums mit trigonal bipyramidaler Geometrie auf. In der MnSOD von *Escherichia coli* bindet das Manganatom an drei Histidine (His26, His81, His171), ein Aspartam (Asp167) und zwei Hydroxid-Ionen (bzw. Aqua-Liganden), die durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen mit Gln69 und Try34 stabilisiert sind (Abbildung 1.4).^[11b]

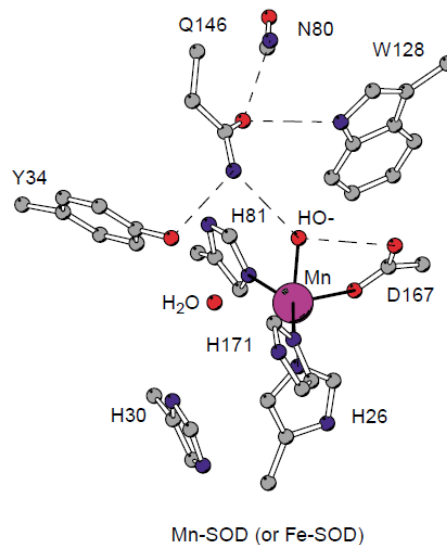


Abbildung 1.4: Aktives Zentrum von Mn- oder FeSODs (Benennung von MnSOD *E.coli*)^[8]

Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten sind die MnSODs und FeSODs normalerweise metallspezifisch, d. h. durch den Austausch des zentralen Metalls geht ihre Aktivität verloren. Eine der wenigen Ausnahmen ist die SOD in *Propionibacterium shermanii*.^[12] Außerdem unterscheiden sich die Funktionsweisen der MnSODs und der FeSODs stark voneinander. Dies lässt sich durch die elektronischen Unterschiede und die dadurch bevorzugten Koordinationsgeometrien der $\text{Mn}^{2+/3+}$ - und $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Systeme erklären.^[8, 11a]

Katalasen

Katalasen sind ubiquitäre Metalloenzyme, welche die Disproportionierung von zelltoxischem Wasserstoffperoxid bewirken. Die meisten Katalasen sind tetramere Eisen-Häm Proteine. Die Umsetzung des H_2O_2 erfolgt in zwei Schritten (Abbildung 1.5). Im ersten Schritt wird ein Eisenatom des Enzyms durch ein Wasserstoffperoxidmolekül oxidiert und anschließend durch ein weiteres H_2O_2 -Molekül wieder reduziert. Insgesamt werden somit aus zwei Wasserstoffperoxidmolekülen zwei Wasser- und ein Sauerstoffmolekül gebildet.^[13] Die Strukturen vieler solcher Katalasen, wie beispielsweise die vom Pilz *Penicillium vitale*^[14] oder aus Rinderleber^[15], konnten mittlerweile kristallographisch bestimmt werden. Ein besonderes Merkmal dieser Strukturen ist die axiale Anbindung des Eisen-Zentrums an ein Tyrosin über das Sauerstoffatom des deprotonierten Phenol-Restes.^[6b, 14-16]



Abbildung 1.5: Enzymatische Disproportionierung von Wasserstoffperoxid

Auch wenn es sich bei den meisten Katalasen um Eisen-Häm-Systeme handelt, sind in verschiedenen Organismen manganhaltige Katalasen (MnCat) zu finden. Für die Mn-Katalasen aus *Thermus thermophilus*^[17] und *Lactobacillus plantarum*^[18] konnten bereits die Kristallstrukturen bestimmt werden. Im aktiven Zentrum sind die beiden Manganatome über einen Carboxylatliganden eines Glutamat-Restes und über zwei Sauerstoffatome (entweder Wasser-, Hydroxo- oder Oxo-Liganden) miteinander verbrückt. Beide Mn-Atome sind außerdem an jeweils ein Histidin und ein Glutamat gebunden, wobei das Glutamat an ein Metall monodentat und das andere bidentat über die Carboxylatgruppe koordiniert. Die freie Koordinationsstelle des vom Glutamat einfach koordinierten Mn ist durch ein Wasser besetzt (Abbildung 1.6).^[17-19]

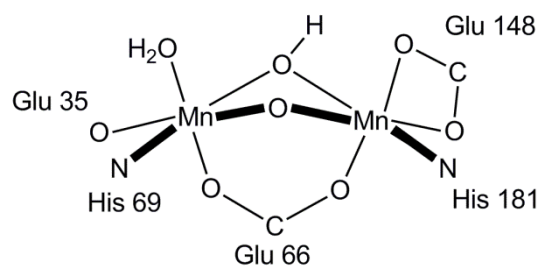


Abbildung 1.6: Aktives Zentrum der *L. plantarum* Katalase^[18]

1.2.3 Enzyme als Oxidationskatalysatoren

In der Natur gibt es eine Reihe von Enzymen, die Oxidationen katalysieren. Bei diesen so genannten Oxidasen handelt es sich vor allem um Monooxygenasen, Dioxygenasen und Peroxidasen, die als Zentralatom häufig Kupfer, Eisen oder Mangan enthalten. Monooxygenasen katalysieren die Addition von einem Sauerstoffatom aus O_2 an ein Substratmolekül. Der wohl berühmteste Vertreter dieser Gruppe ist das Cytochrom P450, welches, wie viele andere Oxidasen, einen Eisen-Porphyrin-Komplex als prosthetische Gruppe enthält. Das Cytochrom P450 bildet aus O_2 und verschiedenen Substraten oxygenierte Produkte. Bei den Peroxidasen wird ein Sauerstoffatom von Wasserstoffperoxid auf ein Substrat übertragen. Beispiele hierfür sind die Meerrettich-Peroxidase, die ebenfalls einen Häm-Komplex im aktiven Zentrum enthält oder die Mangan-Peroxidase aus Pilzen. Bei Katalasen handelt es sich beim Substratmolekül ebenfalls um H_2O_2 (siehe Kapitel 1.2.2). Mehrkernige Mangan-Komplexe spielen bei der Wasseroxidation im Photosystem II eine wichtige Rolle.^[1a]

OEC im Photosystem II

Die Photosynthese, welche in grünen Algen, höheren Pflanzen und Cyanobakterien stattfindet, ist der größte Sauerstofflieferant der Erde und stellt die bedeutendste Energieumwandlung dar. Der Vorgang ist die Umkehrung der Atmung, und insgesamt werden Wasser und Kohlendioxid in Sauerstoff und Kohlenhydrate umgesetzt. Eine der fundamentalen Reaktionen ist dabei die durch Sonnenenergie angetriebene Oxidation von Wasser zu Sauerstoff (Abbildung 1.7). Diese findet im Photosystem II (PSII) statt, in welchem ein *oxygen-evolving complex* (OEC) als aktives Zentrum identifiziert wurde.^[20]

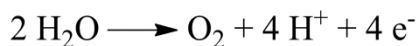


Abbildung 1.7: Wasseroxidation im Photosystem II

Der OEC ist ein Cluster, welcher vier Mn-Atome und ein Ca-Atom enthält, die durch mono- μ -Oxo, di- μ -Oxo und/oder Hydroxo-Brücken miteinander verbunden sind (Mn_4O_xCa -Cluster). Ein weiterer entscheidender Bestandteil ist ein Chloridion.^[21] Die genaue Struktur innerhalb des OEC konnte trotz intensiver Forschungen noch nicht vollständig geklärt werden. Zwar gibt es bereits verschiedene Kristallstrukturen des PSII,^[22] beispielweise aus den Cyanobakterien *Synechococcus elongatus*^[23] und *Thermosynechococcus vulcanus*^[24], allerdings ist die Aussage über den Mn_4O_xCa -Cluster eher vage, da die Auflösungen noch nicht ausreichend sind und der Cluster

leicht reduziert wird.^[25] Es existieren aber eine Reihe von Modellen für das aktive Zentrum des OEC.^[20, 26] Durch XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) und EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) Messungen konnte die Zahl der Modelle auf vier reduziert werden, die alle den gleichen Mn_4 -Kern besitzen und sich nur in der relativen Position des Ca-Atoms und/oder der Orientierung der Mn-Einheit unterscheiden (Beispiel Abbildung 1.8).

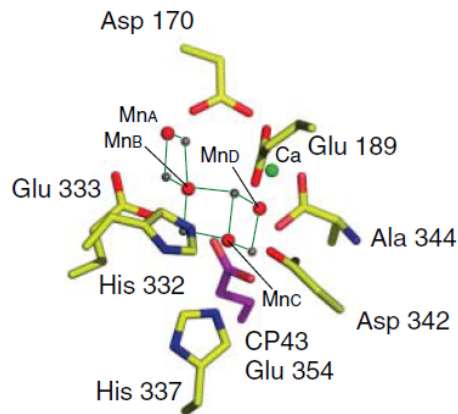


Abbildung 1.8: Ein Strukturmodell für den Mn_4O_xCa -Cluster von Yano und Kern^[26a]

Auch der Mechanismus der Wasseroxidation ist noch nicht genau verstanden. Durch vier aufeinanderfolgende Lichtanregungen des Chlorophyll-Dimers P_{680} im Photosystem II werden vier Elektronen aus dem OEC entfernt. Die verschiedenen Oxidationsstufen werden dabei mit S_0 bis S_4 (vierfach oxidierten Zustand) bezeichnet. Anschließend werden zwei Wasser in einem konzertierten Mechanismus zu Sauerstoff oxidiert, wobei wieder der S_0 Zustand erreicht wird (Kok Zyklus^[27], Abbildung 1.9).^[20, 22b, 28] Die Oxidationszustände des Mangans sind dabei aber noch nicht abschließend geklärt.^[28]

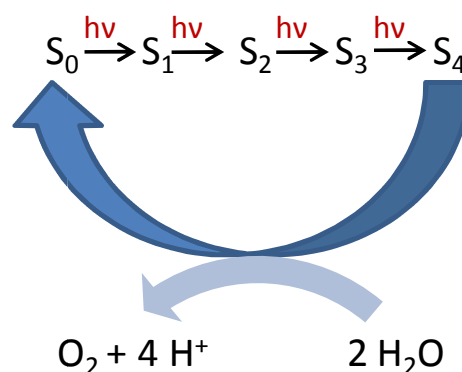


Abbildung 1.9: Katalysezyklus des OEC nach Kok^[27]

Die genauen Vorgänge bei der Wasseroxidation werden derzeit untersucht und sind auch für die Lösung des Energieproblems von großem Interesse. Das Ziel ist es, mittels künstlicher Photosynthese saubere Brennstoffe aus Sonnenenergie zu erhalten.^[25, 29]

Cytochrom P450

Die Häm-Proteine Cytochrom P450 (CYP 450) katalysieren verschiedenste Oxidationsreaktionen. Sie sind nach ihrem Absorptionsmaximum des Eisen(II)-CO-Derivates bei 450 nm benannt, das P steht dabei für Pigment. Die Gruppe der Cytochrom P450-Enzyme bilden eine vielfältige Superfamilie und unterscheiden sich nach Vorkommen und Substratspezifität. Sie sind ubiquitär und die Pflanze *Arabidopsis thaliana* enthält alleine 249 verschiedene P450-Arten, der Mensch 57. Auch in Bakterien sind schon bis zu 20 P450-Enzyme sequenziert worden.^[30] Bei Säugetieren kommen die Enzyme in praktisch allen Organen und Geweben vor, die höchste Aktivität ist dabei in der Leber zu verzeichnen. CYP 450 enthalten alle einen Häm-Cofaktor, der über einen Cystein-Rest an das Peptidrückgrat des Proteins gebunden ist. Der Cofaktor ermöglicht die Aktivierung von molekularem Sauerstoff unter Bildung einer sehr reaktiven hochvalenten Eisen-Oxo Spezies. Unterschiede im Peptidrückgrat bedingen die unterschiedlichen Selektivitäten.^[30] CYP 450 sind mit ihrer Reaktionsvielfalt an der Herstellung reaktiver Produkte, an der Entgiftung schädlicher Substanzen, aber auch an der Erzeugung giftiger Stoffe beteiligt.^[31] Bei den katalysierten Reaktionen wird ein Sauerstoffatom des Disauerstoffes in eine X-H Bindung (X: C, N, S) eingeführt, während das andere Sauerstoffatom zu Wasser reduziert wird.^[32] Beispiele für katalysierte Umsetzungen sind Hydroxylierungen^[33], Dealkylierungen, Epoxidierungen^[34], oxidative Desaminierungen, S-Oxidationen und reduktive Dehalogenierungen.^[1a, 30-31] Im Gegensatz zu den meisten anderen Enzymen gehört das Cytochrom P450 zu den unspezifischen Oxidationskatalysatoren. Es ist entscheidend am Metabolismus der meisten xenobiotischen Stoffe, wie beispielsweise Medikamenten, beteiligt. Die Epoxidierung ist bei der Biotransformation von besonderem Interesse, da die Reaktion zu sehr reaktiven Verbindungen führt, die häufig toxisch wirken. Benzol wird beispielsweise zum toxischen Epoxid metabolisiert. Anschließend sind verschiedene Folgereaktionen möglich, wodurch die Toxizität wieder gemindert, manchmal aber auch verstärkt werden kann.^[35] Intensive Untersuchungen wurden zu dem Metabolismus des polyzyklischen Aromaten Benzo[a]pyren durchgeführt.^[36] Nach der Epoxidierung durch ein Cytochrom P450 kann die Bildung eines trans-Dioles erfolgen und durch erneute Epoxidierung bilden sich dann die besonders reaktiven Diol-Epoxide. Ein weiteres Beispiel für die epoxidierende Wirkung verschiedener Cytochrom P450-Enzyme sind die Untersuchungen zum Metabolismus von Aldrin mit entsprechenden Proteinen aus Rattenleber.^[37] Obwohl die Familie der Cytochrom P450-Enzyme so groß ist und eine Vielzahl an Reaktionen katalysiert wird, ist

der Mechanismus immer sehr ähnlich (Abbildung 1.10). Der Katalysezyklus beginnt mit einer low-spin Eisen(III)-Stufe (1), in der das Eisen an die vier Stickstoffe der Häm-Gruppe, axial an den Schwefel des Cystein-Restes und in trans-Position dazu an ein Wasser gebunden ist. Bei der Koordination des Substrates an das Protein wird das Wasser abgespalten (2). Anschließend wird durch Einelektronen-Reduktion eine Eisen(II)-Verbindung (3) erhalten, die molekularen Sauerstoff unter Bildung eines Superoxo-Eisen(III)-Komplexes bindet (4). Es findet erneut eine Einelektronen-Reduktion gefolgt von der Aufnahme zweier Protonen statt. Bei der Spaltung der O-O-Bindung wird Wasser abgegeben, wobei sich ein Oxo-Eisen(IV)-Radikalkation (5) bildet. Es wird vermutet, dass dies für die meisten P450-Oxidationen die katalytisch aktive Spezies ist, und es folgt die Sauerstoffübertragung auf das Substrat unter Rückgewinnung des Ausgangskomplexes (1).^[1a, 30-31, 38]

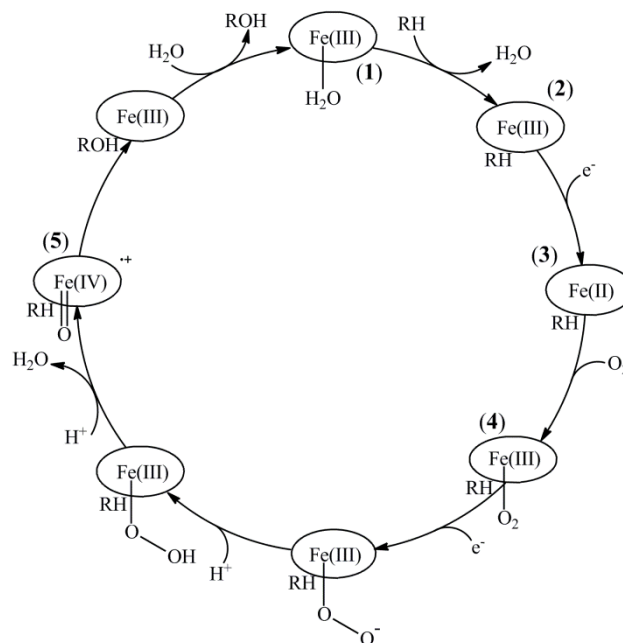


Abbildung 1.10: Hypothetischer Katalysezyklus von Cytochrom P450 nach De Voss et al.^[30]

Die für die Aktivierung des Disauerstoffes benötigten Elektronen werden meist aus dem Nicotinamid-Cofaktor NAD(P)H (Nicotinsäureamidadenindinukleotid(-phosphat)) gewonnen und mittels Elektronentransferproteinen auf das P450-System übertragen. Die sich daraus ergebende Gesamtreaktion der mit Cytochrom P450-Enzymen katalysierten Reaktionen ist in Abbildung 1.11 dargestellt.



Abbildung 1.11: Gesamtreaktion der mit P450-Enzymen katalysierten Reaktionen

1.3 Mangan und Eisen in der Oxidationskatalyse

1.3.1 Mangan- und Eisen-Komplexe als Oxidationskatalysatoren

Oxidationsreaktionen gehören in der synthetischen Chemie zu den wichtigsten Reaktionen. Enzyme sind aufgrund ihrer hohen Aktivität und Selektivität attraktive Katalysatoren in diesem Bereich. Ihre weiteren Vorteile sind die milden Bedingungen, unter denen sie arbeiten, und ihre biologische Abbaubarkeit. Enzyme sind deshalb für Spezialchemikalien und Pharmazeutika von großem Interesse.^[39] Dennoch werden sie derzeit nur im begrenzten Maße in der Industrie eingesetzt, wofür es verschiedene Gründe gibt. So stimmen die industriell relevanten Edukte meist nicht mit denen natürlicher Enzyme überein, so dass sich ihre Selektivität hier negativ auswirkt und die Aktivitäten geringer sind. Auch die häufig unzureichenden Standzeiten und der hohe Bedarf an Enzymen bei Großproduktionen sind problematisch.^[2] Die Synthese von Metalloenzymen und ihre Anpassung an die Anforderungen gestaltet sich aufgrund der hohen Komplexität der Liganden schwierig. Eine Möglichkeit, die Vorteile von Enzymen dennoch industriell zu nutzen, ist die Entwicklung biomimetischer Modellkomplexe, welche die prosthetischen Gruppen der Enzyme nachbilden. Die Bioanorganische Chemie beschäftigt sich dabei sowohl mit der Anwendung dieser Systeme als auch mit der Aufklärung der Mechanismen in biologischen Systemen. In der Natur kommt dem Eisen die größte katalytische Bedeutung zu, in der Industrie hingegen finden derzeit Mangan-Komplexe häufiger Anwendung als Eisen-Komplexe. Grund hierfür ist die Neigung der Fe-Komplexe, bei Anwesenheit von aktiven Sauerstoffkomponenten radikalische Spezies zu bilden, welche zu unselektiven Reaktionen führen. Durch geeignete Liganden kann die Selektivität aber erhöht werden. Das Feld der bereits entwickelten biomimetischen bzw. bioinspirierten Mn- und Fe-Oxidationskatalysatoren ist sehr weit, deswegen sollen in diesem Kapitel nur einige Beispiele beschrieben werden. Im Folgenden wird dann genauer auf die Entwicklungen im Bereich der Epoxidierungskatalysatoren eingegangen.

Groves et al. berichteten 1979 erstmals über einen biomimetischen Eisen-Porphyrin-Komplex nach dem Vorbild der prosthetischen Gruppe des Cytochrom P450 (Abbildung 1.12).^[40] Mit Iodosylbenzol als Sauerstoffquelle kann dieser Tetraphenylporphyrin-Eisen(III)-Chlorid-Komplex ($\text{TPPFe}^{\text{III}}\text{Cl}$) die Epoxidierung von Olefinen und die Hydroxylierung von Alkanen katalysieren. Im darauf folgenden Jahr beschrieben sowohl Hill et al. als auch Groves et al. einen entsprechenden Mangan(III)-Porphyrin-

Komplex, der ebenfalls katalytische Aktivität zeigt.^[41] Die Fähigkeit der $\text{TPPM}^{\text{III}}\text{Cl}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$), Sulfide zu oxidieren, wurde erstmals 1982 von Ando et al. publiziert.^[42] Andere Arbeitsgruppen beschäftigten sich ebenfalls mit diesem Thema, und durch Variation der Reste am Porphyrinring konnten Ausbeuten und Selektivitäten verbessert werden.^[43]

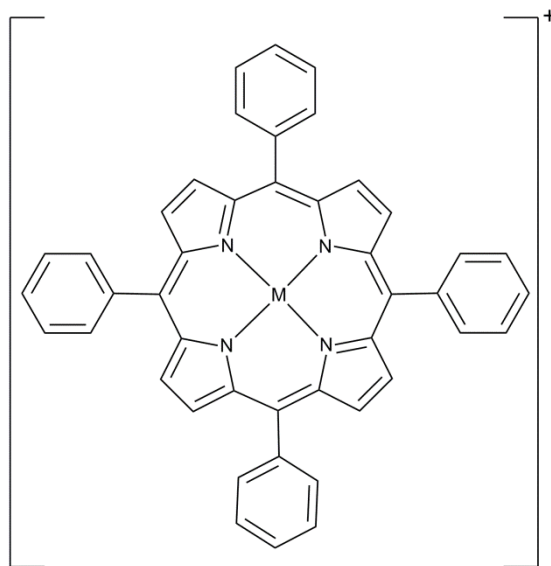


Abbildung 1.12: Tetraphenylporphyrin-Kation

1986 wurden die ersten Salen-Mangan-Komplexe als Epoxidierungskatalysatoren von Kochi et al. vorgestellt.^[44] Diese Komplexklasse (Abbildung 1.13) zeigte in den folgenden Jahren großes katalytisches Potenzial.^[45] 1990 berichteten sowohl Jacobsen et al.^[46] als auch Katsuki et al.^[47] über die ersten enantioselektiven Epoxidierungen mit chiralen Salen-Mangan-Komplexen (Abbildung 1.14).

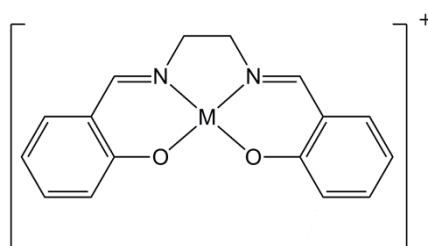


Abbildung 1.13: Allgemeine Struktur vom Salen-Kation

Die Komplexe wurden in beiden Arbeitsgruppen noch weiter optimiert.^[45] Die Jacobsen-Katsuki-Reaktion ist seitdem die am vielfältigsten anwendbare Methode zur Epoxidierung von unfunktionalisierten Olefinen. Katsuki et al. verwendeten chirale (Salen) Mn^{III} -Komplexe zudem erfolgreich bei der Sulfoxidation mit Iodosylbenzol.^[48]

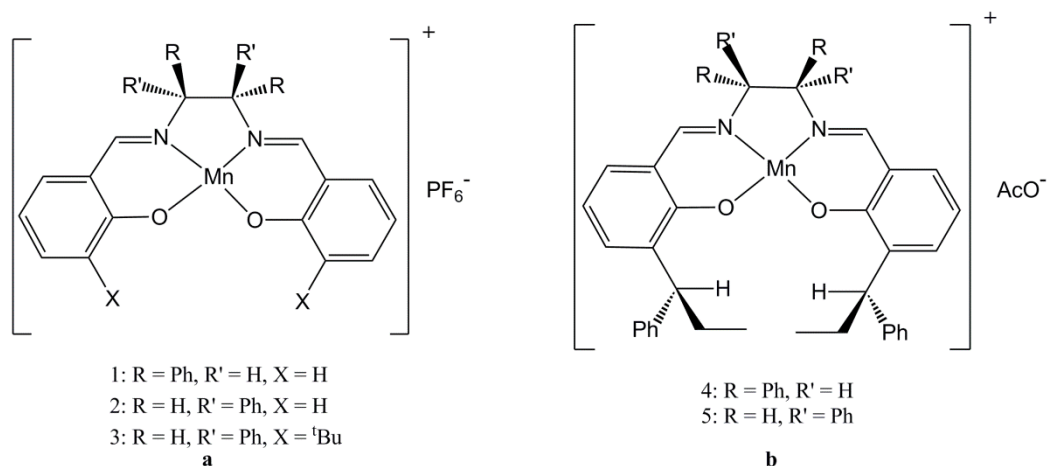


Abbildung 1.14: Chirale Salen-Mn-Komplexe: a von Jacobsen, b von Katsuki

Wieghardt et al. veröffentlichten 1988 eine Serie von zweikernigen Mangan(II)-, -(III)- und -(VI)-Komplexen mit den dreizähligen Liganden 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) und N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃tacn) als Modellkomplexe.^[49]

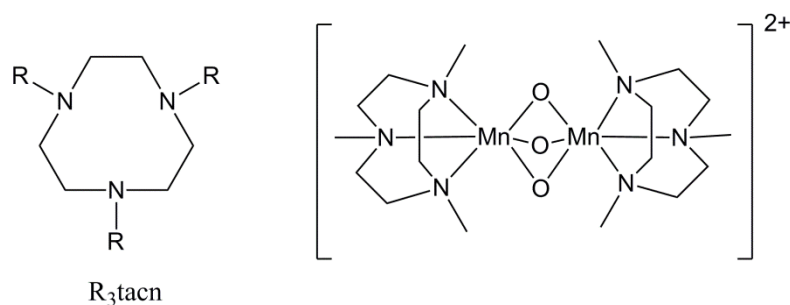


Abbildung 1.15: Ligand R₃tacn und der erste kommerzielle Bleichkatalysator

Der darin beschriebene zweikernige sauerstoffverbrückte Mn-Komplex mit dem Liganden Me₃tacn (Abbildung 1.15, rechts) war der erste Bleichkatalysator, der in kommerziellen Waschmitteln eingesetzt wurde.^[50] Nachdem es Anzeichen gab, dass dieser das Gewebe schädigt, wurde er wieder vom Markt genommen, findet aber noch in Geschirrspülmitteln Anwendung.^[51] Die Komplexe des tacn-Liganden und seiner Derivate blieben weiterhin von großem Interesse, da sie neben ihrer Bleichwirkung auch katalytische Aktivität bei der Epoxidierung bzw. *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen und bei den Oxidationen von Alkanen, Alkoholen, Sulfiden und polyphenolischen Systemen zeigen.^[51a, 52] Als Bleichkatalysatoren wurde eine Vielzahl von weiteren Ligandensystemen patentiert, welche zur besseren Stabilisierung der Metallkomplexe meist mehrzähligen sind. Im Bereich der Mangan-Komplexe seien hier die Schiff-Basen^[53] und Terpyridine^[54] als potentielle Liganden erwähnt. Polypyridinaminliganden (z. B. Tris-(pyridin-2-methyl)amin (TPA))^[55], kreuzverbrückte Tetraaza- und Pentaazamakro-

cyclen^[56] und verschiedene fünfzählige Stickstoff-Liganden^[57] wurden sowohl in Kombination mit Eisen als auch Mangan beschrieben. Aufgrund der hohen Anforderungen in der Textilwäsche kommen Bleichkatalysatoren aber nur im beschränkten Maße zum Einsatz.^[50b]

Collins et al. entwickelten makrozyklische Tetraamidliganden (TAML), deren Eisen(III)-Komplexe (Fe-TAML-Katalysatoren, Abbildung 1.16) eine Vielzahl von Substraten oxidieren können und die Aktivität von Peroxidasen und Cytochrom P450 Enzymen nachbilden.^[58] Das Eisenatom ist in diesen Komplexen fünffach koordiniert, wobei im Feststoff die axiale Position von einem Wassermolekül besetzt ist. Ihre Eigenschaft verschiedene Phenole, Phosphatester, pharmazeutisch aktive Bestandteile und Azofarbstoffe abzubauen, ihre Wasserlöslichkeit und ihr Aufbau machen die Fe-TAML-Aktivatoren beispielsweise als „grüne“ Katalysatoren für die Abwasserreinigung interessant.^[58d]

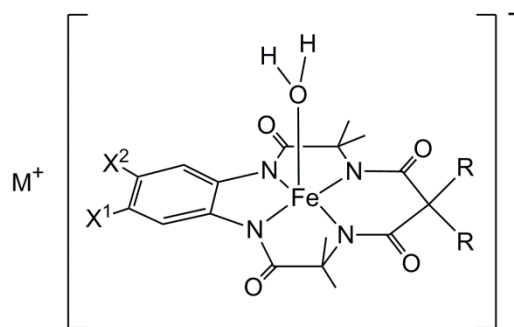


Abbildung 1.16: Fe^{III}-TAML-Katalysator ($M^+ = Li^+, Na^+$ oder NR_4^+)

1.3.2 Mangan- und Eisen-Komplexe als Epoxidierungskatalysatoren

Die Synthese von Epoxiden ist eine wichtige und vielfach untersuchte Reaktion, da die resultierenden Oxirane wichtige Zwischenstufen in der chemischen Industrie darstellen. Durch ihre hohe Ringspannung sind sie sehr reaktive Ausgangssubstrate, die einen Zugang zu verschiedenen Folgeprodukten ermöglichen. So können beispielsweise durch Hydrolyse Diole und durch Polymerisation Epoxidharze erhalten werden. Industriell werden einfache Epoxide wie Propylenoxid durch das zweistufige Chlorhydrin-Verfahren hergestellt, bei dem das Alken zunächst in wässriger Chlorlösung zum Chlorhydrin umgesetzt wird und anschließend mit Kalkmilch oder Natronlauge dehydrochloriert wird. Ethylenoxid wird mittlerweile ausschließlich durch direkte Oxidation von Ethylen an einem Silberkatalysator gewonnen.^[59] Eine weitere Methode zur Herstellung von Oxiranen ist die unkatalysierte Epoxidierung von Olefinen mit klassischen

Oxidationsmitteln wie *meta*-Chlorbenzoesäure (*m*-CPBA) oder Peressigsäure.^[60] Die Sharpless-Epoxidierung stellt eine Möglichkeit dar, aus Allylkohlen in Gegenwart von Titan(IV)-isopropylat und Diethyltartrat mit *tert*.-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel Epoxide mit hoher Enantioselektivität herzustellen.^[61]

Bei der Epoxidierung von Alkenen ist durch die Zugabe von Metallkatalysatoren eine Erhöhung der Reaktionsraten und eine Absenkung der Reaktionstemperaturen möglich, wodurch höhere Selektivitäten, geringere Reaktionszeiten und niedrigere Energiekosten erreicht werden. Eine Vielzahl von Komplexen mit verschiedenen N-Donorliganden wurde bereits auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Metalle, die hierbei eine Rolle spielen, sind neben Mangan und Eisen unter anderem Titan^[62], Rhenium^[63], Vanadium, Molybdän, Wolfram und Ruthenium^[64]. Auf einige Mangan- und Eisen-Systeme soll hier kurz eingegangen werden. Durch die biologische Relevanz von Mn-Porphyrin-Systemen im Cytochrom P450 sind die entsprechenden Modellkomplexe auch für die Anwendung als Epoxidierungskatalysatoren interessant. Die bereits in Kapitel 1.3.1 beschriebenen $\text{TPPM}^{\text{III}}\text{Cl}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) wurden erfolgreich mit Iodosylbenzol, Natriumhypochlorit, molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Elektronenquellen, Alkylperoxiden und Hydroperoxid, N-Oxiden, Kaliumhydrogenpersulfaten und Oxaziridinen als Sauerstoffquellen getestet.^[65] Von den chiralen $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$ -Komplexe sind verschiedene Systeme bekannt, welche aromatische und substituierte Alkene mit Iodosylbenzol, *m*-CPBA und anderen Sauerstoffquellen in guten Ausbeuten und Selektivitäten umsetzen.^[44, 66] Bei terminalen und trans-Olefinen zeigen diese Komplexe aber häufig schlechtere Ergebnisse. Jacobsen et al. beschrieben 2001 einen Eisen(II)-Katalysator mit dem Liganden N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin (mep, Abbildung 1.17), welcher in Gegenwart von H_2O_2 und Essigsäure auch terminale Olefine epoxidieren kann.^[67]

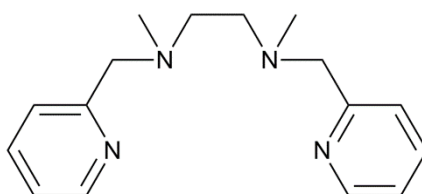


Abbildung 1.17: mep-Ligand

Der analoge Komplex $[\text{Mn}(\text{mep})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ von Stack et al. zeigt hingegen nur mit Peressigsäure gute katalytische Aktivität.^[68] Weitere Beispiele für geeignete Ligandensysteme sind die in Kapitel 1.3.1 beschriebenen tacn-Derivate und die von Beller et al.

publizierten FeCl_3 -Systeme, welche in Kombination mit Pyridin-2,6-Dicarbonsäure, Aminen und H_2O_2 gute Reaktivität zeigen.^[69] Epoxidierungsversuche mit löslichen Salzen wie z. B. Mn(II) - und Fe(III) -triflat oder Mn(ClO)_4 haben gezeigt, dass zum Teil auch Übergangsmetalle ohne Ligandensystem katalytische Wirkungen besitzen.^[70]

Wie an den beschriebenen Beispielen deutlich wird, kann eine Reihe von Oxidationsmitteln bei der Epoxidierung von Olefinen eingesetzt werden. Bei der Wahl des Oxidationsmittels spielen neben der Ausbeute und Selektivität auch die Atomeffizienz, die Bildung von Nebenprodukten und die Kosten eine Rolle (Tabelle 1.2). Wasserstoffperoxid ist aufgrund seines hohen Anteils an genutztem Sauerstoff, der geringen Kosten und mit Wasser als einzigem Nebenprodukt eine beliebte Sauerstoffquelle. Die Katalaseaktivität vieler Übergangsmetall-Komplexe verhindert aber häufig die Verwendung von H_2O_2 . Peressigsäure stellt hier eine attraktive Alternative dar, bei der nur Essigsäure als Nebenprodukt entsteht. Deshalb haben bereits mehrere Arbeitsgruppen verschiedene Metallkatalysatoren in Kombination mit Peressigsäure untersucht.^[68, 71]

Tabelle 1.2: Beispiele für Oxidationsmittel bei der metallkatalysierten Epoxidierung^[60]

Oxidationsmittel	Anteil aktiver Sauerstoff [Gew. %]	Nebenprodukte
O_2	100	keine oder H_2O
O_2 / Reduktionsmittel	50	H_2O
H_2O_2	47	H_2O
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	21.1	CH_3COOH
NaOCl	21.6	NaCl
$t\text{BuOOH}$ (TBHP)	17.8	$t\text{BuOH}$
PhIO	7.3	PhI

Im Arbeitskreis Stack wurde die katalytische Wirkung verschiedener Eisen- und Mangan-Komplexe bei der Epoxidierung terminaler Olefine untersucht, wobei zum einen kommerzielle Peressigsäure (PES_K) und zum anderen eine weniger saure Variante (PES_R) als Sauerstoffquelle eingesetzt wurde.^[71a-c] Die Herstellung der milderer Peressigsäure wird durch ein Polystyrolharz mit stark sauren Sulfonsäuregruppen anstatt mit Schwefelsäure katalysiert.^[71b, 72] Bei der Epoxidierung von 1-Octen mit verschiedenen *in situ* hergestellten Mangan-Komplexen, welche bi-, tri- und tetradentate N-Donorliganden enthielten, erzielten die Komplexe $[\text{MnL}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ mit $\text{L} = \text{bpy}$, phen oder $R,R\text{-mcp}$ (N,N' -Dimethyl- N,N' -bis(2-pyridyl)cyclohexan-*trans*-1,2-diamin) die höchs-

ten Ausbeuten.^[71b, 71c] Watkinson et al. verwendeten bei der Untersuchung von Mn-Systemen mit Bipyridylliganden ebenfalls PES_R. Ein weiteres Beispiel für Mangan-Komplexe, welche in Kombination mit kommerzieller Peressigsäure getestet wurden, sind die dreikernigen [Mn₃L₂(CH₃COO)₆]-Systeme (L = bidentate N-Donor-Liganden, z. B. ppei, Abbildung 6.29) von Chang et al.^[71d] Die bisherigen Ergebnisse der einzelnen Arbeitsgruppen haben gezeigt, dass eine Vielzahl von unterschiedlichen Olefinen durch die metallkatalysierte Reaktion mit Peressigsäure epoxidiert werden kann und der Suche nach geeigneten Ligandensystemen große Bedeutung zukommt.

1.4 Peralkylierte Guanidine als Ligandensysteme

1.4.1 Eigenschaften von Guanidinen

Für die Entwicklung von Komplexsystemen ist das Ligandendesign von großer Bedeutung, da der Ligand nicht nur Einfluss auf die Koordination des Metalls, sondern auch auf die physikalischen Eigenschaften des Metallkomplexes, wie thermodynamische Stabilität, Löslichkeit und Redox Eigenschaften, hat. Bei der Suche nach neuen biomimetischen Oxidationskatalysatoren sind Liganden notwendig, die biologischen Systemen ähneln und das Übergangsmetall in unterschiedlichen Oxidationsstufen stabilisieren können. In biologischen Systemen sind Histidin, Methionin, Cystein, Tyrosin und Asparaginsäure typische Beispiele für Aminosäureliganden in Metalloproteinen.^[1a] Liganden mit N-Donorfunktionen, die der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähneln, zeichnen sich durch eine hohe Basizität aus und können höhere Oxidationsstufen stabilisieren. Guanidine, die Imidoderivate des Harnstoffes, sind solche Liganden. Sie verfügen aufgrund der sehr guten Resonanzstabilisierung ihrer protonierten Form (Abbildung 1.18) über eine hohe Basizität (pK_a des Guanidiniumions bei 20 °C in Wasser: 13.6^[73]) und N-Nucleophilie, was durch Alkylierung noch weiter gesteigert werden kann.

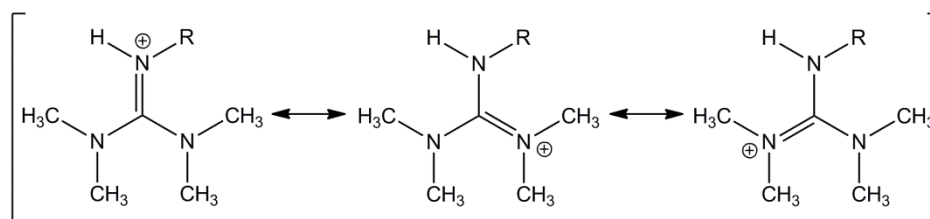


Abbildung 1.18: Resonanzstabilisierung des protonierten Guanidins

Peralkylierte Guanidine gehören deshalb zu den stärksten bekannten organischen Neutralbasen^[73-74], und einige Guanidine werden als Protonenschwämme bezeichnet.^[75] Guanidine stellen somit eine gute Kombination von biomimetischen Koordinationseigenschaften und hoher Basizität dar.

In der Natur ist die Guanidingruppe in vielen biologisch aktiven Systemen von entscheidender Bedeutung. Sie ist beispielsweise Teil der Seitenkette von Arginin, welches in fast allen Proteinen vorkommt. Wegen ihres hydrophilen und basischen Charakters spielen Guanidine in biologischen Systemen unter anderem als Löslichkeitsvermittler eine Rolle und stabilisieren Proteinstrukturen durch Wasserstoff- und Salzbrücken.^[76] Guanidine und auch die Guanidin-Ionen (Abbildung 1.19) sind für die Koordinationschemie interessant. Sowohl die neutralen Guanidine als auch die einfach und zweifach negativ geladenen Guanidinate zeigen vielfältige Donor- und Koordinationseigenschaften, wodurch sie mit einer Vielzahl von Metall-Ionen kompatibel sind.^[77] Es sind mittlerweile eine Reihe von Komplexen mit diesen Ligandenklassen bekannt.^[77-78] Das Guanidinium-Kation ist hingegen in Metallkomplexen bisher nur als Gegenion zu finden.^[79]

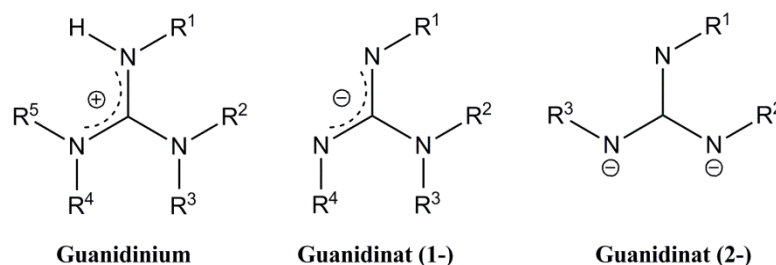


Abbildung 1.19: Guanidin-Kation und -Anionen

Als erster peralkylierter Guanidinligand wurde Tetramethylguanidin (TMG) eingesetzt, 1965 beschrieben Longhi und Drago erstmals entsprechende Komplexsysteme mit Co, Cu, Zn, Pd, Ni und Cr.^[80] Bailey et al. führten die trisubstituierten Guanidine ein und beschäftigten sich ausführlich mit Guanidinen.^[81] Coles et al. beschrieben bicyclische Guanidinsysteme.^[82] Andere Arbeitsgruppen kombinierten die Guanidine mit weiteren Donoren; so synthetisierten Hubberstey und Mitarbeiter beispielsweise eine Reihe von cyanoguanidinhaltigen Komplexen, wobei allerdings nur ein Teil der Liganden über den Imin-Stickstoff des Guanidins koordinieren.^[83] Schmutzler et al. berichteten von phosphorsubstituierten Guanidinen, bei denen entweder ein oder zwei über Phosphor verbrückte Guanidineinheiten enthalten sind.^[84] Später wurden Bisguanidine entwickelt,

deren Guanidineinheiten über einen organischen Spacer miteinander verknüpft sind. Kuhn et al. berichteten als erste über chelatisierende zweizählige Guanidinliganden in Form eines Bis(imidazolin-2-imins).^[85] Pohl et al. synthetisierten den peralkylierten Bisguanidinliganden 1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan (btmgp).^[86] Im gleichen Jahr beschrieben Sundermeyer et al. Bis- und Tris-Guanidinbasen des Tetramethylguanidins.^[87] Der Aufbau der Bisguanidine ermöglicht ein Modulprinzip, bei dem der verbrückende Spacer (rot) und die Guanidineinheiten den Anforderungen entsprechend flexibel variiert werden können (Abbildung 1.20), wodurch sich eine große Vielfalt an Guanidinliganden ergibt. Im Arbeitskreis Henkel wurde diese Entwicklung vorangetrieben und eine Bibliothek von peralkylierten Bisguanidinen zusammengestellt.^[88] In den letzten Jahren wurden in den Arbeitskreisen Henkel und Herres-Pawlis Monoguanidine mit mindestens einer weiteren Donorfunktion eingeführt; bei dieser Ligandenklasse spricht man von Guanidin-Amin-Hybriden, kurz Hybridguanidine. Auch bei ihnen gilt das Modulprinzip, welches ein an die Anforderungen angepasstes Ligandendesign ermöglicht.

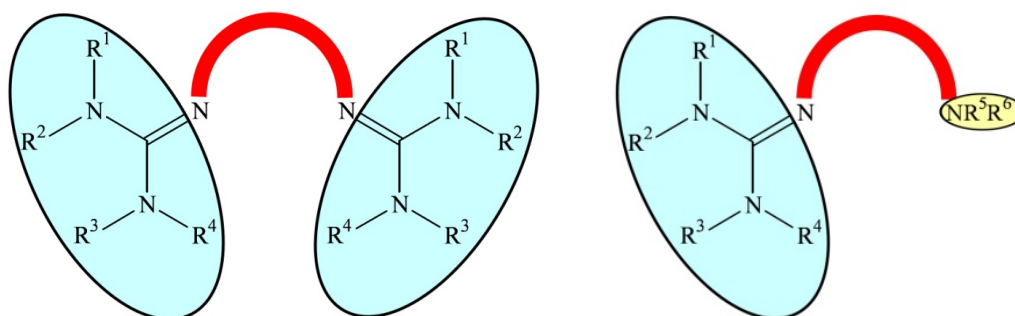


Abbildung 1.20: Aufbau von Bisguanidinen und Hybridguanidinen (R = organischer Rest)

1.4.2 Synthese von Guanidinen

Für die Herstellung von Guanidinliganden gibt es verschiedene Syntheserouten. Bereits 1961 wurde die Brederick-Methode beschrieben, bei der ein N,N'-substituierter Harnstoff mit Aminen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zum Guanidin umgesetzt wird (Abbildung 1.21). Hierfür sind allerdings relativ lange Reaktionszeiten von bis zu 8 h nötig.^[89]

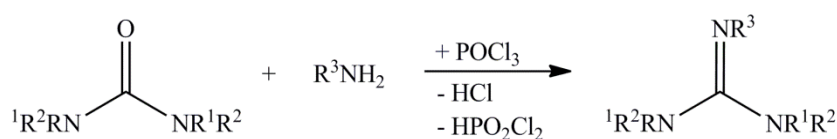


Abbildung 1.21: Guanidinsynthese nach der Brederick-Methode (R = organischer Rest)

Die einfachste Synthese von peralkylierten Guanidinen ist die Umsetzung von Guanidinderivaten mit Alkylhalogeniden in der Wärme, wobei die freie =NH-Gruppe alkyliert wird (Abbildung 1.22).^[90] Bei der Verwendung von Alkyldihalogeniden entstehen Bisguanidine.^[86] Das Hauptproblem dieser Syntheseroute ist die Bildung von Nebenprodukten.

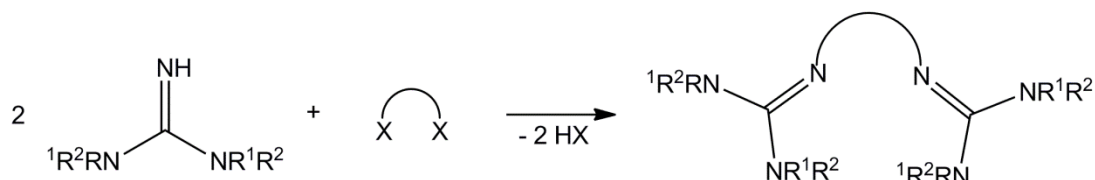


Abbildung 1.22: Umsetzung eines Guanidinderivates mit Alkyldihalogenid zum Bisguanidin (R = organischer Rest)

Sterisch gehinderte Pentaalkylguanidine können außerdem über die Umsetzung von Chlorformamidinium- oder Dichlormethaniminiumsalzen mit primären Aminen gewonnen werden.^[74a] Ein weiterer möglicher Syntheseweg ist die Kondensation von Aminen mit Chlorformamidiniumchloriden, den so genannten Vilsmeier-Salzen.^[88, 91] Für die Gewinnung des Vilsmeier-Salzes wird das Harnstoffderivat mit Phosgen chloriert (Abbildung 1.23). Im nächsten Schritt wird das Vilsmeier-Salz mit einem Amin umgesetzt. Kantelechner et al.^[91b] fügten erstmals Triethylamin als Hilfsbase zu, um das entstehende HCl abzufangen. Dadurch wird die Umsetzung erleichtert und die Ausbeute erhöht. In diesem Reaktionsschritt bildet sich das Hydrochlorid des Guanidins und als Nebenprodukt Triethylammoniumhydrochlorid. Dieses wird mit stöchiometrischen Mengen Natronlauge deprotoniert und anschließend zusammen mit dem Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der zweite Deprotonierungsschritt findet mit Hilfe von 50 %iger KOH-Lösung im 2-Phasensystem ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) statt. Als Produkt entsteht die freie Guanidin-Base. Durch die Verwendung von Diaminen und zwei Äquivalenten Vilsmeier-Salz sind die entsprechenden Bisguanidine zugänglich (Abbildung 1.24).

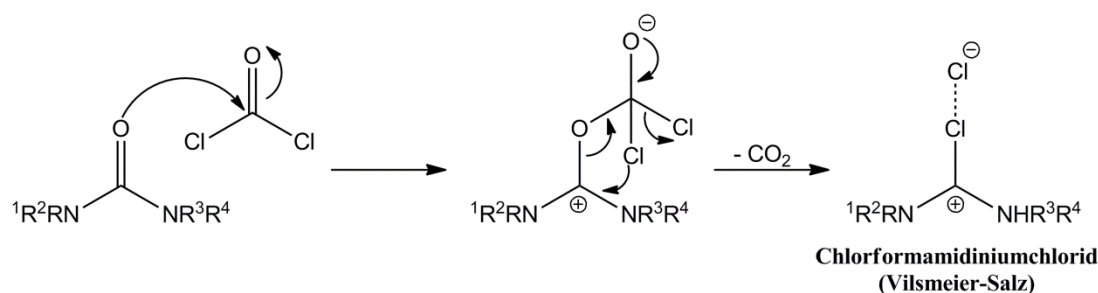


Abbildung 1.23: Allgemeine Synthese von Vilsmeier-Salzen

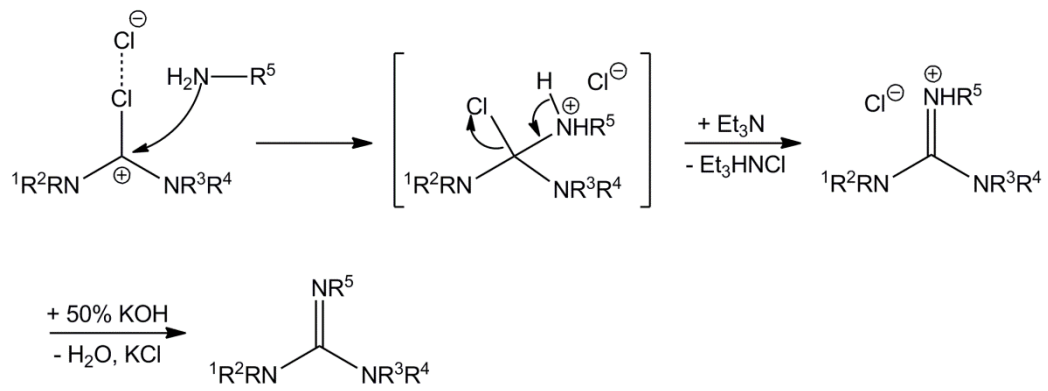


Abbildung 1.24: Allgemeine Synthese von Guanidinliganden (R = organischer Rest)

2 Zielsetzung und Gliederung

2.1 Zielsetzung

Aus der Natur sind eine Reihe von Mangan- und Eisenenzymen bekannt, die an oxidativen Umwandlungen beteiligt sind. Daher ist es von großem Interesse, ihre Wirksamkeit in Form von biomimetischen Katalysatoren für industrielle Zwecke nutzbar zu machen. Dazu werden Modellkomplexe entwickelt, welche die Struktur der aktiven Zentren und die Reaktivität der Enzyme nachstellen. Epoxidierungen sind dabei von besonderer Bedeutung, da die entstehenden Oxirane vielseitige Ausgangsverbindungen darstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Komplexsysteme auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht werden. Für die Synthese der Mangan- und Eisen-Komplexe werden polyfunktionelle Guanidinliganden verwendet, deren N-Donorfunktion der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähnelt, welches im biologischen Kontext häufig als stabilisierender Ligand vorkommt. Guanidine haben sich als vielseitige Ligandenklasse bewährt, und die resultierenden Übergangsmetall-Komplexe zeigten bereits gute katalytische Aktivitäten bei verschiedenen Anwendungen. Ziel dieser Arbeit ist es, das katalytische Potenzial der Guanidine bei der Epoxidierung von Alkenen zu untersuchen. Im ersten Schritt sollen die optimalen Reaktionsbedingungen und ein geeignetes Oxidationsmittel gefunden werden. Anschließend wird der Einfluss der Ligandenstruktur auf die katalytische Aktivität der Komplexe untersucht. Hierzu werden der Spacer, die Amin- und die Guanidineinheit systematisch variiert. Um einen umfangreichen Überblick zu erhalten, werden die literaturbekannten Guanidine durch die Synthese neuer Liganden ergänzt. Des Weiteren soll die Substratvielfalt durch Variation des Alkens untersucht werden. Außerdem werden kinetische und erste mechanistische Untersuchungen durchgeführt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Kenntnisse über das Koordinationsverhalten von Guanidinliganden in Mangan- und Eisen-Komplexen zu erweitern.

2.2 Gliederung

Kapitel 1 der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich zunächst mit der biologischen Relevanz von Mangan- und Eisenenzymen. Anschließend wird ein Überblick über die Einsatzgebiete von Mangan- und Eisen-Komplexen als Oxidationskatalysatoren im Allgemeinen und bei der Epoxidierung von Alkenen im Speziellen gegeben. Zudem werden die verschiedenen Synthesemethoden für Guanidinliganden und ihre Eigenschaften beschrieben.

In Kapitel 3 werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Guanidinliganden vorgestellt.

Die folgenden zwei Kapitel beschäftigen sich mit den Eigenschaften von guanidinhaltigen Mangan- (Kapitel 4) und Eisen-Komplexen (Kapitel 5). Zu Beginn jedes Kapitels werden ein Überblick über die literaturbekannten Verbindungen gegeben und anschließend die synthetisierten Komplexe beschrieben und mit strukturell ähnlichen Komplexen verglichen. Am Ende des jeweiligen Kapitels werden die neuartigen Guanidin-Komplexe den bekannten Systemen gegenübergestellt.

Das Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Anwendung von Guanidin-Komplexen als Katalysatoren für die Alkenepoxidierung. Als erstes werden die Optimierung der Reaktionsbedingungen und die Auswahl eines geeigneten Oxidationsmittels beschrieben (Kap. 6.1). In den Kapiteln 6.2 und 6.3 werden zunächst genaue Untersuchungen von Chino-
linliganden und anschließend die systematische Variation der Liganden zur Untersuchung der Struktur-Wirkungs-Beziehung dargestellt. Neben der Änderung von Spacer, Guanidin- und Amineinheit findet auch ein Vergleich von Hybridguanidinen und Bisguanidinen statt. Ergänzend werden weitere N-Donorsysteme als Katalysatoren eingesetzt. Kapitel 6.4 beschäftigt sich mit der Substratvielfalt guanidinhaltiger Katalysatoren, wobei verschiedene aliphatische und aromatische Alkene eingesetzt werden. Für ein besseres Verständnis der ablaufenden Reaktionen werden zum einen kinetische (Kapitel 6.5) und zum anderen erste mechanistische Untersuchungen zur aktiven Spezies (Kapitel 6.6) beschrieben.

3 Guanidinliganden

3.1 Strategie

Guanidinliganden wurden in Kombination mit Übergangsmetallen bereits erfolgreich in verschiedenen Katalysebereichen eingesetzt. Kupfer-Komplexe zeigten beispielsweise in der ATRP^[92] und der Sauerstoffaktivierung^[93] und Zink-Komplexe in der Lactid-Polymerisation^[94] vielversprechende Ergebnisse. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Mangan- und Eisen-Guanidin-Komplexe synthetisiert und ihre Aktivitäten bei der Epoxidierung von Alkenen getestet werden. Durch den Einsatz einer weiten Bandbreite verschiedener Guanidinliganden sollten Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen der Ligandenstruktur und dem katalytischen Potenzial möglich sein. Deshalb wurde eine Reihe von bekannten und neuen Hybrid-, Bis- und Trisguanidinen mit unterschiedlichen Guanidin- und Spacereinheiten synthetisiert. Teilweise wurden auch Liganden ohne Guanidiningruppe zum Vergleich eingesetzt. Diese Variationen sollten die Grundlage für ein späteres maßgeschneidertes Ligandendesign legen.

3.2 Ligandensynthese

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Guanidinliganden wurden durch die Kondensation von Aminen mit Chlorformamidiniumchloriden nach der Kantlehner-Methode (siehe Kapitel 1.4.2) in guten Ausbeuten hergestellt. Durch die Umsetzung primärer Amine, die eine zusätzliche Donorfunktion enthalten, mit einem Äquivalent Vilsmeier-Salz wurden die Hybridguanidine hergestellt. Die Synthese von Bis- und Trisguanidinen erfolgt entsprechend über die Reaktion von Bis- und Trisaminen mit zwei bzw. drei Äquivalenten des Chlorformamidiniumchlorides. In Abbildung 3.1 ist die Reaktionsgleichung am Beispiel der Bisguanidinsynthese dargestellt.

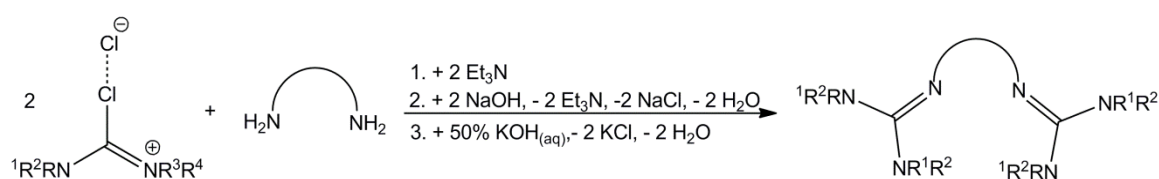


Abbildung 3.1: Synthese von Bisguanidinen

Durch den modularen Aufbau der Guanidinliganden können sowohl die Guanidin- als auch die Amin-Spacereinheiten variiert werden. Als Vilsmeier-Salze wurden N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (DMEG, **VS1**), N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG, **VS2**), N,N,N',N'-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid (TEG, **VS3**), N,N,N',N'-Dipiperidylchlorformamidiniumchlorid (DPipG, **VS4**), N,N,N',N'-Dimorpholinochlorformamidiniumchlorid (DMorphG, **VS5**) und N,N,N',N'-Morpholindimethylchlorformamidiniumchlorid (MorphDMG, **VS6**) eingesetzt. In Klammern ist die jeweilige Abkürzung der resultierenden Guanidineinheit angegeben (Abbildung 3.2).^[88, 95]

Für die Synthese der Hybridguanidine kamen 2-(2-Aminoethyl)pyridin (epy), Aminopyridin (apy), N,N-Bis(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (uns-penp), 8-Aminochinolin (qu) und 2-(Aminomethyl)pyridin (py) als Amine zum Einsatz. Zur Herstellung der Bisguanidine wurden N-(2-Aminoethyl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (apme), 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctan-1,8-diamin (dmtrien), N,N'-Bispropyl(3-aminopiperazin) (ppip), 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin (ptri), (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan (CH), 2,6-Diaminopyridin (py) und Ethylendiamin (e) verwendet. Für die Synthese eines Trisguanidines wurde (2-Aminoethyl)amin (tren) eingesetzt (Abbildung 3.3). Das Bisamin dmtrien^[96] wurde entsprechend den Literaturangaben hergestellt und die Amine uns-penp^[97] und apme^[98] von *Natascha Kempf* und *Sandra Kisslinger* aus den Arbeitskreisen *Würtele* und *Schindler* (Universität Gießen) zur Verfügung gestellt.

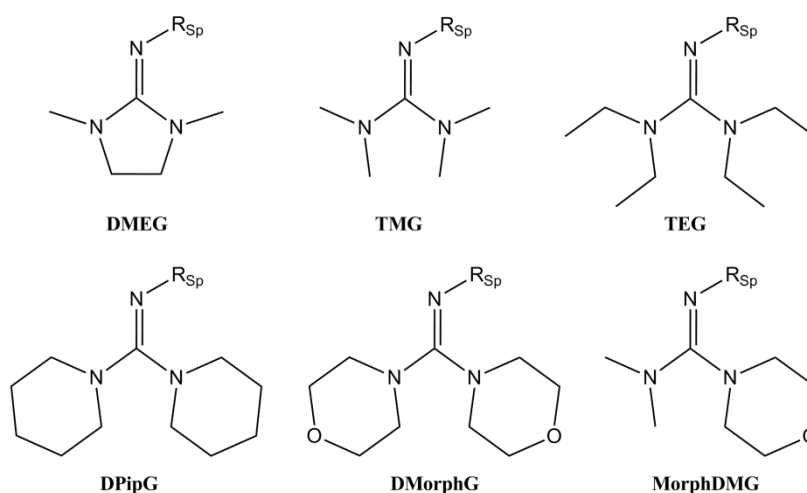
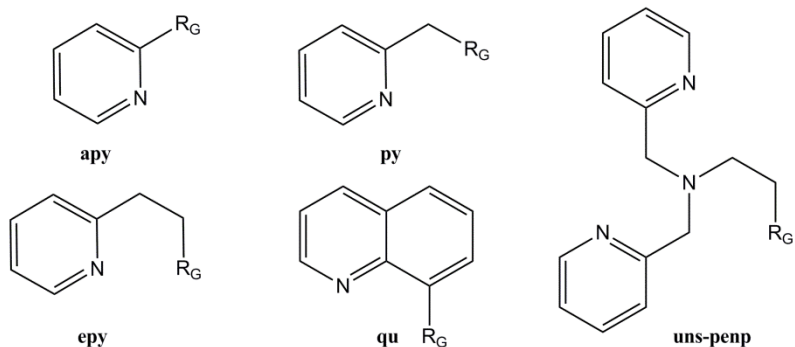
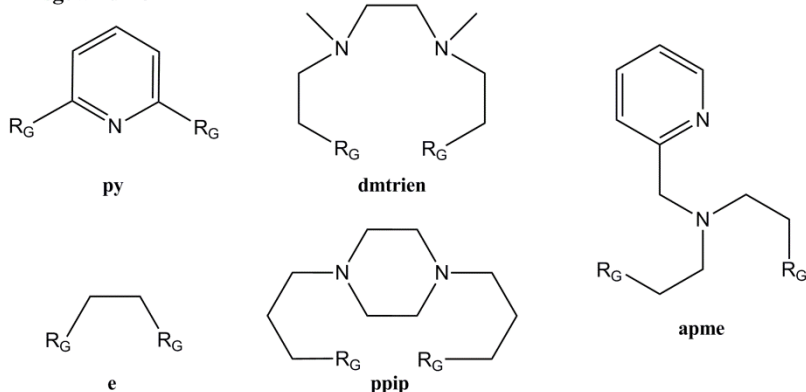
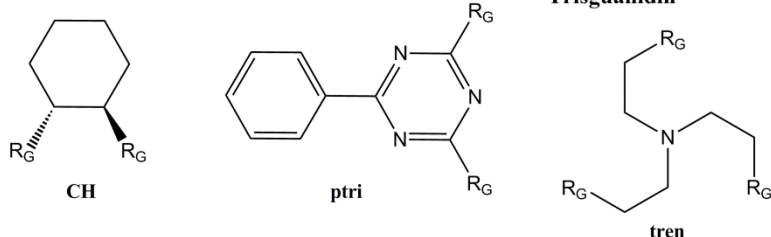


Abbildung 3.2: Verwendete Guanidin-Funktionen (R_{Sp} : Spacer)

Hybridguanidine**Bisguanidine****Trisguanidin****Abbildung 3.3:** Verwendete Amin-Spacer-Einheiten (R_G: Guanidin)

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Ihre Nomenklatur ergibt sich aus der Kombination der Abkürzungen der Guanidineinheit und des Amins. Desweiteren wurden folgende Guanidinliganden und zwei weitere Vergleichsliganden von Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt (Abbildung 3.4): DMEGdmae, DMEGpyre^[99] (Roxana Haase, AK Henkel/Herres-Pawlis, Universität Paderborn/TU Dortmund), DMEG₂dmpy (Olga Bienemann, AK Herres-Pawlis, TU Dortmund), TMG₄(baem)₂b^[100] (Janna Börner, AK Henkel/Herres-Pawlis, Universität Paderborn/TU Dortmund), tmpa^[101] (Natascha Kempf, Sandra Kisslinger, AK Würtele/Schindler, Universität Gießen), HC(3Phpz)₃^[102] (Alexander Hoffmann, AK Herres-Pawlis, TU Dortmund) und (DMEG_{et})₂N_{bz}SEt^[103] (Adam Neuba, AK Henkel, Universität Paderborn).

Tabelle 3.1: Ligandenübersicht

neu synthetisierte Liganden		Resynthetisierte	Liganden aus
Hybridguanidine	Bisguanidine	Liganden	Kooperationen
DMEGepy (L1)	TMG ₂ apme (L9)	DMEGqu (L19)	<i>Guanidinliganden</i>
TMGepy (L2)	DMEG ₂ dmtrien (L10)	TMGqu (L20)	DMEGdmae (L27)
TEGepy (L3)	TMG ₂ dmtrien (L11)	TEGqu (L21)	DMEGpyre (L28)
DPipGepy (L4)	TEG ₂ dmtrien (L12)	DPipGqu (L22)	DMEG ₂ dmpy (L29)
DMorphGepy (L5)	MorphDMG ₂ dmtrien (L13)	DMEGpy (L23)	TMG ₄ (baem) ₂ (L30)
MorphDMGepy (L6)	DMEG ₂ ppip (L14)	DMEG ₂ py (L24)	(DMEGet) ₂ N _{bz} Set (L31)
DMEGapy (L7)	TMG ₂ ppip (L15)	DMEG ₂ e (L25)	<i>weitere Liganden</i>
TMGuns-penp (L8)	DMEG ₂ ptri (L16)	TMG ₃ tren (L26)	tmpa (L32)
	TMG ₂ ptri (L17)		HC(3Phpz) ₃ (L33)
	DMEG ₂ CH (L18)		

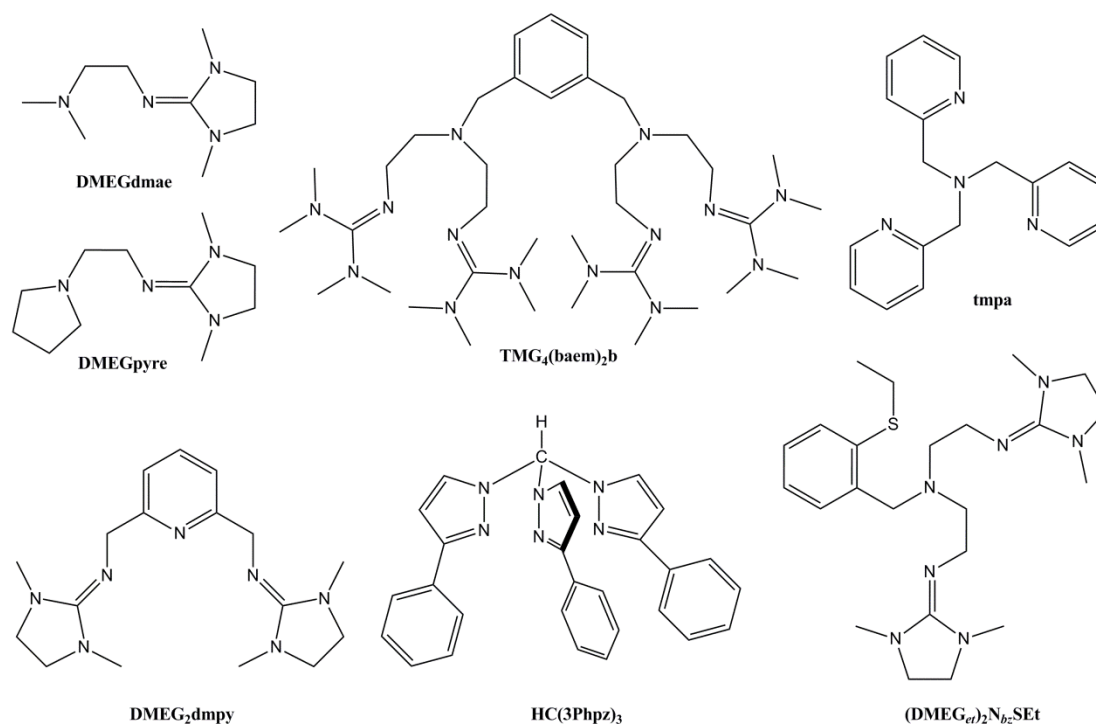


Abbildung 3.4: Liganden von Kooperationspartnern

4 Mangan-Guanidin-Komplexe

4.1 *Stand der Forschung*

Bisher sind nur wenige Strukturen von Mangan-Guanidin-Komplexen beschrieben worden. Hier soll ein kurzer Überblick über die derzeit bekannten Verbindungen gegeben werden. In Kapitel 4.3 werden diese teilweise zum Vergleich mit den neu synthetisierten Komplexen herangezogen und ein Überblick über verschiedene Bindungsparameter gegeben (Tabelle 4.7). Der Arbeitskreis Sundermeyer beschrieb die ersten Mangan-Guanidin-Komplexe, bei denen es sich ausschließlich um einkernige Verbindungen mit Tris- und Bisguanidinliganden handelte (Abbildung 4.1).^[104] Als Trisguanidine wurden 1,1,1-Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]ethan (**SL1**) und 1,1,1-Tris-[2-(*N*²-(1,1,3,3,-tetramethylguanidino))ethyl]amin (TMG₃tren, **SL2**) und als Bisguanidine (*R,R*)-1,2-Di[2*N*-(1,1,3,3,-tetramethylguanidino)]cyclohexan (**SL3**), 2,6-Di[2*N*-(1,1,3,3,-tetramethylguanidino)methyl]pyridin (**SL4**) und Methyldi[2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl]amin (**SL5**) erfolgreich eingesetzt. Bei der Umsetzung von **SL1** mit MnCl₂ erhielten Sundermeyer et al. den Neutralkomplex **G1**, bei dem eine der drei Guanidinfunktionen ungebunden vorliegt und das Zentralatom tetraedrisch koordiniert ist.^[87] Die Struktur konnte allerdings nicht komplett verfeinert werden. Aus der Reaktion von **SL2** mit MnCl₂ resultiert ein kationischer Komplex (**G2**) in dem alle drei Guanidinfunktionen, ein zusätzlicher N-Donor des Liganden und ein Chlorid-Ligand an das Manganatom koordinieren, ein Chlorid-Anion liegt als Gegenion vor.^[105] Ähnliche Strukturen ergeben sich auch bei den Umsetzungen von TMG₃tren mit Mn(ClO₄)₂ und Mn(OTf)₂, allerdings ist hier die fünfte Koordinationsstelle durch Acetonitril besetzt, so dass es sich um dikationische Komplexe handelt mit zwei Perchlorat- (**G3**·(ClO₄)₂)^[105] bzw. Triflat-Anionen (**G3**·(OTf)₂)^[104a] als Gegenionen. Die Komplexe mit den Bisguanidinliganden **SL3**-**SL5** sind Neutralkomplexe (**G4**-**G6**), in denen das Zentralatom jeweils von zwei Chlorid-Liganden und den beiden Guanidinfunktionen koordiniert wird.^[104a] In **G5** und **G6** koordiniert zusätzlich der dritte N-Donor des Guanidinliganden an das Manganatom.

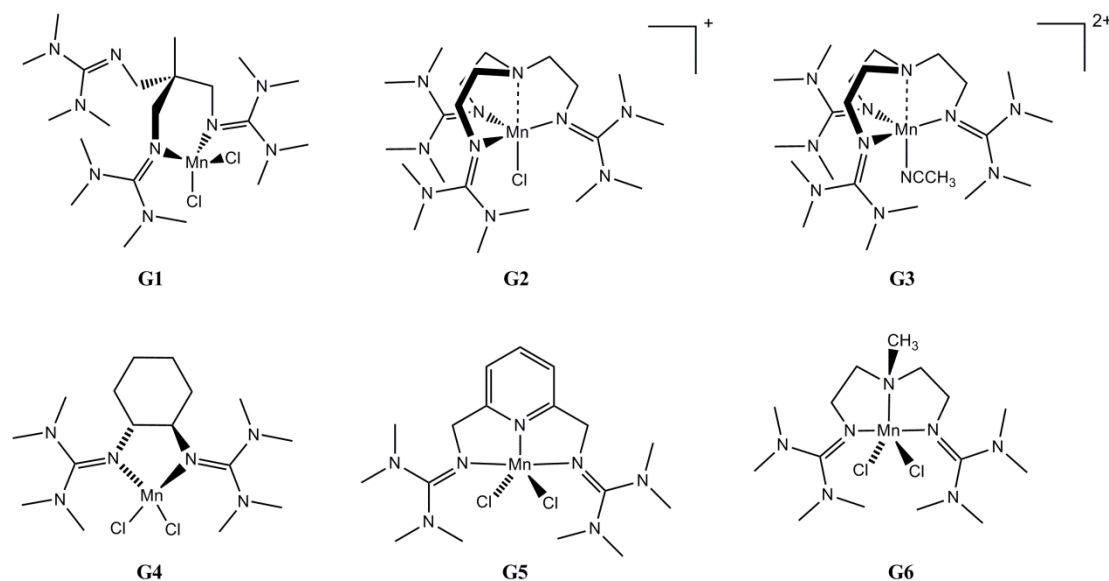


Abbildung 4.1: Übersicht der im AK Sundermeyer synthetisierten Mangan-Guanidin-Komplexe

Henkel et al. berichteten später über eine Reihe von weiteren Mangan-Guanidin-Komplexen mit Bisguanidinliganden (Abbildung 4.2).^[106] Aus der Umsetzung von Bis(tetramethylguanidino)propylen (btmgp) mit Mangan(II)-bromid resultierte der Komplex $[\text{Mn}(\text{btmgp})\text{Br}_2]$ (**G7**)^[106a], welcher mit Sauerstoff zu dem zweikernigen Bis(μ -Oxo)-Mn(III)-Komplex **G8**^[106b] reagiert. Mit dem Liganden N^1,N^2 -Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin (DMEG₂e), der über einen Ethylenspacer verfügt, ist der ähnlich aufgebaute Chlorid-Komplex $[\text{Mn}(\text{DMEG}_2\text{e})\text{Cl}_2]$ (**G9**)^[106c] bekannt. Von Tamm et al. wurde jetzt ein entsprechender Komplex $[(\text{BL}^{i\text{Pr}})\text{MnCl}_2]$ mit dem ungesättigten Liganden N,N' -Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-ylidene)-1,2-ethandiamin ($\text{BL}^{i\text{Pr}}$) beschrieben (Abbildung 6.14).^[107] Die ersten mehrkernigen Mangan-Guanidin-Komplexe $[\text{Mn}_2\text{X}_3(\text{DMEG}_2\text{py})_2]^+$ (**G10**, **a**: X = Cl; **b**: X = Br), sowie die ersten Mangan-Komplexe mit monoprotonierten Bisguanidinliganden $[\text{MnBr}_3(\text{TMG}_2\text{pyH})]$ (**G11**) und $[\text{MnBr}_2(\text{DMEG}_2\text{pyH})_2]^{2+}$ (**G12**) wurden 2008 von Henkel et al. publiziert (**G10b** konnte nicht komplett verfeinert werden).^[108] In den Komplexen **G10** und **G11** ist das Manganatom fünffach koordiniert und weist eine pseudo-tetraedrische Koordinationsumgebung auf, in **G12** liegt eine verzerrt oktaedrische Koordination vor.

Die bisher beschriebenen Mangan-Guanidin-Komplexe enthalten Bis- oder Trisguanidine als Liganden und sind meist einkernig. Mit protonierten Liganden und bei einer sauerstoffverbrückten Spezies sind auch zweikernige Systeme bekannt. Die Manganatome sind meist vier- oder fünffach koordiniert, **G12** weist als einziger Komplex ein sechsfach koordiniertes Mn-Atom auf.

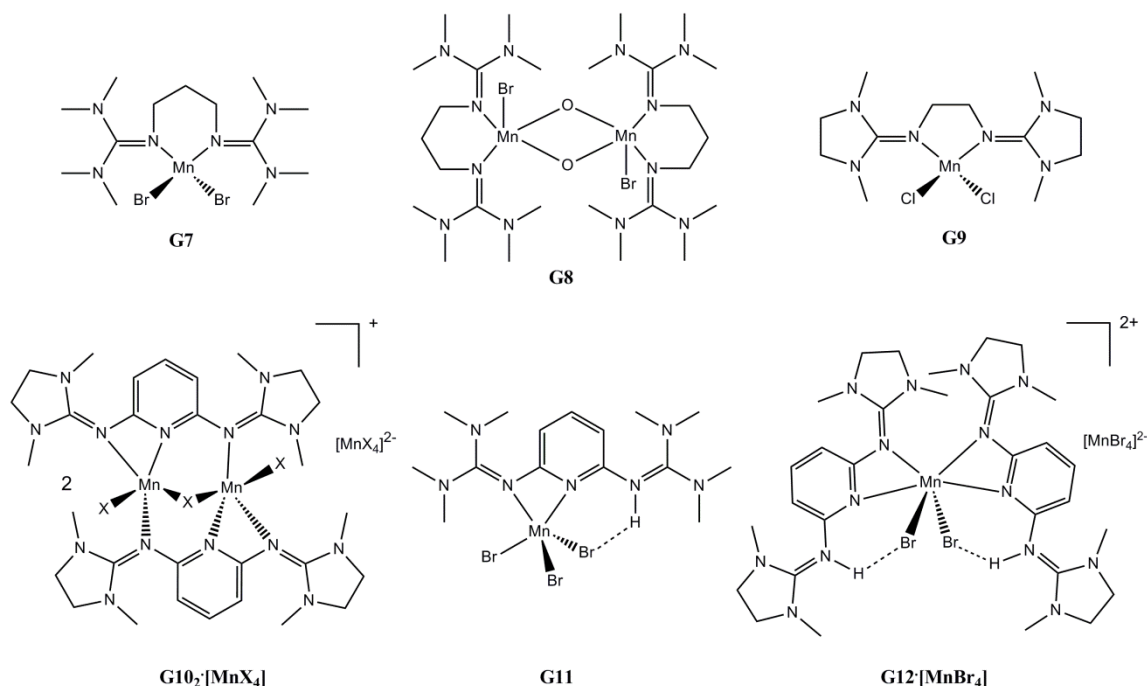


Abbildung 4.2: Übersicht der im AK Henkel synthetisierten Mangan-Guanidin-Komplexe

4.2 Synthese von Mangan-Guanidin-Komplexen

Die Umsetzung der Hybridguanidinliganden DMEGqu (**L19**), TMGqu (**L20**) und TEGqu (**L21**) mit verschiedenen Mangan(II)-salzen (Mangan(II)-chlorid, Mangan(II)-acetat, Mangan(II)-trifluoracetat und Mangan(II)-triflat) in Acetonitril führte zu einer Reihe von Mn(II)-Hybridguanidin-Komplexen in guten Ausbeuten. Ligand und Salz wurden sowohl im Verhältnis 1:1 als auch 2:1 eingesetzt, woraus im Fall von Mangan(II)-triflat unterschiedliche Produkte resultierten. Durch Abkühlen gesättigter Lösungen, Gasphasendiffusion mit Diethylether oder langsames Verdunsten des Lösungsmittels konnten für die Einkristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abbildung 4.3).

Die Koordinationseigenschaften der charakterisierten Komplexe sind sehr vielfältig. Es wurden ein-, zwei- und dreikernige Komplexe erhalten, und die Koordinationszahl der Mangan(II)-Atome variiert von vier über 5+1 bis sechs. Hervorzuheben ist, dass – obwohl meist Hydratsalze eingesetzt wurden – keine Protonierung der Liganden beobachtet wurde.

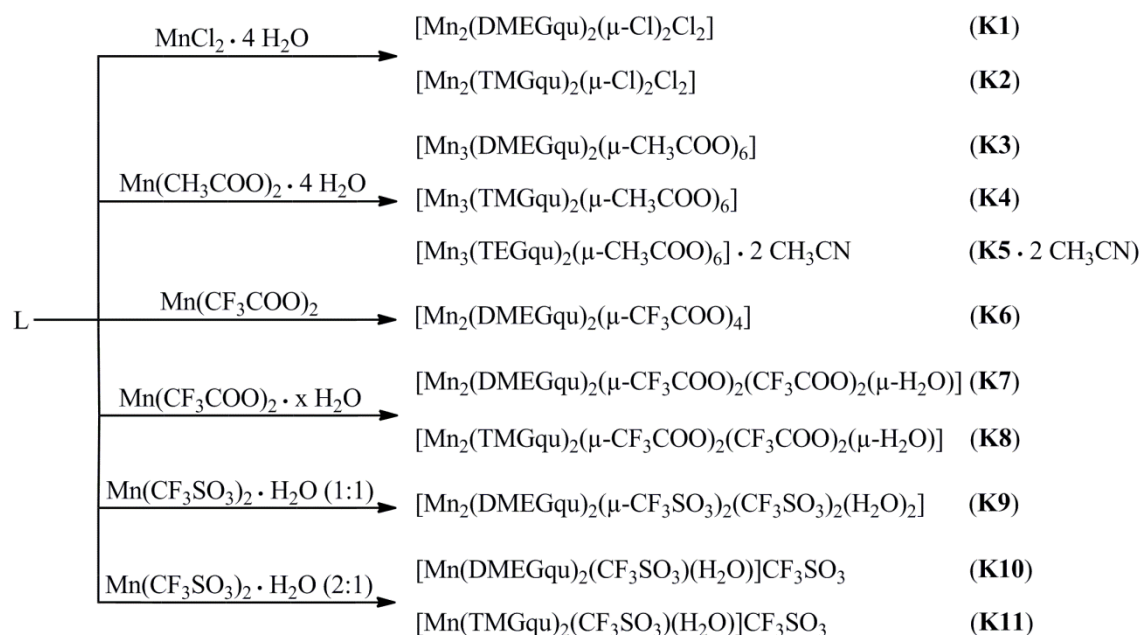


Abbildung 4.3: Synthese der Mn-Komplexe **K1-K11** (L = DMEGqu, TMGqu oder TEGqu)

4.2.1 Mangan(II)-Chlorid-Komplexe

Durch die 1:1-Umsetzung der Hybridguanidine DMEGqu (**L19**) und TMGqu (**L20**) mit $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ in Acetonitril wurden die Komplexe $[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ (**K1**) und $[\text{Mn}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ (**K2**) erhalten (Abbildung 4.4).

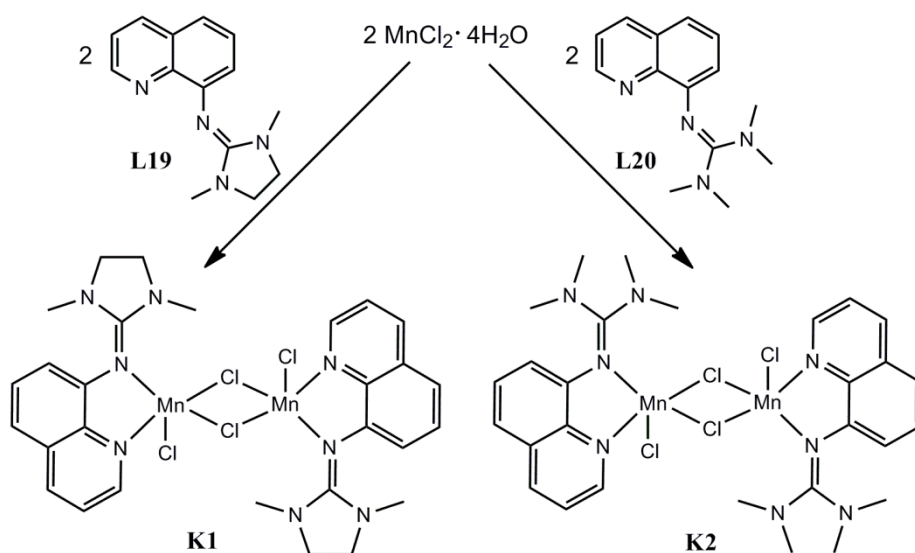


Abbildung 4.4: Synthese der Komplexe **K1** und **K2**

[Mn₂L₂(μ-Cl)₂Cl₂] (K1, K2)

In den dinuklearen Komplexen [Mn₂(DMEGqu)₂(μ-Cl)₂Cl₂] **K1** (Abbildung 4.5) und [Mn₂(TMGqu)₂(μ-Cl)₂Cl₂] **K2** (Abbildung 4.6) sind die Mn(II)-Atome fünffach koordiniert und werden über zwei Chlorid-Liganden verbrückt. Zwei weitere Koordinationsstellen werden durch die N-Donoratome des Hybridguanidinliganden unter Bildung eines fünfgliedrigen Chelatringes besetzt. Die verbleibende Koordinationsstelle wird von einem terminalen Chlorid-Liganden eingenommen. Die Koordinationsumgebung des Mn-Atoms kann als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, was durch den Strukturparameter τ deutlich wird (**K1**: $\tau = 0.618$; **K2**: $\tau = 0.751$). Dieser Parameter wurde von Reedijk et al. eingeführt und ist ein Maß für die Trigonalität eines fünffach koordinierten Systems, das sich zwischen trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidalen Geometrie befindet.^[109] Berechnet wird er aus den Basiswinkeln nach der Formel $\tau = (\beta - \alpha)/60$, wobei β der größere der Winkel ist. In einer ideal quadratischen Umgebung betragen beide Winkel 180° ($\tau = 0$), bei einer trigonalen Struktur beträgt α hingegen 120° ($\tau = 1$). Die planare Mn₂Cl₂-Einheit bildet einen Rhombus mit einem kristallographischen Inversionszentrum. Dieser wird durch einen Mn-Cl-Mn Winkel von $96.3(1)^\circ$ für **K1** und $93.8(1)^\circ$ für **K2** und unterschiedliche Bindungslängen zu den verbrückenden Chlorid-Ionen ($2.455(1)$ und $2.574(1)$ Å in **K1**, $2.481(1)$ und $2.499(1)$ Å in **K2**) definiert.

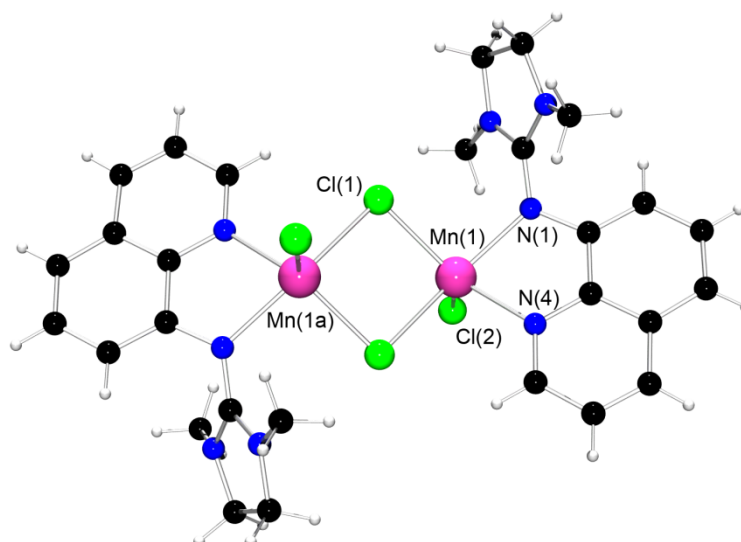


Abbildung 4.5: Molekülstruktur von **K1** im Kristall

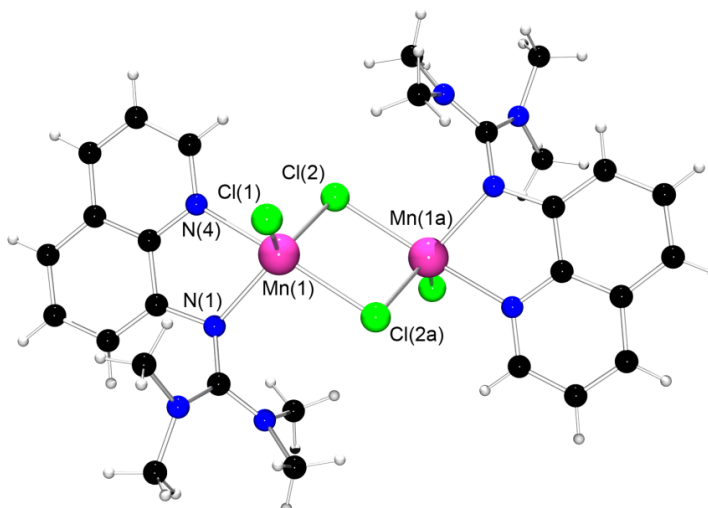


Abbildung 4.6: Molekülstruktur von **K2** im Kristall

Die Bindungen liegen im Bereich literaturbekannter Komplexe mit einem $\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2$ -Kern.^[71i, 110] Es wurden bereits mehrere Strukturen mit diesem Brückenmotiv beschrieben, jedoch sind hier die Manganatome meist sechsfach koordiniert.^[110a-f] Außerdem sind auch polymere Kettenstrukturen bekannt.^[110g-i] Es gibt bisher nur wenige Komplexe mit einer $\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2$ -Raute mit fünffach koordinierten Manganatomen. Bekannt sind $[\text{Mn}_2(\text{biq})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ^[110j] (**V1**), $[\text{Mn}_2(\text{HDPhF})_4\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ^[110k] (**V2**) und $[\text{Mn}_2(\text{L}_R)_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ^[71i] (**V3**). Die Liganden der Vergleichskomplexe sind in Abbildung 4.7 und ausgewählte Abstände und Winkel der Komplexe in Tabelle 4.1 wiedergegeben.

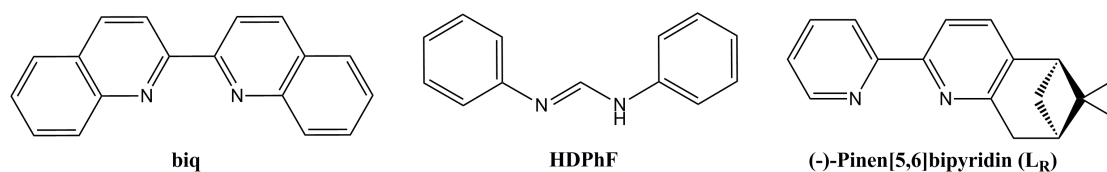


Abbildung 4.7: Liganden der Vergleichskomplexe **V1-V3**

In Übereinstimmung mit diesen beschriebenen Komplexen sind auch in **K1** und **K2** die terminalen Mn-Cl-Bindungen mit 2.366(1) (**K1**) und 2.372(1) Å (**K2**) kürzer als die verbrückenden. Der Mn···Mn-Abstand ist in **K2** mit 3.635(1) Å kürzer als in **K1** (3.747(1) Å) und anderen vergleichbaren Komplexen. Dies wird begleitet von einem aufgeweiteten Cl-Mn-Cl-Winkel (86.2(1)° in **K2** vs. 83.7(1)° in **K1**) und einer Stauchung des $\text{Mn}_2(\mu\text{-Cl})_2$ -Kerns in **K2**. Der Bisswinkel, der von dem Spacer vorgegeben wird, ist mit 75.3(1) (**K1**) und 75.7(1)° (**K2**) nahezu identisch.

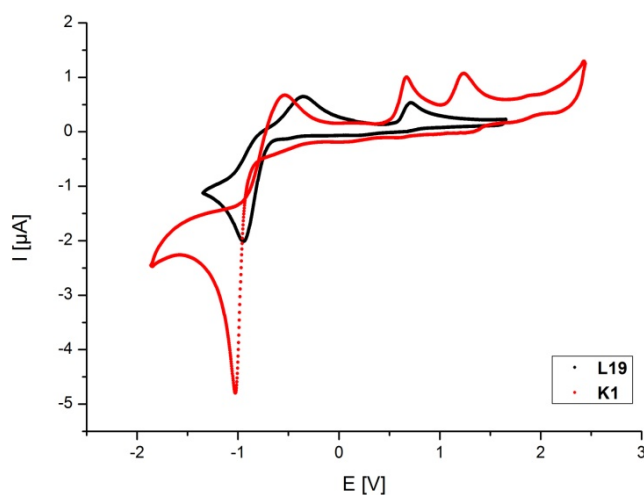
Tabelle 4.1: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K1**, **K2** und **V1-V3**

	K1	K2	V1	V2	V3
<i>Abstände [$\text{\AA}$]</i>					
Mn-N _{gua} bzw. 1	2.214(2)	2.189(1)	2.235(2)	2.181(3)	2.190(4)
Mn-N _{py} bzw. 2	2.215(2)	2.220(1)	2.246(2)	2.302(4)	2.296(4)
Mn-Cl _b	2.455(1)	2.481(1)	2.539(1)	2.408(1)	2.436(1)
	2.574(1)	2.499(1)	2.543(1)	2.665(1)	2.577(1) ^{a)}
Mn-Cl _{term}	2.366(1)	2.372(1)	2.322(1)	2.350(1)	2.329(1)
					2.339(1)
Mn···Mn	3.747(1)	3.635(1)	3.887(1)	3.798(1)	3.736
<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>					
N-Mn(1)-N	75.3(1)	75.7(1)	73.7(2)	86.7(1)	73.8(av)
Cl _b -Mn-Cl _b	83.7(1)	86.2(1)	80.2(1)	83.2(1)	83.6(av)
Mn-Cl _b -Mn	96.3(1)	93.8(1)	99.8(1)	96.8(1)	96.4(av)

b = verbrückende Chloratome, term = terminale Chloratome; a) nur Bindungen zu Mn(1) angegeben

Cyclovoltammetrie-Messungen

Das elektrochemische Verhalten der Chlorid-Komplexe wurde für **K1** exemplarisch mittels Cyclovoltammetrie untersucht (*TU Dortmund*). Der in CH₃CN gelöste Komplex wurde bei Raumtemperatur mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen ($c_{\text{Komplex}} = 0.3 \text{ mmol/L}$, interner Standard: Ferrocen). Das Cyclovoltammogramm von **K1** ist in Abbildung 4.8 dem von DMEGqu (**L19**) gegenübergestellt.

**Abbildung 4.8:** Cyclovoltammogramme von **K1** und **L19** in CH₃CN vs. Ag⁺/AgCl

Der Ligand weist zwei charakteristische Signale auf: einen quasireversiblen Zweielektronenübergang bei $E_0 = -0.651 \text{ V vs. Ag}^+/\text{AgCl}$ ($-1.191 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) und eine irre-

versible Oxidation bei $E_{\text{Ox}} = 0.715$ vs. Ag^+/AgCl (0.175 vs. Fc/Fc^+). Die Peaks des Komplexes sind gegenüber **L19** zwar verschoben ($E_0 = -1.321$ V vs. Fc/Fc^+ ; $E_{\text{Ox}} = 0.135$ V vs. Fc/Fc^+), aber eindeutig dem Liganden zuzuordnen. **K1** zeigt zusätzlich einen irreversiblen Oxidationspeak bei 1.236 V vs. Ag^+/AgCl (0.696 vs. Fc).

EPR-Messungen

Um die Chlorid-Komplexe weiter zu charakterisieren, wurden EPR-Spektren aufgenommen (*V. Umamaheshwari, AK Gescheidt, TU Graz*) (Abbildung 4.9). Die Spektren von **K1** und **K2** in Lösung werden dominiert von einem 6-Linien-Muster bei $g = 2$, welches mit einer Hyperfeinkopplungskonstante von 80 G aufgespalten ist. Dies ist typisch für die isotrope Hyperfeinaufspaltung eines Mangan(II)-Kerns ($I = 5/2$). Das Spektrum in gefrorener Lösung (77 K) zeigt, wie auch die der Feststoffe, zusätzlich ein intensives Signal in der $g = 4$ Region. Für **K2** weisen die schwach ausgeprägten Strukturen bei niedrigem Feld (750 G) darauf hin, dass sowohl im Feststoff als auch in der gefrorenen Lösung Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Mn(II)-Kernen vorliegen.^[111] Der breite Bereich der g -Faktoren in diesen Spektren kann wahrscheinlich durch die Überlagerung verschiedener Spinzustände erklärt werden. Während die intensiven Signale bei ca. $g = 2$ im Bereich von 1600 G durch $\Delta M_S = \pm 1$ ($S = 1/2$), $\Delta M_S = \pm 2$ ($S = 1$) Übergänge verursacht werden, sind die Signale bei niedrigerem Feld mit höheren Spinzuständen zu erklären. Die Spektren in Lösung (DMF) weisen drauf hin, dass unter diesen Bedingungen ein großer Teil des Komplexes in eine mononukleare Spezies zerfällt.

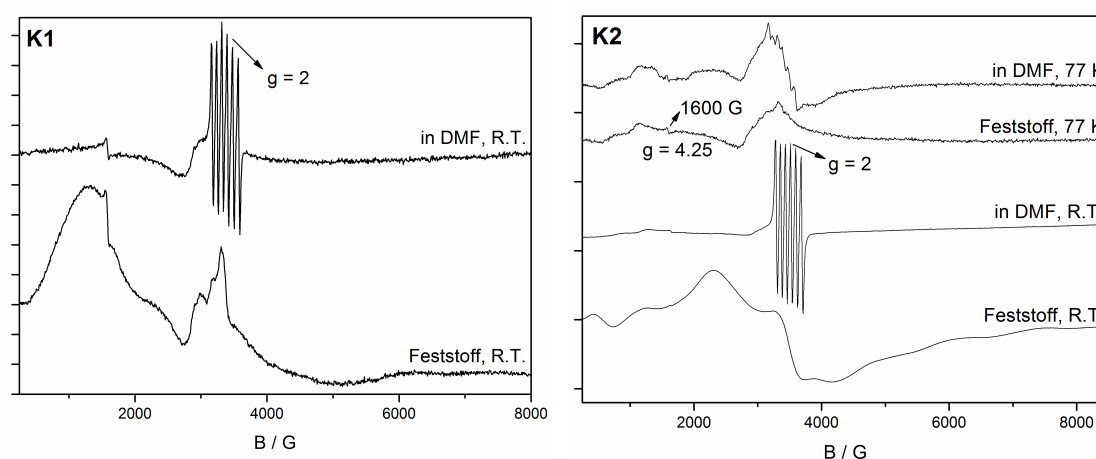


Abbildung 4.9: EPR-Spektren der Komplexe **K1** und **K2**

4.2.2 Mangan(II)-Acetat-Komplexe

Die Umsetzung der Hybridguanidine DMEGqu (**L19**), TMGqu (**L20**) und TEGqu (**L21**) mit $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in CH_3CN führte zu den Komplexen $[\text{Mn}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K3**), $[\text{Mn}_3(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K4**) und $[\text{Mn}_3(\text{TEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K5**) (Abbildung 4.10).

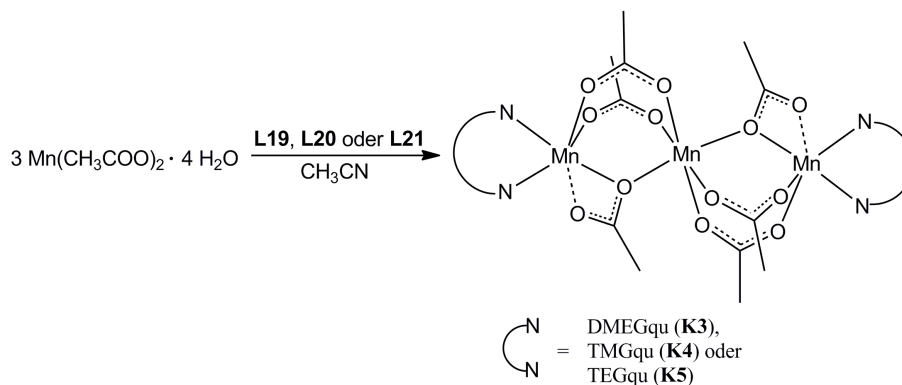


Abbildung 4.10: Synthese der Komplexe **K3-K5**

$[\text{Mn}_3\text{L}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K3-K5**)

Die Strukturen der Komplexe $[\text{Mn}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K3**), $[\text{Mn}_3(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K4**) und $[\text{Mn}_3(\text{TEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K5**) sind in Abbildung 4.11 bis Abbildung 4.13 dargestellt. Eine Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel ist in Tabelle 4.2 gegeben. In den trinuklearen Komplexen sind die linear angeordneten $\text{Mn}(\text{II})$ -Atome jeweils über drei Acetat-Liganden miteinander verbrückt. Dabei koordinieren immer zwei Acetate bidentat und das dritte monodentat. Für das mittlere Mn-Atom, welches auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, ergibt sich daraus eine oktaedrische Koordination durch sechs Acetatsauerstoffatome. Die terminalen Mn-Atome werden von drei Sauerstoffatomen und den zwei N-Donoratomen des Hybridguanidinliganden umgeben. Zusätzlich findet eine schwache Wechselwirkung mit dem freien Sauerstoffatom des monodentat gebundenen Acetat-Liganden statt, so dass hier von einer $[5+1]$ -Koordination gesprochen werden kann. Der τ -Parameter beschreibt die Umgebung der terminalen Mn-Atome als nahezu quadratisch pyramidal (**K3**: $\tau = 0.24$; **K4**: $\tau = 0.19$; **K5**: $\tau = 0.09$). Unter Berücksichtigung der schwachen sechsten Bindung ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Geometrie. Der Abstand zu dem schwach gebundenen Sauerstoffatom ist in **K4** (2.411(2) Å) und **K5** (2.397(2) Å) kürzer als in **K3** (2.691(2) Å). Im Gegensatz dazu ist die Bindung des terminalen Mn-Atoms zum monodentat gebundenen Acetatsauerstoff in **K3** mit 2.123(1) Å kürzer als in **K4**

(2.183(2) Å) und **K5** (2.187(2) Å), was in Übereinstimmung mit der von Lippard et al. beschriebenen “Carboxylatverschiebung“ ist.^[112]

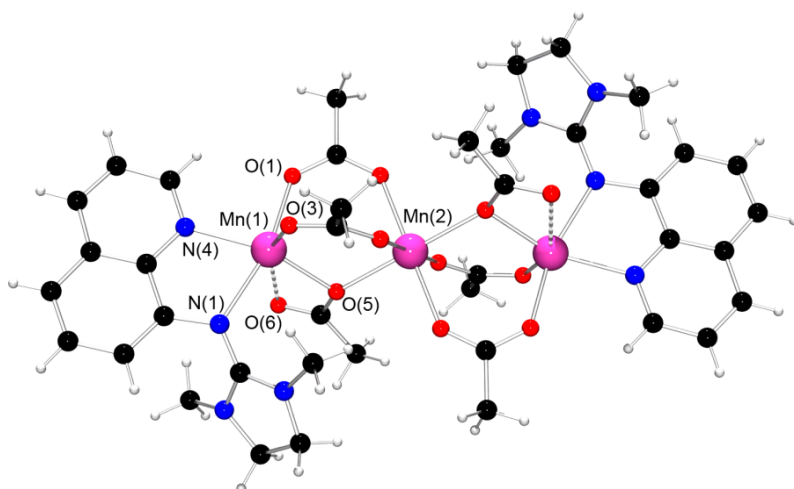


Abbildung 4.11: Molekülstruktur von **K3** im Kristall

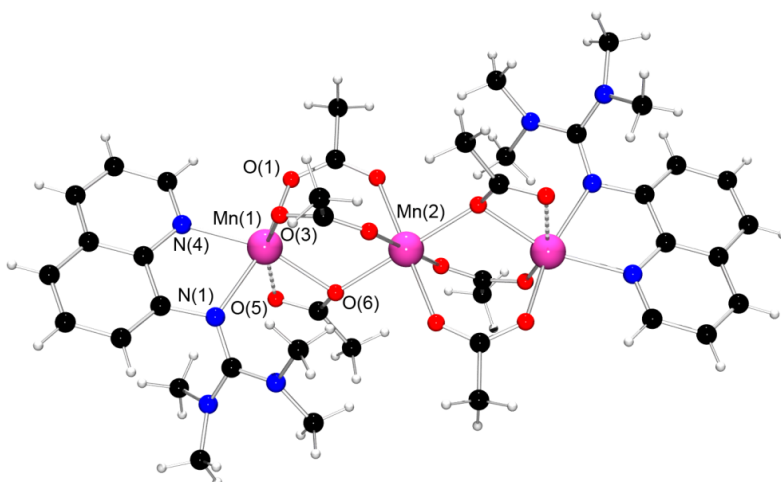


Abbildung 4.12: Molekülstruktur von **K4** im Kristall

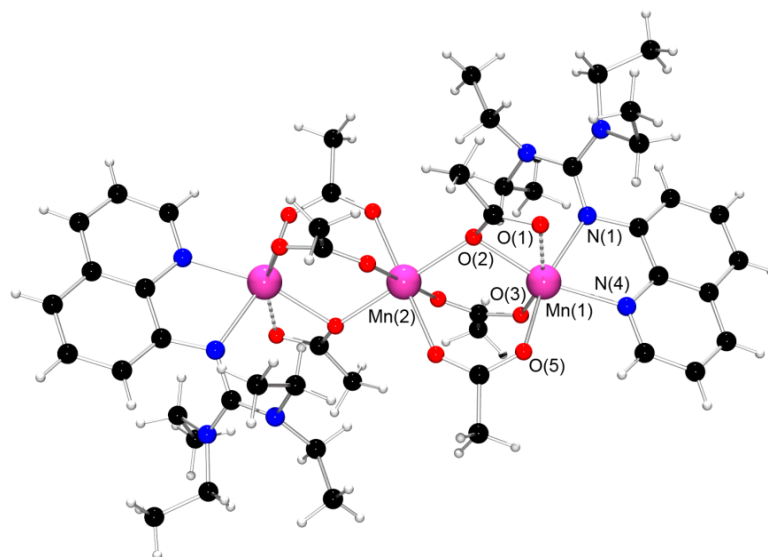


Abbildung 4.13: Molekülstruktur von **K5** in Kristallen von **K5** · 2 CH₃CN

Bei den bisher in der Literatur beschriebenen Mangan-Komplexen gehören die $\text{Mn}_t\text{-O}_{\text{mAc}}$ -Bindungen von **K3** zu den kürzesten und die Mn-O_F -Bindung zu den längsten innerhalb dieses häufig beschriebenen Koordinationsmotives.^[110i, 113] Auffällig ist der Komplex $[\text{Mn}_3(\text{pybim})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{[113e]}$ (**V4**), hier ist die Mn-O -Bindung des verbrückenden Sauerstoffatoms ebenfalls mit 2.132 Å sehr kurz, aber etwas länger als in **K3**, der $\text{Mn}\cdots\text{O}$ -Abstand zum schwach koordiniertem Sauerstoffatom ist mit 2.823 Å hingegen deutlich länger. Die tricarboxylatverbrückte Einheit ermöglicht in dreikernigen Mn(II) -Komplexen einen weiten Bereich für die $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ -Abstände von 3.37-3.71 Å.^[113c] In **K3-K5** liegen die Abstände mit 3.545(1) (**K3**), 3.576(1) (**K4**) und 3.586(1) Å (**K5**) im mittleren Bereich. Die hier beschriebene $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ -Einheit ist auch Teil der polymeren $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Struktur, allerdings ist in dem Salz das nicht an der Verbrückung beteiligte Sauerstoffatom des monodentaten Acetat-Liganden an ein Manganatom einer weiteren $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ -Einheit gebunden.^[114] In Tabelle 4.2 sind beispielhaft die Komplexe **V4** und $[\text{Mn}_3(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (**V5**) den synthetisierten Komplexen gegenübergestellt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K3-K5** und **V4-V5**

	K3	K4	K5	V4	V5
			· 2 CH_3CN		
<i>Abstände [Å]</i>					
$\text{Mn-N}_{\text{gua}} \text{ bzw. } 1$	2.289(1)	2.283(2)	2.284(1)	2.349(2)	2.276
$\text{Mn-N}_{\text{py}} \text{ bzw. } 2$	2.188(1)	2.203(2)	2.210(1)	2.197(2)	2.248
$\text{Mn}_t\text{-O}_{\text{bAc}}$	2.116(av)	2.099(av)	2.127(av)	2.083(av)	2.155(av)
$\text{Mn}_t\text{-O}_{\text{mAc}}$	2.123(1)	2.183(2)	2.187(1)	2.132(2)	2.285(9)
$\text{Mn}_t\cdots\text{O}_{\text{sk}}$	2.691(2)	2.411(2)	2.397(1)	2.823	2.425(6)
$\text{Mn}_t\cdots\text{Mn}_m$	3.545(1)	3.576(1)	3.586(1)	3.558	3.387(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>					
N-Mn(1)-N	74.7(1)	74.6(1)	74.6(1)	72.7(1)	73.9
$\text{Mn-O}_{\text{mAc}}\text{-Mn}$	110.5(1)	109.4(1)	110.2(1)	109.1(1)	100.3

Mn_t = terminales Mn, Mn_m = mittleres Mn, bAc = bidentat gebundenes Acetat; mAc = monodentat gebundenes Acetat; sk = schwach koordiniertes Sauerstoffatom des monodentat gebundenen Acetates

Cyclovoltammetrie-Messungen

Der Komplex **K3** wurde mittels Cyclovoltammetrie elektrochemisch untersucht (*TU Dortmund*). Dazu wurde der Komplex in Acetonitril bei Raumtemperatur mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen ($c_{\text{Komplex}} = 0.3 \text{ mmol/L}$, interner Standard: Ferrocen). Das Cyclovoltammogramm von **K3** ist in Abbildung 4.14 zusammen mit dem von DMEGqu (**L19**) dargestellt.

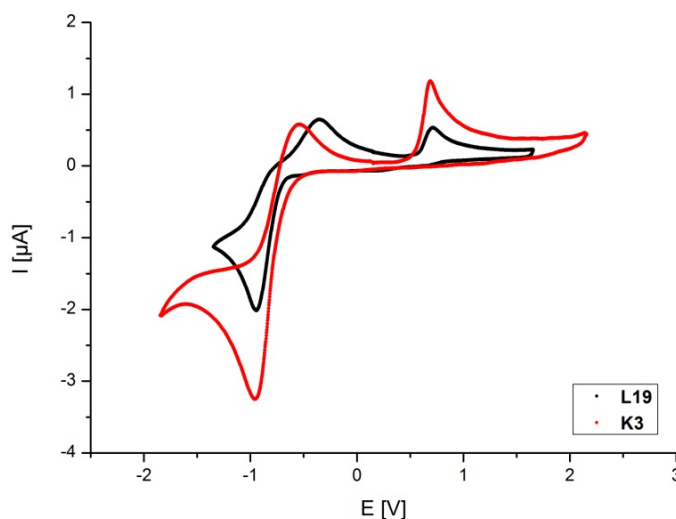


Abbildung 4.14: Cyclovoltammogramme von **K3** und **L19** in CH_3CN vs. Ag^+/AgCl

Im Gegensatz zu **K1** finden sich bei **K3** nur die Peaks, die dem Liganden zugeordnet werden können (quasireversibler Zweielektronenübergang bei $E_0 = -0.943 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ ; Irreversibler Übergang bei $E_{\text{Ox}} = 0.153$ vs. Fc/Fc^+). Somit ist dieser Komplex unter elektrochemischen Bedingungen redox-inert.

EPR Messungen

Die EPR Spektren von **K3** und **K4** wurden sowohl im Feststoff als auch in Dichlormethan bei Raumtemperatur und 110 K aufgenommen (*Dr. Biprajit Sarkar, AK Kaim, Universität Stuttgart*). Von **K3** wurde zudem noch ein EPR-Spektrum in Acetonitril bei 110 K aufgenommen. Ausgewählte Spektren für beide Komplexe sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Es konnte keine Temperaturabhängigkeit der Spektren (RT vs. 110 K) festgestellt werden. Kein Spektrum zeigt eine Hyperfeinkopplung zum Mangan(II)-Kern ($I = 5/2$), was typisch für dreikernige Komplexe ist und bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[113a, 115] Starke intermolekulare dipolare Wechselwirkungen und Überlappung der Signale verschiedener Spinzustände führen zur Verbreiterung der Signale und Verlust der Hyperfeininformationen. Das starke zentrale Signal kann einem erlaubten $\Delta M_S = \pm 1$ Übergang zugeordnet werden. Das schwache Signal bei niedri-

gerem Feld ist auf einen verbotenen $\Delta M_S \geq \pm 2$ Übergang zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu **K1** und **K2**, die in Lösung ein typisches 6-Linienspektrum zeigen und somit eindeutig eine einkernige Spezies bilden, deuten die Spektren von **K3** und **K4** darauf hin, dass diese Komplexe auch in Lösung überwiegend mehrkernig vorliegen.

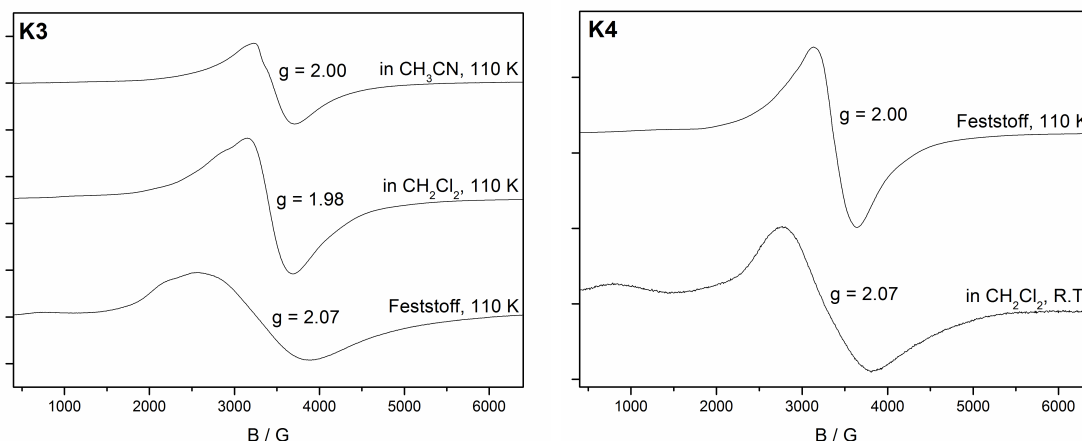


Abbildung 4.15: EPR-Spektren der Komplexe **K3** und **K4**

4.2.3 Mangan(II)-Trifluoracetat-Komplexe

Bei der Umsetzung von DMEGqu (**L19**) mit wasserfreiem Mangan(II)-trifluoracetat bildet sich der zweikernige Komplex $[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_4]$ (**K6**) (Abbildung 4.16). Aus der Reaktion von wasserhaltigem $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ mit DMEGqu (**L19**) und TMGqu (**L20**) konnten Kristalle der Komplexe $[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ (**K7**) und $[\text{Mn}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ (**K8**) erhalten werden (Abbildung 4.17).

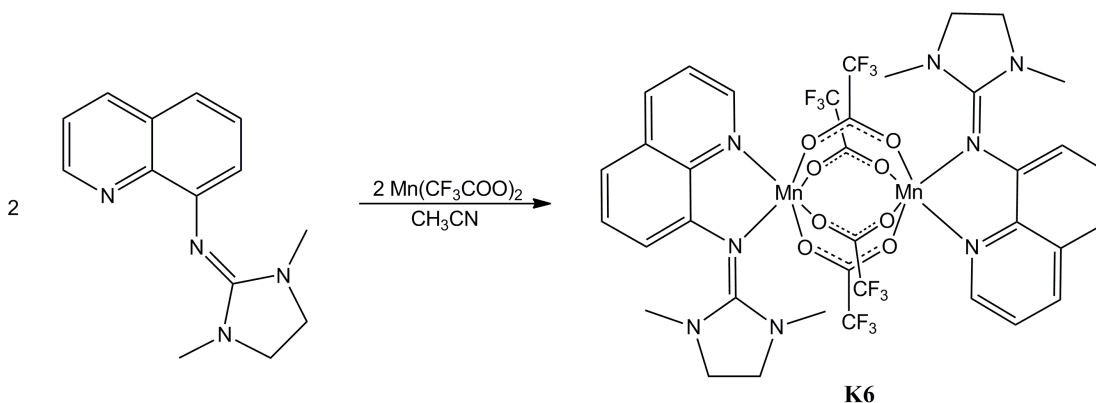


Abbildung 4.16: Synthese des Komplexes **K6**

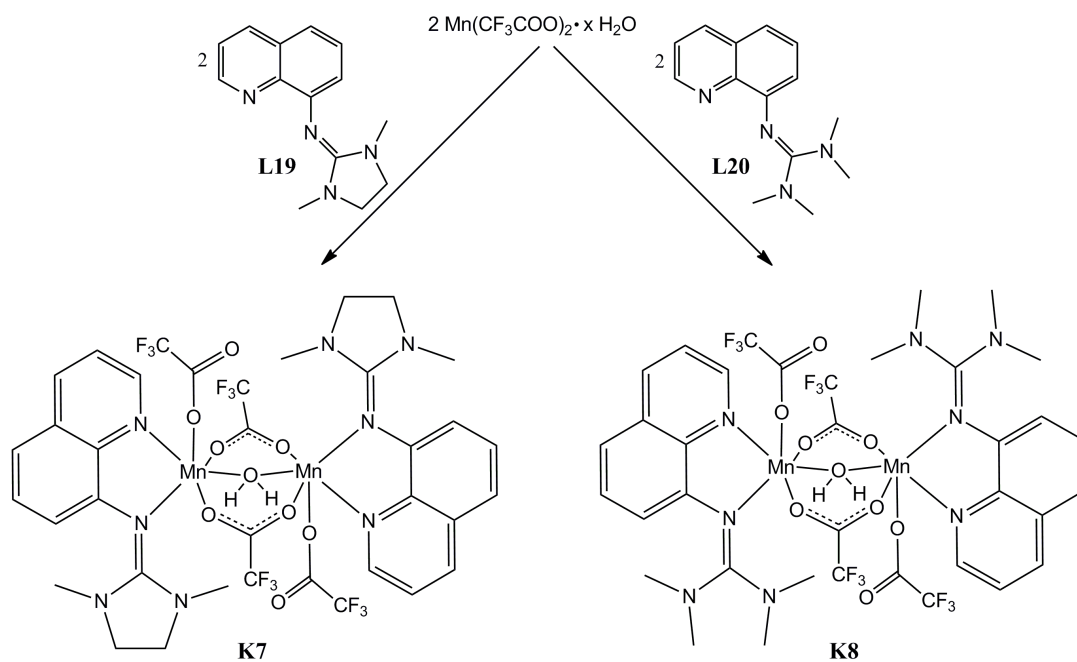


Abbildung 4.17: Synthese der Komplexe **K7** und **K8**

[Mn₂(DMEGqu)₂(μ-CF₃COO)₄] (K6)

Die Struktur des zweikernigen Komplexes [Mn₂(DMEGqu)₂(μ-CF₃COO)₄] (**K6**) ist in Abbildung 4.18, ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 4.3 wiedergegeben. In dem dinuklearen Komplex sind die Manganatome über vier Trifluoracetatbrücken miteinander verknüpft. Zwei weitere Koordinationsstellen sind von zwei N-Donoren des Hybridguanidins besetzt, woraus eine verzerrt oktaedrische Umgebung für die Metallatome resultiert. Der Mn···Mn-Abstand beträgt 3.816(2) Å. In der Literatur sind bisher keine Komplexe mit vier Trifluoracetatbrücken beschrieben worden.

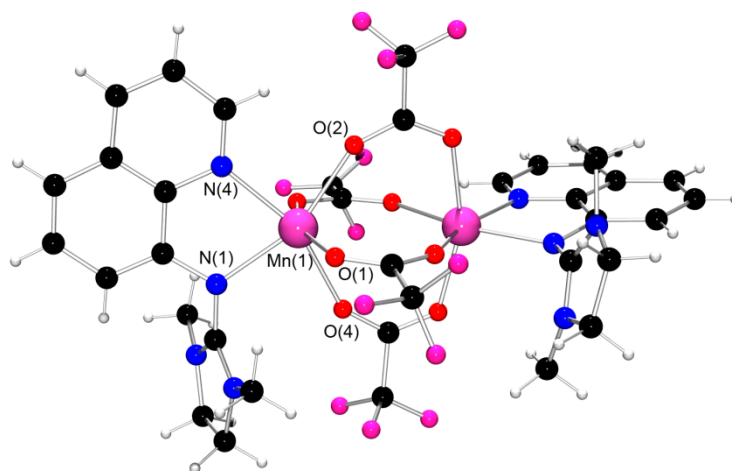


Abbildung 4.18: Molekülstruktur von **K6** im Kristall

Der zweikernige Mangan-Komplex $[\text{Mn}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ (**V6**) von Jiang et al. hat eine ähnliche Struktur, ist aber über vier Phenoxyacetationen verbrückt. Außerdem enthält er zwei terminal gebundene 1,10-Phenanthrolinliganden. Der $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ -Abstand beträgt hier 3.555 Å. Die Mn-N-Bindungen sind mit 2.299(3) und 2.302(3) Å länger als in **K6** (2.230(3), 2.257(3) Å). Während die $\text{Mn-O}_{\text{lCarb}}$ -Abstände in beiden Komplexen im gleichen Bereich liegen, sind die $\text{Mn-O}_{\text{kCarb}}$ in **V6** kürzer (2.099(av) (**V6**) vs. 2.133(av) Å (**K6**)).

Tabelle 4.3: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K6** und **V6**

	K6	V6
<i>Abstände [Å]</i>		
Mn-N _{gua} bzw. 1	2.230(3)	2.299(3)
Mn-N _{py} bzw. 2	2.257(3)	2.302(3)
Mn-O _{kCarb1}	2.119(3)	2.099(av)
Mn-O _{kCarb2}	2.146(3)	
Mn-O _{lCarb1}	2.264(3)	2.279(av)
Mn-O _{lCarb2}	2.271(3)	
Mn $\cdots$ Mn	3.816(2)	3.555
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N _{gua} bzw. 1 -Mn-N _{py} bzw. 2	74.2(1)	71.8(av)
N _{gua} -Mn-O _{Carb(2)}	156.9(1)	153.6(av)
N _{py} -Mn-O _{Carb(4)}	157.9(1)	
O _{Carb(1)} -Mn-O _{Carb(3)}	158.4(1)	164.9(av)

lCarb = Carboxylatgruppe (lange Bindung), kCarb = Carboxylatgruppe (kurze Bindung)

[Mn₂L₂(μ-CF₃COO)₂(CF₃COO)₂(μ-H₂O)] (K7, K8)

In den dinuklearen Komplexen $[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ (**K7**) (Abbildung 4.19) und $[\text{Mn}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ (**K8**) (Abbildung 4.20) sind die Manganatome im Gegensatz zu **K6** nur über zwei Trifluoracetatbrücken verbunden. Eine weitere Verbrückung erfolgt über ein koordinativ gebundenes Wassermolekül. In **K8** sind die Wasserstoffatome des Wassers nicht eindeutig durch Restelektronendichte nachweisbar. Die Mn-O-Bindungslängen zum verbrückenden Sauerstoffatom liegen mit 2.296(2) und 2.246(2) Å aber im typischen Bereich für wasserverbrückte Mn(II)-Systeme^[116] und ähneln den entsprechenden Mn-O-Bindungen in **K7** (2.284(2), 2.261(2) Å). Dies lässt auch für **K8** auf die Koordination eines Wasser-

moleküls schließen, was durch die Anordnung der monodentat gebundenen Trifluoracetate bestärkt wird. In **K7** ist hier eine $O\cdots H$ -Wechselwirkung zu den Wasserstoffen der μ -Aqua-Brücke feststellbar ($O\cdots H$ -Abstände: 1.775(12), 1.778(13) Å). Der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom des Wassers und den ungebundenen Sauerstoffatomen der Trifluoracetat-Liganden beträgt 2.613(3) bzw. 2.601(2) Å. Die Anordnung dieser Trifluoracetate in **K8** und die Abstände ihrer freien Sauerstoffatome zum verbrückenden Sauerstoffatom (2.581(3), 2.613(3) Å) weisen auch hier auf Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die zwei N-Donoren des Guanidinliganden komplettieren die verzerrt oktaedrische Umgebung der Manganatome in beiden Komplexen. Der $Mn\cdots Mn$ -Abstand ist aufgrund der μ -Aqua-Brücke in **K7** und **K8** mit 3.767(1) und 3.731(1) Å leicht gegenüber dem in **K6** (3.816(2) Å) verkürzt. Während in **K6** und **K7** die einzelnen Trifluoracetatbrücken immer aus einer längeren und einer kürzeren Mn-O-Bindung kombiniert sind (**K6**: 2.119(3) vs. 2.264(3) Å; 2.271(3) vs. 2.146(3) Å; **K7**: 2.162(2) vs. 2.145(2) Å, 2.129(2) vs. 2.178(2) Å), ist dieser Abstand in **K8** mit 2.169(2)-2.174(2) Å gleichbleibend. Die Mn-O-Bindung zum monodentat gebundenen Trifluoracetat-Liganden ist in **K8** ebenfalls an beiden Manganatomen gleich (2.215(2) Å) und variiert leicht bei **K7** (2.197(2), 2.241(2) Å). In Tabelle 4.4 ist der ähnlich aufgebaute Komplex $[Mn_2(\mu-H_2O)(Im)_4(OAc)_4]^{[116d]}$ (**V7**), welcher Imidazolliganden (Im) und Acetatbrücken enthält, den Komplexen **K7** und **K8** gegenübergestellt.

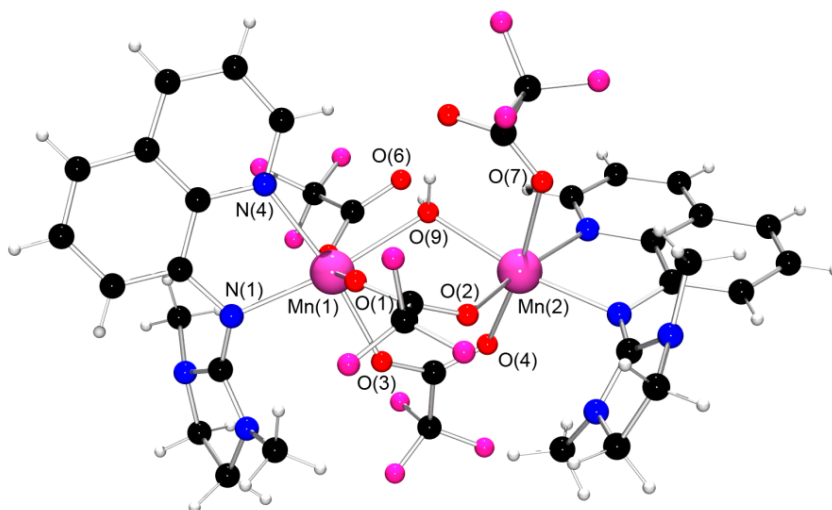


Abbildung 4.19: Molekülstruktur von **K7** im Kristall

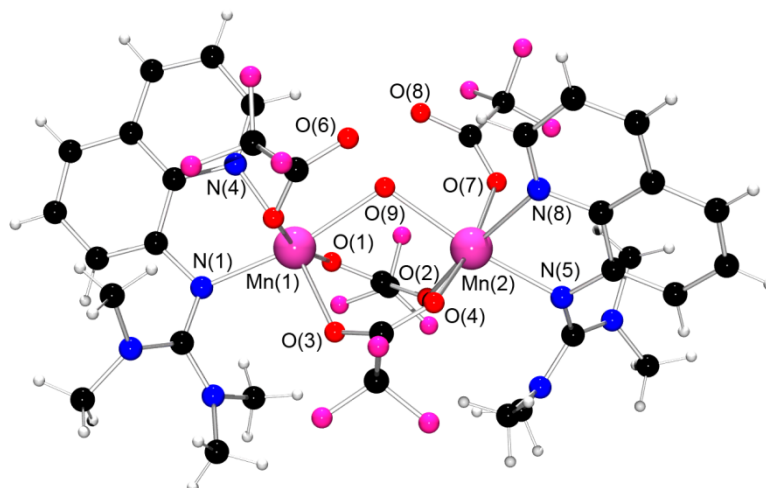


Abbildung 4.20: Molekülstruktur von **K8** im Kristall ohne H-Atome des koordinierten H₂O

Tabelle 4.4: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K7**, **K8** und **V7**

	K7	K8	V7
<i>Abstände [$\text{\AA}$]</i>			
Mn-N _{gua} bzw. 1	2.201(2)	2.181(2)	2.212(3)
	2.199(2)	2.180(2)	
Mn-N _{py} bzw. 2	2.230(2)	2.239(2)	2.249(3)
	2.212(2)	2.244(2)	
Mn-O _{Wasser}	2.261(2)	2.296(2)	2.246(2)
Mn-O _{lCarb1}	2.162(2)	2.170(2)	2.212(3)
Mn-O _{kCarb1}	2.145(2)	2.174(2)	2.109(3)
Mn-O _{kCarb2}	2.129(2)	2.161(2)	
Mn-O _{lCarb2}	2.178(2)	2.169(2)	
Mn···Mn	3.767(1)	3.731(1)	3.77(1)
<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>			
N-Mn-N	76.1(1)	76.0(1)	92.6(1)
	75.7(1)	75.7(1)	
Mn-O-Mn	112.0(1)	110.5(1)	114.4(2)
O _{vCarb} -Mn-O _{mCarb} ^{a)}	170.2(av)	168.4(av)	175.3(1)
N _{gua} -Mn-O _{Wasser} ^{a)}	171.2(av)	170.5(av)	177.8(1)
N _{py} -Mn-O _{vCarb} ^{a)}	168.6(av)	164.5(av)	171.1(1)

lCarb = Carboxylatgruppe (lange Bindung), kCarb = Carboxylatgruppe (kurze Bindung), mCarb = monodentat gebundene Carboxylatgruppe, vCarb = verbrückende Carboxylatgruppe; a) bei **V7** handelt es sich um die entsprechenden Winkel

Da es sich bei Imidazol um einen monodentaten Liganden handelt und damit kein Zwang durch einen Bisswinkel ausgeübt wird, ist hier die oktaedrische Umgebung des

Mn-Atoms weniger verzerrt. Die hingegen ähnlichen $\text{Mn-O}_{\text{Wasser}}$ - und $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ -Abstände und der Mn-O-Mn-Bindungswinkel liegen im typischen Bereich für wasser-verbückte Dimangan-Komplexe.

Die Vielfalt der Koordinationsmöglichkeiten, welche aus der Kombination von Chinolin- und Trifluoracetat-Liganden resultiert, wird durch einen weiteren, bisher unveröffentlichten Komplex aus dem Arbeitskreis Henkel unterstrichen. Hierbei handelt es sich um den einkernigen Komplex $[\text{Mn}(\text{TMGqu})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$, in dem das Manganatom von zwei Stickstoff-Liganden und zwei Trifluoracetatgruppen ebenfalls oktaedrisch umgeben ist.^[117]

4.2.4 Mangan(II)-Triflat-Komplexe

Bei der Umsetzung von DMEGqu mit $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 1:1 bildet sich der zweikernige Komplex $[\text{Mn}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**K9**). Bei einem Ligand/Salz-Verhältnis von 2:1 resultiert hingegen der einkernige Komplex $[\text{Mn}(\text{DMEGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**K10**) (Abbildung 4.21). Der zu **K10** analoge Komplex $[\text{Mn}(\text{TMGqu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**K11**) ist aus der Reaktion von TMGqu mit $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2:1) zugänglich (Abbildung 4.22).

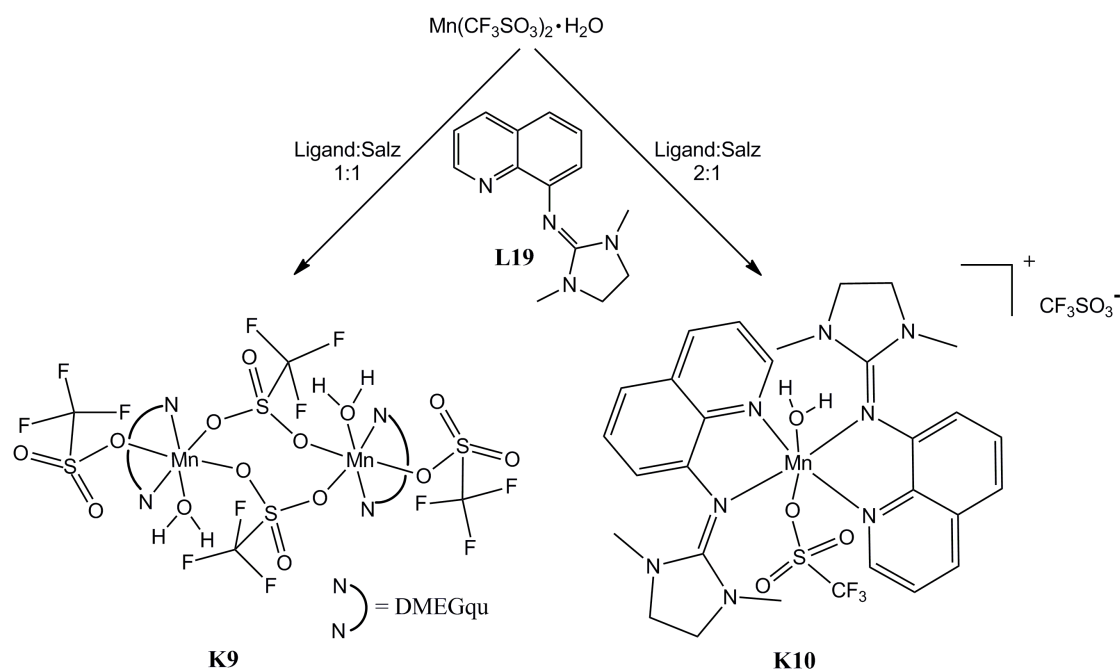
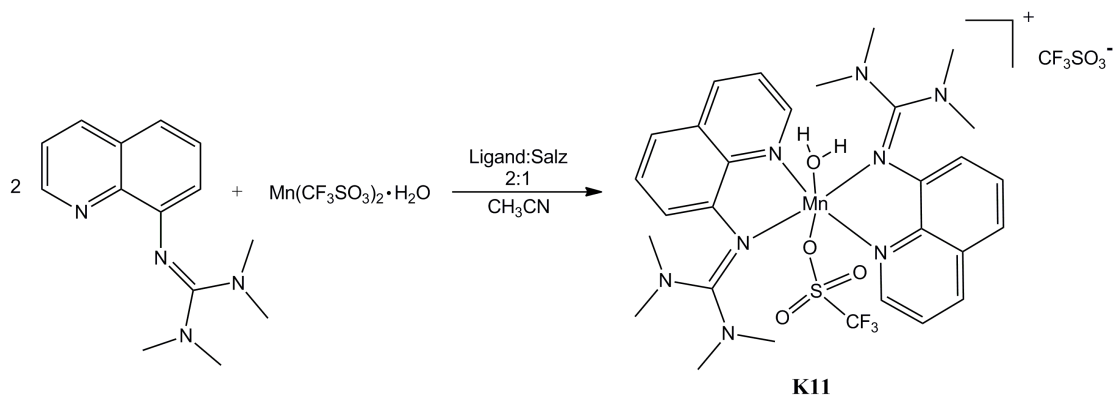


Abbildung 4.21: Synthese der Komplexe **K9** und **K10**

Abbildung 4.22: Synthese des Komplexes **K11**

[Mn₂(DMEGqu)₂(μ-CF₃SO₃)₂(CF₃SO₃)₂(H₂O)₂] (K9**)**

Die Struktur des dinuklearen inversionssymmetrischen Komplexes [Mn₂(DMEGqu)₂(μ-CF₃SO₃)₂(CF₃SO₃)₂(H₂O)₂] (**K9**) ist in Abbildung 4.23 und ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Manganatome haben eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Jedes Manganatom ist an zwei verbrückende und einen terminalen Triflat-Liganden gebunden. Die weiteren Koordinationsstellen werden durch zwei N-Donoratome des Hybridguanidins und ein Wasser besetzt. Aufgrund der sperrigen Triflatbrücken ist der Mn···Mn Abstand mit 5.661(1) Å sehr groß. Die Bindung des Manganatoms zum N_{gua}-Atom ist mit 2.172(2) Å kürzer als die Bindung zum N_{py}-Atom (2.197(2) Å). Ein zweikerniger Mangan-Komplex mit einem solchen verbrückenden Motiv wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben.

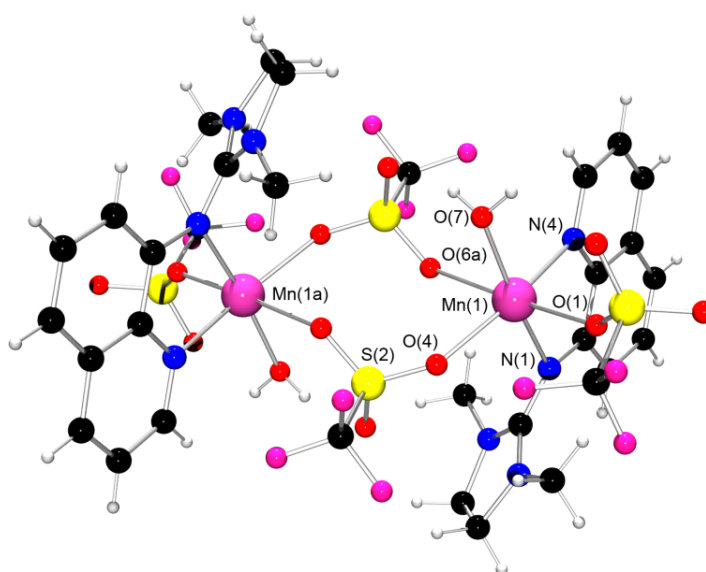
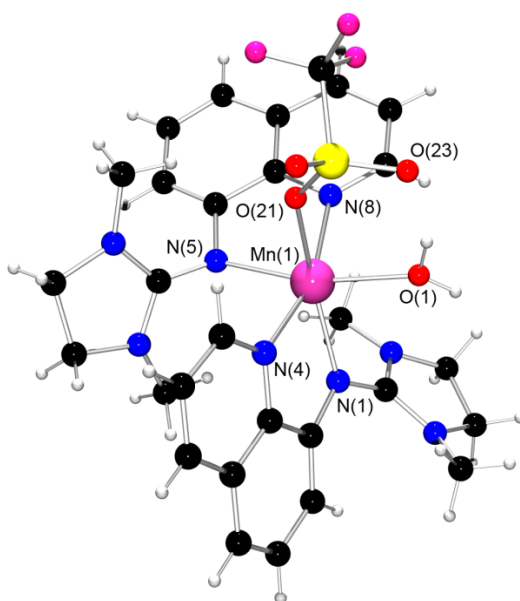
Abbildung 4.23: Molekülstruktur von **K9** im Kristall

Tabelle 4.5: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K9**

K9	
<i>Abstände [$\text{\AA}$]</i>	
Mn-N _{gua}	2.172(2)
Mn-N _{py}	2.197(2)
Mn-O _{vTf(4)}	2.167(1)
Mn-O _{vTf(6a)}	2.380(1)
Mn-O _{mTf}	2.200(1)
Mn···Mn	5.661(1)
<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>	
N _{gua} -Mn-N _{py}	77.2(1)
O _{vTf(4)} -Mn-O _{vTf(6a)}	83.9(1)

O_{vTf} = verbrückendes Triflat-Sauerstoffatom,O_{mTf} = monodentat gebundenes Triflat-Sauerstoffatom**[MnL₂(CF₃SO₃)(H₂O)]CF₃SO₃ (**K10**, **K11**)**

Die mononuklearen Komplexe [Mn(DMEGqu)₂(CF₃SO₃)(H₂O)]CF₃SO₃ (**K10**) und [Mn(TMGqu)₂(CF₃SO₃)(H₂O)]CF₃SO₃ (**K11**) sind in Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 ohne Gegenion dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Das Manganatom ist in beiden Komplexen von zwei *cis*-ständigen Guanidinliganden, einem Triflat und einem Wasser verzerrt oktaedrisch koordiniert.

**Abbildung 4.24:** Molekülstruktur des Δ -Isomers von [Mn(DMEGqu)₂(CF₃SO₃)(H₂O)]⁺ in Kristallen von **K10**

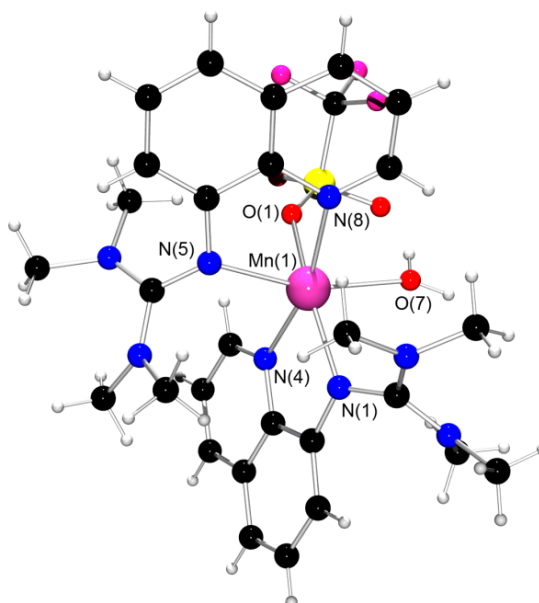


Abbildung 4.25: Molekülstruktur des Λ -Isomers von $[\text{Mn}(\text{TMGu})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ in Kristallen von **K11**

Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K10** und **K11**

	K10	K11
<i>Bindungslängen [$\text{\AA}$]</i>		
Mn-N _{gua} bzw. 1	2.210(3)	2.194(2)
	2.228(3)	2.220(2)
Mn-N _{py} bzw. 2	2.237(3)	2.243(2)
	2.237(3)	2.228(2)
Mn-O _W	2.226(3)	2.273(2)
Mn-O _{Tf}	2.287(2)	2.275(2)
<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>		
N _{gua} -Mn-N _{py}	75.4(1)	75.3(1)
	75.0(1)	75.3(1)
N _{gua(1)} -Mn-O _{Tf}	155.1(1)	154.1(1)
N _{py(4)} -Mn-N _{py(8)}	161.9(1)	164.5(1)
O _W -Mn-N _{gua(5)}	164.9(1)	162.5(1)

O_W = O Wasser, O_{Tf} = O Triflat

Die Mn-N-Bindungen sind in **K10** (Mn-N_{gua}: 2.210(3), 2.228(3) $\text{\AA}$; Mn-N_{py}: 2.237(3), 2.237(3) $\text{\AA}$) und **K11** (Mn-N_{gua}: 2.194(2), 2.220(2) $\text{\AA}$; Mn-N_{py}: 2.194(2), 2.220(2) $\text{\AA}$) identisch. Während die Bindung zum Sauerstoffatom des Triflats ebenfalls übereinstimmt (**K10**: 2.287(2); **K11**: 2.275(2) $\text{\AA}$), ist die zum Sauerstoffatom des Wassers in **K11** mit 2.273(2) $\text{\AA}$ länger als in **K10** (2.226(3) $\text{\AA}$). Die Abstände zwischen den Was-

serstoffatomen des koordinierten Wassers und den dichter gelegenen Sauerstoffatomen der Triflat-Liganden (**K10**: 1.969(17), 1.885(11); **K11**: 1.983(14), 1.967(14) Å) weisen zudem in beiden Komplexen auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin. Ein entsprechender Komplex mit anderen N-Donorliganden wurde in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Bekannt ist aber der neutrale Mangan(II)-Komplex $[\text{MnL}(\text{OTf})_2\text{H}_2\text{O}]^{[118]}$, der von einem dreizähligen Bis(Imino)pyridinliganden (L), zwei Triflat-Anionen und einem Wassermolekül oktaedrisch koordiniert wird. Der Abstand zum O-Atom des Wassers ist hier mit 2.104(3) Å deutlich kürzer.

4.3 Vergleich der Mangan-Guanidin-Komplexe

Bis jetzt wurden nur wenige Mangan-Guanidin-Komplexe in der Literatur beschrieben (Kapitel 4.1). Diese enthalten ausschließlich Bis- oder Trisguanidine als Liganden und zeigen verschiedene Koordinationsumgebungen mit variierenden Spacer-Motiven und Koordinationszahlen von vier bis sechs. Die literaturbekannten Komplexe sind meist mononuklear und wenige dinuklear. **K3-K5** sind die ersten trinuklearen Mangan-Guanidin-Komplexe. Durch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexe ist das Spektrum an Guanidin-Komplexen zudem um Verbindungen mit [5+1]-Koordination und eine Reihe von neuen Brückenmotiven erweitert worden. In Tabelle 4.7 ist eine strukturelle Übersicht über die Guanidin-Bindungen in Mangan-Guanidin-Komplexen gegeben. Auffallend ist, dass die C=N-Doppelbindung in einem weiten Bereich von 1.305 Å in $[\text{Mn}(\text{TMG}_3\text{tren})(\text{NCMe})](\text{ClO}_4)_2^{[105]}$ bis 1.352(2) Å in **K2** variiert. Zur Beurteilung der Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidineinheit wurde von Sundermeyer et al. der ϱ -Faktor eingeführt.^[119] Dieser wird aus dem Verhältnis der doppelten C=N-Bindungslänge a zu der Summe der $\text{C}_{\text{gua}}\text{-NR}_2$ -Bindungslängen b und c nach der Formel $\varrho = 2a/(b+c)$ berechnet. Im Falle einer komplett delokalisierten CN_3 -Einheit ist $\varrho = 1$. Wie aus der Tabelle 4.7 deutlich wird, liegt der ϱ -Wert für die Komplexe **K1**, **K2**, **K9**, **K10**, **K11**, **G11** und **G12** nahe 1, was ein Hinweis für eine vollständige Delokalisierung ist. Aber nicht in allen Fällen sind die Bindungslängen hier wirklich gleich lang, wie es für eine Delokalisierung zu erwarten wäre. Die Vergrößerung der C=N-Bindung kann auch mit der stärkeren Verkürzung einer der C-NR₂-Bindungen einhergehen, wie es zum Beispiel in **K2** der Fall ist. In **K1** hingegen ist die ursprüngliche C=N- und eine der C-NR₂-Bindungen des zentralen Kohlenstoffs der Guanidineinheit gleich lang (C=N_{imin}: 1.333(2) Å, C-N_{Amin1}: 1.329(3) Å) während die dritte Bindung mit 1.353(2) Å länger ist.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und ρ -Werte einiger Mangan-Guanidin-Komplexe

	Mn- N _{gua}	C=N _{Imin}	C-N _{Amin1}	C-N _{Amin2}	ρ	CN
[Mn ₂ (DMEGqu) ₂ (μ -Cl) ₂ Cl ₂] (K1)	2.214(2)	1.333(2)	1.329(3)	1.353(2)	0.994	5
[Mn ₂ (TMGqu) ₂ (μ -Cl) ₂ Cl ₂] (K2)	2.189(1)	1.352(2)	1.339(2)	1.354(2)	1.004	5
[Mn ₃ (DMEGqu) ₂ (μ -CH ₃ COO) ₆] (K3)	2.289(1)	1.324(2)	1.339(2)	1.354(2)	0.983	5+1 /6
[Mn ₃ (TMGqu) ₂ (μ -CH ₃ COO) ₆] (K4)	2.283(2)	1.332(4)	1.348(4)	1.360(4)	0.984	5+1 /6
[Mn ₃ (TEGqu) ₂ (μ -CH ₃ COO) ₆] (K5)	2.284(1)	1.332(2)	1.356(2)	1.362(2)	0.980	5+1 /6
[Mn ₂ (DMEGqu) ₂ (μ -CF ₃ COO) ₄] (K6)	2.230(3)	1.336(6)	1.444(6)	1.459(5)	0.920	6
[Mn ₂ (DMEGqu) ₂ (μ -CF ₃ COO) ₂ (CF ₃ COO) ₂ (μ -H ₂ O)] (K7)	2.201(2)	1.331(3)	1.373(3)	1.453(4)	0.942	6
[Mn ₂ (TMGqu) ₂ (μ -CF ₃ COO) ₂ (CF ₃ COO) ₂ (μ -H ₂ O)] (K8)	2.181(2)	1.336(3)	1.356(4)	1.452(4)	0.952	6
[Mn ₂ (DMEGqu) ₂ (μ -CF ₃ SO ₃) ₂ (CF ₃ SO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] (K9)	2.172(2)	1.338(2)	1.339(3)	1.345(3)	0.997	6
[Mn(DMEGqu) ₂ (CF ₃ SO ₃)(H ₂ O)] CF ₃ SO ₃ (K10)	2.210(3)	1.329(4)	1.341(4)	1.349(4)	0.988	6
	2.228(3)	1.339(4)	1.337(4)	1.342(4)	1.000	
[Mn(TMGu) ₂ (CF ₃ SO ₃)(H ₂ O)] CF ₃ SO ₃ (K11)	2.194(2)	1.333(3)	1.351(3)	1.353(3)	0.986	6
	2.220(2)	1.349(3)	1.339(3)	1.353(3)	1.002	
[Mn(btmgp)Br ₂] ^[106a] (G7)	2.098(1)	1.313(2)	1.361(2)	1.356(2)	0.967	4
	2.103(1)	1.312(2)	1.360(2)	1.359(2)	0.966	
[Mn(DMEG ₂ e)Cl ₂] ^[106c] (G9)	2.139(2)	1.308(3)	1.367(3)	1.374(3)	0.954	4
	2.139(2)					
[MnBr ₃ (TMG ₂ pyH)] ^[108] (G11)	2.264(5)	1.328(8)	1.324(8)	1.354(8)	1.003	5
[MnBr ₂ (DMEG ₂ pyH) ₂][MnBr ₄] ^[108] (G12)	2.263(3)	1.343(5)	1.338(5)	1.340(5)	1.003	6
	2.367(3)					
[Mn(TMGu ₃ tren)Cl]Cl ^[105] (G2 ·Cl)	2.182(2)	1.319	1.355	1.369	0.968	5
	2.177(1)	1.318	1.365	1.368	0.956	
	2.191(2)	1.309	1.365	1.373	0.964	
[Mn(TMGu ₃ tren)(NCMe)](ClO ₄) ₂ ^[105] (G3 ·(ClO ₄) ₂)	2.127(3)	1.317	1.359	1.365	0.967	5
	2.148(3)	1.311	1.359	1.362	0.964	
	2.131(3)	1.305	1.358	1.362	0.960	

In **K9**, **K10** und **G12** liegt eine vollständige Nivellierung der C-N-Bindungen vor. Generell ist die Delokalisierung in Komplexen, die einen aromatischen Guanidin-Liganden enthalten, stärker ausgeprägt als bei denen, die aliphatische Guanidine enthalten.

Eine Ausnahme bilden die Komplexe mit Trifluoracetat-Liganden (**K6-K8**), welche die geringsten ϱ -Werte aufweisen, hier sind zudem alle drei C-N-Bindungen unterschiedlich. Der vom Liganden vorgegebene Bisswinkel variiert in den Komplexen mit Chinolinligand in einem engen Bereich von $74.2(1)^\circ$ in **K6** bis $77.2(1)^\circ$ in **K9** (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Mn-N-Bindungslängen [Å] und Ebenenwinkel [°] der synthetisierten Mangan-Guanidin-Komplexe

	Mn-N _{gua}	Mn-N _{py}	N _{gua} -Mn-N _{py}	$\angle(\text{N}_{\text{Amin}}\text{C}_3, \text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3)$ (av)
K1	2.214(2)	2.215(2)	75.3(1)	8.2
K2	2.189(1)	2.220(1)	75.7(1)	30.6
K3	2.289(1)	2.188(1)	74.7(1)	5.9
K4	2.283(2)	2.203(2)	74.6(1)	28.9
K5	2.284(1)	2.210(1)	74.6(1)	28.6
K6	2.230(3)	2.257(3)	74.2(1)	6.1
K7	2.201(2)	2.230(2)	76.1(1) 75.7(1)	10.9
K8	2.181(2)	2.239(2)	76.0(1) 75.7(1)	29.4
K9	2.172(2)	2.197(2)	77.3(1)	7.9
K10	2.210(3) 2.228(3)	2.237(3) 2.237(3)	75.4(1) 75.0(1)	10.4
K11	2.194(2) 2.220(2)	2.243(2) 2.228(2)	75.3(1) 75.3(1)	29.6

Der Mn···Mn-Abstand in den zwei- und dreikernigen Komplexen reicht von $3.545(1)$ Å in **K1** bis $5.661(1)$ Å in **K9**. In den meisten Verbindungen (**K2**, **K6-K11**) ist die Mn-N_{gua}-Bindung kürzer als die Mn-N_{py}-Bindung, in **K1** sind beide identisch und in den dreikernigen acetatverbrückten Komplexen **K3-K5** ist der Mn-N_{gua}-Abstand größer. Aufgrund von sterischen Wechselwirkungen der NR₂-Substituenten innerhalb der Guanidinfunktion kommt es zur Verdrillung der N_{Amin}R₂-Ebenen gegenüber der C_{gua}N₃-Ebene. In Komplexen mit DMEG-Einheiten ist die Verdrillung aufgrund des Ethylen-Spacers eingeschränkt und der Winkel zwischen den Ebenen dementsprechend deutlich kleiner als bei TMG-Liganden. In den hier beschriebenen Komplexen **K1**, **K3**, **K6**, **K7**, **K9** und **K10** liegt der gemittelte Winkel zwischen 5.9 - 10.9° (Tabelle 4.8). In bekannten Zink-Komplexen mit DMEGqu liegt der Wert zwischen 9.0 - 12.6° .^[95b] Die TMGqu ent-

haltenden Komplexe **K2**, **K4**, **K8** und **K11** weisen erwartungsgemäß mit 28.9-30.6 eine deutlich stärkere Torsion auf. Diese liegt im Bereich der für TMGqu-Komplexe mit Zink (27.1-29.6°)^[95b] und Kupfer (27.8-29.8°)^[99] beschriebenen Verdrillungen. Der TEGqu-Komplex **K5** weist mit 28.6° eine ähnliche Torsion wie die TMGqu-Komplexe auf.

5 Eisen-Guanidin-Komplexe

5.1 Stand der Forschung

Die ersten Eisen-Guanidin-Komplexe wurden von Sundermeyer et al. beschrieben.^[104] Die von ihnen synthetisierten Fe-Komplexe weisen ähnliche Struktur motive auf wie die in Kapitel 4 beschriebenen Mangan-Komplexe, es sind hier aber deutlich weniger charakterisierte Verbindungen bekannt. So ist $[\text{Fe}(\text{TMG}_3\text{tren})\text{CH}_3\text{CN}](\text{ClO}_4)_2$ (**G13** · $(\text{ClO}_4)_2$)^[105] bisher der einzige literaturbekannte Komplex, der einen Trisguanidinliganden enthält. Mit den Bisguanidinliganden 2,6-Di(*N,N*-dimethylhexahydropyrimidinimino)methyl)pyridin und Methyldi[2-(2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino))ethyl]amin sind die Komplexe **G14** und **G15** bekannt (Abbildung 5.1).^[104] In beiden Komplexen koordiniert das Eisenatom jeweils an die Guanidinfunktionen, den weiteren N-Donor des Bisguanidins und zwei Chlorid-Liganden.

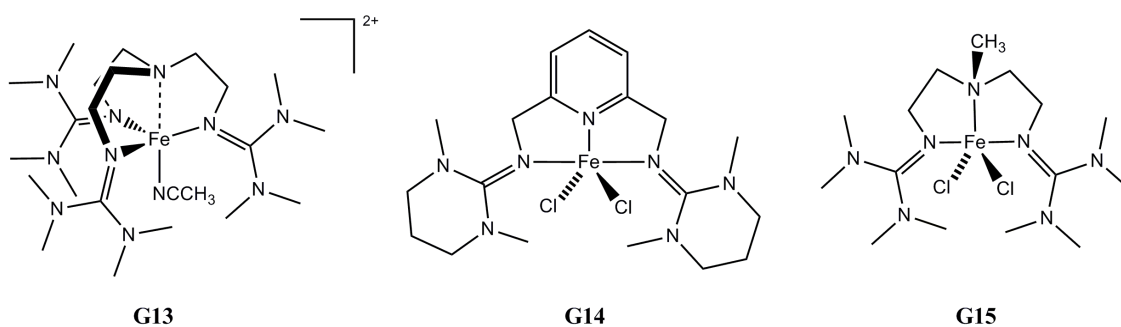


Abbildung 5.1: Übersicht über die im AK Sundermeyer synthetisierten Eisen-Guanidin-Komplexe

Im Jahr 2000 wurde der Komplex $[\text{FeI}_2(\text{btmgp})]$ (**G16**) veröffentlicht, in dem das Eisenatom eine tetraedrische Koordinationsumgebung hat.^[86] Später wurde von Henkel et al. der dikationische Komplex $[\text{Fe}(\text{DMEG}_2\text{e})_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (**G17**· $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$) mit zwei Chelatliganden synthetisiert.^[120] Von Tamm et al. wurde 2010 der Komplex $[(\text{BL}^{\text{iPr}})\text{FeCl}_2]$ mit dem DMEG₂e ähnlichen, ungesättigten Liganden *N,N'*-Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-ylidene)-1,2-ethandiamin (BL^{iPr}) beschrieben. Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen neutralen Chlorid-Komplex.

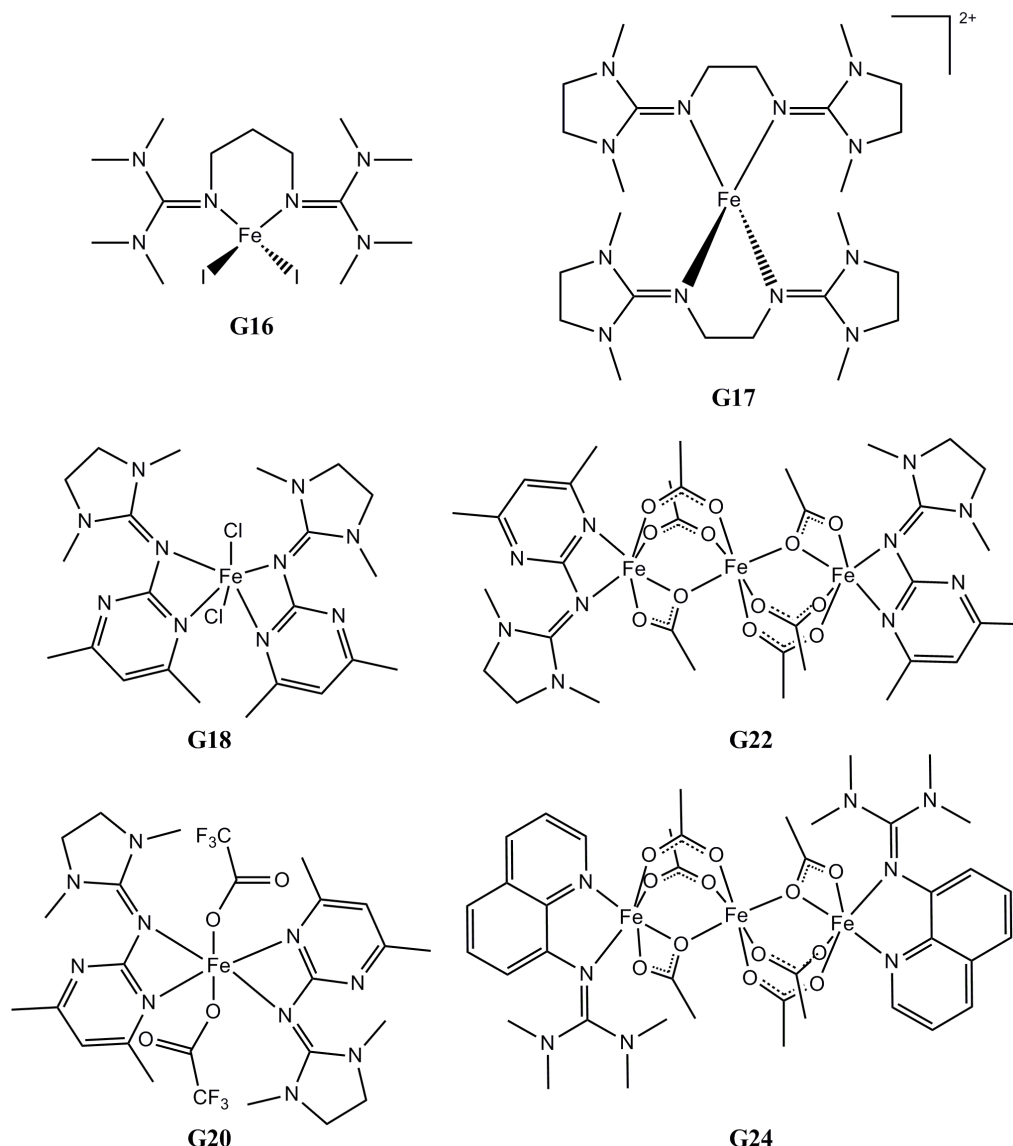


Abbildung 5.2: Beispiele für Eisen-Guanidin-Komplexe aus dem AK Henkel

Aktuell sind im Arbeitskreis Henkel mit dem Hybridguanidinliganden N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-4,6-dimethylpyrimidin-2-amin (DMEGdmpy) und dem entsprechenden TMG-Liganden die einkernigen Komplexe $[\text{Fe}(\text{DMGdmpy})_2\text{Cl}_2]$ (**G18**), $[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2\text{X}_2]$ (**G19a**: X = Br; **G19b**: X = Cl), $[\text{Fe}(\text{DMEGdmpy})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ (**G20**) und $[\text{Fe}(\text{TMGdmpy})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ (**G21**) sowie die dreikernigen Komplexe $[\text{Fe}_3(\text{DMEGdmpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (**G22**) und $[\text{Fe}_3(\text{TMGdmpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (**G23**) charakterisiert worden.^[121] Die Herstellung eines dreikernigen Komplexes gelang außerdem mit dem Liganden TMGqu ($[\text{Fe}_3(\text{TMGqu})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, **G24**).^[121] Alle dreikernigen Komplexe haben eine lineare Anordnung der Eisenatome und sind über Acetat-Liganden verbrückt. Beispiele für diese ein- und dreikernigen Strukturen sind in Abbildung 5.2 gegeben. Außerdem wurde eine Reihe von Guanidinliganden synthetisiert, die zusätzlich eine Carbonsäureester-Funktion enthalten, deren Carbonylsauerstoffatom in den

resultierenden Komplexen vom Eisenatom als weitere Koordinationsstelle genutzt wird.^[121]

5.2 Synthese von Eisen-Guanidin-Komplexen

Bei der Umsetzung der Liganden DMEGqu (**L19**) und TMGqu (**L20**) mit Eisen(III)-chlorid, Eisen(II)-acetat und Eisen(II)-trifluoracetat konnten verschiedene Eisen-Hybridguanidin-Komplexe in guten Ausbeuten hergestellt werden. Durch Abkühlen gesättigter Lösungen, Gasphasendiffusion mit Diethylether oder langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurden für die Einkristall-Strukturanalyse geeignete Kristalle von Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen erhalten (Abbildung 5.3).

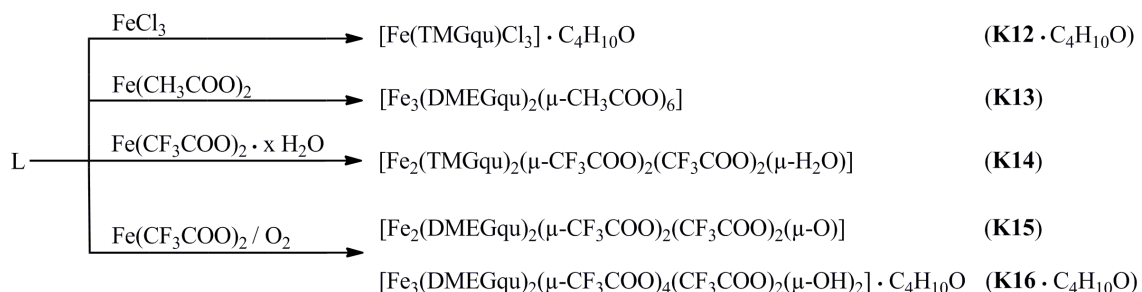


Abbildung 5.3: Synthese der Eisen-Komplexe **K12-K16** (L = DMEGqu oder TMGqu)

Es gelang die Synthese und Charakterisierung von ein-, zwei- und dreikernigen Komplexen. Dabei handelt es sich um jeweils zwei Eisen(II)- (**K13**, **K14**) und Eisen(III)-Verbindungen (**K12**, **K15**) und um einen gemischtvalenten Komplex (**K16**). Wie bei den Mangan-Komplexen führte auch hier der Einsatz von Hydratsalzen nicht zur Protonierung der Liganden.

5.2.1 Eisen(III)-Chlorid-Komplexe

Aus der Umsetzung des Hybridguanidins TMGqu (**L20**) mit FeCl₃ in Acetonitril resultierte der Komplex [Fe(TMGu)Cl₃]·C₄H₁₀O (**K12**·C₄H₁₀O) (Abbildung 5.4).

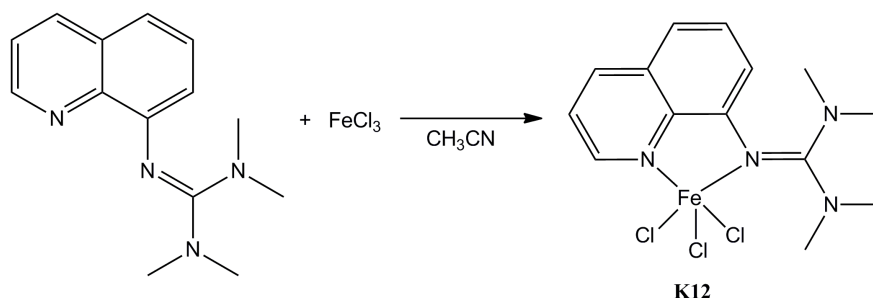


Abbildung 5.4: Synthese des Komplexes **K12**

[Fe(TMGu)Cl₃] (K12)

Die Molekülstruktur von [Fe(TMGu)Cl₃] (**K12**) ist in Abbildung 5.5 dargestellt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Das Eisen(III)-Atom koordiniert an zwei N-Donoratome des TMGu-Liganden und an drei Chlorid-Liganden. Mit $\tau = 0.580$ ergibt sich für das Metallatom eine Koordinationsgeometrie zwischen trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidal.

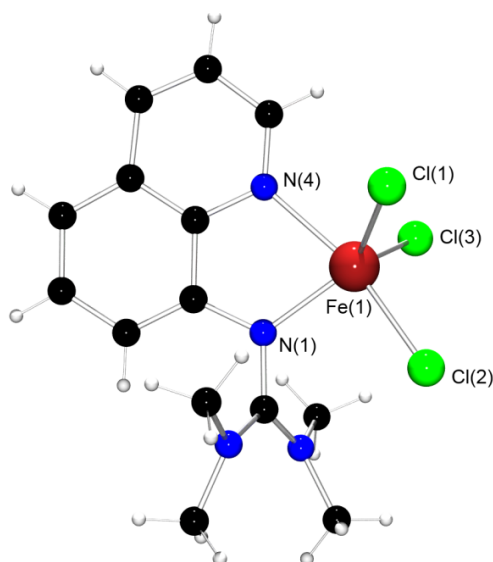


Abbildung 5.5: Molekülstruktur von **K12** in Kristallen von **K12**·C₄H₁₀O

In der Literatur ist eine Reihe von chloridhaltigen Eisen(III)-Komplexen beschrieben worden. Aufgrund der Eigenschaft von Fe(III)-Atomen, die sechsfache Koordination zu bevorzugen, handelt es sich hierbei allerdings häufig um Komplexe mit dreizähligen N-Donorliganden^[122] oder einer zusätzlichen Koordination eines Wassermoleküls^[123], so dass sich für das Eisenatom eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung ergibt.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K12** und **V8**

	K12 ·C ₄ H ₁₀ O	V8
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Fe-N _{gua} bzw. 1	2.022(3)	2.172(2)
Fe-N _{py} bzw. 2	2.182(3)	2.157(2)
Fe-Cl(1)	2.271(1)	2.256(1)
Fe-Cl(2)	2.287(1)	2.211(1)
Fe-Cl(3)	2.236(1)	2.211(1)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N-Fe-N	76.6(1)	74.8(1)

Eisen(III)-Komplexe mit zweizähligen N-Donorliganden und drei Chloridatomen sind selten.^[124] Ein Beispiel ist $[\text{Fe}(\text{pbt})\text{Cl}_3]$ ^[124b] (**V8**) (pbt = 2-(2-Pyridyl)benzothiazol), welches in Tabelle 5.1 **K12** gegenübergestellt ist. Die Fe-Cl-Bindungen sind in **V8** etwas kürzer als in **K12** (**V8**: 2.226(av) Å; **K12**: 2.265(av) Å). In **K12** fällt der deutliche Unterschied in den Fe-N-Abständen auf, das Stickstoffatom der Guanidineinheit ist mit 2.022(3) Å deutlich stärker gebunden als das der Pyridineinheit (2.182(3) Å).

5.2.2 Eisen(II)-Acetat-Komplexe

Die Umsetzung von Eisen(II)-acetat mit dem Hybridguanidin DMEGqu (**L19**) in Acetonitril führte zu dem dreikernigen Komplex $[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K13**) (Abbildung 5.6).

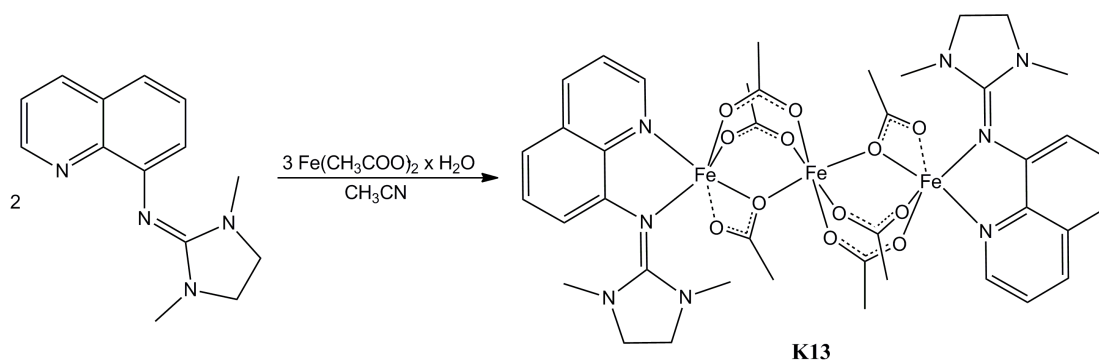


Abbildung 5.6: Synthese des Komplexes **K13**

$[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K13**)

Die Struktur des Komplexes $[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K13**) ist in Abbildung 5.7 dargestellt und eine Übersicht ausgewählter Abstände und Winkel in Tabelle 5.2 gegeben. In dem trinuklearen Komplex sind die Eisenatome linear angeordnet und jeweils über drei Acetat-Liganden miteinander verbunden. Wie in dem entsprechenden Mn-Komplex **K3** (Kapitel 4.2.2) sind von diesen immer zwei bidentat gebunden und das dritte monodentat. Das mittlere Eisenatom, welches auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, bindet an sechs Acetat-Sauerstoffatome, woraus eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung resultiert. Die terminalen Fe-Atome sind von drei Sauerstoff- und den zwei N-Donoratomen des Hybridguanidinliganden quadratisch pyramidal umgeben ($\tau = 0$). Zusätzlich findet eine Wechselwirkung mit dem nicht koordinierten Sauerstoffatom des monodentat gebundenen Acetat-Liganden statt, so dass hier von einer [5+1]-Koordination gesprochen werden kann. Der Abstand zu dem schwach

gebundenen Sauerstoffatom ist mit 2.328(2) Å kürzer als in den Mangan-Komplexen **K3-K5** (2.397(1) in **K5** bis 2.691(2) Å in **K3**).

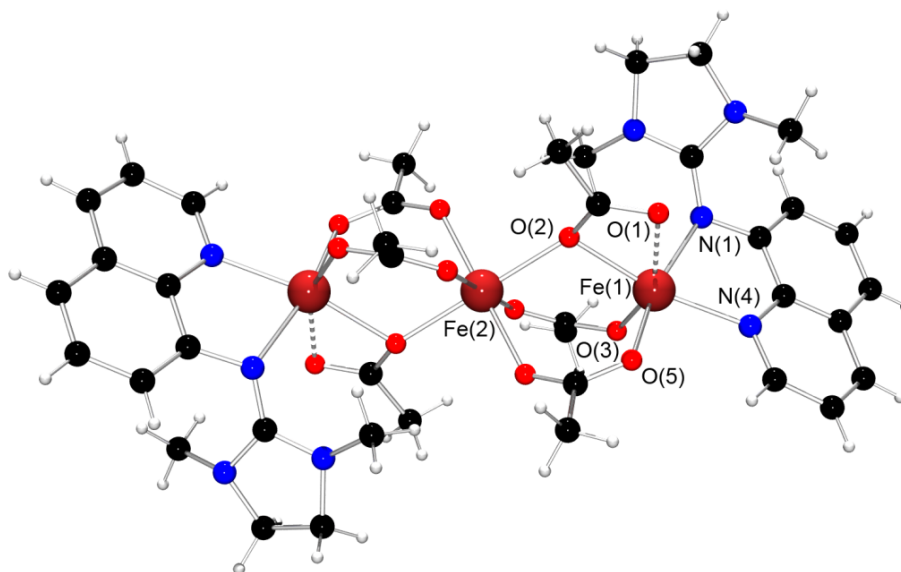


Abbildung 5.7: Molekülstruktur von **K13** im Kristall

In Kapitel 4.1 wurde bereits der entsprechende Komplex **G24** mit TMGqu als Ligand beschrieben. Die charakteristischen Abstände und Winkel beider Verbindungen sind sehr ähnlich (siehe Tabelle 5.2) und wie bei den Mangan-Komplexen ist auch hier eine Carboxylatverschiebung zu beobachten.^[112] Neben den ebenfalls guanidinhaltigen linearen trinuklearen Eisen-Komplexen **G22** und **G23** sind noch weitere Verbindungen dieses Strukturmotivs mit anderen N-Donorliganden bekannt.^[112b, 113c, 125] Beispiele hierfür sind die Komplexe $[\text{Fe}_3(\text{BIPhMe})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]^{[113c]}$ (**V9**) und $[\text{Fe}_3(\text{BIPhOH})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]^{[125]}$ (**V10**) mit den Liganden 2,2'-Bis(1-methylimidazolyl)phenylmethoxymethan (BIPhMe) und Bis(1-methyl-2-imidazolyl)phenylhydroxymethan (BIPhOH). Sie sind in Tabelle 5.2 den Guanidinkomplexen **K13**, **G24** und **G22** gegenübergestellt. Auffällig ist der große Unterschied der $\text{Fe}_t \cdots \text{O}_{\text{fs}}$ -Abstände. Bei den guanidinhaltigen Komplexen variiert dieser von 2.272(2) Å in **G24** bis 2.402(1) Å in **G22**, während er in **V9** (3.325(1) Å) und **V10** (3.408(1) Å) deutlich größer ist. Die Wechselwirkung der terminalen Eisenatome zu den freien Sauerstoffatomen der monodentat gebundenen Carboxylatgruppen ist somit in den Komplexen **K13**, **G24** und **G22** deutlich stärker. Entsprechend der Carboxylatverschiebung sind die $\text{Fe}_t\text{-O}_{\text{mAc}}$ -Bindungen in **V9** mit 2.027(3) Å und **V10** mit 2.063(3) Å deutlich kürzer als in den anderen Komplexen (**K13**: 2.156(1); **G24**: 2.182(2); **G22**: 2.094(1) Å). Die Verbrückung über Acetat-Liganden ermöglicht einen relativ variablen $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ -Abstand, der zwischen 3.591(1) Å (**K13**) und 3.325(1) Å (**V9**) liegt.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K13** und **G22**, **G24** und **V9-V10**

	K13	G24	G22	V9	V10
<i>Abstände [$\text{\AA}$]</i>					
Fe-N _{gua} bzw. 1	2.200(2)	2.208(2)	2.287(1)	2.095(4)	2.103(4)
Fe-N _{py} bzw. 2	2.146(2)	2.141(2)	2.122(1)	2.127(4)	2.147(4)
Fe _t -O _{bAc}	2.068(av)	2.061(av)	2.032(av)	2.088(av)	2.047(av)
Fe _t -O _{mAc}	2.156(1)	2.182(2)	2.094(1)	2.027(3)	2.063(3)
Fe _t ···O _{fS}	2.328(2)	2.272(2)	2.402(1)	3.005(4)	3.043(3)
Fe _t ···Fe _m	3.591(1)	3.584(1)	3.428(2)	3.325(1)	3.408(1)
<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>					
N-Fe _t -N	77.1(1)	77.2(1)	60.2(1)		84.3(1)
Fe _t -O _{mAc} -Fe _m	113.1(1)	110.9(1)	107.8(1)	105.4(1)	106.2(1)

Fe_t = terminales Fe, Fe_m = mittleres Fe, bAc = bidentat gebundenes Acetat; mAc = monodentat gebundenes Acetat; fS = freier Sauerstoff des monodentat gebundenen Acetats

5.2.3 Eisen(II)- und Eisen(III)-Trifluoracetat-Komplexe

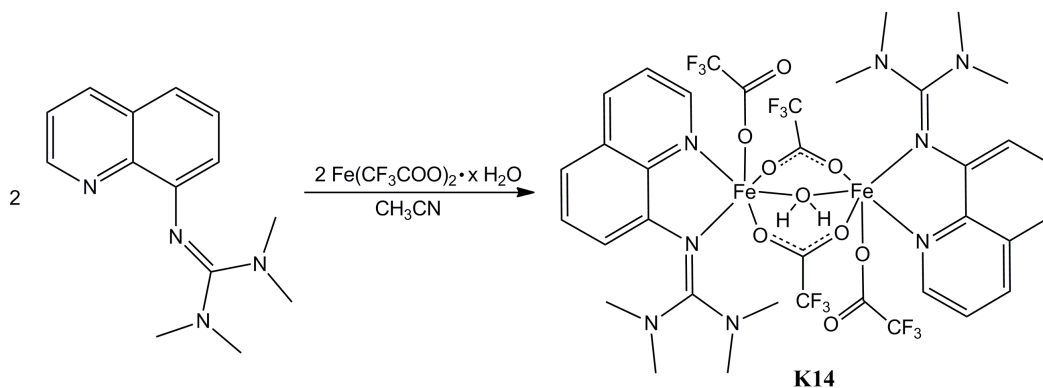
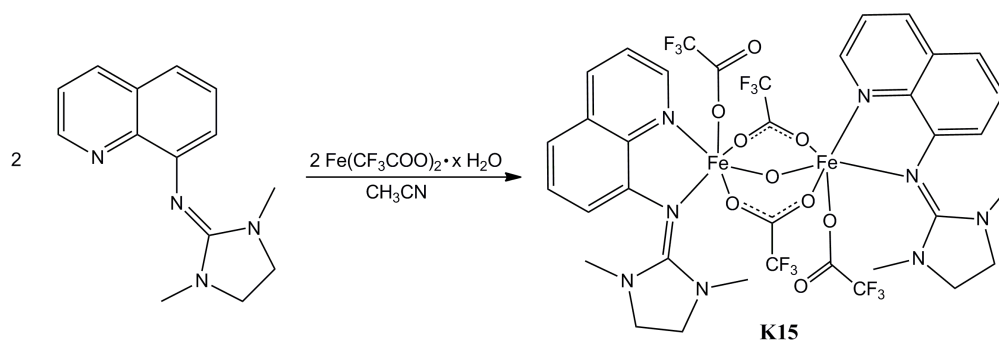
Zweikernige Eisen-Proteine haben in der Natur große Bedeutung, sie sind beispielsweise Bestandteile in den aktiven Zentren des Hämerythrins, der Ribonucleotid-Reduktase und der Methan-Monooxygenase (MMO).^[126] Wie in Kapitel 1.2.1 bereits beschrieben, sind in der reduzierten Form des Hämerythrins die Eisenatome über eine μ -Hydroxo-Brücke und zwei Carboxylat-Seitenketten miteinander verbunden. In der oxidierten Form liegt hingegen eine μ -Oxo-Brücke vor. Aufgrund dieser biologischen Bedeutung des Fe-O-Fe-Strukturmotivs wurde eine Vielzahl von entsprechenden Modellsystemen synthetisiert.^[127] Zunächst wurden nur μ -Oxo- und μ -Hydroxo-Komplexe beschrieben.^[127a, 128] Später wurde Wasser als Ligand eine stabilisierende Wirkung beispielsweise in der Hydroxylasekomponente der Methan-Monooxygenase (MMOH) zugeschrieben, und es wurden auch zweikernige wasserverbrückte Eisen-Komplexe publiziert.^[129] Aus der Zusammenstellung in Tabelle 5.3 wird deutlich, dass sich in μ -Oxo-, μ -Hydroxo- und μ -Aqua-Komplexen die Fe-O-Abstände deutlich voneinander unterscheiden. Die Fe···Fe-Abstände und die Fe-O-Fe-Winkel hingegen variieren bei allen drei Verbrückungsmotiven in einem ähnlichen Bereich.

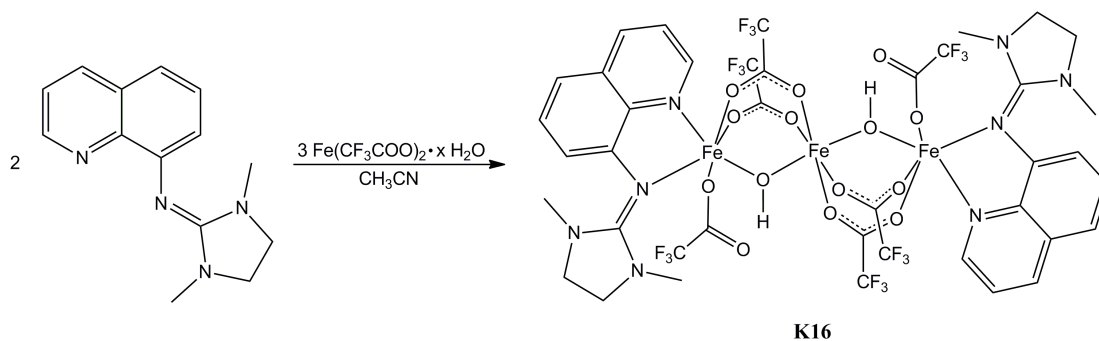
Tabelle 5.3: Bereiche für ausgewählte Abstände und Winkel in zweikernigen Fe-Komplexen mit Fe-O-Fe-Einheit

	μ -Oxo ^[128b-j]	μ -Hydroxo ^[127a, 128g-l]	μ -Aqua ^[129]
Fe-O _{Br.}	1.77 – 1.88	1.94 – 2.06	2.08 – 2.40
Fe···Fe	3.05 – 3.34	3.08 – 3.48	3.04 – 3.65
Fe-O-Fe	113.8 – 134.7	79.1 – 123.9	80.2 – 113.8

O_{Br.} = verbrückendes Sauerstoffatom; bei allen Angaben handelt es sich um Komplexe mit mindestens einer weiteren Verbrückung zwischen den Fe-Atomen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bei der Umsetzung der Hybridguanidine DMEGqu und TMGqu mit wasserhaltigem Eisen(II)-trifluoracetat in Acetonitril polynukleare Fe-Komplexe mit unterschiedlichen Fe-O-Fe-Brückenmotiven und Oxidationszuständen synthetisiert werden. Es gelang zum einen die Darstellung der zweikernigen Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ (**K14**) (Abbildung 5.8) und $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-O})]$ (**K15**) (Abbildung 5.9), wobei es sich bei **K14** um einen μ -Aqua-Komplex und bei **K15** um eine unter oxidativen Einfluss entstandene μ -Oxo-verbrückte Verbindung handelt. Zum Anderen wurde der gemischtvalente dreikernige Eisen-Komplex $[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (**K16**·C₄H₁₀O) mit μ -Hydroxo-Brücken charakterisiert (Abbildung 5.10).

**Abbildung 5.8:** Synthese des Komplexes **K14****Abbildung 5.9:** Synthese des Komplexes **K15**

Abbildung 5.10: Synthese des Komplexes **K16**

[Fe₂(TMGqu)₂(μ-CF₃COO)₂(CF₃COO)₂(μ-H₂O)] (K14**)**

Der neutrale dinukleare Eisen-Komplex [Fe₂(TMGqu)₂(μ-CF₃COO)₂(CF₃COO)₂(μ-H₂O)] (**K14**) ist in Abbildung 5.11 dargestellt, und ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die Eisenatome sind wie in dem entsprechenden Mangan-Komplex **K8** über ein koordinativ gebundenes Wassermolekül und zwei Trifluoracetatgruppen verbrückt. Jedes Fe(II)-Atom hat eine verzerrt oktaedrische Umgebung, die durch zwei N-Donoratome des Hybridguanidins und einen monodentat gebundenen Trifluoracetat-Liganden komplettiert wird. Die Fe-O-Bindungen des verbrückenden Sauerstoffatoms liegen mit 2.259(4) und 2.220(4) Å im typischen Bereich für μ-Aqua-Komplexe (siehe Tabelle 5.3), und es kann somit von der Koordination eines Wassermoleküls ausgegangen werden. Bestärkt wird diese Annahme durch die Ausrichtung der monodentat gebundenen Trifluoracetatgruppen. Die Abstände zwischen ihren ungebundenen Sauerstoffatomen und den verbrückenden Sauerstoffatomen (2.617(6), 2.595(6) Å) lassen auf Wasserstoffbrückenbindungen schließen.

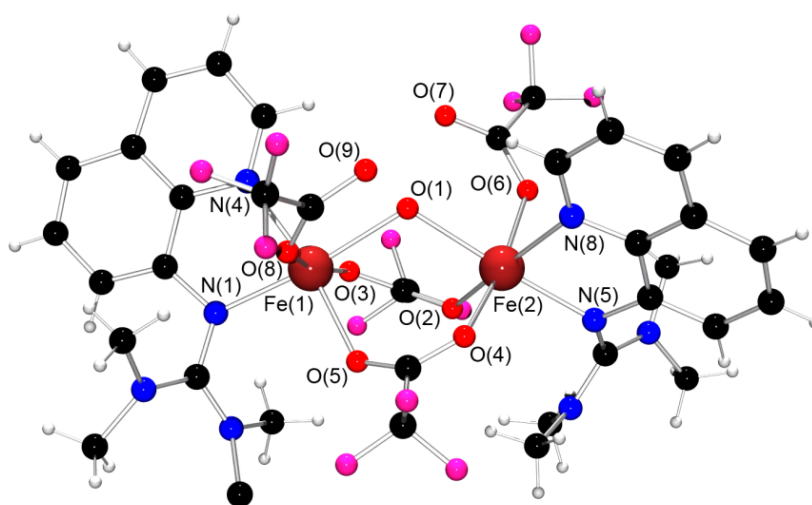
Abbildung 5.11: Molekülstruktur von **K14** im Kristall ohne H-Atome des koordinierten H₂O

Tabelle 5.4: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K14** und **V11**

	K14	V11
<i>Abstände [$\text{\AA}$]</i>		
Fe-N _(gua)	2.118(av)	2.285(av)
Fe-N _(py)	2.157(av)	
Fe-O _{μ-Aqua}	2.259(4)	2.188(4)
	2.220(4)	2.173(4)
Fe(2)-O _{bCarb}	2.149(4)	2.117(5)
Fe(1)-O _{bCarb}	2.092(4)	2.057(5)
Fe(2)-O _{bCarb}	2.094(4)	2.048(5)
Fe(1)-O _{bCarb}	2.139(4)	2.133(5)
Fe-O _{mCarb}	2.134(4)	2.073(5)
	2.160(5)	2.090(5)
Fe $\cdots$ Fe	3.750(1)	3.653(2)
O _{μ-Aqua} $\cdots$ O _{fS}	2.617(6)	2.58
	2.595(6)	2.57
<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>		
Fe-O _{μ-Aqua} -Fe	113.7(2)	113.8(2)

bCarb = bidentat gebundene Carboxylatgruppe, mCarb = monodentat gebundene Carboxylatgruppe

Der Komplex $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{tmen})_2]^{[129a]}$ (**V11**) mit dem Liganden N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoethan (tmen) beinhaltet mit einer μ -Aqua-Brücke und zwei Acetatgruppen ein ähnliches Brückenmotiv wie **K14**. Während der Fe-O _{μ -Aqua}-Fe-Winkel in beiden Komplexen übereinstimmt (**K14**: 113.7(2) $^\circ$; **V11**: 113.8(2) $^\circ$), sind die Fe-O _{μ -Aqua}-Bindungen (**K14**: 2.259(4), 2.220(4) $\text{\AA}$; **V11**: 2.188(4), 2.173(4) $\text{\AA}$) und der Fe $\cdots$ Fe-Abstand (**K14**: 3.750(1) $\text{\AA}$; **V11**: 3.653(2) $\text{\AA}$) in **V11** deutlich kürzer. Die einzelnen Carboxylatbrücken bestehen in beiden Komplexen jeweils aus einer längeren und einer kürzeren Fe-O-Bindung.

[Fe₂(DMEGqu)₂(μ -CF₃COO)₂(CF₃COO)₂(μ -O)] (K15)

Der dinukleare Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-O})]$ (**K15**) ist in Abbildung 5.12 dargestellt und ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Im Gegensatz zu **K14** sind die Eisenatome außer über zwei Trifluoracetat-Liganden über eine μ -Oxo-Brücke miteinander verbunden, was sich in einer deutlich kürzeren Fe-O-Bindung von 1.799(1) $\text{\AA}$ zeigt. Diese liegt im typischen Bereich von (μ -Oxo)(μ -Carboxylato)-verbrückten Systemen (siehe Tabelle 5.3). Die

verzerrt oktaedrische Umgebung der Eisenatome wird auch hier jeweils durch zwei N-Donoratome des Guanidinliganden und ein monodentat gebundenes Trifluoracetatmolekül komplettiert. Die Anordnung der Liganden unterscheiden sich in **K14** und **K15** deutlich: während in **K14** die Guanidineinheiten in Richtung der μ -Carboxylatbrücken gerichtet sind, zeigen sie in **K15** in Richtung der μ -Oxo-Brücke und die beiden Guanidineinheiten liegen dichter beieinander.

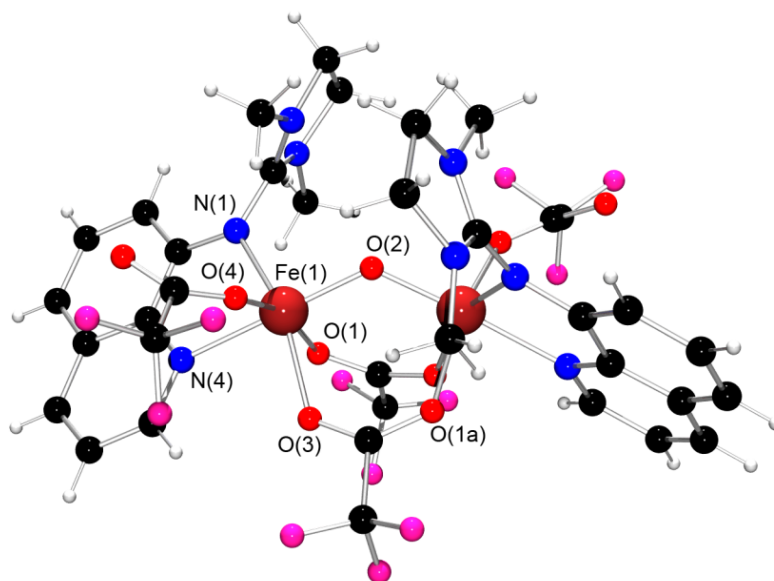


Abbildung 5.12: Molekülstruktur von **K15** im Kristall

Tabelle 5.5: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K15** und **V12**

	K15	V12
<i>Bindungslängen [$\text{\AA}$]</i>		
Fe-N _(gua)	2.075(3)	2.122(2)
Fe-N _(py)	2.178(3)	2.177(2)
Fe-O _{μ-Oxo}	1.799(1)	1.779(2)
Fe-O _{lbCarb}	2.159(2)	2.141(av)
Fe-O _{kbCarb}	2.096(2)	2.053(av)
Fe-O _{mCarb}	2.008(3)	1.999(2)
Fe $\cdots$ Fe	3.217(1)	3.149(1)
<i>Bindungswinkel [$^\circ$]</i>		
N-Fe-N	76.7 (1)	75.0(av)
Fe-O _{μ-Oxo} -Fe	126.8(2)	124.6

lbCarb = bidentat gebundene Carboxylatgruppe (lange Bindung), kbCarb = bidentat gebundene Carboxylatgruppe (kurze Bindung), mCarb = monodentat gebundene Carboxylatgruppe

Der von Bacsá et al. beschriebene Komplex $[\text{Fe}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-O})]^{[128\text{b}]}$ (**V12**) verfügt ebenfalls über zwei Eisenatome, welcher über ein Sauerstoffatom und zwei Trifluoracetatgruppen miteinander verbunden sind. Ebenso wird seine oktaedrische Koordinationsumgebung durch ein monodentat gebundenes Trifluoracetatmolekül und einen bidentat gebundenen N-Donorliganden vervollständigt. Die $\text{Fe-O}_{\mu\text{-Oxo}}$ -Bindung liegt hier mit 1.779(2) Å im gleichen Bereich wie bei **K15**. Der $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ -Abstand ist hingegen mit 3.149(1) Å in **V12** um 0.07 Å kürzer als in **K15** (3.217(1) Å) und der $\text{Fe-O}_{\mu\text{-Oxo}}$ -Fe-Bindungswinkel etwas kleiner (**K15**: 126.80(17); **V12**: 124.57 Å).

$[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-OH})_2]$ (**K16**)

Der dreikernige Komplex $[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (**K16** · $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) ist in Abbildung 5.13 dargestellt und ausgewählte Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die drei Metallatome sind linear angeordnet, wobei das mittlere Eisenatom auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt. Alle Eisenatome haben eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung, wobei das mittlere Fe-Atom an sechs Sauerstoffatome und die terminalen an vier Sauerstoffatome und zwei N-Donoren des Hybridguanidinliganden gebunden sind.

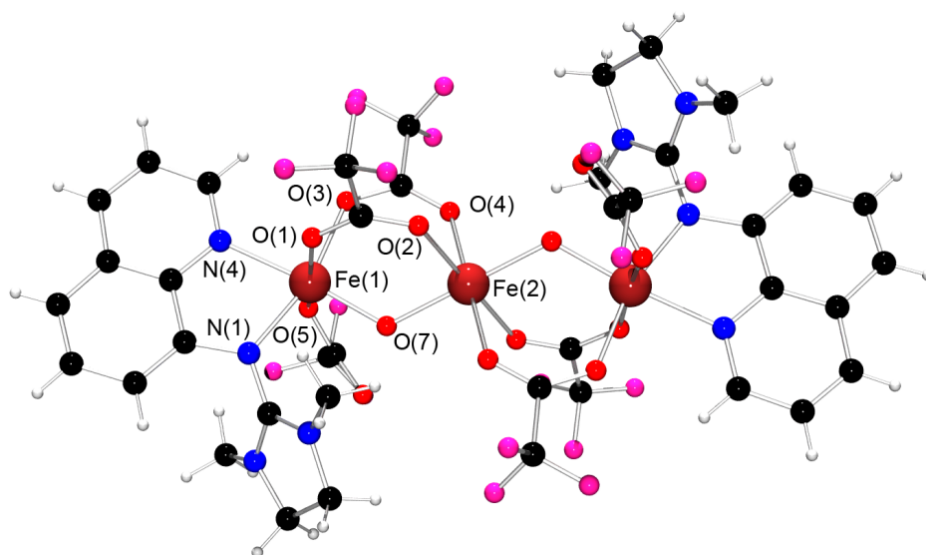


Abbildung 5.13: Molekülstruktur von **K16** in Kristallen von **K16**· $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ohne H-Atome der μ -Hydroxo-Brücken

Die benachbarten Metallatome sind über zwei Trifluoracetat-Liganden und vermutlich eine μ -Hydroxo-Brücke miteinander verbunden. Der Vergleich der Fe-O-Bindungslängen zum Hydroxo-Sauerstoffatom (1.904(2), 2.013(2) Å) mit den typischen Abständen für μ -Hydroxo-Verbindungen (1.94–2.06 Å, siehe Tabelle 5.3) lässt mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine solche Verbrückung schließen. Ein weiteres Indiz für die

OH-Gruppe ist der Abstand zwischen $O_{\mu\text{-Hydroxo}}$ und dem freien Sauerstoffatom des monodentat gebundenen Trifluoracetates (2.739(2) Å), welcher auf eine Wasserstoffbrückenbindung hindeutet. In der Literatur wurden bisher vier lineare dreikernige Eisen-Komplexe beschrieben, bei denen zwei Eisenatome jeweils über zwei Carboxylatgruppen und eine μ -Oxo- bzw. μ -Hydroxo-Gruppe verbunden sind.^[130] Es ergaben sich zwei verschiedene Struktur motive, welche in Abbildung 5.14 dargestellt sind. Beim Strukturmotiv A sind die Fe-Atome über zwei (μ -Hydroxo)bis(μ -carboxylato)-Brücken miteinander verbunden. Beim Strukturmotiv B ist die Verbrückung ähnlich, allerdings handelt es sich hier auf der einen Seite zwar ebenfalls um eine μ -Hydroxo-, aber auf der anderen um eine μ -Oxo-Brücke. Formal sind die beiden Strukturtypen über eine Protonierungs-/Deprotonierungs-Reaktion einer Oxo/Hydroxo-Brücke miteinander verbunden.^[130d] 1992 beschrieben Kurtz Jr. und Mitarbeiter den Komplex $[\text{Fe}_3(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OBz})_4(\text{T1,4DMIP})_2](\text{PF}_6)_3$ ^[130a] (**V13**) (T1,4DMIP = Tris-(1,4-Dimethylimidazol-2-yl)-phosphin), welcher bisher das einzige Beispiel für das Strukturmotiv A ist. Die Fe- $O_{\mu\text{-Hydroxo}}$ -Bindungen ähneln mit 1.933(3) und 1.964(2) Å denen von **K16** und liegen ebenfalls im typischen Bereich für μ -Hydroxo-Brücken.

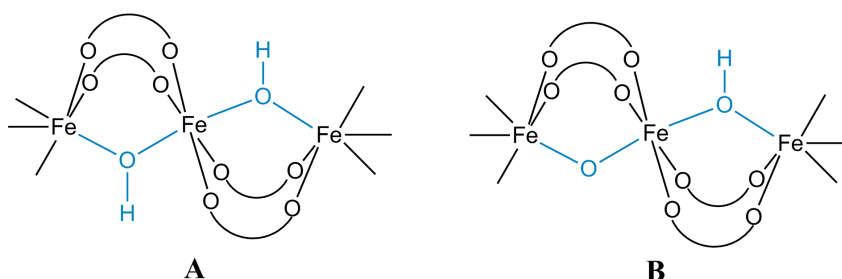


Abbildung 5.14: Struktur motive A und B der Kerne von dreikernigen Eisen-Komplexen

Das Strukturmotiv B wurde erstmals in den Komplexen $[(\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3)\text{Fe}(\mu\text{-OH})(\text{OCarb})_2\text{Fe}(\mu\text{-O})(\text{OCarb})_2\text{Fe}(\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3)]$ mit Acetat- ($\text{OCarb} = \text{OAc}$)^[130b] (**V14**) oder Benzoat-Brücken ($\text{OCarb} = \text{OBz}$)^[130c] (**V15**) ($\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3$ = Hydrotris-(3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl)borat(1-)) 1993 und 1994 von Kitajima et al. beschrieben. In den symmetrischen Komplexen betragen die mittleren Fe-O-Bindungslängen der verbrückenden Sauerstoffatome in beiden Komplexen 1.91 Å. Dieser Wert liegt zwischen den kurzen μ -Oxo- (1.77-1.88 Å) und den längeren μ -Hydroxo-Bindungen (1.94-2.06 Å) von bisher beschriebenen zweikernigen carboxylatverbrückten Eisen-Komplexen. Die Bestimmung der Brücken motive erfolgte über magnetische Messungen und Mössbauer-Spektroskopie. 1999 beschrieben Wieghardt et al. den Eisen(III)-Komplex $[\text{LFe}(\mu\text{-O})(\mu\text{-piv})_2\text{Fe}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-piv})_2\text{Fe}(\mu\text{-piv})_2]$ ^[130d] (**V16**) (L = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-

triazacyclononan, piv = Pivalat(1-)). Dieser Komplex enthält ebenfalls das Strukturmotiv B, ist allerdings unsymmetrisch und hat drei unterschiedlich koordinierte Eisenatome, so dass die μ -Oxo- und μ -Hydroxo-Brücken eindeutig zugeordnet werden können. Für die μ -Oxo-Brücke beträgt der mittlere Fe-O-Abstand 1.804 Å und für die μ -Hydroxo-Brücke 1.935 Å. Ausgewählte Abstände und Winkel der Komplexe **V13-V16** sind in Tabelle 5.6 dem Komplex **K16** gegenübergestellt. Alle Vergleichskomplexe enthalten nur Eisen(III)-Atome, bei **K16** hingegen handelt es sich im Falle von μ -Hydroxo-Brücken um eine neue gemischtvalente Spezies mit formal zwei Fe(III)- und einem Fe(II)-Atom. Für eine genaue Zuordnung wären magnetische Messungen und Mössbauer-Spektroskopie nötig.

Tabelle 5.6: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K16** und **V13-V16**

	K16	V13	V14	V15	V16
<i>Abstände [Å]</i>					
Fe-N _{gua} bzw. 1-3	2.066(2)	2.130(av)	2.159(av)	2.22(av)	2.232(av)
Fe-N _{py}	2.145(2)				
Fe _t -O _C	2.052(av)	1.942(av)	2.034(av)	2.06(av)	2.010(av)
Fe _m -O _C	2.155(av)	2.046(av)	2.059(av)	2.05(av)	2.078(av)
Fe _t -O _{mC}	2.073(2)	-	-	-	1.986(2)
Fe _t -O _{μ-O(H)}	1.904(2)	1.933(3)	1.858(5)	1.89(1)	1.790(1) ^{a)} 1.902(2) ^{b)}
Fe _m -O _{μ-O(H)}	2.013(2)	1.964(2)	1.961(5)	1.92(1)	1.817(2) ^{a)} 1.968(2) ^{b)}
Fe _t ...Fe _m	3.455(1)	3.440(1)	3.392(1)	3.381(1)	3.140(1) ^{a)} 3.391(1) ^{b)}
<i>Bindungswinkel [°]</i>					
Fe _t -O _{μ-O(H)} -Fe _m	123.7(1)	123.9(2)	125.3(2)	125.0(6)	121.1(1) ^{a)} 122.4(1) ^{b)}

Fe_t = terminales Fe, Fe_m = mittleres Fe, C = verbrückende Carboxylatgruppen; mC = monodentat gebundene Carboxylatgruppe; a) b) Bindungen a) zur μ -Oxo b) zur μ -Hydroxo-Brücke

5.3 Vergleich der Eisen-Guanidin-Komplexe

Bisher wurden ein-, drei- und vierkernige Eisen-Guanidin-Komplexe mit verschiedenen Ligandensystemen beschrieben, wobei die Koordinationszahl von vier bis sechs variiert (Kapitel 5.1). Es handelt sich dabei hauptsächlich um Fe(II)-Verbindungen und wenige gemischtvalente Systeme. Mit **K12** und **K14** wurde das Spektrum um Fe(III)-Komplexe erweitert, und **K14** und **K15** sind die ersten zweikernigen Systeme. Im Rahmen dieser Arbeit konnten zudem erstmals Eisen-Guanidin-Komplexe mit μ -Oxo- (**K15**), μ -Hydroxo- (**K16**) und μ -Aqua-Brücken (**K14**) charakterisiert werden. In Tabelle 5.7 sind charakteristische Guanidinbindungen, der Strukturfaktor q und die Koordinationszahlen verschiedener Eisen-Guanidin-Komplexe einander gegenüber gestellt.

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und q -Werte einiger Eisen-Guanidin-Komplexe

	Fe-N _{gua}	C=N _{Imin}	C-N _{Amin1}	C-N _{Amin2}	q	CN
[FeTMGquCl ₃] (K12)	2.022(3)	1.372(4)	1.316(4)	1.345(4)	1.031	5
[Fe ₃ (DMEGqu) ₂ (μ -CH ₃ COO) ₆] (K13)	2.200(2)	1.323(2)	1.348(3)	1.371(3)	0.973	5+1 /6
[Fe ₂ (DMEGqu) ₂ (μ -CF ₃ COO) ₂ (CF ₃ COO) ₂ (μ -H ₂ O)] (K14)	2.075(3)	1.353(4)	1.325(4)	1.339(4)	1.016	6
[Fe ₂ (TMGqu) ₂ (μ -CF ₃ COO) ₂ (CF ₃ COO) ₂ (μ -O)] (K15)	2.117(4)	1.356(7)	1.324(8)	1.344(9)	1.016	6
[Fe ₃ (DMEGqu) ₂ (μ -CF ₃ COO) ₄ (CF ₃ COO) ₂ (μ -OH) ₂] (K16)	2.066(2)	1.354(3)	1.328(3)	1.345(3)	1.013	6
[Fe(TMGG ₃ tren)CH ₃ CN](ClO ₄) ₂ (G13 ·(ClO ₄) ₂) ^[104a, 105]	2.076(av)	1.310(13)	1.364(14)	1.37(2)	0.958	5
(G14) ^[104a]	2.201(av)	1.313(4)	1.349(4)	1.364(4)	0.968	5
[Fe(btmgp)I ₂] (G16)	2.039(av)	1.317(4) 1.320(4)	1.361(4) 1.357(4)	1.361(4) 1.365(5)	0.968 0.970	4
[Fe(DMEGdmpy) ₂ Cl ₂] (G18) ^[121]	2.310(av)	1.332(3)	1.338(4)	1.344(4)	0.993	6
[Fe(DMEGdmpy) ₂ (CF ₃ COO) ₂] (G20) ^[121]	2.212(2)	1.331(2)	1.341(2)	1.342(2)	0.992	6
[Fe ₃ (DMEGdmpy) ₂ (CH ₃ COO) ₆] (G22) ^[121]	2.287(1)	1.324(2)	1.339(2)	1.348(2)	0.985	5+1 /6
[Fe ₃ (TMGdmpy) ₂ (CH ₃ COO) ₆] (G23) ^[121]	2.267(2)	1.336(3)	1.345(3)	1.351(4)	0.991	5+1 /6
([Fe ₃ (TMGqu) ₂ (CH ₃ COO) ₆]) (G24) ^[121]	2.208(2)	1.336(3)	1.349(3)	1.360(4)	0.986	5+1 /6

Auffällig ist der große Variationsbereich der Fe-N_{gua}-Bindung, der unabhängig vom Oxidationszustand des Eisenions von 2.022(3) Å in **K12** bis 2.310(av) Å in **G18** reicht. Die C=N-Doppelbindungen liegen zwischen 1.310(13) Å (**G13**·(ClO₄)₂) und 1.372(4) Å (**K12**). Bei den C-N_{Amin}-Bindungen ist der Bereich mit 1.316(4) Å (**K12**) bis 1.371(3) Å (**K13**) sehr ähnlich. Der Strukturfaktor q (Definition siehe Kapitel 4.3), welcher die Delokalisierung der Doppelbindung innerhalb der C_{gua}N₃-Einheit beschreibt ^[119], ist bei **G18**, **G20** und **G23** nahe 1. Die Ähnlichkeit der einzelnen Bindungslängen bestätigt die nahezu vollständige Nivellierung der C-N-Bindungen. Bei den Komplexen **K14-K16**, welche Trifluoracetat- und Chinolinliganden enthalten, ist q größer als 1 und eine der C-N-Einfachbindungen ist hier die kürzeste Bindung. Analog zu den Mn-Komplexen ist auch hier bei den Komplexen mit aromatischen Guanidinliganden eine stärkere Delokalisierung als bei denen mit aliphatischen Liganden zu verzeichnen. In Tabelle 5.8 sind die Eisen-Guanidin-Komplexe **K12-K16** einander gegenübergestellt. Der vom Liganden vorgegebene Bisswinkel liegt hier in einem engen Bereich von 76.6(1)° in **K12** bis 77.9(av)° in **K14**. Der Fe···Fe-Abstand variiert bei den zwei- und dreikernigen Komplexen zwischen 3.217(1) Å (**K15**) und 3.750(1) Å (**K14**). Wie bereits bei den Mn-Guanidin-Komplexen beobachtet (Kapitel 4.3), ist auch in den Eisen-Komplexen die Metall-N_{gua}-Bindung meist kürzer als die zum N-Donor der Pyridineinheit (**K12**, **K14-K16**). Der dreikernige acetatverbrückte Komplex **K13** stellt wie die entsprechenden Mn-Komplexe **K3-K5** eine Ausnahme mit längerer Fe-N_{gua}-Bindung dar. Der ebenfalls in Kapitel 4.3 beschriebene Einfluss der Guanidineinheit auf die Verdrillung der N_{Amin}R₂-Ebene gegenüber der C_{gua}N₃-Ebene ist auch bei den Fe-Guanidin-Komplexen zu beobachten. Für **K13**, **K14** und **K16**, welche DMEGqu als Liganden enthalten, liegt die Torsion zwischen 7.7 bis 12.7°. Für die TMGqu-haltigen Komplexe **K12** und **K15** ist die Verdrillung mit 25.3 und 29.6° erwartungsgemäß deutlich größer und liegt im Bereich bereits beschriebener Komplexe mit diesem Liganden.^[95b, 99]

Tabelle 5.8: Fe-N-Bindungslängen [Å], Bisswinkel und Ebenenwinkel [°] der synthetisierten Eisen-Guanidin-Komplexe **K12-K16**

	Fe-N _{gua}	Fe-N _{py}	N _{gua} -Fe-N _{py}	∠(N _{Amin} C ₃ , C _{gua} N ₃)
K12	2.022(3)	2.182(3)	76.5(1)	25.3(av)
K13	2.200(2)	2.146(2)	77.1(1)	12.7(av)
K14	2.075(3)	2.178(3)	77.9(av)	7.9(av)
K15	2.117(4)	2.154(4)	76.7(1)	29.6(av)
K16	2.066(2)	2.145(2)	77.5(1)	7.7

6 Guanidinkomplexe als Katalysatoren in der Alkenepoxidierung

Metallkatalysierte Oxidationen von organischen Substraten werden industriell häufig angewendet.^[131] Es ist deshalb von großer Bedeutung, Katalysatoren zu entwickeln, die schnell, selektiv und kostengünstig sind. Außerdem sollten sie in der Lage sein, an den Umsetzungen verschiedenster Substrate mitzuwirken. Epoxide sind aufgrund ihrer Ringspannung sehr reaktive Zwischenstufen und ermöglichen den Zugang zu einer Vielzahl von Verbindungen mit neuen Funktionalitäten. Ihre Herstellung kann unter anderem über die Oxidation von Alkenen erfolgen. Die Epoxidierung von terminalen Olefinen ist aus zwei Gründen besonders interessant. Zum einen sind die entstehenden 1,2-Epoxide vielseitige Startmaterialien für die Synthese komplizierter Moleküle und damit von industrieller Bedeutung. Zum anderen sind die terminalen Olefine aufgrund ihres relativen Elektronenmangels anspruchsvolle Substrate und somit chemisch interessant.^[132] Die Epoxidierung dieser Alkene eignet sich daher gut als Testreaktion für potentielle Oxidationskatalysatoren. Obwohl in diesem Bereich schon viele Anstrengungen unternommen wurden (siehe Kapitel 1.3.2), gibt es dennoch ein großes Interesse, neue, effiziente, selektive, kostengünstige und nicht toxische Katalysatoren zu entwickeln, die bereits unter milden Bedingungen gute Ausbeuten liefern. Weitere Kriterien sind gute Zugänglichkeit, Stabilität und große Substratvielfalt.

Guanidine haben in Kombination mit verschiedenen Metallen bereits ihre katalytische Aktivität in unterschiedlichen Anwendungsbereichen gezeigt.^[92-94] Ihre Fähigkeit auch höhere Oxidationsstufen zu stabilisieren, macht sie zu geeigneten Kandidaten für die Oxidationskatalyse.^[93, 106b, 133] Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene guanidin-haltige Systeme in der Epoxidierung von Alkenen getestet und verglichen werden, um ein Bild über den Einfluss der Ligandenstruktur auf die Aktivität dieser potentiellen Katalysatoren zu ermitteln. Es wurden hier sowohl die bereits gut etablierten Bisguanidine als auch die noch relativ neuen bifunktionellen Guanidin-Amin-Hybridliganden untersucht. Bei diesen sogenannten Hybridguanidinen wird die stark basische N-Donorfunktion der Guanidine mit dem geringeren Raumbedarf einer Amingruppe kombiniert.

Der durch die Amingruppe verminderte sterische Anspruch könnte in den resultierenden Komplexen die Aktivierung von Substraten durch eine bessere Zugänglichkeit zum Metall erleichtern. Desweiteren wurden auch Trisguanidine und andere mehrzählige Guanidine untersucht. Aufgrund ihres hohen katalytischen Potenzials, ihrer biologischen Relevanz und ihrer ökologischen Unbedenklichkeit wurden sowohl Eisen- als auch Mangansalze eingesetzt. Als erstes Testsubstrat wurde das terminale Olefin 1-Octen verwendet, welches schon von verschiedenen Arbeitsgruppen eingesetzt wurde und somit gute Vergleichsmöglichkeiten liefert.^[68, 70b, 71a-f] Zunächst wurde nach einem geeigneten Oxidationsmittel gesucht und die Reaktionsbedingungen optimiert. Eines der Mn-Guanidinsysteme, welches gute katalytische Aktivität zeigte, wurde bezüglich der Substratvielfalt genauer betrachtet. Außerdem wurden erste Untersuchungen zum Mechanismus der Epoxidierung von 1-Octen mit guanidinhaltigen Komplexen durchgeführt.

6.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Für die ersten Epoxidierungsversuche und die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der in Kapitel 4.2.2 beschriebene Komplex $[\text{Mn}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (**K3**) als Katalysator mit 1-Octen als Testsubstrat verwendet (Abbildung 6.1).

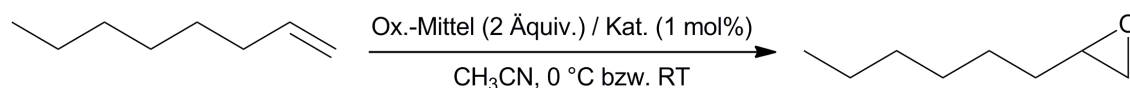


Abbildung 6.1: Epoxidierung von 1-Octen

Die Versuche wurden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden 1 mL der Komplexlösung (5 mM in CH_3CN) zusammen mit 0.5 mmol 1-Octen und Tetradecan als interner Standard in einem Schlenkrohr bei entsprechender Temperatur vorgelegt. Unter Rühren wurden zwei Äquivalente des Oxidationsmittels zugegeben. Um die Reaktion zu beenden, wurde mit Diethylether gequencht und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde über Al_2O_3 filtriert und die Ausbeute und der Umsatz mittels GC-Analyse bestimmt.

Oxidationsmittel

Zunächst wurde die katalytische Wirksamkeit des Komplexes in Kombination mit verschiedenen Oxidationsmitteln untersucht. Neben Sauerstoff stellt Wasserstoffperoxid das optimale Oxidationsmittel dar, weil hierbei nur Wasser als Nebenprodukt entsteht. Bei der Verwendung von 50 %iger H_2O_2 -Lösung konnte eine starke Blasenbildung und

eine Farbveränderung der gelben Reaktionslösung nach braun beobachtet werden, was auf Katalaseaktivität des Komplexes schließen lässt. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur war keine messbare Produktbildung erfolgt. Beim Einsatz von 30 %iger H_2O_2 -Lösung konnte ebenfalls weder bei zwei noch bei vier Äquivalenten des Oxidationsmittels eine Epoxidbildung beobachtet werden. Auch eine langsame Zugabe des Wasserstoffperoxids führte nicht zur Bildung von 1,2-Epoxyoctan.

Eine ebenfalls häufig angewendete Methode ist die *in situ* Bildung von Peressigsäure aus Wasserstoffperoxid und Essigsäure. Entsprechende Versuche wurden im Rahmen dieser Arbeit auf zwei Arten durchgeführt: a) eine frische Mischung H_2O_2 /Essigsäure wurde der Reaktionslösung zugesetzt; b) die Essigsäure wurde zusammen mit dem Komplex und Substrat vorgelegt und anschließend die Wasserstoffperoxidlösung zuge tropft. Beide Methoden zeigten nach 30 min keine Epoxidbildung.

Tabelle 6.1: Ausbeuten und Umsätze der Epoxidierung von 1-Octen mit **K3** als Katalysator unter Verwendung verschiedener PES_K bei Raumtemperatur

	1 mol% Kat.-Beladung				2 mol% Kat.-Beladung		ohne Kat.	
	2 h		24 h		24 h		24 h	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
PES_K 32 %	< 5	17	54	80	70	100	33	70
PES_K 36-40 %	6	16	59	81	76	100	38	68

Eine weitere, auch kommerziell häufig genutzte Alternative stellt Peressigsäure dar, bei deren Einsatz nur Essigsäure als Nebenprodukt entsteht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene kommerzielle Peressigsäuren (PES_K) und eine weniger saure Variante (PES_R) getestet. Bei Verwendung einer 32 %igen PES_K lag die Ausbeute an Epoxyoctan nach 2 h bei Raumtemperatur noch unterhalb von 5 % und nach 24 h betrug sie 54 % bei 70 % Umsatz (Tabelle 6.1). Durch Verdopplung der Katalysatorkonzentration konnte nach 24 h eine Erhöhung auf 70 % Ausbeute bei 100 % Umsatz erreicht werden. Im Vergleichsexperiment ohne Katalysator entstanden 33 % 1,2-Epoxyoctan bei 70 % Umsatz. Der Komplex zeigt somit zwar einen katalytischen Effekt, aber es sind lange Reaktionszeiten nötig. Durch Verdünnen der Peressigsäure mit Acetonitril auf ca. 8 % konnten innerhalb von 60 min ebenfalls keine Ausbeuten oberhalb von 5 % erreicht werden. Die Verwendung einer 36-40 %igen PES_K führte nur zu einer leichten Erhöhung der

Produktmenge, und nach 24 h lag die Ausbeute hier bei 76 %. Bei beiden Peressigsäuren verfärbte sich die gelbe Reaktionslösung nach Zugabe des ersten Tropfens dunkelrot. Durch weitere Zugabe der PES wurde die Lösung wieder gelb. Im nächsten Schritt wurde eine weniger saure und damit für die Komplexe schonendere Peressigsäure eingesetzt, wie sie beispielsweise bereits im Arbeitskreis Stack verwendet worden ist.^[71c, 71g] Diese wird im Gegensatz zu den kommerziellen PES mit einem sauren Ionentauscherharz statt mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt. Die Konzentration dieser Peressigsäure liegt zwischen 8-9 %, ihr genauer Gehalt kann mittels NMR-Untersuchungen ermittelt werden. Durch die Synthese der PES_R ergaben sich zudem gleichbleibende und somit vergleichbare Reaktionsbedingungen. Der Einsatz der PES_R führte zur deutlichen Steigerung der Ausbeuten und Umsätze (Tabelle 6.2). Es hat sich gezeigt, dass die Zugabegeschwindigkeit ein entscheidender Faktor bei der Verwendung der PES_R ist. Durch Zugabe eines Tropfens verfärbte sich die gelbe Lösung dunkelrot (Abbildung 6.2, rechts). Diese Färbung wurde bei langsamer Zugabe zunächst beibehalten und ging während der Reaktion ins Bräunliche über. Wird die gesamte Menge des Oxidationsmittels in einer Portion zugegeben, behielt die Lösung zunächst die gelbe Farbe und wurde erst nach einigen Sekunden rot. Der beobachtete Farbwechsel steht im Zusammenhang mit den erreichten Ausbeuten. Bei schneller Zugabe liegen diese niedriger und sind abhängig von der Zeit bis zum Farbumschlag nach dunkelrot. Je länger dies dauert, desto geringer sind die Ausbeuten, was darauf schließen lässt, dass die dunkelrote Spezies die aktive Form des Katalysators darstellt. Für weitere Versuche hatte sich eine Zugabezeit von 90 s als optimal erwiesen.

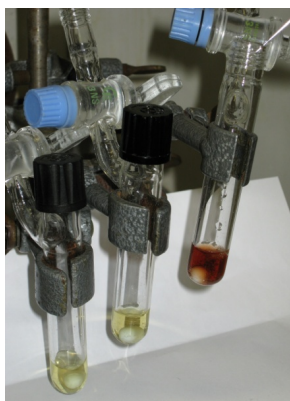


Abbildung 6.2: Die Reaktionslösung vor (gelb) und nach (rot) Zugabe eines Tropfens PES_R

Bei tropfenweise Zugabe der PES_R ergab sich nach 5 min bei 0 °C bereits eine Epoxid- ausbeute von 40 % und bei Raumtemperatur von sogar 52 % bei 70 % Umsatz, was einer turn over number (TON: mol 1-Octen umgesetzt pro mol Mn) von 700 und einer

turn over frequency (TOF: TON pro Sekunde) von 2.23 s^{-1} entspricht. Nach 30 min bei Raumtemperatur beträgt die Ausbeute 65 % und der Umsatz 89 %. Die TON ist somit bei diesen Bedingungen 890 und die TOF 0.49 s^{-1} . Das Kontrollexperiment ohne Katalysator führte nach 30 min bei Raumtemperatur zu einer Ausbeute von 5 %. Die Kombination von PES_R mit dem guanidinhaltigen Mn-Katalysator zeigt somit ein gutes katalytisches Potenzial.

Der isolierte Komplex wies eine gute Lagerstabilität auf und verlor seine Aktivität auch nach mehreren Wochen an der Luft nicht. Untersuchungen mit *in situ* hergestellten 1:1- bzw. 2:3-Mischungen $\text{DMEGqu/Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lieferten bei 1 mol% Katalysatorbeladung (bezogen auf Mn) die gleichen Ergebnisse wie der isolierte Komplex **K3**. Der Einsatz des Katalysators ist damit über den einfachen Weg der *in situ* hergestellten Lösung als auch über den stabilen isolierten Komplex möglich, was die Handhabung dieses Katalysators sehr flexibel macht.

Tabelle 6.2: Epoxidierung von 1-Octen mit **K3** als Katalysator

	5 min				30 min			
	Ausb. [%]	Ums. [%]	TON	TOF [s^{-1}]	Ausb. [%]	Ums. [%]	TON	TOF [s^{-1}]
0 °C	40	57	570	1.90	54	75	750	0.42
RT	52	70	700	2.33	65	89	890	0.49

Katalysatorkonzentration

Durch Absenken der Katalysatorbeladung auf 0.1 mol% lag die Ausbeute bei 0 °C nach 30 min unterhalb von 5 % und bei RT erreichte sie auch nach 60 min lediglich 20 %. Für die weiteren Versuche wurde deshalb eine Katalysatorbeladung von 1 mol% verwendet.

Lösungsmittel

Um den Einfluss des Lösungsmittels zu untersuchen, wurden als weitere Lösungsmittel Aceton, Ethanol, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid eingesetzt. Die entsprechenden Ausbeuten nach 30 min bei RT sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Es zeigte sich, dass das Reaktionsmedium einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Komplexes hat. Mit zunehmender Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels nahm die Epoxidausbeute ab, so betrug sie bei Acetonitril und Aceton (Donorzahl DZ = 14.1 bzw. 17) 65 % und bei den stärker koordinierenden Lösungsmitteln THF (DZ = 20) und

DMF (DZ = 24) 4 % bzw. 8 %.^[134] Ethanol liegt mit einer Donorzahl von 19 zwischen Aceton und THF, was sich auch in der Ausbeute von 13 % widerspiegelte.^[134] Für die weiteren Versuche wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet.

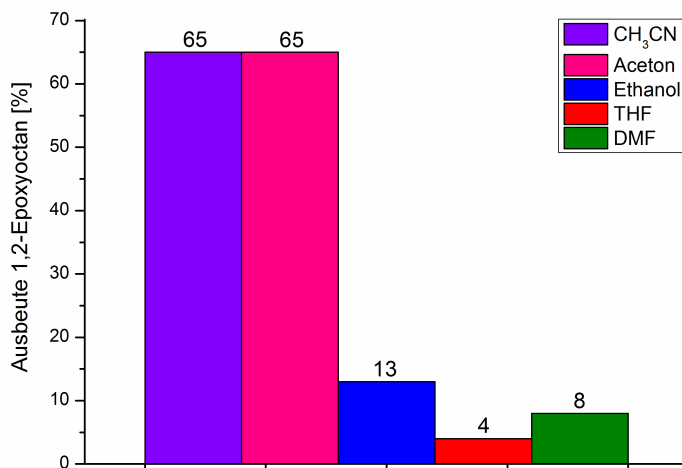


Abbildung 6.3: Einfluss des Lösungsmittels auf die Epoxidierung von 1-Octen

Zusammenfassung der optimierten Bedingungen

Aus den beschriebenen Optimierungsschritten ergibt sich für die folgenden Experimente der Einsatz der Komplexe in Form von *in situ* hergestellten 1:1 Lösungen von Ligand und Mangan(II)-acetat in Acetonitril (5 mM), von denen 1 mL mit 0.5 mmol Alken vorgelegt wurde. Bei schwer löslichen Komplexen wurde entweder die isolierte Form genutzt oder die Komponenten direkt in das Schlenkrohr eingewogen und mit 1 mL CH₃CN versetzt. Die Katalysatorbeladung betrug dabei 1 mol% bezogen auf das Übergangsmetall. Als Oxidationsmittel wurden 2 Äquivalente der weniger sauren PES_R verwendet, welche unter Berücksichtigung des Farbwechsels tropfenweise innerhalb von 90 s zugegeben wurde. Die Reaktion wurde durch Quenchen mit Diethylether gestoppt und die Reaktionslösung über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde über basisches Aluminiumsulfat filtriert und Ausbeute und Umsatz als Mittelwert von mindestens drei Ansätzen mittels GC-Analyse bestimmt. Um einen guten Überblick über die Aktivität der potentiellen Katalysatoren zu haben und diese möglichst gut differenzieren zu können, wurden Ausbeute und Umsatz sowohl bei 0 °C als auch bei RT nach 5 und 30 min bestimmt.

6.2 Screening von Guanidinchinolinliganden

Nachdem der Mn-Komplex **K3** gute Aktivitäten bei der Epoxidierung von 1-Octen gezeigt hat, sollten weitere Untersuchungen mit ähnlichen Ligandensystemen erfolgen. Es sollte geklärt werden, ob auch Eisen-Komplexe mit guanidinhaltigen Ligandensystemen katalytisch aktiv sind und welchen Einfluss die Variation der Guanidineinheit und des Salzes auf die Leistung des Katalysators hat. Zudem wurde der zeitliche Verlauf der Epoxidierung mit **K3** als Katalysator aufgenommen.

Eisen-Komplexe

Um das katalytische Potenzial von Eisen-Guanidin-Komplexen zu untersuchen, wurde das zu **K3** entsprechende Eisensystem aus DMEGqu und Fe(II)-acetat *in situ* hergestellt und bei der Epoxidierung von 1-Octen eingesetzt. Hierbei konnten aber nur geringe Ausbeuten und Umsätze erreicht werden (Tabelle 6.3). Nach 30 min betrug die Ausbeute bei 0 °C 6 und bei Raumtemperatur 12 %. Die Ursache für die schlechteren Resultate im Vergleich zu dem Mn-System ist vermutlich auf eine geringere Stabilität des Eisen-Komplexes gegenüber dem Oxidationsmittel zurückzuführen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Mangansysteme für die weiteren Untersuchungen verwendet.

Tabelle 6.3: Ausbeuten und Umsätze bei der Epoxidierung von 1-Octen mit **L19**/Fe(CH₃COO)₂ als Katalysator

0 °C				RT			
5 min		30 min		5 min		30 min	
Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
< 5	< 5	6	15	7	14	12	19

Variation der Guanidineinheit

Im nächsten Schritt wurden genauere Untersuchungen der Mn-Komplexe unter Variation der Guanidineinheit durchgeführt. Die verwendeten Chinolinliganden sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei dem bereits untersuchten DMEGqu Liganden **L19** wurde die DMEG-Einheit hierzu durch eine TMG- (**L20**), TEG- (**L21**) bzw. DPipG-Einheit (**L22**) ersetzt.

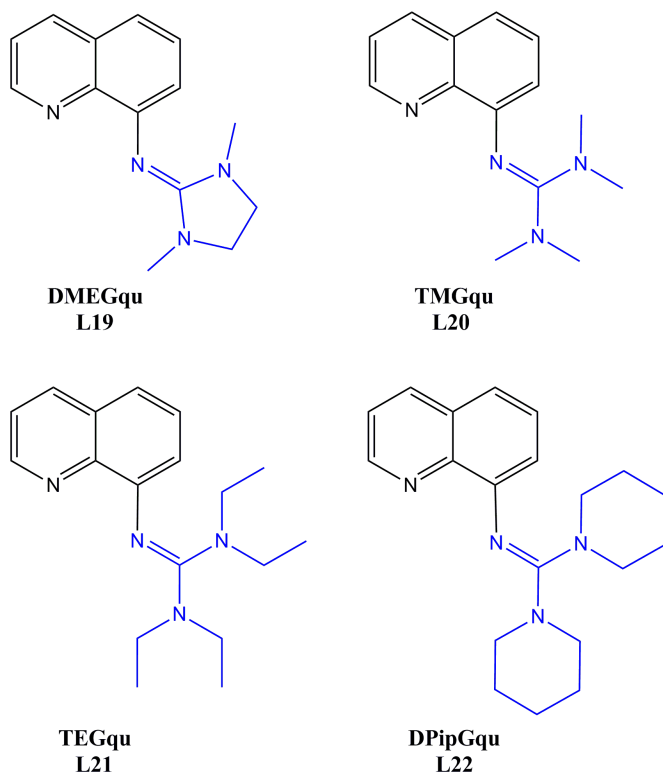


Abbildung 6.4: Verwendete Chinolinliganden unter Variation der Guanidineinheit (blau)

Wie in Tabelle 6.4 gezeigt, hat die Struktur der hier getesteten Guanidineinheiten keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität des Komplexes. Beim Einsatz des isolierten Komplexes $[\text{Mn}_3(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ war zu beobachten, dass die Löslichkeit in Acetonitril im Vergleich zu $[\text{Mn}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ geringer ist. Im Weiteren wurden vornehmlich DMEG-Systeme verwendet.

Tabelle 6.4: Epoxidierung von 1-Octen mit $\text{L}/\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ als Katalysator (**L** = **L19-L22**)

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L19	40	57	54	75	52	70	65	89
L20	36	54	51	71	46	67	62	85
L21	40	56	52	74	51	70	62	86
L22	36	53	51	71	47	67	64	87

Variation des Salzes

Eine weitere Fragestellung war der Einfluss der Mangansalze auf die katalytische Aktivität der resultierenden Komplexe. Hierfür wurde der Ligand DMEGqu neben Mangan(II)-acetat auch mit Mangan(II)-chlorid und Mangan(II)-triflat kombiniert. In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse einander gegenübergestellt. Im Vergleich zum System ohne Katalysator zeigten alle drei Systeme gute katalytische Aktivität. Der Unterschied bei den eingesetzten Mangan(II)-salzen ist gering, lediglich bei 0 °C waren die Ausbeuten des Triflat-Systems mit 45 % nach 5 min und 60 % nach 30 min etwas höher als bei den Chlorid- und Acetat-Systemen (MnCl_2 : 40 und 53 %; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$: 40 und 54 %). Auch hier ergaben sich bei Versuchen mit *in situ* hergestellten Systemen und isolierten Komplexen keine Unterschiede. Es hat sich gezeigt, dass die pulverförmigen Komplexe **K1** und **K3** eine sehr gute Stabilität besitzen. Auch nach Monaten an Luft behielten sie sowohl ihre gelbe Farbe als auch ihre katalytische Aktivität. Aufgrund der geringen Unterschiede in der katalytischen Aktivität und da Mangan(II)-acetat direkt aus dem Chemikalienhandel bezogen werden kann, wurde dies weiterhin als Mn-Quelle verwendet.

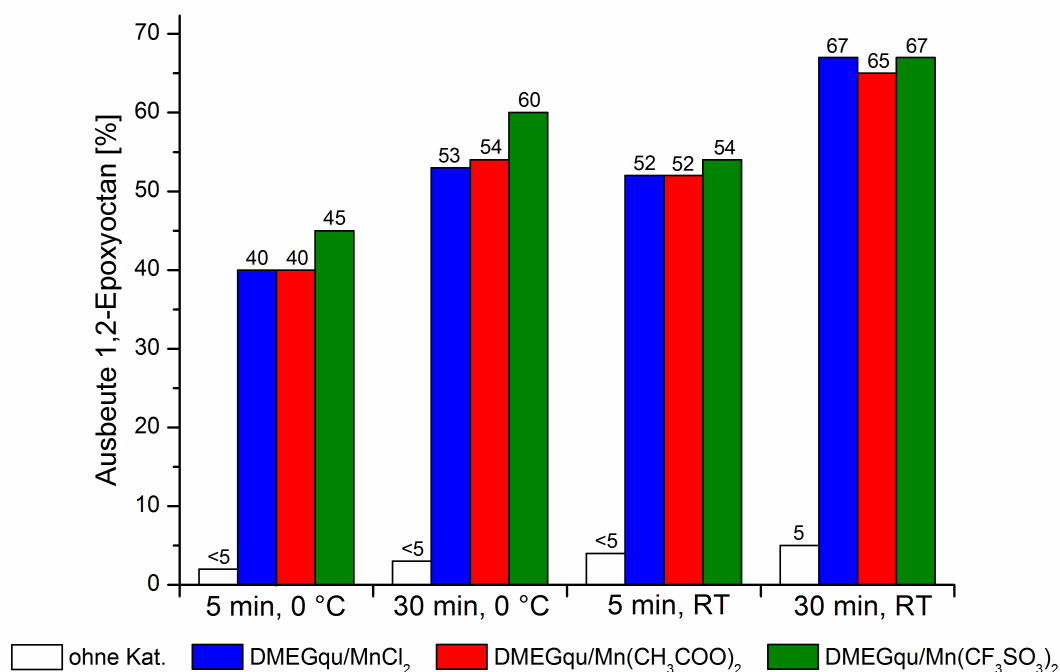


Abbildung 6.5: Einfluss des Mangansalzes auf die Ausbeute

Zeitliche Untersuchungen

In weiteren Untersuchungen wurde der zeitliche Verlauf der Epoxidausbeute während der mit DMEGqu/Mn(CH₃COO)₂ katalysierten Epoxidierung von 1-Octen mit PES_R bei 0 °C (Abbildung 6.6) verfolgt. Die Ausbeute betrug nach 2 min bereits 34 % und stieg dann nahezu linear an, bis die Reaktion nach 60 min mit 68 % fast vollständig abgeschlossen war. Nach 90 min war lediglich eine weitere Zunahme auf 71 % erfolgt.

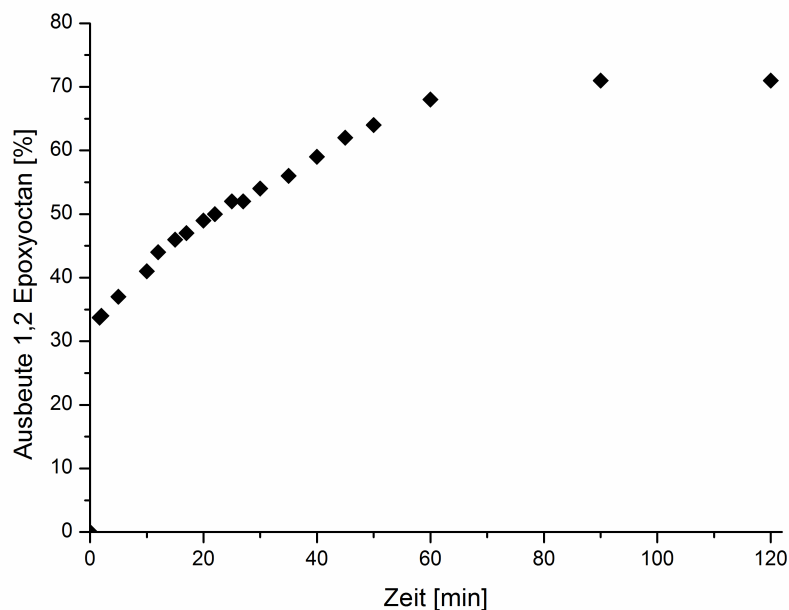


Abbildung 6.6: Zeitlicher Verlauf der Ausbeute an 1,2-Epoxyoctan bei 0 °C mit dem Katalysatorsystem DMEGqu/Mn(CH₃COO)₂

6.3 Systematische Untersuchungen zur Struktur-Wirkungs-Beziehung

Um den Einfluss der Ligandenstruktur auf die katalytische Aktivität der Mn-Komplexe genauer zu untersuchen, wurden weitere Epoxidierungen unter Variation verschiedener Parameter durchgeführt. Es wurden die Grundbausteine *Spacer*, *Amin*- und *Guanidineinheit* systematisch variiert, wobei sowohl aromatische als auch aliphatische Systeme berücksichtigt wurden. Außerdem wurden Bis- und Hybridguanidine einander gegenübergestellt und Imidazoline im Vergleich zu den ähnlich aufgebauten Imidazolidinen getestet. Die Anzahl und Art der Donorfunktionen an den verwendeten Liganden wurde verändert und am Beispiel von *tren*-artigen Liganden der stufenweise Austausch von Pyridin- gegen Guanidineinheiten untersucht. Als weitere mehrzählige Systeme wurden ein Thioether-Bisguanidin und ein Pyrazolyliligand als Vergleichssysteme verwendet.

Da die enantioselektive Epoxidierung von großem Interesse ist, wurde zudem ein chirales Bisguanidinsystem auf seine katalytische Aktivität untersucht.

6.3.1 Verschiedene Pyridin-Systeme

Anhand verschiedener Pyridinliganden sollten zum einen der Einfluss des Bisswinkels und zum anderen der Unterschied zwischen Monoguanidinen und Bisguanidinen untersucht werden (Abbildung 6.7). Die verbrückende Spacereinheit und der daraus resultierende Bisswinkel der Liganden variierten bei diesen Untersuchungen vom Methylen-Spacer in DMEGapy (**L7**) über einen Ethylen-Spacer in DMEGpy (**L23**) zu einem Propylen-Spacer in DMEGepy (**L1**). Im Vergleich zu den Liganden **L7** und **L23** wurden zudem die entsprechenden Bisguanidine DMEG₂py (**L24**) und DMEG₂dmpy (**L29**) getestet. Durch den Vergleich der Ergebnisse von **L23** und DMEGqu ist außerdem eine Aussage über den Einfluss einer Chinolin- gegenüber einer Pyridineinheit möglich.

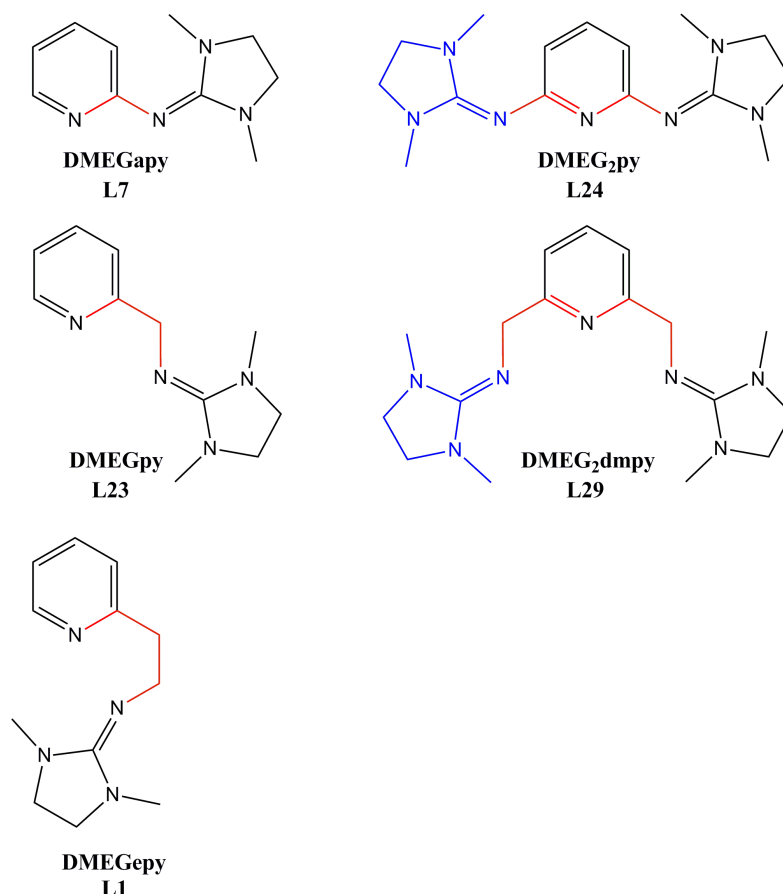


Abbildung 6.7: Verwendete Pyridinliganden unter Variation der Bisswinkel (rot) und der Anzahl der Guanidineinheiten (blau)

In Tabelle 6.5 sind die Ergebnisse für die Epoxidierungen von 1-Octen mit den *in situ* hergestellten Katalysatorlösungen, basierend auf den Liganden in Kombination mit

Mangan(II)-acetat, dargestellt. Beim Liganden DMEGapy mit Methylen-Spacer zeigte sich eine deutlich schlechtere Aktivität im Vergleich zu den anderen Hybridguanidinen. Während mit **L23** und **L1** nach 5 min bei 0 °C bereits eine Ausbeute von 58 bzw. 55 % erreicht wurde, betrug diese mit **L7** nur 38 %. Auch nach 30 min bei Raumtemperatur war der Unterschied noch deutlich (**L7**: 68 %; **L23**: 79 %; **L1**: 84 %). Zwischen den Liganden **L23** und **L1** waren hingegen keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Aufgrund der sauren und oxidativen Bedingungen bei der Epoxidierung ist die Stärke der koordinativen Bindung eine zentrale Größe für die Stabilität des Komplexes und beeinflusst seine katalytische Aktivität. Der aus dem Methylen-Spacer resultierende ungünstige Bisswinkel für die Koordination von Mn-Atomen macht sich somit in der Aktivität des Katalysatorsystems bemerkbar. Die flexibleren Ethylen- und Propylenbrücken ermöglichen günstigere Bisswinkel und stabilisieren somit die Mn-Komplexe besser.

Bei den Vergleichen der Monoguanidine **L7** und **L23** mit den jeweiligen Bisguanidinen **L24** und **L29** traten in beiden Fällen keine Unterschiede auf. Die These einer besseren Aktivierung der Substrate durch Komplexe mit Hybridguanidinen im Vergleich zu bisguanidinstabilisierten Systemen konnte somit in diesen Versuchen nicht bestätigt werden.

Tabelle 6.5: Epoxidierung von 1-Octen mit $\text{L/Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ als Katalysator

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L7	38	54	64	86	56	75	68	90
L23	58	75	75	98	72	91	79	97
L1	55	72	75	93	78	93	84	99
L24	39	53	61	83	57	76	67	88
L29	56	72	73	91	77	92	83	99

Um den Einfluss der Amineinheit zu untersuchen, können die Ergebnisse des Pyridinliganden **L23** mit denen des Chinolinliganden **L19** verglichen werden. Beide verfügen über die gleiche Guanidineinheit und über eine Ethylenbrücke. Sie unterscheiden sich somit nur in der Amineinheit, welche bei **L19** zu einer starren Verbrückung führt (Abbildung 6.8).

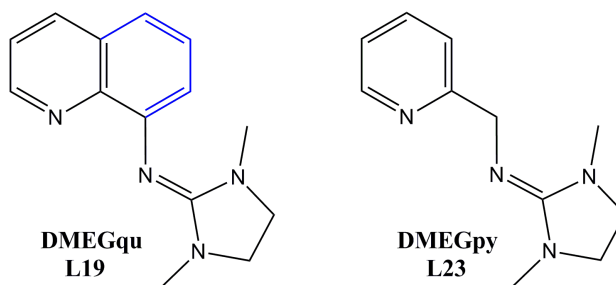


Abbildung 6.8: Struktureller Vergleich zwischen DMEGqu (**L19**) und DMEGpy (**L23**)

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse in Tabelle 6.6 zeigt einen deutlichen Einfluss der Amineinheit. Während mit dem Chinolinliganden nach 5 min bei 0 °C eine Ausbeute von 40 % erreicht wurde, lag sie mit dem Pyridinliganden bereits bei 58 %. Die turn over number beträgt unter diesen Bedingungen bei **L19** 570 und bei **L23** 750, was einer turn over frequency von 1.90 bzw. 2.50 s⁻¹ entspricht. Nach 30 min erhöhte sich die Ausbeute mit DMEGpy auf 75 % bei einem Umsatz von 98 %, mit DMEGqu hingegen lagen die Ausbeute bei 54 % und der Umsatz bei 75 %. Auch bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 30 min waren die Unterschiede noch deutlich. Mit **L19** wurde eine Ausbeute von 65 % bei einem Umsatz von 89 % erreicht, mit **L23** war die Reaktion mit einem Umsatz von 97 % bereits nahezu abgeschlossen und die Ausbeute betrug 79 %. Das DMEGpy/Mn(CH₃COO)₂-System besitzt somit größeres katalytisches Potenzial im Vergleich zum DMEGqu/Mn(CH₃COO)₂-System. Der Grund für diesen Unterschied könnte die flexiblere benzyliche Ethylenbrücke beim pyridinhaltigen Liganden im Gegensatz zur durch den zusätzlichen aromatischen Ring starren Verbrückung beim Chinolinsystem sein.

Tabelle 6.6: Epoxidierung von 1-Octen mit L/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator

		5 min				30 min			
		Ausb. [%]	Ums. [%]	TON	TOF [s ⁻¹]	Ausb. [%]	Ums. [%]	TON	TOF [s ⁻¹]
L19									
	0 °C	40	57	570	1.90	54	75	750	0.42
	RT	52	70	700	2.33	65	89	890	0.49
L23									
	0 °C	58	75	750	2.50	75	98	980	0.54
	RT	72	91	910	3.03	79	97	970	0.54

Im Rahmen einer Kooperation mit dem AK Tamm wurden die ebenfalls pyridinhaltigen Komplexe $[(\text{TL}^{\text{tBu}})\text{MnCl}_2]$ (**T1**) und $[(\text{TL}^{\text{tBu}})\text{MnOTf}]\text{OTf}$ (**T2**)^[135] (Abbildung 6.9) auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der Epoxidierung von 1-Octen untersucht.

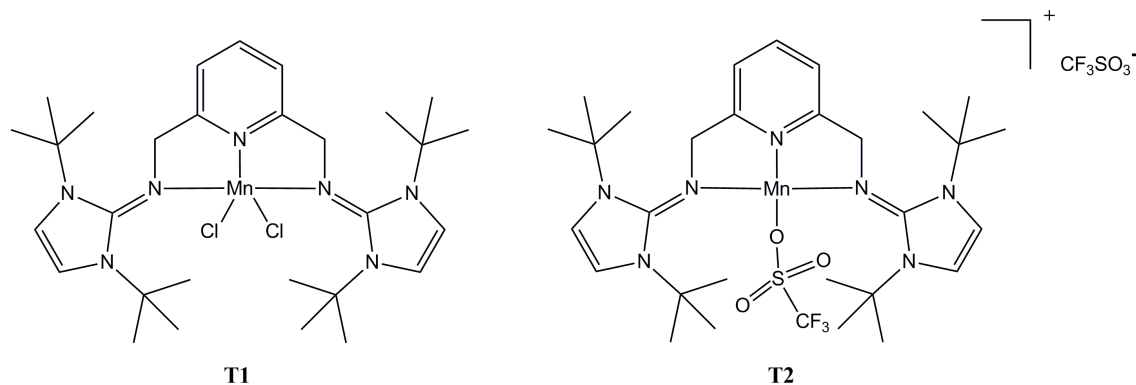


Abbildung 6.9: Strukturen der Komplexe $[(\text{TL}^{\text{tBu}})\text{MnCl}_2]$ (**T1**) und $[(\text{TL}^{\text{tBu}})\text{MnOTf}]\text{OTf}$ (**T2**)

Der hierin enthaltene Ligand 2,6-Bis[(1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-imino)methyl]-pyridin (TL^{tBu}) ähnelt in seinem Aufbau dem Liganden DMEG₂dmpy, enthält aber innerhalb der Guanidingruppe das ungesättigte Imidazolin im Gegensatz zum gesättigten Imidazolidin in DMEG-Einheiten. Durch diesen ungesättigten Substituenten kann die Elektronendichte im Ring effektiv delokalisiert werden, woraus eine starke Polarisierung der C=N-Bindung resultiert (Abbildung 6.10).^[135-136] Die imidazolinbasierten Bisguanidine sind deshalb stärkere Donoren als solche mit gesättigten Substituenten.

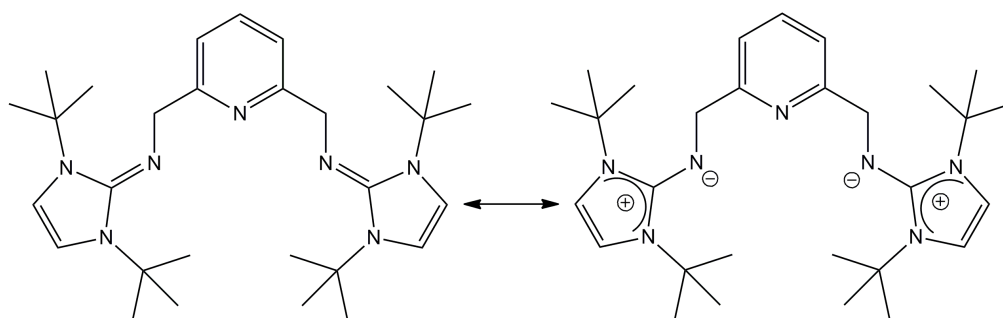


Abbildung 6.10: Resonanzstrukturen des Liganden TL^{tBu} ^[135]

Die Komplexe **T1** und **T2** wurden von Sabina Filimon (*AK Tamm, TU Braunschweig*) synthetisiert und als isolierte Komplexe eingesetzt. Die hellgelben Verbindungen fielen durch ihre geringe Stabilität auf. Der Komplex **T1** ist zudem nur mäßig in Acetonitril löslich. Die Katalysatorlösungen wurden deshalb unter Schutzgas hergestellt. Aus den gelben Lösungen beider Komplexe fiel bei Luftkontakt feiner brauner Niederschlag aus, der sich bei der Zugabe von Peressigsäure wieder auflöste. Ein Farbwechsel, wie er bereits bei den zuvor getesteten Katalysatorsystemen zu beobachten war, trat auch bei

diesen Komplexen auf. Allerdings wurden bei den Imidazolinsystemen die Reaktionslösungen zunächst farblos, und der Farbwechsel zu rotbraun war deutlich zeitverzögert. Beim Komplex **T1** war bei 0 °C die Reaktionslösung auch nach 30 min noch farblos und die Ausbeuten waren mit 5 bzw. 13 % vergleichsweise gering (Tabelle 6.7). Auch bei Raumtemperatur war die Bildung der farbigen Spezies erst nach ca. 10 min zu beobachten. Die Ausbeute betrug nach 5 min lediglich 14 %, während sie nach 30 min bereits 60 % erreichte. Es ist dementsprechend auch bei diesem System davon auszugehen, dass die farbige Spezies die aktive ist. Bestätigt wurde dies durch die Ergebnisse mit dem Komplex **T2**. Der Farbwechsel war hier zwar ebenfalls zeitverzögert, trat aber deutlich schneller auf als bei **T1**. Bei 0 °C war innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag nach rotbraun zu beobachten. Dementsprechend lag die Ausbeute nach 5 min mit 26 % deutlich über der des Chlorid-Systems. Auch nach 30 min und nach 5 min bei Raumtemperatur zeigte das Triflat-System mit 45 bzw. 44 % Ausbeute eine deutlich höhere Aktivität. Nach 30 min bei RT war auch bei **T1** der Farbwechsel erfolgt und die Ausbeuten sind bei beiden Systemen mit ungefähr 60 % identisch. Die Bildung der farbigen aktiven Spezies ist somit der entscheidende Schritt.

Tabelle 6.7: Epoxidierung von 1-Octen mit **T1** oder **T2** als Katalysator

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
T1	5	15	13	25	14	25	60	91
T2	26	38	45	65	44	66	61	90

Im Vergleich zu dem strukturell ähnlichen Liganden **L29** zeigten beide Komplexe eine geringere katalytische Aktivität, und auch die anderen pyridinhaltigen Systeme sind bessere Katalysatoren (Tabelle 6.5). Der Einfluss der Manganquelle bleibt bei diesem Vergleich der Guanidinliganden mit gesättigten und ungesättigten Substituenten unberücksichtigt, darauf wird aber in Kapitel 6.3.3 am Beispiel eines aliphatisch-verbrückten Imidazolinsystemes noch genauer eingegangen.

6.3.2 Ethylpyridin-Systeme

Nachdem die pyridinhaltigen Guanidinsysteme im Vergleich mit den chinolinhaltigen Systemen ein deutlich höheres katalytisches Potenzial gezeigt haben, erfolgten am Beispiel des Ethylpyridin-Systems genauere Untersuchungen. Wie bereits beim chinolinhaltigen System, wurde auch hier sowohl der Einfluss der Guanidineinheit als auch der verwendeten Manganquelle untersucht und der zeitliche Verlauf der Epoxidierung verfolgt.

Variation der Guanidineinheit

Um den Einfluss der Guanidineinheit bei pyridinhaltigen Systemen zu untersuchen, wurde diese variiert und Liganden mit DMEG-, TMG-, TEG-, DPipG-, DMorphG- bzw. MorphDMG-Einheit eingesetzt (Abbildung 6.11). Die Liganden unterscheiden sich in ihrem sterischen Anspruch sowie, bedingt durch die intra-Guanidin-Verdrillung, in ihrer Donorstärke voneinander.^[137]

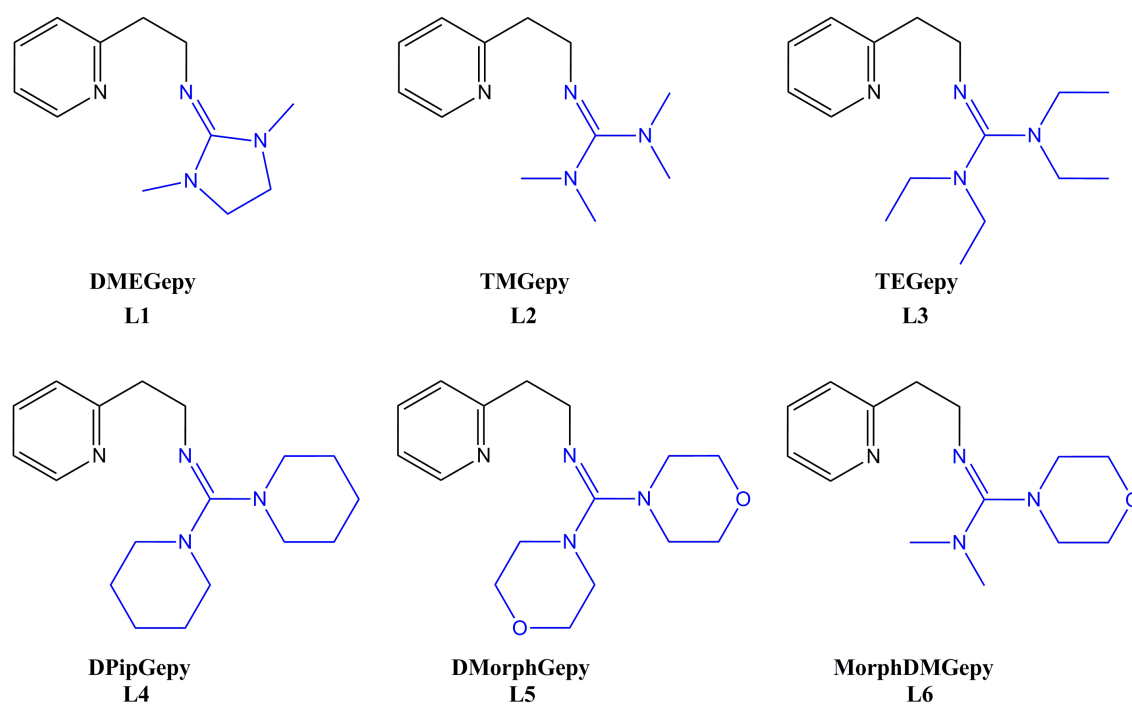


Abbildung 6.11: Variation der Guanidineinheit bei Liganden mit Ethylpyridin-Funktion

Die Liganden wurden 1:1 mit Mangan(II)-acetat kombiniert und *in situ* als Katalysatoren bei der Epoxidierung von 1-Octen eingesetzt. Wie in Tabelle 6.8 gezeigt, wies das Ligandensystem DMEGepy bei 0 °C sowohl nach 5 als auch nach 30 min mit 55 bzw. 76 % Ausbeute deutlich höhere Aktivität auf als die anderen Systeme. Die Liganden **L2-L6** unterscheiden sich hingegen mit Ausbeuten von 46-49 und 61-66 % kaum von-

einander. Bei Raumtemperatur war nach 5 min der gleiche Trend zu erkennen. Während die Ausbeute mit **L1** bereits 78 % betrug, lag sie bei den anderen Ethylpyridinliganden zwischen 64 und 68 %. Nach 30 min war die Umsetzung des 1-Octens bei allen Systemen nahezu vollständig und die Ausbeuten lagen um 80 %. Der Ligand DMEGepy, bei dem die Guanidineinheit den geringsten sterischen Anspruch hat, besitzt somit die größte katalytische Aktivität. Obwohl auch bei den anderen Systemen der Raumbedarf der Guanidineinheit in der Reihenfolge TMGepy, TEGepy, MorphDMEGepy, DMorphGepy und DPipGepy noch weiter steigt, zeigte sich hier keine Veränderung der Aktivität.

Tabelle 6.8: Epoxidierung von 1-Octen mit $\text{L}/\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ als Katalysator ($\text{L} = \text{L1-L6}$)

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L1	55	72	75	93	78	93	84	99
L2	46	62	64	83	66	83	83	98
L3	48	64	62	81	64	82	76	96
L4	45	61	61	82	66	85	77	98
L5	48	64	62	82	66	86	78	98
L6	49	65	66	85	68	88	80	99

Variation des Salzes

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Mangansalzes auf die katalytische Aktivität der resultierenden Komplexe untersucht. Dazu wurde der Ligand DMEGepy neben Mangan(II)-acetat auch mit Mangan(II)-chlorid und Mangan(II)-triflat *in situ* eingesetzt. Die in Abbildung 6.12 graphisch dargestellten Ergebnisse zeigen einen signifikanten Unterschied zwischen den verwendeten Mangan(II)-salzen. Die Kombination von DMEGepy mit $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ hebt sich in ihrer katalytischen Aktivität positiv von den anderen Systemen ab. Dies wurde besonders nach 5 min bei 0 °C deutlich, hier betrug die Ausbeute mit Mangan(II)-acetat bereits 55 % während mit Mangan(II)-chlorid 43 % und mit Mangan(II)-triflat 42 % erreicht wurden. Nach 30 min und bei Raumtemperatur waren die Unterschiede zwischen dem Acetat- und dem Chlorid-System geringer. Die Kombination mit $\text{Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ hingegen zeigte auch unter diesen Bedingungen geringere Aktivität. So betrug die Ausbeute nach 5 min bei RT lediglich 54 %, während sie

bei den beiden anderen Systemen über 70 % liegt (DMEGepy/MnCl₂: 73 %; DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂: 78 %).

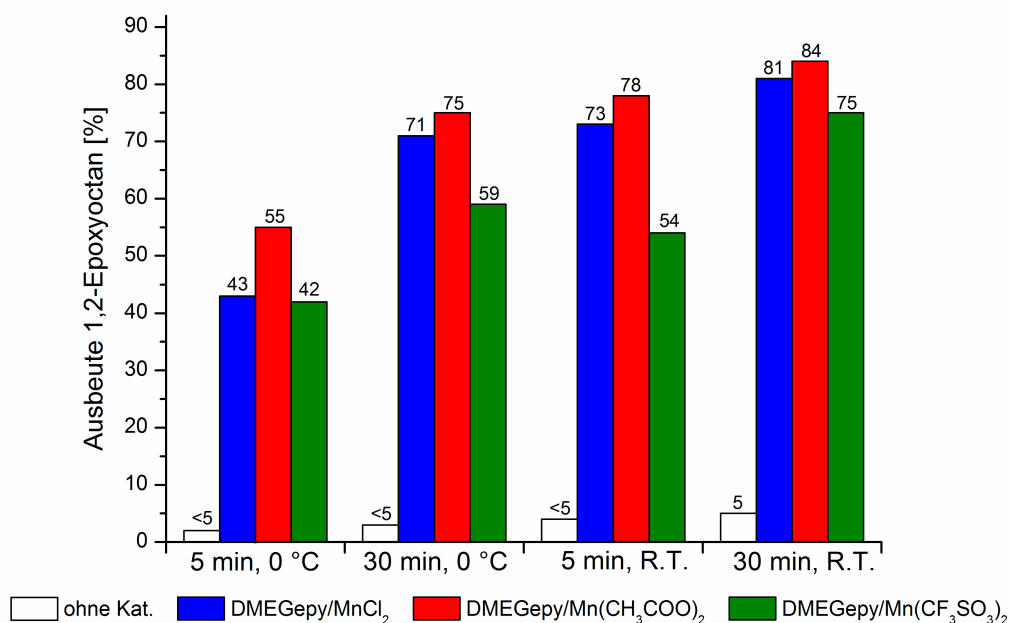


Abbildung 6.12: Einfluss des Mangansalzes auf die Ausbeute

Bei den in Kapitel 6.2 beschriebenen DMEGqu Systemen fiel der Unterschied bei der Kombination des Liganden mit den verschiedenen Manganquellen gering aus und das Triflat-System zeigte bei 0 °C etwas bessere Ausbeuten. Der Einfluss des Mangansalzes ist somit abhängig vom eingesetzten Ligandensystem.

Zeitliche Untersuchungen

Der zeitliche Verlauf der mit DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂ katalysierten Epoxidierung von 1-Octen mit PES_R als Oxidationsmittel wurde bei 0 °C verfolgt. In Abbildung 6.13 ist die Entwicklung der Epoxidausbeute im Vergleich zum DMEGqu/Mn(CH₃COO)₂ System dargestellt. Die Ausbeute betrug mit DMEGepy nach 2 min bereits 48 %, mit DMEGqu hingegen 34 %. Die Ausbeute stieg im weiteren Verlauf mit **L1** steil an, bis die Reaktion nach ungefähr 30 min abgeschlossen war und ein Wert von 77 % Epoxyoctan erreicht wurde. Mit DMEGqu war die Epoxidierung zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen und die Ausbeute stieg weiter linear an. Nach über 60 min wurde hier der Endwert von 71 % erreicht. Das pyridinhaltige System zeigte somit zum einen eine höhere katalytische Aktivität als der Katalysator mit dem Chinolinliganden, und zum anderen war auch die maximal erreichbare Ausbeute an Epoxyoctan bei 0 °C um 7 % größer.

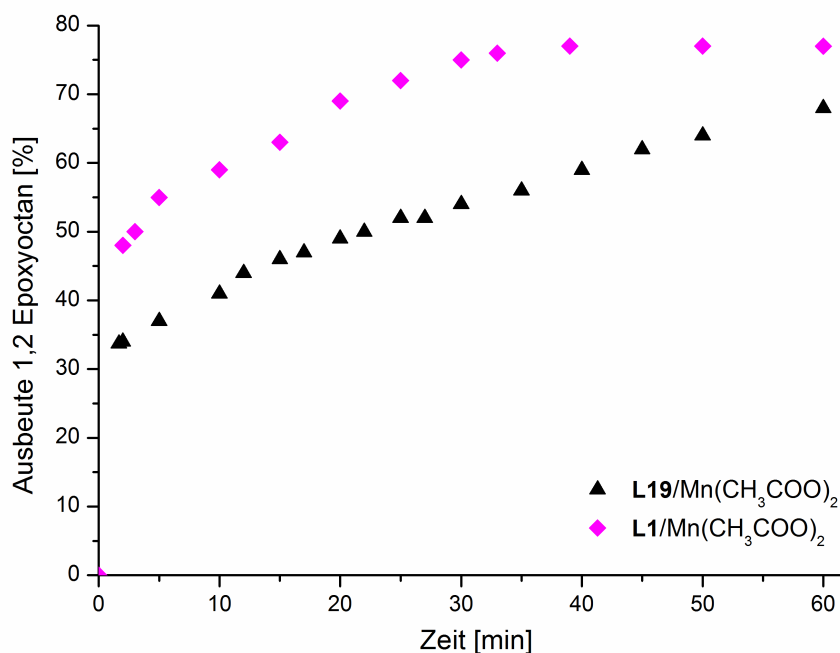


Abbildung 6.13. Zeitlicher Verlauf der Epoxidausbeute bei der Verwendung von **L1** bzw. **L19** bei 0 °C

6.3.3 Vergleich imidazolin- und imidazolidinhaltiger Guanidinliganden

Im Rahmen einer Kooperation mit dem AK Tamm wurden neben den Komplexen des pyridinhaltigen Imidazolinliganden $\text{TL}^{i\text{Bu}}$ (Kapitel 6.3.1) auch $[(\text{BL}^{i\text{Pr}})\text{MnCl}_2]$ (**T3**) und $[\text{Mn}(\text{BL}^{i\text{Pr}})_2]\text{OTf}_2$ (**T4**) mit dem aliphatischen Imidazolinliganden *N,N'*-Bis(1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-ylidene)-1,2-ethandiamin ($\text{BL}^{i\text{Pr}}$) auf ihr Potenzial als Epoxidierungskatalysatoren untersucht (Abbildung 6.14).^[107, 138] Für den Vergleich mit imidazolidinhaltigen Guanidinliganden wurde das strukturell ähnliche Bisguanidin DMEG_2e (**L25**, Abbildung 6.16) in Kombination mit verschiedenen Mangansalzen eingesetzt.

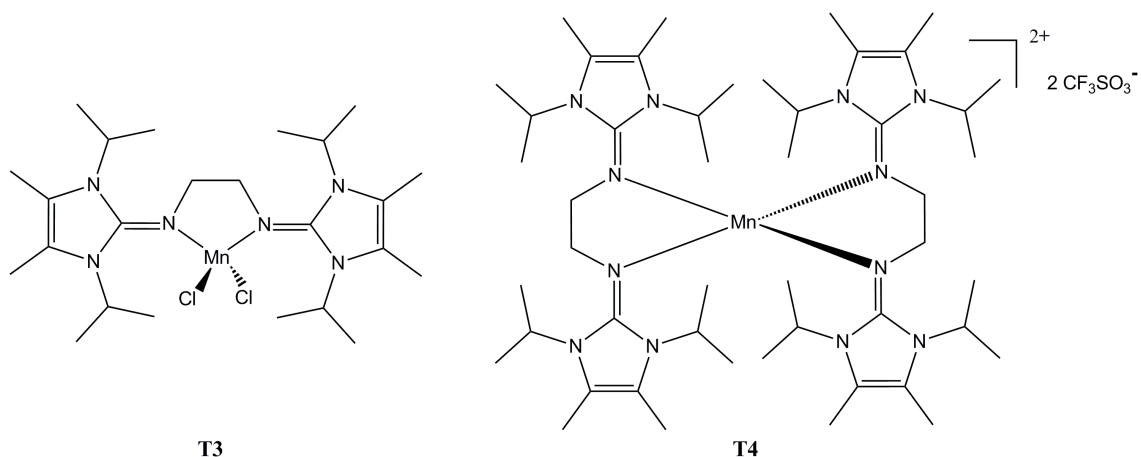


Abbildung 6.14: Strukturen von $[(\text{BL}^{i\text{Pr}})\text{MnCl}_2]$ (**T3**) und $[\text{Mn}(\text{BL}^{i\text{Pr}})_2]\text{OTf}_2$ (**T4**)^[107, 138]

Wie bereits in Kapitel 6.3.1 beschrieben, ermöglicht der Imidazolinsubstituent auch in BL^{iPr} eine Delokalisierung der Elektronendichte über den Ring, woraus sich die in Abbildung 6.15 dargestellten Resonanzstrukturen ergeben.

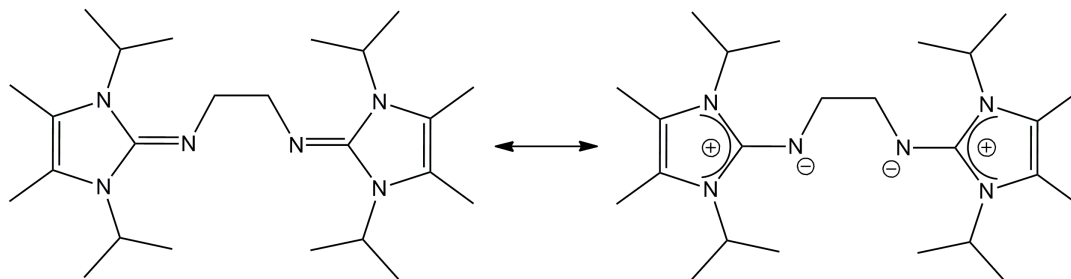


Abbildung 6.15: Resonanzstrukturen des Liganden BL^{iPr} [107]

Die Komplexe **T3** und **T4** wurden von Thomas Glöge (*AK Tamm, TU Braunschweig*) synthetisiert und als isolierte Komplexe eingesetzt. Aufgrund ihrer geringen Stabilität wurde die Komplexlösung von **T4** unter Schutzgas hergestellt, und **T3** wurde aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Acetonitril direkt eingewogen und mit 1 mL des Lösungsmittels versetzt. Die Ausbeuten und Umsätze bei der Epoxidierung von 1-Octen mit PES_R sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst.

Tabelle 6.9: Epoxidierung von 1-Octen mit **T3**, **T4** oder **L25/S** als Katalysator (S = MnCl₂, Mn(OTf)₂, Mn(OAc)₂)

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
T3	< 5	10	12	23	32	50	61	88
T4	5	11	18	28	48	67	65	86
DMEG₂e/								
MnCl ₂ (G9)	< 5	12	15	26	18	30	59	85
Mn(OTf) ₂	30	47	48	69	44	64	62	87
Mn(OAc) ₂	31	51	52	77	45	66	58	82

Die Lösungen beider Komplexe waren vor Beginn der Reaktion bräunlich gefärbt. Bei Zugabe der Peressigsäure wurden diese farblos bzw. bei Raumtemperatur wechselte die Farbe der Komplexlösung **T4** nach gelb. Bei 0 °C blieben die Reaktionslösungen auch nach 30 min farblos und die Ausbeuten waren gering (**T3**: 12 %; **T4**: 18 %). Bei RT ist

ein Farbwechsel nach dunkelrot zu beobachten, dieser fand bei der Reaktionslösung mit **T4** bereits kurz nach der Peressigsäurezugabe statt, während er bei der mit **T3** erst nach ca. 4.5 min eintrat. Dieser Unterschied ist auch in den Ausbeuten nach 5 min wieder zu finden, hier haben sich bei **T3** 32 %, bei **T4** hingegen 48 % Epoxyoctan gebildet. Nach 30 min zeigten die beiden Komplexlösungen mit 65 % (**T4**) und 61 % (**T3**) Ausbeute keine signifikanten Unterschiede mehr.

Vergleicht man die Ergebnisse der chloridhaltigen Imidazolinkomplexe **T1** und **T3** miteinander, war nach 5 min bei RT eine bessere katalytische Aktivität für das aliphatische System zu verzeichnen, was auf die langsamere Bildung der farbigen Spezies bei **T1** zurückzuführen ist. Bei den Triflat-Systemen **T2** und **T4** hingegen schnitt in Korrelation mit dem schnelleren Farbwechsel bei 0 °C das pyridinverbrückte System besser ab. Bei Raumtemperatur lagen die Ergebnisse im gleichen Bereich. Nach 30 min bei RT waren die Ausbeuten mit 60-65 % bei allen getesteten imidazolinhaltigen Komplexen gleich. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Bildungsgeschwindigkeit der farbigen Spezies der entscheidende Schritt ist. Die Triflat-Systeme haben in beiden Fällen gegenüber den Chlorid-Systemen bei 0 °C eine bessere katalytische Aktivität gezeigt. Zwischen den aliphatisch und aromatisch verbrückten Ligandensystemen konnte keine Tendenz festgestellt werden, da hier einmal das pyridinhaltige und einmal das aliphatisch ethylenverbrückte System bessere Ergebnisse lieferte.

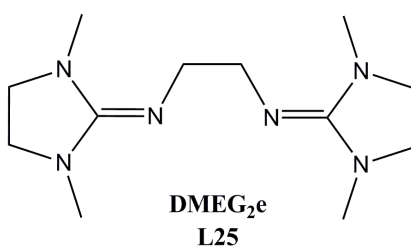


Abbildung 6.16: Struktur des Liganden DMEG_{2e} (**L25**)

Zum Vergleich mit Bisguanidinen, die gesättigte Guanidineinheiten enthalten, wurden Versuche mit dem Liganden DMEG_{2e} (**L25**) durchgeführt. Mit diesem Liganden ist der Chlorid-Komplex [Mn(DMEG_{2e})Cl₂] (**G9**)^[106c] bekannt (Kapitel 4.1), in welchem das Manganatom wie in **T3** bidentat an den Liganden und an zwei Chloratome gebunden ist. Das hellbraune Pulver wurde aufgrund seiner mäßigen Löslichkeit in Acetonitril direkt in das Schlenkrohr vorgelegt und mit CH₃CN versetzt. Zum Vergleich mit **T4** wurde außerdem das System DMEG_{2e}/Mn(CH₃COO)₂ verwendet. Dazu wurde das Salz

eingewogen und 1 mL einer 5 mM Ligandenlösung zugesetzt. Ergänzend wurde auf die gleiche Weise das Mangan(II)-triflat-System untersucht.

Die bräunliche Lösung des Chlorid-Komplexes wurde bei Zugabe der PES_R farblos. Bei 0 °C trat innerhalb von 30 min kein weiterer Farbwechsel auf, während sich bei RT die Reaktionslösung nach ca. 10 min dunkelrot verfärbte. Beim Triflat-System fand der Farbwechsel nach dunkelrot sofort bei der Zugabe der Peressigsäure statt. Bei Verwendung von Mangan(II)-acetat war nur eine Verzögerung von wenigen Sekunden zu beobachten. Wie nach der Bildungsgeschwindigkeit der farbigen Spezies zu erwarten, waren die erreichten Ausbeuten beim Triflat- und beim Acetat-System ähnlich und beide Systeme sind aktiver als der Chlorid-Komplex (Tabelle 6.9). Während mit Mn(CF₃SO₃)₂ und Mn(CH₃COO)₂ bei 0 °C nach 30 min 48 bzw. 52 % Epoxid gebildet wurden, waren es beim Chlorid-System lediglich 15 %. Auch bei Raumtemperatur lag hier die Ausbeute nach 5 min mit 18 % gegenüber 44 und 45 % niedriger. Nach 30 min bei Raumtemperatur werden mit allen drei Systemen 58-62 % Epoxyoctan erreicht.

Beim Vergleich der imidazolin- und imidazolidinhaltigen Systeme zeigten die Chlorid-Komplexe **T3** und **G9** nur nach 5 min bei RT einen Unterschied. Beim BL^{iPr}-Komplex lag durch die Bildung der farbigen Spezies nach 4.5 min die Ausbeute mit 32 % über der des DMEG_{2e}-Komplexes (18 %). Bei den Triflat-Systemen waren die Ausbeuten mit **L25** bei 0 °C deutlich höher als mit BL^{iPr}, bei RT sind sie hingegen ähnlich. Die Unterschiede zwischen den getesteten aliphatischen Imidazolin- und Imidazolidinliganden sind auf die variierende Dauer bis zum Farbwechsel zurückzuführen.

6.3.4 Untersuchungen weiterer aliphatischer Systeme

Beim Vergleich der Ergebnisse des DMEG_{2e}/Mn(CH₃COO)₂-Systems mit denen der bisher getesteten Guanidinliganden fällt auf, dass hier die Ausbeuten und Umsätze deutlich geringer sind. Deshalb sollte in einem nächsten Schritt geklärt werden, ob aliphatische Guanidine generell schlechtere katalytische Aktivität besitzen als aromatische. Dazu wurden die Hybridliganden DMEG_{dmae} (**L27**) und DMEG_{pyrae} (**L28**) (Abbildung 6.17) in Kombination mit Mangan(II)-acetat getestet.^[99] Diese Liganden unterscheiden sich gegenüber DMEG_{2e} durch den Austausch einer Guanidineinheit gegen zwei Methylgruppen bzw. einen fünfgliedrigen Heterozyklus, der den zweiten Stickstoff-Donor mit einschließt.

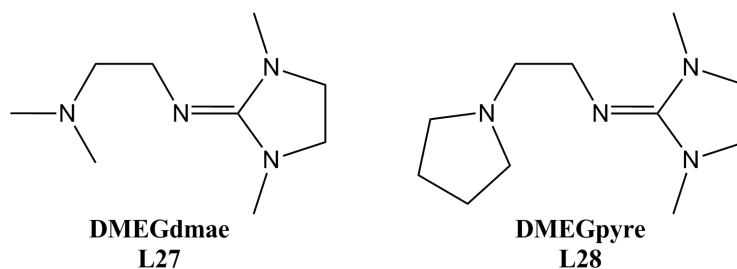


Abbildung 6.17: Strukturen der aliphatischen Liganden DMEGdmae (**L27**) und DMEGpyre (**L28**)

Die Liganden DMEGdmae und DMEGpyre wurden *in situ* mit Mangan(II)-acetat umgesetzt. Die farbige Spezies bildet sich bei Raumtemperatur sowohl mit **L27** als auch mit **L28** bereits nach einer kurzen Verzögerung während der PES_R-Zugabe. Bei 0 °C fand der Farbwechsel mit DMEGpyre erst nach ca. 15 min statt, während er mit DMEGdmae auch unter diesen Bedingungen nur leicht verzögert war.

Tabelle 6.10: Epoxidierung von 1-Octen mit L/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator (L = **L27**, **L28**)

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L27	30	49	47	71	43	65	58	85
L28	9	19	35	61	39	65	55	85
L25	31	51	52	77	45	66	58	82

Entsprechend diesem Verhalten ist die katalytische Aktivität mit **L28** bei 0 °C sowohl nach 5 min als auch nach 30 min geringer als mit **L27** (Tabelle 6.10). DMEGpyre erreichte nach 5 min bei 0 °C 9 % Ausbeute, DMEGdmae hingegen 30 %. **L27** gleicht in seinem katalytischen Verhalten unter allen getesteten Reaktionsbedingungen dem von **L25**. Der Austausch der DMEG-Einheit gegen zwei Methylgruppen hat somit keinen Einfluss auf die Aktivität des Komplexes. Durch den starren Heterozyklus in **L28** wird anscheinend die Bildung der farbigen Spezies gehemmt, was sich bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C merklich auswirkt. Zudem hat sich gezeigt, dass auch die aliphatischen Liganden DMEGdmae und DMEGpyre in Kombination mit Mangan(II)-acetat eine geringere katalytische Aktivität als die bisher getesteten aromatischen Guanidinliganden aufweisen.

6.3.5 Untersuchung tren-artiger Systeme

Im nächsten Schritt wurden mittels tripodaler Ligandensysteme die Einflüsse von Pyridin- und Guanidineinheiten einander gegenüber gestellt. Ausgehend vom Liganden Tris(2-pyridylmethyl)amin (tmpa) mit drei Pyridineinheiten, wurden diese stufenweise über TMGuns-penp und TMG₂apme bis zum TMG₃tren durch die Guanidineinheit TMG ersetzt (Abbildung 6.18).

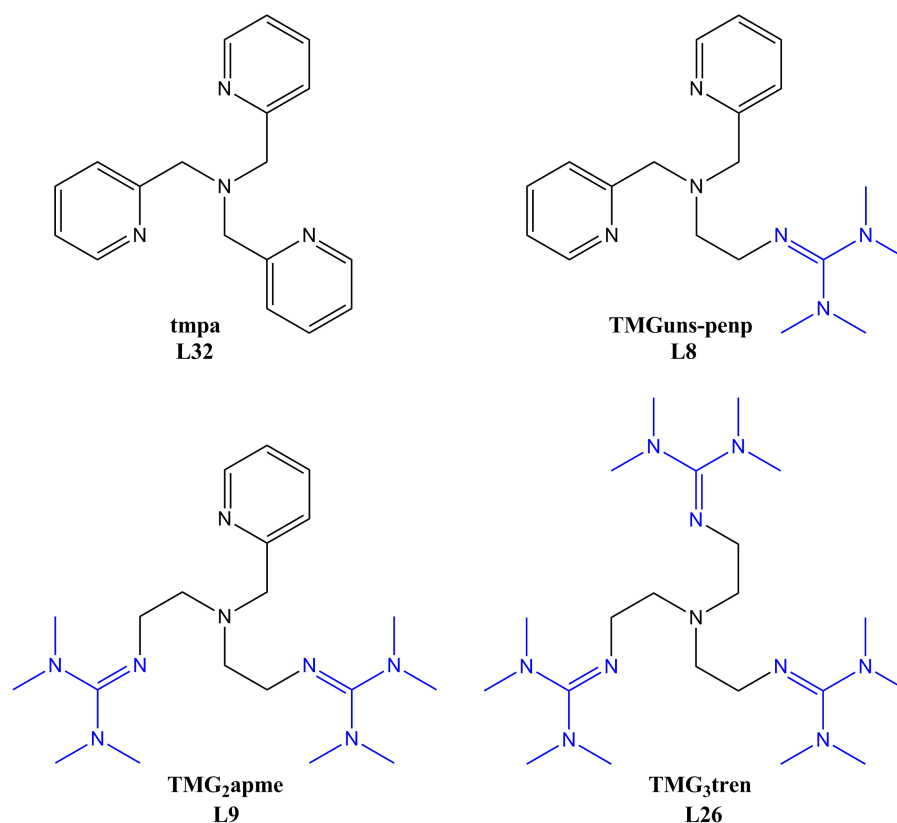


Abbildung 6.18: Strukturen der Liganden beim stufenweise Austausch der Pyridineinheiten gegen Guanidineinheiten vom tmpa (**L32**) bis TMG₃tren (**L26**)

Alle Liganden wurden in Kombination mit Manganacetat *in situ* eingesetzt. Die gelben Reaktionslösungen färbten sich nach der Zugabe eines Tropfens Peressigsäure innerhalb weniger Sekunden dunkelrot. In Tabelle 6.11 sind die Ergebnisse der Epoxidierung von 1-Octen zusammengefasst. Das tmpa-System erreichte bereits nach 5 min bei 0 °C 83 % Ausbeute und nach 30 min 87 %, wobei das Alken komplett umgesetzt wurde. **L8** zeigte bei 0 °C mit 79 % nach 5 min und 81 % nach 30 min ähnliche katalytische Aktivität. Diese nahm aber bei weiterem Austausch der Pyridin- gegen die TMG-Einheit ab. Mit **L9** wurden nach 5 min noch 47 % und mit **L26** nur noch 32 % erreicht. Das Alken war bei **L9** und **L26** nach 30 min bei 0 °C mit 84 bzw. 66 % Umsatz zudem nicht vollständig abreagiert. Bei RT waren die Unterschiede noch deutlicher. Nach 5 min war die

Umsetzung des 1-Octens bei **L32** und **L8** bereits nahezu vollständig, wobei die Ausbeute bei **L32** mit 90 % größer war als bei **L8** mit 82 %. Beim Bisguanidin betrug sie bei einem Umsatz von 81 % nur 62 % und beim Trisguanidin 45 % bei 62 % Umsatz. Auch nach 30 min war noch Alken in der Reaktionslösung mit **L9** und **L26** vorhanden und die Ausbeuten lagen mit 70 bzw. 59 % sehr viel niedriger.

Der Austausch der Pyridineinheiten des tmpa-Liganden gegen TMG wirkte sich somit negativ aus. Ein Grund für diesen Effekt könnte der zunehmende Raumbedarf der Liganden sein, wodurch der Zugang zum koordinierten Metall erschwert wird. Zudem wurde bereits in den vorherigen Kapiteln gezeigt, dass sich Aromaten, insbesondere Pyridine, positiv auf die katalytische Aktivität der resultierenden Mn-Komplexe auswirkt. Die Ergebnisse für **L26** sind vergleichbar mit denen der ebenfalls aliphatischen Systeme **L25** und **L27**. Der entscheidende Faktor für die geringe katalytische Aktivität des TMG₃tren-Systems scheint somit das Fehlen einer aromatischen Einheit und der zu große sterische Druck zu sein.

Tabelle 6.11: Epoxidierung von 1-Octen mit $\text{L/Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ als Katalysator (**L** = **L8**, **L9**, **L26**, **L32**)

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L32	83	96	87	99	90	99	91	100
L8	79	97	81	100	82	97	84	> 99
L9	47	67	62	84	62	81	70	93
L26	32	48	48	66	45	62	59	80

Der Ligand **L32** wurde bereits im Arbeitskreis Stack auf seine katalytische Wirksamkeit bei der Epoxidierung von 1-Octen untersucht.^[71b, 71c] Hierbei wurde tmpa *in situ* mit Mangan(II)-triflat bei einer Katalysatorkonzentration von 1 mol% eingesetzt und zwei Äquivalenten PES_R zugegeben. Bei Raumtemperatur wurde nach 5 min mit 92 % Ausbeute ein vergleichbares Ergebnis wie mit dem im Rahmen dieser Arbeit getesteten Mangan(II)-acetat-System erreicht.

Beim Vergleich der tripodalen Bisguanidine **L9** und DMEG₂dmpy (**L29**, Kapitel 6.3.1), welche beide eine Pyridineinheit enthalten, zeigte **L29** bei 0 °C eine höhere katalytische Aktivität. Nach 5 min wurden mit diesem System 56 % und nach 30 min 73 % Ausbeute

te erreicht, mit **L9** hingegen nur 47 bzw. 62 %. Dieser Unterschied könnte auf die schwere Zugänglichkeit des Manganatoms bei einer Koordination durch **L9** zurückzuführen sein.

Als weiterer tripodaler Ligand wurde das Thioether-Bisguanidin (DMEG_{et})₂N_{bz}SEt verwendet (Abbildung 6.19).^[103] Im Vergleich zum TMG₃tren ist hier eine Guanidineinheit durch eine Thioether-Funktion ersetzt, welche über einen aromatischen Spacer an das zentrale Stickstoffatom gebunden ist. Problematisch an Thioethern ist in diesem Fall, dass sie leicht durch Wasserstoffperoxid oxidiert werden können.

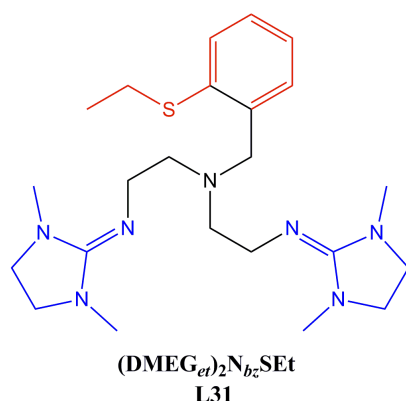


Abbildung 6.19: Struktur des Liganden (DMEG_{et})₂N_{bz}SEt (**L31**)

Der Ligand **L31** wurde wie die anderen Systeme mit Mangan(II)-acetat *in situ* eingesetzt. Bei Raumtemperatur wurde die orangegelbe Lösung nach kurzer Verzögerung während der PES_R-Zugabe dunkelrot. Die Ausbeuten lagen mit 41 % nach 5 min und 57 % nach 30 min im gleichen Bereich wie mit **L26** (Tabelle 6.12).

Tabelle 6.12: Epoxidierung von 1-Octen mit **L31**/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L31	8	20	40	60	41	64	57	82

Bei 0 °C hingegen reagierte das (DMEG_{et})₂N_{bz}SEt-System sehr sensibel auf einen Überschuss an Peressigsäure. Bei gleicher Zutropfgeschwindigkeit wie bei den bisher getesteten Systemen wurde der Farbwechsel bei 0 °C nach 11 min erreicht und die Ausbeute betrug nach 5 min 8 % und nach 30 min 40 %. Wurde zunächst nur ein Tropfen PES_R zugegeben und auf den Farbwechsel gewartet, fand dieser nach ca. 30 s statt, und es

wurden nach 5 min bereits 31 % Ausbeute erreicht und nach 30 min 46 %. Nur unter diesen systemangepassten Bedingungen ähnelte **L31** auch bei 0 °C **L26**. Insgesamt ist durch den Ersatz einer TMG-Einheit durch eine Thioether-Funktion keine Verbesserung der katalytischen Aktivität erreicht worden. Zudem reagiert das System empfindlicher auf die PES_R-Zugabe.

6.3.6 Untersuchung polydentater Bis- und Tetraguanidine

Um die katalytische Aktivität von polydentaten Guanidinliganden abschätzen zu können, wurden drei Trisguanidine und ein Tetraguanidin auf ihre katalytische Aktivität bei der Epoxidierung von 1-Octen untersucht. Die Strukturen der Liganden sind dabei sehr unterschiedlich (Abbildung 6.20).

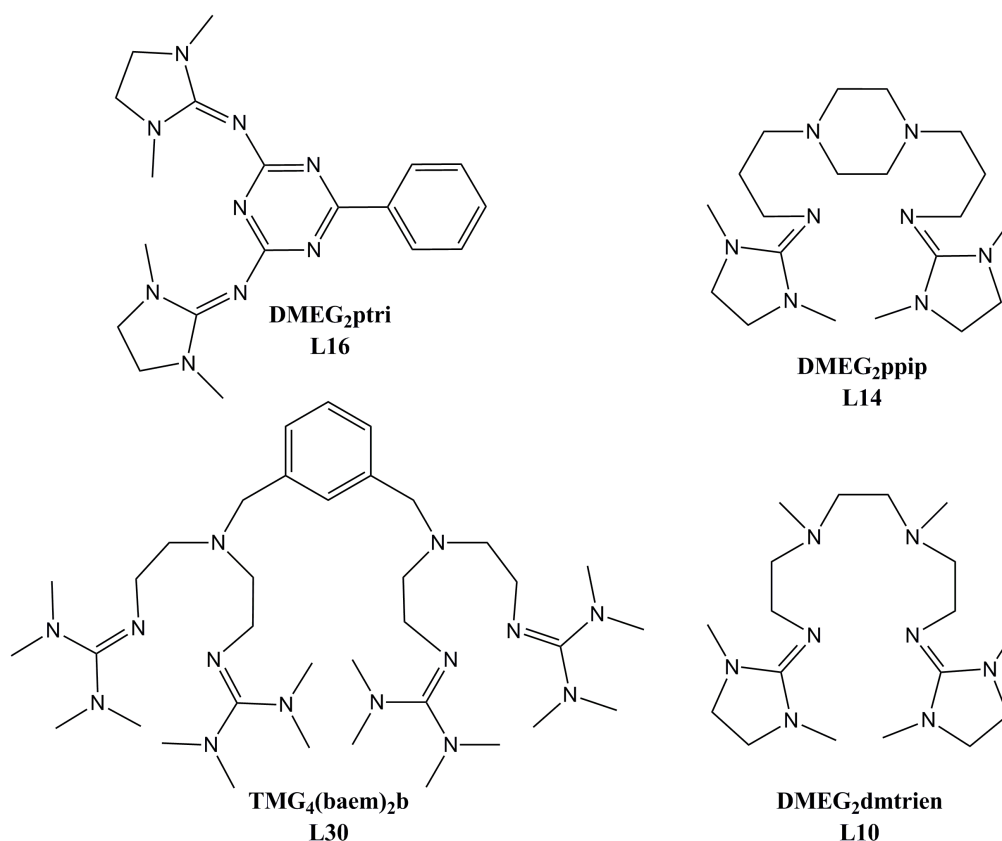


Abbildung 6.20: Strukturen der mehrzähligen Liganden DMEG₂ptri (**L16**), DMEG₂ppip (**L14**), TMG₄(baem)₂b (**L30**) und DMEG₂dmtrien (**L10**)

Im DMEG₂ptri sind die beiden Guanidineinheiten über ein Triazin verbrückt, welches zusätzlich an eine Phenylgruppe gebunden ist. Der potentielle Bisswinkel ist für eine Koordination des Mangans eher ungünstig und ermöglicht eine bidentate Anbindung. DMEG₂dmtrien verfügt über vier N-Donoratome, wobei sowohl die Verknüpfung der Amin-Stickstoffe untereinander, als auch an die Guanidin-Stickstoffe über Ethylen-

brücken erfolgt. Beim DMEG₂ppip ist im Vergleich zum DMEG₂dmtrien die Brücke zwischen N_{gua} und N_{Amin} um eine Methylgruppe erweitert und zwischen den Amin-Stickstoffen befindet sich eine zusätzliche Ethylenbrücke. Das Tetraguanidin TMG₄ (baem)₂b^[100] hat einen sehr komplexen Aufbau und enthält zwei Untereinheiten, die über ein m-Xylol miteinander verbunden sind.

L30 und **L14** wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit der resultierenden Komplexe als 5 mM Lösung dem vorgelegtem Mangan(II)-acetat zugesetzt. Die Systeme mit **L10** und **L16** konnten *in situ* eingesetzt werden. Beim **L10** erfolgte der Farbwechsel von blass gelb zu dunkelrot sofort und bei **L16** nach kurzer Verzögerung bei der PES_R-Zugabe. Nach 30 min wurden bei 0 °C mit **L10** 55 % und mit **L16** 46 % Ausbeute erreicht (Tabelle 6.13). Bei Raumtemperatur lagen die Ausbeuten nach 30 min mit 63 % für **L10** und 60 % für **L16** im gleichen Bereich. **L30** und **L14** zeigten bei 0 °C einen stark verzögerten Farbwechsel nach ca. 25 min. Dementsprechend lagen die Ausbeuten beider Systeme unter diesen Bedingungen bei 5 % nach 5 min und bei ca. 30 % nach 30 min. Wurde nach dem ersten Tropfen Peressigsäure die Zugabe unterbrochen, fand bei **L30** nach ca. 25 s ein Farbwechsel statt und die Ausbeute erhöhte sich dementsprechend (5 min: 29 %; 30 min: 42 %). Bei **L14** trat auch nach 30 s keine Veränderung ein.

Tabelle 6.13: Epoxidierung von 1-Octen mit L/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator (**L** = **L10**, **L14**, **L16**, **L30**)

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L10	34	51	55	75	51	70	63	86
L14	5	16	31	53	45	62	59	81
L16	36	53	46	70	46	65	60	84
L30	5	15	30	49	42	63	55	78

L10 zeigte in diesem Vergleich die beste katalytische Aktivität. Dieser Ligand zeichnet sich durch einen günstigen Bisswinkel und einen relativ geringen Raumbedarf aus. **L16** wies trotz des ungünstigen Bisswinkels nur nach 30 min bei 0 °C und nach 5 min bei RT geringere Ausbeuten auf. Der Nachteil des Bisswinkels könnte hier durch das aromatische Bindeglied ausgeglichen werden. **L16** zeigte vergleichbare katalytische Akti-

vitäten, wie die Mangan(II)-acetat-Systeme mit den aliphatischen Mono-, Bis- und Trisguanidinen DMEGdmae, DMEG₂e und TMG₃tren. **L30** und **L14** ähnelten ohne angepasste Zutropfgeschwindigkeit DMEGpyre. Die mehrzähligen Liganden DMEG₂dmtrien, DMEG₂ppip, DMEG₂ptri und TMG₄(baem)₂b zeigten alle deutlich geringere katalytisches Potenzial als die in Kapitel 6.3.5 beschriebenen pyridinhaltigen tripodalen Liganden tmpa, TMGuns-penp und TMG₂apme und das bidentate DMEG₂dmpy (Kapitel 6.3.1). Somit ist auch bei den polydentaten Systemen ein positiver Effekt durch koordinierende aromatische Substituenten festzustellen. Für einen genaueren Überblick über den Einfluss der Struktur mehrzähliger Guanidine wären Versuche mit einer Reihe weiterer Liganden, besonders aromatischer Systeme, nötig.

Ergänzend wurde der guanidinfreie mehrzählige Ligand Tris(3-Phenylpyrazolyl)methan (HC(3Phpz)₃, **L33**)^[102, 139] auf sein Potenzial als Epoxidierungskatalysator untersucht. Tris(pyrazolyl)methane finden in der Organometallchemie breite Anwendung und es sind bereits eine Vielzahl von Strukturen mit unterschiedlichen Metallen bekannt.^[140]

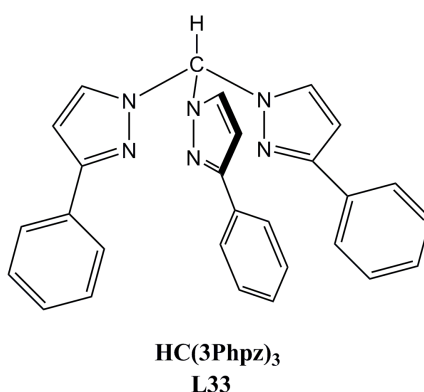


Abbildung 6.21: Struktur des Liganden HC(3Phpz)₃ (**L33**)

Der Ligand **L33** wurde zusammen mit Mangan(II)-acetat direkt in das Schlenkrohr eingewogen und mit 1 mL Acetonitril versetzt. Das System reagierte sehr empfindlich auf die Zugabe der PES_R, und bei 0 °C ist auch bei einer Wartezeit von 40 s nach dem ersten Tropfen kein Farbwechsel zu beobachten. Die Peressigsäure wurde dann langsam weiter zudosiert und der Farbwechsel trat nach ca. 20 min ein. Bei Raumtemperatur verfärbte sich die gelbe Lösung 20 s nach dem ersten Tropfen PES_R dunkelrot. Die Ergebnisse für diese angepasste Dosierung sind in Tabelle 6.14 zusammengefasst. Wie aufgrund des späten Farbwechsels bei 0 °C zu erwarten, war die Ausbeute nach 5 min mit 9 % gering. Nach 30 min hatte sie sich bei langsamer Zutropfgeschwindigkeit auf

44 % erhöht. Auffällig bei diesem System ist, dass der Farbwechsel auch bei RT verzögert war und eine besonders langsame Dosierung der Peressigsäure am Anfang nötig war.

Tabelle 6.14: Epoxidierung von 1-Octen mit **L33**/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator bei langsamer PES_R-Zugabe

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L33	9	17	44	66	47	67	65	92

6.3.7 Untersuchung eines chiralen Systems

Die asymmetrische Epoxidierung ist für viele Anwendungsbereiche von großer Bedeutung. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit der in Abbildung 6.22 gezeigte chirale Ligand (1*R*,2*R*)-N¹,N²-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)cyclohexan-1,2-diamin (DMEG₂CH, **L18**) eingesetzt. Allerdings wurde hier zunächst nur die katalytische Aktivität und nicht die Enantioselektivität untersucht.

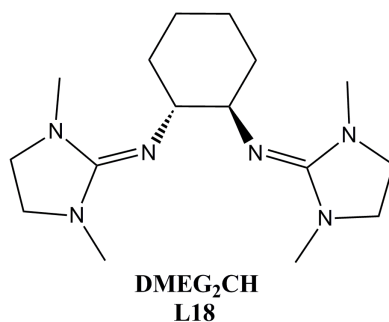


Abbildung 6.22: Struktur des Liganden DMEG₂CH (**L18**)

DMEG₂CH wurde in Kombination mit Mangan(II)-acetat *in situ* bei der Epoxidierung von 1-Octen eingesetzt. Der Farbwechsel nach dunkelrot fand bei beiden Reaktionstemperaturen nach kurzer Verzögerung statt. In Tabelle 6.15 sind die Ergebnisse der Epoxidierung zusammengefasst. Mit 32 % Ausbeute nach 5 min bei 0 °C liegt es im typischen Bereich der aliphatischen Systeme mit schnellem Farbwechsel.

Tabelle 6.15: Epoxidierung von 1-Octen mit **L18**/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
L18	32	50	46	69	43	66	57	81

6.3.8 Zusammenfassung der Epoxidierung von 1-Octen

Bei der Epoxidierung von 1-Octen zeigten alle untersuchten Mangan-Guanidin-Systeme katalytisches Potenzial. Erste Versuche mit Kombinationen von Guanidinliganden mit Eisen(II)-salzen waren hingegen weniger vielversprechend, deshalb wurden für die weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit Mangan(II)-salze eingesetzt. Der Vergleich von MnCl₂, Mn(CH₃COO)₂ und Mn(CF₃SO)₃ lieferte je nach Ligand unterschiedliche Ergebnisse. Bei den DMEGqu-Systemen waren die Unterschiede gering, lediglich bei 0 °C wurden mit Mangan(II)-triflat etwas bessere Ausbeuten erzielt. Bei der Kombination mit DMEGepy hingegen hob sich Mangan(II)-acetat deutlich von den anderen Salzen ab, und das Triflat-System zeigte die geringste katalytische Aktivität. Zur Untersuchung der Struktur-Wirkungs-Beziehung des Liganden wurden die Bausteine Spacer, Guanidin- und Amineinheit systematisch ausgetauscht. Wie zu erwarten war, wurden mit den koordinativ günstigeren Ethylen- und Propylenbrücken bessere Ausbeuten erzielt als mit Methylen-Spacern, welche einen sehr engen Bisswinkel vorgeben. Der Einfluss der Guanidinfunktion ist abhängig von der restlichen Struktur des Liganden. Bei den Chinolinliganden war kein signifikanter Unterschied zwischen DMEG-, TMG-, TEG- und DPipG-Einheiten festzustellen. Bei der Verwendung des Ethylpyridinliganden DMEGepy werden hingegen bessere Ergebnisse erzielt als mit TMGepy, TEGepy, DPipGepy, DMorphGepy und MorphDMGepy, welche wiederum untereinander sehr ähnliches katalytisches Potenzial haben. Die größten katalytischen Unterschiede wurden durch die Variation der Amineinheit erreicht. Hier zeigten die aromatischen Liganden deutlich bessere katalytische Eigenschaften als aliphatische, wobei pyridinhaltige Systeme generell höhere Ausbeuten erzielten als die mit Chinolinliganden. Bei den Pyridinliganden konnte kein Unterschied zwischen Hybridguanidinen und den entsprechenden Bisguanidinen festgestellt werden und somit auch der vermutete positive Einfluss durch den geringeren Raumbedarf der Amineinheit nicht bestätigt werden. Bei

sperrigeren Guanidineinheiten könnte dies aber dennoch von Bedeutung sein. Die zum Vergleich untersuchten Bis(imidazolin)komplexe fielen durch ihre geringe Stabilität auf, und die erreichten Ausbeuten lagen unterhalb derer von pyridinhaltigen Imidazolidinliganden. Bei der Gegenüberstellung von aliphatischen Systemen waren die Unterschiede gering und abhängig vom Mangan(II)-salz. Im Bereich der polydentaten und chiralen Guanidinliganden wurde bisher nur ein erstes Screening durchgeführt. Es wurde aber bereits deutlich, dass auch bei den mehrzähligen Liganden der vorgegebene Bisswinkel und die Anwesenheit einer aromatischen Einheit von entscheidender Bedeutung sind. Bei den durchgeführten Epoxidierungen hat sich herausgestellt, dass ein Farbumschlag der Reaktionslösung nach dunkelrot die Bildung der aktiven Spezies anzeigt. Verzögerungen bei der Entstehung dieser Form sind besonders bei den Systemen mit aliphatischen und imidazolinhaltigen Liganden zu beobachten und sind der entscheidende Faktor für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Insgesamt zeichnen sich die Guanidinsysteme durch ihre gute Stabilität, leichte Handhabung und flexibles Ligandendesign aus. Versuche mit DMEGqu-Komplexen haben gezeigt, dass mit ihnen ein variabler Einsatz möglich ist, da sie sowohl *in situ* als auch in isolierter Form verwendet werden können. Der modulare Aufbau der Guanidinliganden ermöglicht vielfältige Koordinationsgeometrien. Nach derzeitigem Stand sind Kombinationen von Ethylen- und Propylen-Spacern, DMEG-Einheit und pyridinhaltigen Amineinheiten die aussichtsreichsten Guanidinsysteme für die Epoxidierung von 1-Octen.

6.4 Untersuchungen zur Substratvielfalt

Bei der Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Epoxidierungskatalysators ist die Substratvielfalt ein wichtiger Faktor. Um das diesbezügliche Potenzial der Guanidin-Systeme zu untersuchen, wurden Alkene mit unterschiedlichem elektronischem Anspruch eingesetzt. Nachdem bisher die Epoxidierung des terminalen Olefins 1-Octen im Vordergrund stand, wurden als weitere aliphatische Substrate die cyclischen Alkene Cyclohexen und *cis*-Cycloocten und die aromatischen Olefine Styrol, *cis*- und *trans*-Stilben verwendet (Abbildungen 6.23 bis 6.25, 6.27 und 6.28). Als Katalysator wurde die Kombination DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂, welche bereits bei der Epoxidierung von 1-Octen gute katalytische Aktivität gezeigt hatte, im Verhältnis 1:1 *in situ* eingesetzt. Die Katalysatorbeladung betrug dabei 1 mol%. 2 Äquivalente PES_R wurden bei 0 °C innerhalb von 2 min und bei RT innerhalb von 90 s zugetropft. Die Ausbeuten und Umsätze wurden jeweils nach 5 und 30 min mittels GC bestimmt. Zum Vergleich wurden die Umsetzungen auch ohne Katalysator und nur mit Mangan(II)-acetat durchgeführt.

6.4.1 Farbwechsel

Bei den Epoxidierungen mit DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator erfolgte während der Peressigsäurezugabe ein Farbwechsel von gelb nach dunkelrot, wie er bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben worden ist. Allerdings war dieser bei 0 °C zum einen teilweise etwas verzögert und zum anderen musste zum Erhalt der Färbung die PES_R meist langsamer zugegeben werden. Die Zugabezeit wurde hier somit auf 2 min erhöht. Während der Reaktion färbte sich die Lösung dann langsam bräunlich. Bei der Verwendung von Mangan(II)-acetat ohne Ligand fand während der PES_R-Zugabe keine Farbveränderung statt. Im Verlauf der Reaktion bei Raumtemperatur erfolgte bei einem Teil der Olefine ein direkter Farbwechsel von gelb nach braun. Bei der Epoxidierung ohne Katalysator wurde kein Farbwechsel beobachtet und die Peressigsäurezugabe wurde unabhängig von der Reaktionstemperatur innerhalb von 90 s zugegeben.

6.4.2 Epoxidierung aliphatischer Alkene

6.4.2.1 Epoxidierung von Cyclohexen

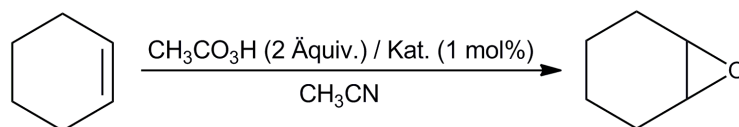


Abbildung 6.23: Epoxidierung von Cyclohexen

Die Ausbeuten und Umsätze der Epoxidierung von Cyclohexen sind in Tabelle 6.16 zusammengefasst. Ohne Katalysator waren die Ausbeuten mäßig. Bei 0 °C wurden nach 5 min 15 % und nach 30 min 18 % Epoxidausbeute erreicht. Nach 30 min bei RT waren 54 % des Cyclohexens umgesetzt und die Ausbeute betrug 45 %.

Tabelle 6.16: Epoxidierung von Cyclohexen ohne Katalysator, mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ und mit **L1**/ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ als Katalysator

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
ohne Kat.	15	16	18	19	23	27	45	54
Mn(OAc)₂	20	23	37	44	46	58	67	100
L1/Mn(OAc)₂	76	97	79	100	80	100	80	100

Durch den Einsatz von Mangan(II)-acetat stieg die Ausbeute bei 0 °C nach 5 min auf lediglich 20 % an, mit **L1** hingegen auf 76 %. Bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung mit Mangan(II)-acetat während der Reaktion braun. Im Gegensatz zu vorherigen Beobachtungen war hier die Ausbeute umso höher, je später der Farbwechsel einsetzte. Somit scheint beim reinen $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -System die aktive Spezies farblos bzw. gelb zu sein und die Verfärbung zeigte die Zersetzung dieser an. Die in Tabelle 6.16 angegebene Ausbeute von 67 % bei 100 % Umsatz nach 30 min bezieht sich auf einen Farbwechsel nach ca. 15 min. Mit dem Katalysatorsystem DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ war bereits nach 5 min bei Raumtemperatur das Cyclohexen vollständig umgesetzt und die Ausbeute betrug 80 %. Somit zeigte zwar bereits das Salz alleine eine katalytische Wirkung, aber durch den Zusatz von DMEGepy wurde die Reaktionsgeschwindigkeit weiter erhöht und die Ausbeuten gesteigert. Wie wichtig auch hier der Farbwechsel bei der Epoxidierung mit Ligand ist, zeigten Versuche bei schneller Peressigsäurezugabe, wo-

durch die Bildung der farbigen Spezies gestört wurde. Trat dadurch während der gesamten Reaktionszeit keine rote Färbung auf, betrug die Ausbeute nach 30 min bei 0 °C nur 41 %.

6.4.2.2 Epoxidierung von *cis*-Cycloocten

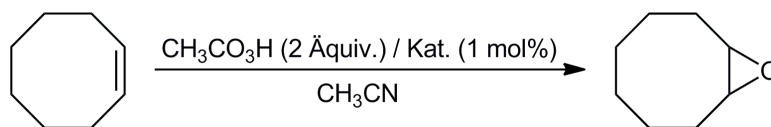


Abbildung 6.24: Epoxidierung von *cis*-Cycloocten

Bei der Epoxidierung von Cycloocten wurden ohne Katalysator nach 5 min bei 0 °C 32 % und bei Raumtemperatur 46 % Ausbeute erreicht (Tabelle 6.17). Nach 30 min bei RT war sie bereits auf 77 % angestiegen. Cycloocten ließ sich somit im Vergleich zum Cyclohexen leichter mit Peressigsäure epoxidieren.

Tabelle 6.17: Epoxidierung von *cis*-Cycloocten ohne Katalysator, mit $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und mit **L1**/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ als Katalysator

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
ohne Kat.	32	33	37	38	46	48	77	79
Mn(OAc)₂	31	35	37	42	46	56	75	85
L1/Mn(OAc)₂	72	86	82	100	81	100	81	100

Der Zusatz von Mangan(II)-acetat hatte keine katalytische Wirkung auf die Bildung des Epoxides. Der Umsatz stieg aber leicht an, so dass die Selektivität von 96-97 % ohne Katalysator auf 82-87 % mit dem Mangansalz bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen sank. Der Einsatz von Mangan(II)-acetat scheint somit die Bildung von Nebenprodukten zu begünstigen. Es fand hier keine braune Verfärbung der Reaktionslösung statt. Durch den Einsatz des DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Systems wurden die Ausbeuten stark erhöht, nach 5 min bei 0 °C wurden bereits 72 % Cyclooctenoxid erreicht. Nach 30 min bei 0 °C und nach 5 min bei Raumtemperatur war das Alken vollständig umgesetzt und die Ausbeute betrug 82 bzw. 81 % (Unterschied auf Messungenauigkeiten zurückzuführen). Daraus ergibt sich eine Selektivität von 81-84 %.

6.4.3 Epoxidierung aromatischer Alkene

6.4.3.1 Epoxidierung von Styrol

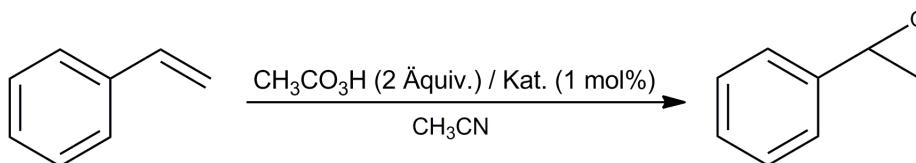


Abbildung 6.25: Epoxidierung von Styrol

Die Epoxidierung des terminalen aromatischen Alkens Styrol mit Peressigsäure ohne Katalysator führte bei allen getesteten Reaktionstemperaturen und -zeiten zu Ausbeuten < 5 % (Tabelle 6.18). Auch der Umsatz betrug nach 30 min bei RT lediglich 10 %. Die Epoxidierung von Styrol lief somit ohne Katalysator sehr langsam ab.

Tabelle 6.18: Epoxidierung von Styrol ohne Katalysator, mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ und mit **L1**/ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ als Katalysator

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
ohne Kat.	1	4	2	7	2	5	4	10
Mn(OAc)₂	6	12	11	22	31	52	45	100
L1/Mn(OAc)₂	59	91	63	100	64	> 99	50	100

Durch die Zugabe von Mangan(II)-acetat stiegen die Ausbeuten zwar an, lagen aber bei 0 °C deutlich unter 20 % (5 min: 6 %; 30 min: 11 %). Bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung während der Reaktion braun. Wie bereits bei Cyclohexen beobachtet, ist die Ausbeute vom Zeitpunkt des Farbumschlages abhängig. Die Ausbeute für eine Reaktionszeit von 30 min schwankte von 42 % bei einer Farbänderung nach 10 min bis 48 % bei einem Farbwechsel nach 25 min. In der Tabelle 6.18 ist die Ausbeute für eine Farbänderung nach 15 min angegeben. Auffällig sind zudem die verhältnismäßig hohen Umsätze bei Raumtemperatur. Die Selektivität betrug dementsprechend nach 30 min nur 45 %. Grund hierfür ist die Bildung verschiedener Folgeprodukte. Durch das Komplexsystem DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ wurde die Epoxidausbeute bei 0 °C auf 59 % nach 5 min und 63 % nach 30 min erhöht. Die Umsätze betrugen hierbei 91 bzw. 100 %. Bei Raumtemperatur stieg der Epoxidausbeute nach 5 min zunächst auf 64 %

an, wobei bereits das gesamte Styrol umgesetzt wurde. Nach 30 min war die Ausbeute auf 50 % gesunken. Das gebildete Styroloxid reagiert somit weiter. Um die Epoxidierung genauer zu untersuchen, wurde der zeitliche Verlauf der Ausbeute bei 0 °C und bei Raumtemperatur verfolgt. Wie in Abbildung 6.26 gezeigt, stieg bei beiden Reaktionstemperaturen zunächst die Menge an Styroloxid stark an. Bei RT erreichte die Ausbeute bereits nach 7 min ihr Maximum von 65 % und bei 0 °C beträgt sie nach 30 min 63 %. Anschließend sinkt die Menge an Epoxid bei RT schnell ab, so dass nach 60 min noch 31 % und nach 180 min 11 % Styroloxid vorhanden waren. Nach 24 h war kein Epoxid mehr nachweisbar. Bei 0 °C nahm die Ausbeute langsamer ab und beträgt nach 60 min 57 % und nach 360 min 33 %. Die Epoxidierung von Styrol mit dem Guanidinsystem läuft somit zwar sehr schnell ab, muss aber zur Vermeidung von Folgeprodukten rechtzeitig gestoppt werden.

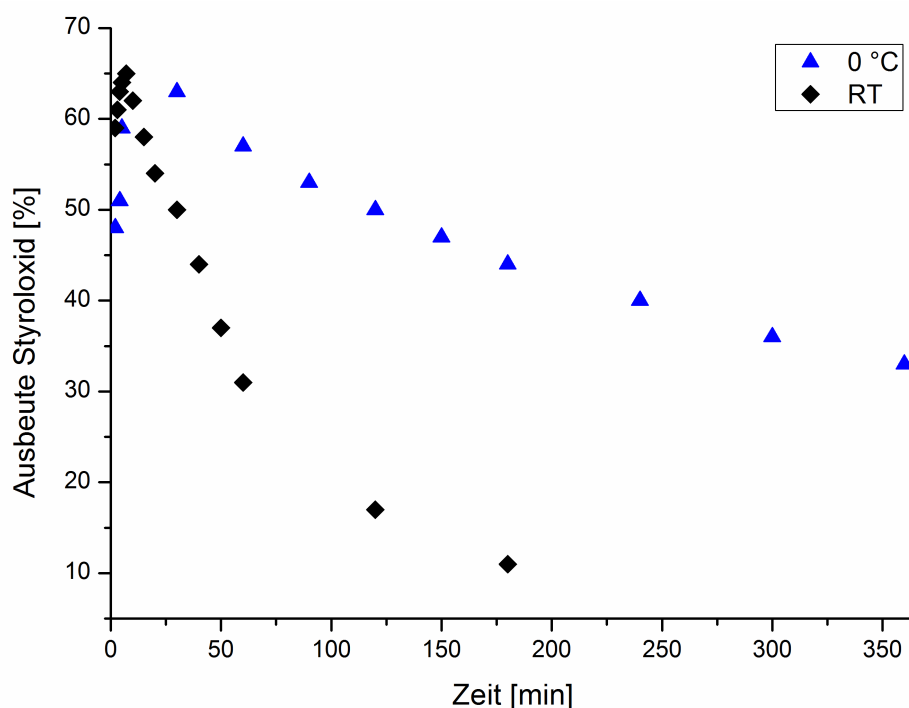


Abbildung 6.26: Zeitliche Entwicklung der Ausbeute an Styroloxid

Ein mögliches Folgeprodukt bei der Epoxidierung von Styrol ist Phenylacetaldehyd, welches durch die Isomerisierung von Styroloxid gebildet wird. Der Aldehyd konnte mittels GC/MS-Analyse und einer Kontrollmessung mit reiner Substanz in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Durch säurekatalysierte Hydrolyse kann zudem das 1,2-Diol entstehen, welches leicht zum Benzaldehyd oxidiert wird. Dieses wiederum kann teilweise zur Benzoesäure weiter reagieren. Mittels GC/MS-Analyse konnten sowohl der Aldehyd als auch die Säure nachgewiesen werden. Bei längeren Reaktionszei-

ten bildeten sich zunehmend weitere Folgeprodukte, welche aber bisher nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

6.4.3.2 Epoxidierung von *cis*-Stilben

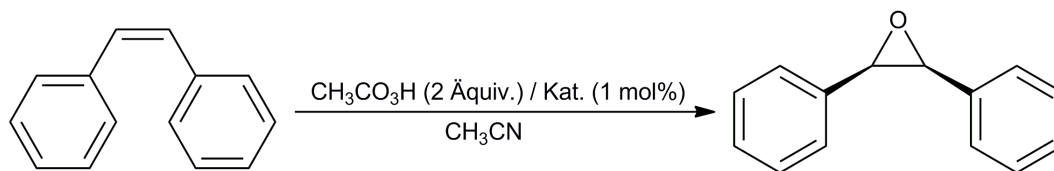


Abbildung 6.27: Epoxidierung von *cis*-Stilben

Bei der Epoxidierung von *cis*-Stilben mit Peressigsäure ohne Katalysator betrug die Ausbeuten an *cis*-Stilbenoxid unter den getesteten Reaktionsbedingungen maximal 5 % (Tabelle 6.19). Auch der Umsatz stieg nach 30 min bei RT auf lediglich 8 % an. Die Bildung von *trans*-Stilbenoxid war gering und kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass die Eduktlösung 1 % *trans*-Stilben enthält.

Tabelle 6.19: Epoxidierung von *cis*-Stilben ohne Katalysator, mit $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ und mit **L1**/ $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ als Katalysator, in Klammern: Ausbeute an *trans*-Stilben

	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
ohne Kat.	2 (< 1)	4	3 (< 1)	5	3 (< 1)	5	5 (< 1)	8
Mn(OAc)₂	5 (1)	11	7 (1)	19	17 (3)	40	24 (4)	55
L1/Mn(OAc)₂	40 (8)	83	45 (10)	98	46 (13)	> 99	47 (13)	> 99

Beim Einsatz von Mangan(II)-acetat fand während der Reaktion keine Verfärbung statt, und die Ausbeute erhöhte sich nach 30 min bei 0 °C auf 7 % und bei RT auf 24 %. Die Ausbeute an *trans*-Stilbenoxid war mit 4 % nach einer Reaktionszeit von 30 min bei RT gering. Bei der Verwendung des *in situ* hergestellten DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Systems stieg die Menge an *cis*-Stilbenoxid bereits nach 5 min bei 0 °C auf 40 % an, und der Umsatz betrug 83 %. Nach 30 min bei 0 °C und 5 min bei RT war das *cis*-Stilben nahezu komplett umgesetzt und die Ausbeute erreichte 45 bzw. 46 %. Das Verhältnis *cis/trans*-Oxid beträgt 3.6 und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie bei

Chang et al., die für diese Reaktion einen Wert von 3.2 erhielten.^[71d] Die Selektivität bezogen auf *cis*-Stilbenoxid ist mit 46 % des Gesamtumsatzes gering und neben *trans*-Stilbenoxid (Ausbeute: 10 bzw. 13 %) konnte Benzaldehyd als typisches Nebenprodukt identifiziert werden. Außerdem wurden noch weitere Nebenprodukte gebildet, die bisher aber nicht weiter charakterisiert wurden.

6.4.3.3 Epoxidierung von *trans*-Stilben

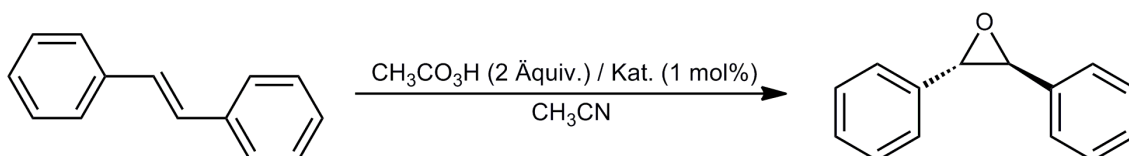


Abbildung 6.28: Epoxidierung von *trans*-Stilben

Die Löslichkeit von *trans*-Stilben in Acetonitril ist gering. Bei der Epoxidierung (Abbildung 6.28) löste sich das Edukt meist erst beim Quenchen der Reaktion mit Diethylether. Nur bei RT unter Verwendung des DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂-Systems war das *trans*-Stilben bereits während der Reaktionen vollständig gelöst. Damit die Reaktionsbedingungen bei allen Olefinen identisch waren, wurde dennoch CH₃CN als Lösungsmittel eingesetzt.

Bei der Epoxidierung von *trans*-Stilben ohne Katalysator lag die Ausbeuten und Umsätze bei allen Reaktionsbedingungen unterhalb von 5 % und sind damit noch geringer als beim *cis*-Isomer (Tabelle 6.20). Die Bildung von *cis*-Stilbenoxid konnte nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 6.20: Epoxidierung von *trans*-Stilben ohne Katalysator, mit Mn(OAc)₂ und mit L1/Mn(OAc)₂ als Katalysator, in Klammern: Ausbeute an *cis*-Stilben

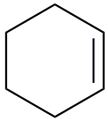
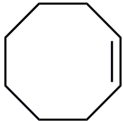
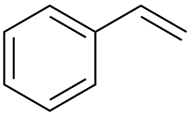
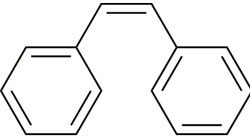
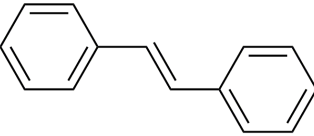
	0 °C				RT			
	5 min		30 min		5 min		30 min	
	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]	Ausb. [%]	Ums. [%]
ohne Kat.	1 (0)	3	1 (0)	4	2 (0)	2	2 (0)	2
Mn(OAc)₂	14 (0)	30	19 (0)	42	24 (< 1)	50	42 (< 1)	99
L1/Mn(OAc)₂	46 (< 1)	76	56 (< 1)	97	57 (< 1)	100	57 (< 1)	100

Bei der Epoxidierung in Gegenwart von Mn(II)-acetat fand bei Raumtemperatur nach ca. 6 min der Farbwechsel nach dunkelrot statt. Die Ausbeuten und Umsätze stiegen mit dem Mangansalz stärker an als beim *cis*-Isomer. So wurden nach 30 min bei 0 °C 19 % *trans*-Stilbenoxid gebildet und bei RT 42 %. Das *trans*-Stilben war bei RT nach 30 min nahezu vollständig umgesetzt. Durch den zusätzlichen Einsatz von DMEGepy wurde die katalytische Aktivität weiter gesteigert und nach 5 min bei 0 °C hatten sich bereits 46 % *trans*-Stilbenoxid gebildet. Bei RT war das *trans*-Stilben innerhalb von 5 min vollständig umgesetzt und die Ausbeute betrug 57 %, wobei weniger als 1 % des *cis*-Isomers gebildet wurden. Die maximale Ausbeute des entsprechenden Styroloxid-Isomers lag damit zwar 10 % über der bei der Epoxidierung von *cis*-Stilben, summiert man aber jeweils die Ausbeuten an *cis*- und *trans*-Stilbenoxid auf, sind die Gesamtausbeuten nahezu identisch. Wie bereits bei anderen Arbeitsgruppen beschrieben wurde, erfolgte die Epoxidierung von *trans*-Stilben im Gegensatz zur Epoxidierung von *cis*-Stilben somit selektiv.^[71d, 71g] Als weiteres Nebenprodukt wurde auch hier Benzaldehyd identifiziert.

6.4.4 Zusammenfassung zur Substratvielfalt

Das DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂-System zeigte bei allen eingesetzten Alkenen eine gute katalytische Aktivität. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 6.21 zusammengefasst. Bei den aliphatischen Edukten wurden sowohl bei den cyclischen Alkenen Cyclohexen und *cis*-Cycloocten, als auch beim terminalen Olefin 1-Octen Ausbeuten von mindestens 80 % nach 30 min bei RT erreicht. Bei den cyclischen Edukten war die Reaktion zudem bereits nach 5 min abgeschlossen. Bei den aromatischen Olefinen lief die Epoxidierung ohne Katalysator nur sehr langsam ab. Durch den Einsatz des DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂-Systems wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich gesteigert. Nach 5 min bei Raumtemperatur waren sowohl Styrol als auch *cis*- und *trans*-Stilben bereits nahezu komplett umgesetzt. Es wurden 64 % Styroloxid und 59 bzw. 57 % Stilbenoxid gebildet. Bei der Umsetzung von Styrol ist auf die Bildung von Folgeprodukten zu achten, die sich mit dem guanidinhaltigen Katalysator sehr schnell bilden, so dass nach 30 min noch 50 % und nach 180 min 11 % Styroloxid vorhanden waren. Die maximale Ausbeute wurde nach ca. 7 min erreicht (65 %). Bei der Epoxidierung von *trans*-Stilben wurden weniger als 1 % des *cis*-Isomers gebildet, während bei der Umsetzung von *cis*-Stilben 46 % *cis*- und 13 % *trans*-Stilbenoxid gebildet wurden. Die Umsetzung des *trans*-Stilben erfolgte somit selektiv.

Tabelle 6.21: Ausbeuten [%] (Umsätze [%]) bei der Epoxidierung mit **L1**/Mn(CH₃COO)₂ als Katalysator

	0 °C		RT	
	5 min	30 min	5 min	30 min
 1-Octen	55 (72)	75 (93)	78 (93)	84 (99)
 Cyclohexen	76 (97)	79 (100)	80 (100)	80 (100)
 <i>cis</i> -Cycloocten	72 (86)	82 (100)	81 (100)	81 (100)
 Styrol	59 (91)	63 (100)	64 (> 99)	50 (100)
 <i>cis</i> -Stilben ^{a)}	40/8 (83)	45/10 (98)	46/13 (> 99)	47/13 (> 99)
 <i>trans</i> -Stilben ^{b)}	46/< 1 (76)	56/< 1 (97)	57/< 1 (100)	57/< 1 (100)

a) *cis*-Stilbenoxid/*trans*-Stilbenoxid b) *trans*-Stilbenoxid/*cis*-Stilbenoxid

6.5 Vergleich der katalytischen Aktivität von Mangan-Komplexen bei der Alkenepoxidierung

Für die Epoxidierung von Alkenen wurden bereits eine Reihe von Komplexen mit verschiedenen Übergangsmetallen und Ligandensystemen als Katalysatoren eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen und das verwendete Oxidationsmittel sind dabei sehr vielfältig. In diesem Kapitel soll näher auf einige Ergebnisse mit Mangan-Komplexen eingegangen werden, welche mit kommerzieller Peressigsäure oder mit der weniger sauren PES_R kombiniert wurden. Da die weiteren Reaktionsbedingungen und Einflussfaktoren, wie beispielsweise die Zugabegeschwindigkeit der Peressigsäure, bei den verschiedenen Arbeitsgruppen variieren, ist ein Vergleich nur eingeschränkt möglich. Die Gegenüberstellung der Ausbeuten erfolgt auf der Grundlage der jeweils am besten optimierten Systeme. Die Edukte werden auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Olefine beschränkt.

Die einfachsten Systeme wurden von Wong et al. eingesetzt. Sie untersuchten verschiedene Mangan(II)-salze auf ihre Eignung als Epoxidierungskatalysatoren.^[70b] Die Optimierung der Reaktionsbedingungen führte zu Epoxidierungen in ammoniumhydrogencarbonatgepufferten Acetonitrillösungen mit Mangan(II)-perchlorat als Katalysator. Als Oxidationsmittel setzen sie kommerzielle Peressigsäure ein. Bei der Umsetzung von 1-Octen erreichten sie damit 86 % Ausbeute nach 40 min.

Chang et al. setzten als Epoxidierungskatalysator den dreikernigen Mangan-Komplex $[\text{Mn}_3(\text{ppei})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ ein, welcher den Liganden 2-Pyridinal-1-phenylethylimin (ppei, Abbildung 6.29) enthält.^[71d] In dem Komplex sind die Manganatome wie in **K3-K5** über Acetatbrücken miteinander verbunden. Die Umsetzung der Olefine erfolgte bei aliphatischen Alkenen mit einer Katalysatorbeladung von 1.2 mol% und bei aromatischen von 2.0 mol%. Als Oxidationsmittel dienten 1.2 Äquivalente PES_K. Bei RT wurden nach 18 min die folgenden Ausbeuten erhalten: 1-Octen 96 %, Cyclohexen 95 %, Cycloocten 90 %, Styrol 93 %, *trans*-Stilben 94 % und *cis*-Stilben 89 %.

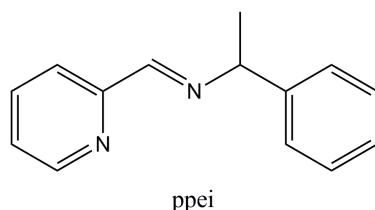


Abbildung 6.29: Struktur des Liganden ppei

Stack et al. testeten eine ganze Reihe von Ligandensystemen zusammen mit Mn(II)-triflat bei der Epoxidierung von 1-Octen.^[68, 71b, 71c] Dabei stellten sie fest, dass die meisten dieser Katalysatoren mit PES_R deutlich bessere Ergebnisse lieferten als mit kommerzieller Peressigsäure. Bei ihren Versuchen mit 1 mol% Katalysatorbeladung gehörten die vierzähligen Liganden *R,R*-hcp und *R,R*-mcp^[141] (Abbildung 6.30) zu den besten Systemen. Hiermit wurden bei RT bereits nach 5 min 98 bzw. 96 % Umsatz und 96 bzw. 92 % Ausbeute erreicht.^[71b, 71c] Das im Rahmen dieser Arbeit getestete vierzählige Bisguanidin DMEG₂dmtrien (**L10**, siehe Kapitel 6.3.6), bei dem die N-Donoratome ebenfalls über Ethylenbrücken miteinander verbunden sind, erreicht hingegen nur 51 % Ausbeute. Im Gegensatz zu den Liganden *R,R*-hcp und *R,R*-mcp enthält **L10** keine aromatische Einheit, was vermutlich ein Grund für den Aktivitätsunterschied darstellt. Aber auch die anderen im Rahmen dieser Arbeit getesteten Systeme reichen nicht an die von Stack et al. erzielten Ausbeuten heran. Lediglich die Ergebnisse mit dem tripodalen Liganden tmpa (siehe Kapitel 6.3.5) zeigen mit 90 % Epoxidausbeute ähnlich hohes katalytisches Potenzial.

Das mcp-System wurde von Stack et al. auch für die Epoxidierung anderer Alkene beschrieben.^[68] Bei 0.1 mol% Katalysatorbeladung mit PES_K als Oxidationsmittel wurden bei RT nach 5 min sowohl bei Cycloocten als auch bei Cyclohexen 99 % Ausbeute erreicht. Die Aktivität liegt damit auch bei diesen Alkenen über der des Guanidinsystems DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂, bei dem nach 5 min 81 bzw. 80 % Epoxid gebildet wurden.

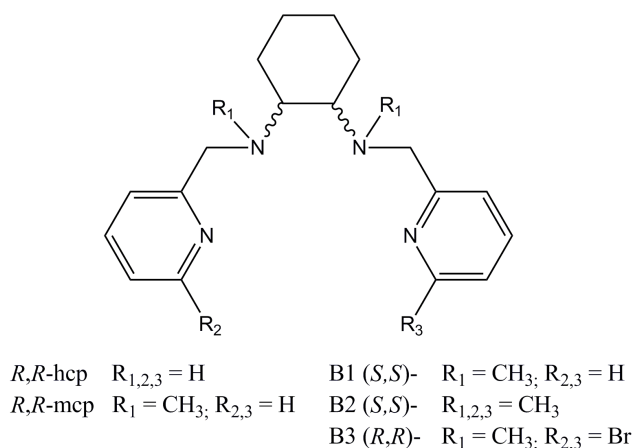


Abbildung 6.30: Liganden *R,R*-hcp, *R,R*-mcp und **B1-B3**

Auf Basis der von Stack et al. durchgeführten Untersuchungen wurden auch in anderen Arbeitsgruppen eine Reihe ähnlicher Aminopyridinliganden auf ihr Potenzial bei der katalytischen Epoxidierung von Alkenen getestet. Bryliakov et al. variierten beispielsweise die Reste am hcp-Gerüst und setzten Mn(II)-Komplexe der Liganden **B1-B3**

(Abbildung 6.30) ein.^[142] Bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 % und Verwendung von Peressigsäure erhielten sie bei 0 °C mit **B1** nach 3 h 95 % 1,2-Epoxyoctan. Unter den gleichen Bedingungen, allerdings nach 30 min, wurden 95 % Styroloxid gebildet. Mit **B2** wurden bei der Umsetzung von Styrol nach 15 min bei 0 °C 25 % und nach 2 h bei -20 °C 68 % Ausbeute erreicht. Ebenfalls bei -20 °C wurden mit **B3** nach 1 h 13 % und mit **B1** nach 2 h 98 % Styroloxid beobachtet.

In Anlehnung an die von der Arbeitsgruppe Stack untersuchten mcp- und mep-Liganden (Abbildung 6.31)^[71b], haben Nam et al. den Triflat-Komplex $[\text{Mn}(\text{BQEN})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ des Liganden BQEN (Abbildung 6.31) in Kombination mit PES_K für die Epoxidierung aliphatischer Olefine eingesetzt.^[143] Die Peressigsäure wurde hierbei innerhalb von 20 min zugegeben und nach weiteren 10 min bei Raumtemperatur wurde die Reaktion gestoppt. Sowohl für 1-Octen als auch für Cyclohexen und Cycloocten wurden 95 % Epoxidausbeute erhalten. Unter den gleichen Bedingungen wurden mit $[\text{Mn}(\text{mep})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ jeweils 95 % Ausbeute bei cyclischen Alkenen und 98 % bei 1-Octen erreicht.

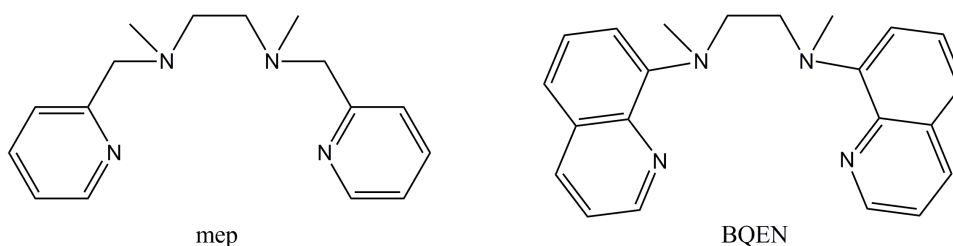


Abbildung 6.31: Liganden mep und BQEN

Costas et al. setzten den vom mcp abgeleiteten Pinenliganden (*S,S*)-MCPP (Abbildung 6.32) in Form eines Mangantriflat-Komplexes für die Epoxidierung verschiedener Alkene ein.^[71e] Innerhalb von 3 min wurde bei 0 °C ein Äquivalent kommerzielle Peressigsäure zugegeben und nach weiteren 10 min wurde das Eisbad entfernt. Dabei wurden 60 % Ausbeute bei 1-Octen, 81 % bei Cycloocten und 80 % bei Styrol erreicht. Die Modifizierung des mcp-Systems mit Pineneinheiten hatte somit bei den verwendeten Olefinen keinen positiven Effekt.

Später berichteten die gleiche Arbeitsgruppe von einem Mangan-Komplex, der einen Triazacyclononan-Derivat (^H_{Me}PyTACN, Abbildung 6.32) als Liganden enthält.^[71h] Als Metallsalz wurde Mn(II)-triflat verwendet. Die Katalysatorbeladung betrug bei den Epoxidierungen je nach Alken 0.1 oder 0.15 mol% und die mit Acetonitril verdünnte PES_K wurde bei 0 °C über 30 min zugegeben. Die Reaktionszeiten waren relativ lang,

so wurde bei der Umsetzung von 1-Octen nach 6 h bei vollständigem Umsatz eine Ausbeute von 96 % erhalten. Bei der Epoxidierung weiterer Alkene wurden die folgenden Ausbeuten nach 1 h erreicht: > 99 % Cyclohexenoxid, > 99 % Cyclooctenoxid und 91 % Styroloxid. Die Epoxidausbeuten waren somit zwar hoch, es waren aber deutlich geringere Zutropfgeschwindigkeiten und längere Reaktionszeiten nötig.

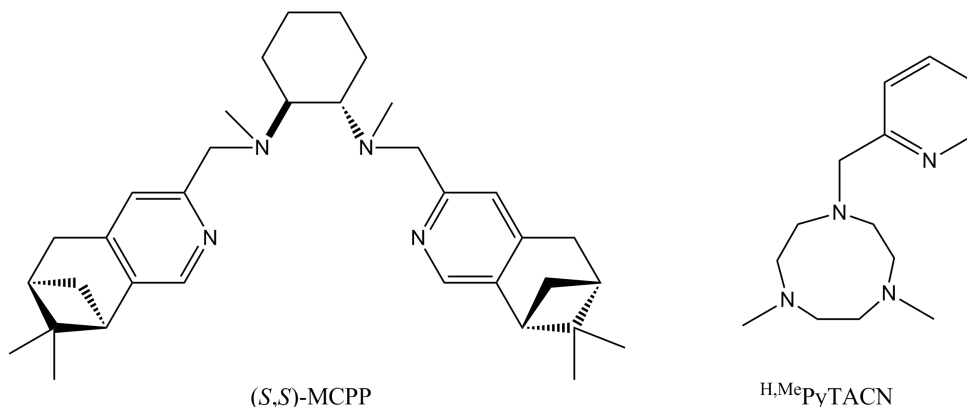


Abbildung 6.32: Liganden (S,S)-MCP und ^{H,Me}PyTACN

Bei *cis*- und *trans*-Stilben zeigten die Umsetzungen mit ^{H,Me}PyTACN hingegen bei gleichen Bedingungen geringere Aktivitäten. Bei der Epoxidierung von *cis*-Stilben lag die Ausbeute bei 24 % Stilbenoxid (90 % davon *cis*-Produkt) und für *trans*-Stilben bei 58 %. Bei diesen Olefinen besitzt das DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂-System deutlich höheres katalytisches Potenzial. Hier wurden bereits nach 5 min bei Raumtemperatur beim *trans*-Stilben 57 % *trans*-Stilbenoxid und beim *cis*-Stilben 46 % *cis*-Stilbenoxid und 13 % *trans*-Stilbenoxid gebildet.

Fontrodona et al. setzten den zweizähligen Pinenliganden(-)-Pinen[5,6]bipyridin (L_R, Abbildung 4.7) ein.^[71] In diesem ist das Pinen mit einer Bipyridineinheit kombiniert. Der Ligand wurde mit verschiedenen Mn(II)-salzen umgesetzt und die daraus resultierenden Komplexe zunächst für die Epoxidierung von Styrol eingesetzt. Bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol% und zwei Äquivalenten PES_K erreichte nach 30 min der Komplex [Mn₂(L_R)₂Cl₂(μ-Cl)₂] (**V3**, siehe Kapitel 4.2.1) mit 65 % die höchste Ausbeute. Bei der Epoxidierung von *trans*-Stilben hingegen führte dieses System nach 20 h nur zu 34 % Ausbeute, während mit [MnCl₂(L_R)₂] 48 % Ausbeute erreicht wurden, allerdings bei geringerer Selektivität. Die Ausbeute an Styroloxid mit dem (-)-Pinen[5,6]-bipyridinliganden entspricht somit der Ausbeute mit DMEGepy, während die Ausbeute an *trans*-Stilbenoxid geringer ist. Im Vergleich zum ebenfalls pinenhaltigen (S,S)-MCP-System ist die Styroloxidausbeute geringer.

Watkinson et al. haben Versuche mit chiralen Liganden auf Basis von 2,2'-Bipyridyl durchgeführt.^[71g] Durch den Einsatz des Chlorid-Komplexes des in Abbildung 6.33 dargestellten Liganden **W1** (10 mol%) mit PES_K erreichten sie bei der Epoxidierung von *cis*-Cycloocten bei RT einen Umsatz von 45 % und eine Ausbeute von 17 % nach 5 min. Durch die Abkühlung der Reaktionslösung mit Eis konnte die Ausbeute auf 25 % bei 57 % Umsatz erhöht werden. Eine weitere Optimierung wurde durch den Einsatz von PES_R und zusätzlich gepufferter PES_R erreicht. Die Ausbeute stieg bei pH 3 auf 35 %. Styrol konnte auf diese Weise allerdings nicht epoxidiert werden. Bei dem Wechsel auf ein *in situ* synthetisiertes System des Liganden **W1** mit Mangan(II)-acetat wurden bei der Umsetzung von Cycloocten nach 20 min 60 % und bei Styrol nach weniger als 1 h 52 % Ausbeute erhalten. Dieses System wurde auch noch bei anderen Alkenen eingesetzt; mit 10 mol% Katalysator wurden nach 30 min die folgenden Ausbeuten erreicht: Cyclohexen 17 %, *trans*-Stilben 22 % und 1-Octen 8 %. Diese Versuche haben gezeigt, dass das verwendete Mangan(II)-salz, die Peressigsäure und die Reaktionsbedingungen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Die mit **W1** erreichten Ausbeuten sind bei allen beschriebenen Alkanen niedriger als die des pinenhaltigen Bipyridin-systems, was die Bedeutung der zusätzlichen Substituenten am Bipyridingerüst hervorhebt. Die Kombination DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂ zeigte ebenfalls bei allen Alkenen höhere katalytische Aktivität als das optimierte **W1**-System.

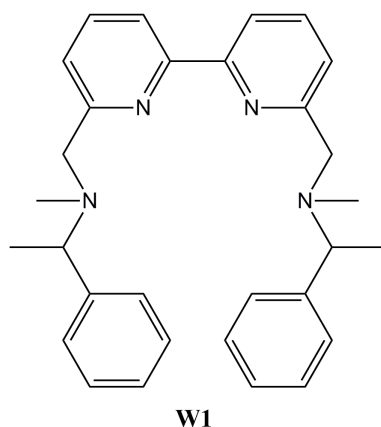


Abbildung 6.33: Struktur des bipyridylhaltigen Liganden **W1**

In der Arbeitsgruppe von Watkinson et al. wurde ein Farbumschlag nach braun während der Reaktion beschrieben.^[71g] Dieser ist im Gegensatz zur Bildung der dunkelroten Spezies bei den Guanidinsystemen mit einem Zerfall des Katalysators und folglich mit einer Inaktivierung des Komplexes verbunden. Stack et al. berichteten ebenfalls über eine mit einem Farbwechsel nach braun verbundenen Zersetzung des Katalysators bei der

Epoxidierung von *cis*-Cycloocten. Diese Beobachtungen sind vermutlich vergleichbar mit der Braunfärbung der Reaktionslösungen, welche bei einigen Alkenen mit Mn(II)-acetat als Katalysator in Kapitel 6.4 beschrieben wurde. Ebenso könnte der bei den Guanidinsystemen beobachtete langsame und finale Übergang zu einer Braunfärbung diesem Vorgang entsprechen. Bei Watkinson et al. konnten die Ausbeuten an Epoxid erhöht werden, wenn die Reaktion im Eisbad statt bei RT stattfand, da so die Bildung der inaktiven Spezies verzögert wurde.^[71g]

Von den verglichenen Katalysatoren hat das System mit dem *R,R*-mcp Liganden bei den aliphatischen Olefinen die besten Ergebnisse geliefert.^[71b] Die in diesem Kapitel diskutierten aromatischen Alkene wurden allerdings bisher nicht mit Hilfe dieses Systems epoxidiert. Der dreikernige Komplex $[\text{Mn}_3(\text{ppe})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ zeigte über das gesamte Spektrum der Alkene sehr hohe Ausbeuten.^[71d] $\text{H}_4\text{Me}_6\text{PyTACN}$ lieferte in Kombination mit Mangan(II)-triflat bei aliphatischen Olefinen und Styrol ebenfalls gute Ergebnisse, aber eine geringere Aktivität bei *cis*- und *trans*-Stilben.^[71h] Im Vergleich dazu schnitten die **W1**-Systeme deutlich schlechter ab.^[71g] Mit dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysator DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂ wurden zwar nicht die maximalen Ausbeuten erreicht, aber er zeigte eine ausgezeichnete Substratvielfalt. So wurden bei den cyclischen und terminalen aliphatischen Alkenen Ausbeuten $\geq 80\%$ und bei den aromatischen $\geq 57\%$ erzielt. Selbst beim schwierig zu epoxidierenden *cis*-Stilben betrug die Gesamtausbeute bereits nach 30 min 60 % (47 % *cis*-Stilbenoxid). Das *in situ* synthetisierte System zeichnet sich zudem durch seine gute Stabilität aus.

Unterschiede zwischen den beschriebenen Katalysatoren könnten auch auf die verschiedenen Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise Temperatur, Reaktionszeit, Art, Menge und Zugabegeschwindigkeit der Peressigsäure, Zusatz von Puffer oder Co-Liganden, Konzentrationen, Rührgeschwindigkeit und Ansatzgröße zurückzuführen sein. Weitere Optimierungen der Bedingungen könnten eine Erhöhung der Ausbeuten bewirken. Für einen eindeutigen Vergleich der Katalysatorsysteme wären somit Untersuchungen unter identischen Bedingungen nötig. Außerdem wären Versuche von Interesse in denen die hier beschriebenen Systeme mit Guanidinfunktionen kombiniert werden.

6.6 Untersuchungen zum Mechanismus der Alkenepoxidierung mit Mn(II)-Guanidin-Komplexen

6.6.1 Stand der Forschung

Obwohl die Alkenepoxidierung bereits mit verschiedenen N-Donor-stabilisierten Katalysatoren intensiv erforscht wurde, ist über den Mechanismus der Sauerstoffübertragung noch relativ wenig bekannt. Verschiedene Arbeitsgruppen haben in diesem Bereich erste Untersuchungen durchgeführt, konnten die jeweilig ablaufenden Mechanismen aber bisher nicht eindeutig klären. Einleitend soll hier ein kurzer Überblick über einige der in der Literatur diskutierten Mechanismen für die mit Mangan-Komplexen katalysierte Epoxidierung von Alkenen gegeben werden.

Sowohl für Salen- als auch Porphyrinsysteme sind hochvalente Mn-Oxo-Komplexe als aktive Spezies postuliert worden, welche bei der Reaktion mit verschiedenen Oxidationsmitteln entstehen.^[45, 144] Meist werden Mn(III)-Systeme eingesetzt und als aktive Spezies Mn(V)-Oxo-Komplexe erhalten. Kochi et al. beschrieben für die Umsetzung mit Mn(III)Salen-Komplexen und PhIO zusätzlich einen dimeren μ -Oxo-Mn(IV)Salen-Komplex, welcher während der Reaktion gebildet und detektiert wurde. Dieser sei aber nicht an der Sauerstoffübertragung beteiligt und seine Bildung reversibel (Abbildung 6.34).^[44]

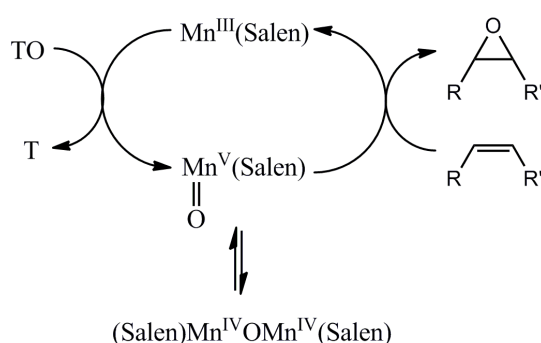


Abbildung 6.34: Sauerstoffübertragungsmechanismus nach Kochi^[44] (TO: terminales Oxidans)

Mn(IV)-Komplexe wurden auch für Mn(III)Porphyrin-Katalysatoren beschrieben, diese können als $[\text{PorMn}^{\text{IV}}(\text{O})]$ ^[145] oder als Radikal-Kation $[\text{PorMn}^{\text{IV}}(\text{O})]^{+\bullet}$ ^[146] vorliegen.^[147] Die verschiedenen Mn(IV)- und Mn(V)-Spezies sind zum Teil ineinander überführbar, und es hängt unter anderem von den Reaktionsbedingungen ab, welche Form bevorzugt wird. Die Rolle, die den Mn(IV)-Komplexen bei der katalytischen Epoxidierung zuge-

schrieben wird, ist je nach System unterschiedlich.^[145a, 146a] Banfi et al. untersuchten die Epoxidierung von *cis*-Stilben mit Peressigsäure und einem Mn(III)Porphyrin-Katalysator.^[146b, 147] Sie stellten fest, dass als Zwischenstufe ein Addukt aus Peressigsäure und dem Mn-Porphyrin gebildet wird, welches anschließend zu einem Gemisch aus Mn(V)- und Mn(IV)-Oxo-Komplexen umgesetzt wird.

Der Ligand Me₃TACN wird ebenfalls häufig für Oxidationsreaktionen eingesetzt. Abhängig von den Reaktionsbedingungen wurde bereits eine Vielzahl von Strukturen der entsprechenden H₂O₂-aktivierten Mn-Komplexe identifiziert. Unter ihnen sind sowohl einkernige als auch sauerstoffverbrückte zweikernige Spezies.^[19a, 51a, 148] Für den Mangan-Komplex [Mn(Me₂EBC)Cl₂] des TACN-Derivates Me₂EBC (4,11-Dimethyl-1,4,8,11-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan) wird bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid von der Bildung einer sogenannten anorganischen Persäure ausgegangen, die anschließend wie eine organische Persäure mit dem Olefin reagiert (Abbildung 6.35).^[149]

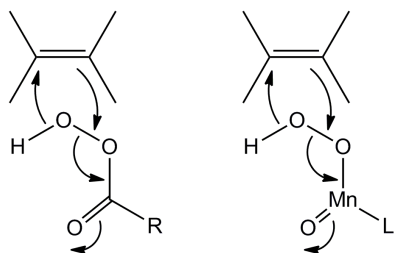


Abbildung 6.35: Mechanismus der Alkenepoxidierung mit organischen (links) und anorganischen (rechts) Persäuren^[149]

Bei der Verwendung von Peressigsäure als Oxidationsmittel wurde für die Mangan-Komplexe des Liganden ^{H,Me}PyTACN und verschiedener Bispypyridyl-Derivate über Strukturen spekuliert an die das Oxidationsmittel addiert wird (Abbildung 6.36). Es wird vermutet, dass die Mn-Spezies als Lewis-Säure fungiert und über eine Wasserstoffbrückenbindung die Persäure aktiviert.^[71g, 71h]

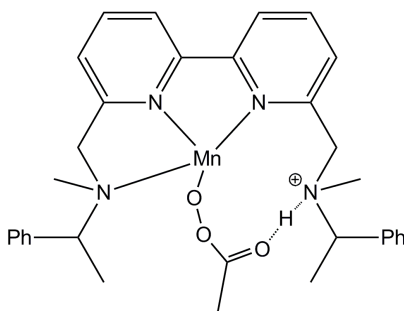


Abbildung 6.36: Postuliertes Intermediat von Watkinson et al.^[71g]

Für Mn(II)-Komplexe sind bisher relativ wenig mechanistische Untersuchungen beschrieben worden. Die ersten gingen auch hier davon aus, dass hochvalente Oxo-

Mangan-Spezies involviert sind.^[70b, 142, 150] Nam et al. vermuteten ein metallbasiertes Oxidans, dessen Struktur sie aber nicht genauer beschreiben konnten.^[150a] Wong et al. haben Untersuchungen zur Epoxidierung von Alkenen mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ als Katalysator und Peressigsäure als Oxidationsmittel durchgeführt.^[70b] ESI/MS Studien deuteten darauf hin, dass während der Reaktion mehrkernige Mn-Oxo-Komplexe oder Cluster gebildet werden. Es wurde spekuliert, dass die aktive Spezies ein Mn(V)-Oxo-Cluster mit mindestens drei Manganatomen ist. Eine aktive Spezies, die eine Kombination aus den bisher beschriebenen Oxo-Spezies und der zusätzlichen Anbindung des Oxidationsmittels darstellt, wurde von Goldberg et al. für die Epoxidierung mit einem Mn(III)-Porphyrin-Komplex beschrieben.^[151] Er bezeichnete diese aktive Form als „Third Oxidant“. In einer systematischen Studie konnten Bryliakov et al. diese These auch auf die Alkenepoxidierung mit Mn(II)-Aminopyridin-Katalysatoren in Kombination mit verschiedenen Oxidationsmitteln übertragen.^[142] Sie postulieren den in Abbildung 6.37 dargestellten Mechanismus, bei dem der Sauerstofftransfer über den Komplex $[\text{LMn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{O}_3\text{CH}_3)]^+$ erfolgt. Als weitere Spezies entstand hierbei der zweikernige gemischtvalente Komplex $[\text{LMn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}]^{3+}$, welcher aber keine entscheidende Rolle für die Epoxidierung spielt.

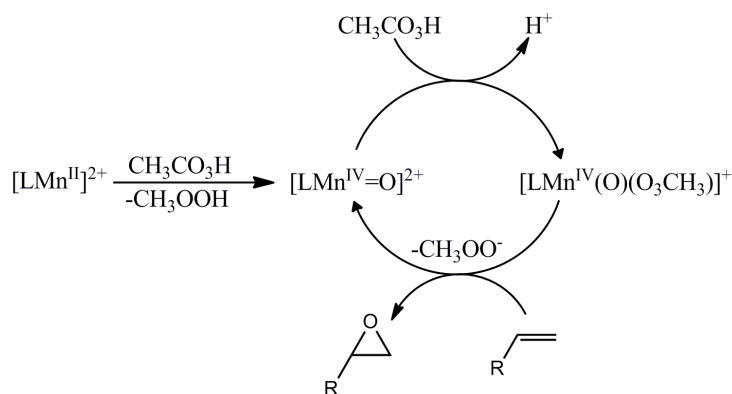


Abbildung 6.37: Katalysezyklus für die Epoxidierung von Alkenen mit Peressigsäure nach Bryliakov et al.^[142]

Morukuma et al. haben bei Untersuchungen mittels Dichtefunktionaltheorie eine Spezies beschrieben, bei der zunächst ein Peressigsäuremolekül an den Mn(III)Salen-Komplex koordiniert und anschließend durch einen O-O-Bindungsbruch eine Mn(V)-Oxo-Spezies entsteht, wobei der entsprechende Acetatrest weiterhin an das Mn-Atom koordiniert.^[152] Murphy postulierte für die Epoxidierung mit dem Katalysatorsystem $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ (phen = Phenanthrolin) zwei mögliche Mechanismen (Abbildung 6.38).^[150b] Beide gehen von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})]^+$ aus, an das im Austausch zum Acetat-Liganden deprotonierte Peressigsäure (Peracetat) über

den Carbonylsauerstoff koordiniert. Anschließend wird das Peracetat chelatisiert, so dass der Komplex $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\eta^2\text{-CH}_3\text{CO}_3)]^+$ (Abbildung 6.38, A) entsteht. Ab dieser Stufe sind zwei Reaktionswege denkbar: entweder wird unter Erhalt der Oxidationsstufe das Sauerstoffatom direkt an das Olefin übertragen (roter Reaktionspfeil), oder es findet zunächst der von Morukuma et al. beschriebene O-O-Bindungsbruch unter Bildung einer Mn(IV)-Oxo-Spezies statt (Abbildung 6.38, B). Bei EPR-Messungen der Epoxidierung mit $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ blieb das für Mn(II)-Verbindungen typische 6-Linien-Spektrum erhalten, was einen Hinweis für den Mechanismus ohne Veränderung der Oxidationsstufe lieferte.^[71c]

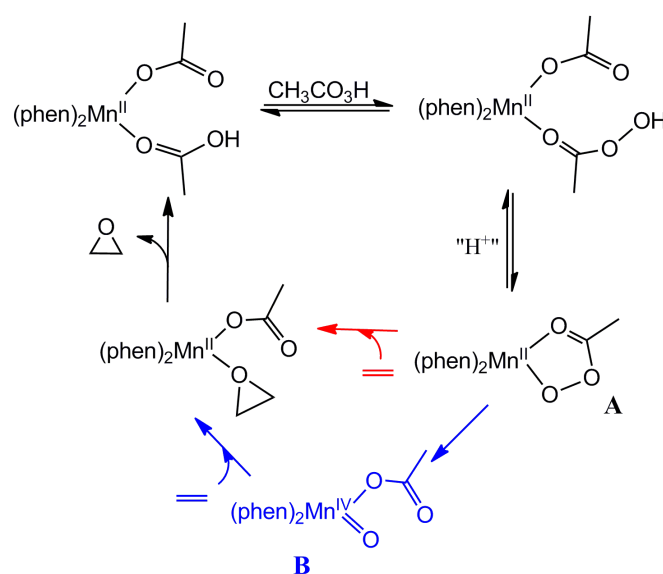


Abbildung 6.38: Hypothetische Mechanismen für die Alkenepoxidierung nach Stack et al.^[150b]

Chang et al. setzen ebenfalls Mangan(II)-Katalysatoren für die Epoxidierung von Alkenen ein.^[71d] Als Oxidationsmittel wurde hierbei kommerzielle Peressigsäure verwendet. Sie vermuteten, dass der Komplex $[\text{Mn}_3(\text{ppe})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ nur eine Vorstufe darstellt und daraus bei Zugabe der PES_K $[\text{MnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (L = N-Donorligand) als aktive und $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{LM})_n]$ (LM = Lösungsmittel) als inaktive Spezies gebildet werden. Begründet haben sie diese These zum einen mit der Induktionsperiode bei kinetischen Untersuchungen, wonach davon auszugehen war, dass die Bildung der aktiven Spezies und nicht die Übertragung des Sauerstoffes an das Substrat der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Zum anderen konnten sie aus der Reaktionslösung die unlösliche Spezies $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{LM})_n]$ isolieren, welche keine katalytische Aktivität zeigte. Zudem verglichen sie die dreikernigen Komplexe $[\text{Mn}_3(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ ^[113d] und $[\text{Mn}_3(\text{phen})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ ^[113e] mit den einkernigen Komplexen $[\text{Mn}(\text{bipy})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ und $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ^[71b]. Die Reaktivitäten und Selektivitäten bei der Epoxidie-

rung von Alkenen sind hier sehr ähnlich, woraus Chang et al. schlossen, dass es sich in allen Fällen um einkernige aktive Spezies handeln müsste.

Aus den bisher beschriebenen angenommenen Mechanismen resultieren für die aktive Spezies bei der Epoxidierung mit Mn(II)-Komplexen in Kombination mit Peressigsäure die folgenden möglichen Verbindungen:

- Mn(V)-Oxo-Cluster bzw. Komplexe
- Mn(IV)-Oxo-Komplexe
- Mn(IV)-Oxo-Komplexe mit zusätzlich koordinierter PES
- Mn(IV)-Oxo-Komplexe mit Acetatrest
- Mn(II)-Komplexe mit η^2 -CH₃CO₃

6.6.2 Kinetische Untersuchungen

Um einen Einblick in den kinetischen Ablauf der Epoxidierung von Olefinen mit Mn-Guanidin-Komplexen zu erhalten, wurde die katalytische Umsetzung von 1-Octen mit dem DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂-System genauer untersucht. In Kapitel 6.3.2 wurde bereits der zeitliche Verlauf der Epoxidausbeute dieser Reaktion bei 0 °C beschrieben. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Ausbeute zu Beginn sehr stark ansteigt und die Reaktion nach 30 min nahezu beendet ist.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators, des Oxidationsmittels und des Substrates wurde die Methode der Anfangsgeschwindigkeit angewendet.^[153] Ausgehend von den bisher beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden hierzu die Konzentrationen der einzelnen Komponenten bei 0 °C nacheinander variiert und die Ausbeuten mittels GC bestimmt. Aufgrund der langsamen Zugabe der Peressigsäure wurde als Anfangsperiode eine Zeit von 120 s gewählt.

Die Katalysatorbeladung wurde bei der Epoxidierung von 0.5 bis auf 2.0 mol% bezogen auf Mangan (2.5 mM-10 mM) gesteigert. Die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 von der Katalysatorkonzentration ist in Abbildung 6.39 dargestellt. Aus der Auftragung von $\log v_0$ gegen $\log [\text{Kat}]$ ergibt sich bezüglich der Katalysatorbeladung eine Reaktionsordnung von 0.5. Diese fraktionale Reaktionsordnung zeigt, dass es sich hier um einen komplexen Reaktionsablauf handelt. Denkbar sind beispielsweise vorgelagerte Reaktionen, Agglomerationen oder Nebenreaktionen. Auch die von dem Mn-Komplex katalysierte Zersetzung von H₂O₂ und eine teilweise

Umsetzung des Katalysators unter den vorliegenden sauren Bedingungen könnten einen Einfluss haben.

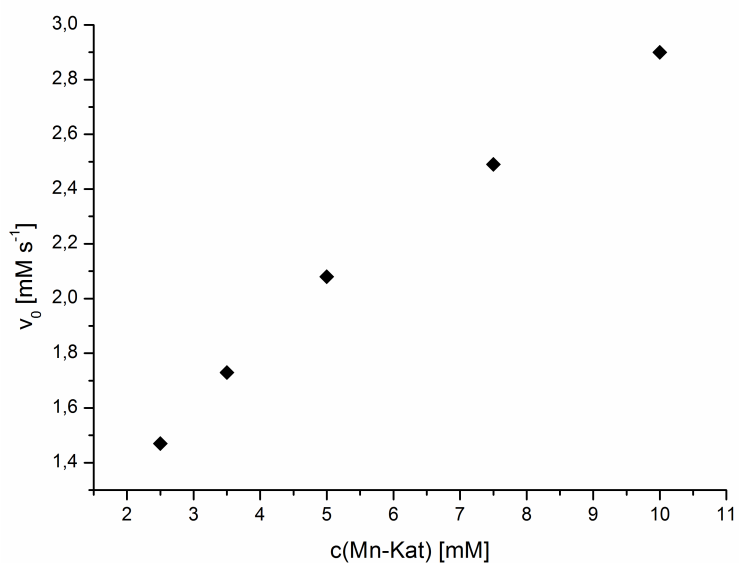


Abbildung 6.39: Anfangsgeschwindigkeit der Epoxidierung von 1-Octen in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration [DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂] (0.5 M 1-Octen, 2 Äquiv. PES_R, 2.5-10.0 mM Katalysator, 0 °C)

Bei der Variation der Menge an Peressigsäure von 1.0 bis 2.3 Äquivalenten (0.50 bis 1.15 M), zeigt sich ein linearer Verlauf (Abbildung 6.40) und es ergibt sich eine Abhängigkeit 1. Ordnung bezüglich der PES_R.

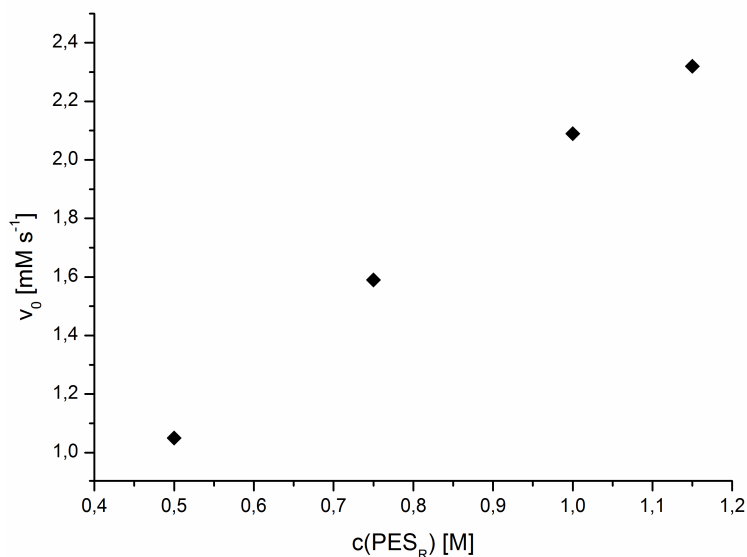


Abbildung 6.40: Anfangsgeschwindigkeit der Epoxidierung von 1-Octen in Abhängigkeit von der Peressigsäurekonzentration (0.5 M 1-Octen, 0.5-1.15 M. PES_R, 5 mM Katalysator, 0 °C)

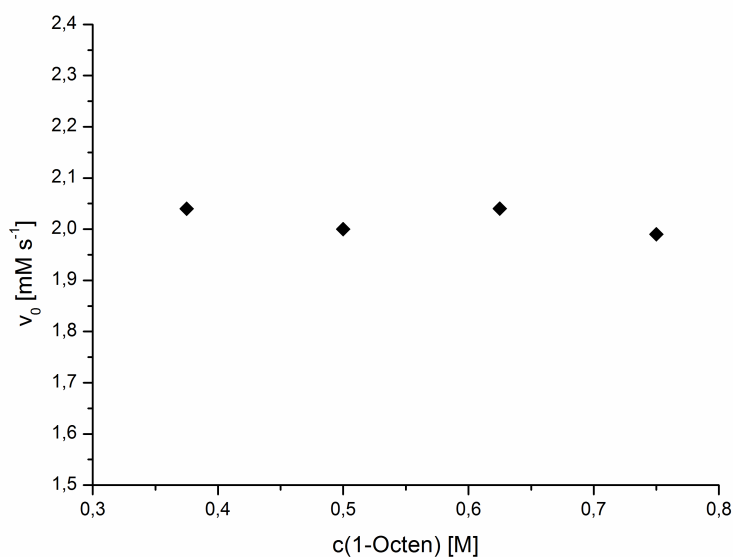


Abbildung 6.41: Anfangsgeschwindigkeit der Epoxidierung von 1-Octen in Abhängigkeit von der Substratkonzentration (0.38-0.75 M 1-Octen, 1.0 M PES_R, 5 mM Katalysator, 0 °C)

Die Substratmenge wurde von 0.25 bis 0.75 M gesteigert. Allerdings ist die Reaktion bei 0.25 M nach 120 s nahezu abgeschlossen und die Methode der Anfangsgeschwindigkeit kann hier nicht angewendet werden. Deswegen ist in Abbildung 6.41 der Bereich ab 0.38 M dargestellt. In diesem Konzentrationsbereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Substratkonzentration, und es handelt sich diesbezüglich um eine Reaktion 0. Ordnung. Dies ist ein direkter Hinweis auf den Ablauf der Epoxidierung als katalytische Reaktion.

Die Reaktionsrate der katalytischen Epoxidierung von 1-Octen mit dem DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂-System lässt sich somit mit der Gleichung (1) beschreiben.

$$v = k [\text{Kat}]^{0.5} [\text{PES}_R] \quad (1)$$

Die von Chang et al.^[71d] und Stack et al.^[150b] untersuchten Alkenepoxidierungen mit [Mn₃(ppe_i)₂(CH₃COO)₆] bzw. [Mn^{II}(phen)₂(CF₃SO₃)₂] sind bezüglich der Konzentration von Katalysator und Oxidationsmittel erster Ordnung und bezüglich der Substratkonzentration nullter Ordnung.

6.6.3 Untersuchungen zur aktiven Spezies

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste mechanistische Untersuchungen der katalytischen Epoxidierung von Alkenen mit guanidinhaltigen Mangan-Komplexen mittels UV-, EPR- und ESI/MS-Messungen durchgeführt. Der Schwerpunkt lag dabei zum einen auf dem DMEGqu/Mn(CH₃COOH)₂-System, dessen Molekülstruktur im Festkörper bekannt ist und zum anderen auf dem DMEGepy/Mn(CH₃COOH)₂-System, welches eine hohe katalytische Aktivität aufweist. Ziel war es, hierbei zunächst die aktive Spezies zu charakterisieren.

Allen untersuchten Guanidin-Komplexen ist gemeinsam, dass sie bei Zugabe von PES_R eine rote Spezies ausbilden (siehe u. a. Kapitel 6.1). Dieser Schritt läuft je nach Ligand /Salz-Kombination mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab und steht im Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität des Systems. Daraus konnte geschlossen werden, dass es sich bei der roten Spezies um die aktive Form des Komplexes handelt. Besonders bei den weniger aktiven Systemen ist zudem die Zugabegeschwindigkeit der PES_R von entscheidender Bedeutung, und die Reaktivität wird bei zu schneller Zudosierung deutlich verringert. Die Bildung der roten Spezies ist unabhängig vom Alkenzusatz, was bedeutet, dass das Olefin nicht an ihrer Bildung beteiligt ist.

Da je nach Katalysator unterschiedliche Mechanismen möglich sind, erfolgt die Beschreibung der durchgeführten Messungen nach Systemen sortiert.

DMEGqu/Mn(CH₃COO)₂

Der Komplex [Mn₃(DMEGqu)₂(μ-CH₃COO)₆] (**K3**) liegt im Festkörper als linearer dreikerniger Mangan-Komplex vor, dessen Mn(II)-Atome über insgesamt sechs Acetatbrücken miteinander verbunden sind (siehe Kapitel 4.2.2). Im Folgenden sind die Ergebnisse der UV/Vis-, EPR- und ESI/MS-Messungen dieses Katalysators zusammengefasst.

UV/Vis-Messungen

Die Bildung der aktiven Spezies wurde UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Dazu wurde zunächst das Spektrum der *in situ* hergestellten Katalysatorlösung in Acetonitril (5 mM) bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 6.42, rote Kurve). Anschließend wurde tropfenweise Peressigsäure hinzugegeben und die Änderung des Spektrums beobachtet.

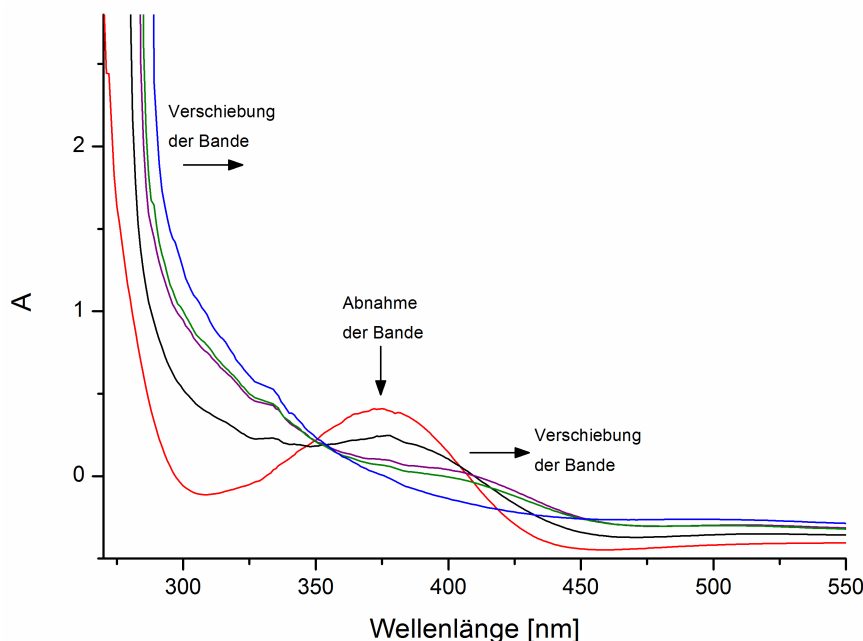


Abbildung 6.42: UV-Spektrum einer DMEGqu/Mn(CH₃COOH)₂-Lösung in CH₃CN vor (rot) und nach der portionsweisen Zugabe von PES_R

Der niedrig-energetische Rand der sehr intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Liganden-Bande wird bei Zugabe von PES_R von 270 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Bande des Komplexes bei 375 nm nimmt an Intensität ab und verschiebt sich in den sichtbaren Bereich zu 410 nm.

EPR-Messungen

Bereits in Kapitel 4.2 wurden die EPR-Spektren der Komplexe **K1-K4** im Festkörper und in Lösung beschrieben. Diese wiesen darauf hin, dass im Gegensatz zu den Chlorid-Komplexen **K1** und **K2** (Kapitel 4.2.1), bei denen in Acetonitril ein großer Teil des Komplexes in eine mononukleare Spezies zerfällt, **K3** und **K4** auch in Lösung überwiegend mehrkernig vorliegen (Kapitel 4.2.2). Um das Verhalten der Katalysatorlösung bei PES_R-Zugabe zu untersuchen, wurde die Komplexlösung mit etwas Peressigsäure versetzt und bei RT erneut gemessen. Es war kein EPR-Signal mehr feststellbar und somit hat eine Änderung der Oxidationsstufe der Manganatome stattgefunden. Da Mn(III)- und Mn(V)-Atome EPR-silent sind, könnte dieses Ergebnis auf das Vorhandensein entsprechender Spezies hindeuten. Allerdings ist das typische Signal für Mn(IV)-Spezies im Bereich von $g = 4$ schwer zu detektieren. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die dominierende Spezies, die bei der EPR-Messung beobachtet wird, nicht unbedingt auch die aktive Spezies ist. Es kann aber festgehalten werden, dass die Manganatome bei der Zugabe von PES_R oxidiert werden.

ESI/MS-Messungen

Die EPR-Spektren von **K3** haben bereits gezeigt, dass der Komplex auch in acetonitrilischer Lösung mehrkernig vorliegt. Dies wurde durch ESI/MS-Messungen bestätigt. Um zu überprüfen, ob es sich auch bei der aktiven Spezies um eine mehrkernige Spezies handelt, wurden ESI/MS-Spektren nach Zugabe von PES_R aufgenommen. Hierbei zeigte sich, dass eine Spezies mit höherem Molekulargewicht als der Ausgangskomplex vorhanden ist (Signale bis $m/z = 1147$). Durch den Massenvergleich mit ESI/MS-Spektren des Komplexes **K4** nach PES_R -Zugabe wird deutlich, dass diese Spezies zwei Chinolinliganden enthält. Es kann hier also von einer dreikernigen Mn-Spezies ausgegangen werden, an die Peressigsäure koordiniert. Die genaue Zusammensetzung konnte bisher allerdings nicht geklärt werden.

Weitere Untersuchungen

Im Arbeitskreis Stack wurden konzentrationsabhängige UV-Messungen mit dem $\text{DMEGqu/Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -System durchgeführt. Dazu wurde die Konzentration des *in situ* hergestellten Katalysators (1:1) variiert und jeweils mit PES_R titriert. Es wurde festgestellt, dass der Katalysator bei zunehmender Konzentration überproportional mehr Peressigsäure toleriert, bis ein Farbwechsel die Zerstörung der aktiven Spezies anzeigt. Dieser Vorgang ist unabhängig von der Konzentration an 1-Octen. Unter kinetischen Gesichtspunkten deutet dies ebenfalls auf das Vorhandensein einer mehrkernigen Spezies hin, da ihre Bildung bei höherer Konzentration begünstigt ist.

DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂

UV/Vis-Messungen

Um das Verhalten des $\text{DMEGepy/Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Systems bei Peressigsäurezugabe zu untersuchen, wurden 10 mL einer 0.5 mM Komplexlösung in CH_3CN mit 5 mmol 1-Octen versetzt und bei 0 °C portionsweise PES_R zugegeben. In Abbildung 6.43 ist der Verlauf des Spektrums bis zur Zugabe von 0.7 mL Peressigsäure dargestellt. Die intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Liganden bei 230 nm verschiebt sich bereits durch die Zugabe von 0.05 mL PES_R (schwarze Kurve) stark zu höheren Wellenlängen. Von den beiden Charge-Transfer-Banden des Komplexes verschiebt sich die breite und schwache bei 340 nm nach 450 nm und ist nur noch schwach zu erkennen. Die bei 258 nm gelegene Bande wird vollständig von der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Liganden überlagert. Bei Versuchen ohne 1-Octen war der Verlauf identisch.

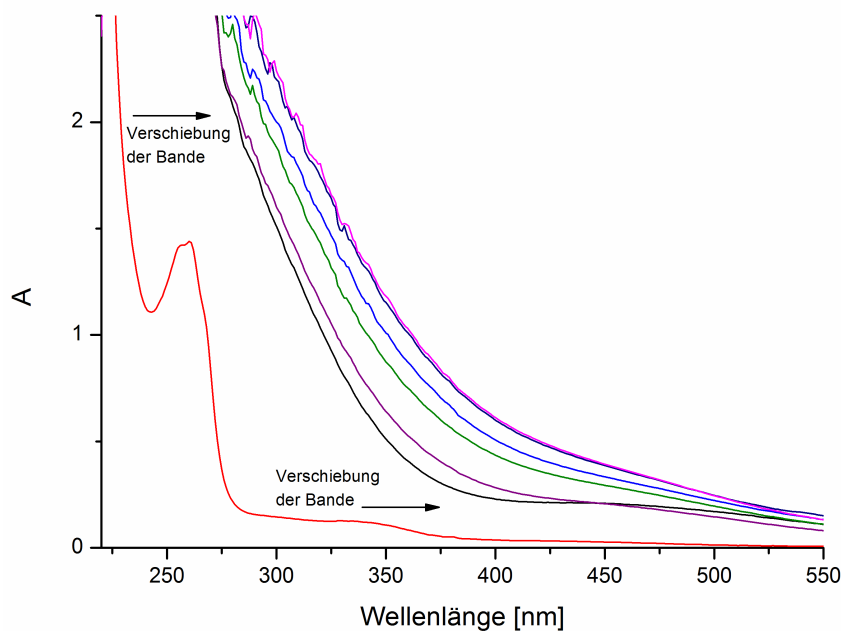


Abbildung 6.43: UV-Spektrum einer DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ -Lösung mit 1-Octen in CH_3CN vor (rot) und nach der portionsweisen Zugabe von PES_R

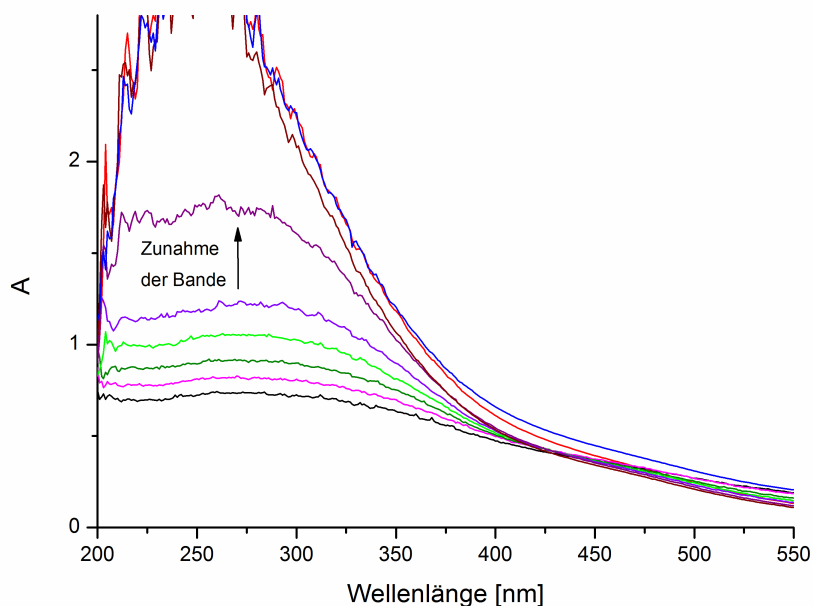


Abbildung 6.44: UV-Spektrum einer DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ -Lösung in CH_3CN vor (rot) und nach der Zugabe einer größeren Menge weiterer PES_R

Anschließend wurde das Verhalten des Komplexes bei schneller Zugabe von Peressigsäure untersucht. Dazu wurden zu der oben beschriebenen Reaktionslösung weitere 0.5 mL PES_R in einer Portion zugegeben. In Abbildung 6.44 ist gezeigt, wie dadurch der zuvor beobachtete intensive CT-Bereich bei ~ 260 nm (rote Kurve) zunächst stark abflacht (schwarze Kurve). Mit der Zeit steigt die Bande wieder an und erreicht nach ca. 7 min die zu erwartende Intensität und Verschiebung (blaue Kurve). Dieser Wechsel ist in Übereinstimmung mit der visuellen Beobachtung, dass sich die Reaktionslösung zu-

nächst entfärbt und mit der Zeit wieder rötlich wird. Dieser Vorgang ist durch erneute Zugabe von PES_R mehrfach wiederholbar.

EPR-Messungen

Bisher konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle des DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Systems erhalten werden und somit die Struktur des Komplexes im Festkörper nicht bestimmt werden. Das EPR-Spektrum der *in situ* hergestellten 5 mM Komplexlösung in Acetonitril (Abbildung 6.45, Kurve a) lässt aber darauf schließen, dass in Lösung eine mehrkernige $\text{Mn}(\text{II})$ -Spezies vorliegt. Das Verhalten des DMEGepy/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Systems bei Peressigsäurezugabe ist ebenfalls in Abbildung 6.45 dargestellt, die Spektren wurden bei 100 K aufgenommen.

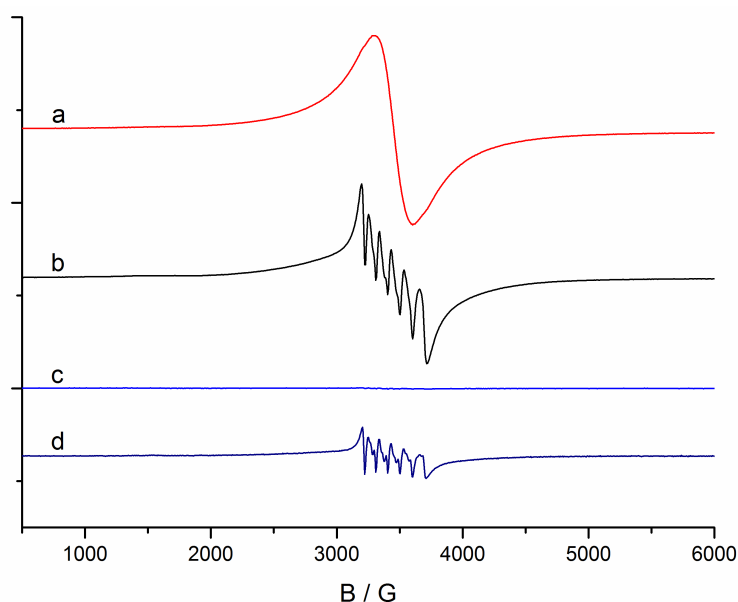


Abbildung 6.45: EPR-Spektren a) der Komplexlösung b) nach Zugabe 0.05 mL PES_R c) nach Zugabe weiterer 0.05 mL PES_R d) nach Zugabe von insgesamt 0.20 mL PES_R nach 4 h

Durch Zugabe von 0.05 mL PES_R in 10 mL der Komplexlösung bildete sich ein 6-Linien-Spektrum aus (Kurve b), welches typisch für einkernige $\text{Mn}(\text{II})$ -Spezies ist, wobei berücksichtigt werden muss, dass die im EPR dominierende Spezies nicht unbedingt auch die aktive Form darstellt. Nach weiteren 0.05 mL PES_R war nur noch ein sehr schwaches Signal bei hoher Auflösung detektierbar (Kurve c). Der größte Teil der $\text{Mn}(\text{II})$ -Atome ist somit bereits oxidiert worden. Wie schon beim Chinolinsystem beschrieben, gilt auch hier, dass das fehlende Signal auf $\text{Mn}(\text{III})$ - oder $\text{Mn}(\text{V})$ -Spezies hindeutet, allerdings auch eine $\text{Mn}(\text{IV})$ -Spezies nicht ausgeschlossen werden kann. Es wurden weitere 0.1 mL PES_R zugegeben, die Lösung 4 h bei RT stehen gelassen und anschließend erneut gemessen (Kurve d). Das 6-Linien-Spektrum mit Seitenbanden

lässt zwei oder mehr unterschiedliche einkernige Mn(II)-Spezies vermuten. Hierbei könnte es sich um inaktive Formen handeln. Durch Zugabe von 1-Octen zur Reaktionslösung veränderte sich das Spektrum nicht. Untersuchungen, bei denen das Alken bereits vor der Peressigsäurezugabe in der Lösung enthalten war, zeigen einen identischen Verlauf der EPR-Spektren. In weiteren Versuchen hat sich gezeigt, dass das in Abbildung 6.45 d dargestellte Signal durch die Zugabe von weiterer PES_R wieder verschwindet. Der Verlauf der EPR-Spektren ist unabhängig davon, ob 1-Octen in der Reaktionslösung enthalten ist.

ESI/MS-Messungen

Da die EPR-Daten darauf hindeuten, dass in Lösung zunächst ein mehrkerniger Mn-Komplex vorliegt, der durch die Zugabe von Peressigsäure in eine einkernige Spezies umgewandelt wird, wurde diese These mittels ESI/MS-Messungen überprüft. Bei der Komplexlösung wurden Signale bis $m/z = 851$ detektiert, was einen dreikernigen Komplex entsprechend der Struktur von Komplex **K3** vermuten lässt. Zudem wurden unter anderem Signale bei $m/z = 837$ und 723 ($z = 1$) registriert, was in Übereinstimmung mit den Summenformeln der Fragmente $[\text{Mn}_3(\text{DMEGepy})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]^+$ bzw. $[\text{Mn}_2(\text{DMEGepy})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^+$ ist. Nach Zugabe von PES_R wurden Signale bis $m/z = 1288$ erhalten. Dies lässt die Addition von Peressigsäure an den Komplex vermuten, die genaue Zusammensetzung konnte bisher aber noch nicht geklärt werden.

Durch die ESI/MS-Messung kann somit von einem mehrkernigen Mn-Komplex in acetonitrilischer Lösung ausgegangen werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass auch nach Peressigsäurezugabe noch eine mehrkernige Spezies vorliegt, deren Molekulargewicht über der des ursprünglichen Komplexes liegt.

Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der mechanistischen Untersuchungen der Alkenepoxidierung mit Mangan-Guanidin-Komplexen zusammengefasst und postulierten Mechanismen aus der Literatur gegenübergestellt werden. Da je nach Reaktionsbedingungen und eingesetzten Ligandensystemen unterschiedliche Reaktionsmechanismen möglich sind, ist ein Vergleich mit bereits beschriebenen Ergebnissen nur bedingt möglich. Es soll hier nur auf die von Chang et al. eingesetzten dreikernige Mangan-Acetat-Komplexe, die eine ähnliche Struktur zu **K3-K5** aufweisen und die von Stack et al. be-

schriebenen Mechanismen für einkernige Mangan(II)-Systeme eingegangen werden.^[71c, 71d, 150b]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die katalytisch aktive Spezies aller eingesetzten Mn-Guanidin-Komplexe rot gefärbt ist. Die Bildungsgeschwindigkeit und die Stabilität dieser Form sind abhängig von dem Ligandensystem. Aufgrund der ESI/MS-Spektren kann davon ausgegangen werden, dass die Ausgangskomplexe der L/Mn(CH₃COO)₂-Systeme mit L = DMEGqu bzw. DMEGepy in acetonitrilischer Lösung dreikernig vorliegen. Die Struktur des DMEGqu-Komplexes im Festkörper konnte zudem röntgenkristallographisch charakterisiert werden (**K3**, Abbildung 4.11). Chang et al. setzten ebenfalls dreikernige Ausgangsverbindungen ein.^[71d] Sie gingen davon aus, dass bei Zugabe von PES_K der Komplex [Mn₃(ppe_i)₂(CH₃COO)₆] zu [MnL₂(CH₃COO)₂] (L = N-Donorligand) und [Mn(CH₃COO)₂(LM)_n] umgesetzt wird. Entsprechende Fragmente konnten in den ESI/MS-Spektren der untersuchten Guanidin-Komplexe nicht nachgewiesen werden. Vielmehr deuten die hochmolekularen Fragmente darauf hin, dass auch bei Zugabe der Peressigsäure die dreikernige Struktur der Komplexe erhalten bleibt und sich Addukte mit PES_R bilden, wobei eventuell Brückenliganden ausgetauscht werden. Durch die EPR-Spektren des DMEGepy-Systems zeigte sich bei kleinen Mengen an Peressigsäure aber auch, dass zumindest ein Teil des Komplexes zu einer einkernigen Mn(II)-Verbindung umgesetzt wird. Ihr Einfluss auf das katalytische Potenzial ist allerdings nicht bekannt. Aufgrund der EPR-Spektren kann der von Stack et. al postulierte Mechanismus unter Erhalt der Oxidationsstufe (Abbildung 6.38, rot)^[150b] ausgeschlossen werden. Da Mn(IV) nur schwer mittels EPR nachgewiesen werden kann, ist es mit den bisherigen Untersuchungen nicht möglich eine entsprechende Spezies auszuschließen. Somit ist der mögliche Oxidationszustand hierdurch auf Mn(III)-Mn(IV) eingeschränkt, aufgrund der vermuteten dreikernigen aktiven Form sind zudem gemischtvalente Systeme wahrscheinlich.

Aufgrund der Komplexität der ablaufenden Reaktionen und der Existenz von verschiedenen Spezies ist es schwierig, die aktive Spezies genau zu bestimmen. Die bisherigen Ergebnisse bilden aber eine gute Grundlage für weitergehende Studien. Durch EPR-Messungen bei 7 K könnte beispielsweise das Vorhandensein einer Mn(IV)-Spezies verifiziert werden. Ebenso wären Stopped-flow-Messungen und kombinierte UV/EPR-Untersuchen weitere Ansätze, die aktive Spezies genauer zu bestimmen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des katalytischen Potenzials von Guanidin-Komplexen bei der Epoxidierung von Alkenen. Dabei sollte der Einfluss der Ligandenstruktur auf die Wirksamkeit (Struktur-Wirkungs-Beziehung) systematisch untersucht werden. Neben bereits bekannten Guanidinliganden wurde hierzu eine Reihe von weiteren Mono-, Bis- und Trisguanidinen synthetisiert (Abbildung 7.1). Um einen weitreichenden Überblick über den Einfluss des Spacers, der Guanidin- und der Amin-einheit sowie über den Bisswinkel und Zähnigkeit zu bekommen, wurden die verschiedenen Bausteine entsprechend variiert. Insgesamt wurden so 18 neue Guanidinliganden hergestellt. Mit den literaturbekannten Chinolinliganden DMEGqu, TMGqu und TEGqu konnten zudem 16 Mangan- und Eisen-Komplexe mit vielfältigen Strukturmotiven synthetisiert und kristallographisch charakterisiert werden (Abbildung 7.2). Dabei handelt es sich um elf Mangan(II)- (**K1-K11**), zwei Eisen(II)- (**K13, K14**), zwei Eisen(III)- (**K12, K15**) und um einen gemischtvalenten Eisen-Komplex (**K16**). Bisher war nur eine geringe Anzahl Eisen- und Mangan-Guanidin-Komplexen literaturbekannt. Durch die hier synthetisierten neuen Verbindungen wurde die Koordinationschemie dieser Metalle deutlich erweitert und neue Informationen zu den Komplexierungseigenschaften der Guanidinliganden erhalten. Mit beiden Übergangsmetallen ergaben sich sowohl ein-, zwei- als auch dreikernige Strukturen. Die Koordinationszahl variiert von 5 über 5+1 bis 6. Im Bereich der Komplexe mit Guanidinliganden stellen **K12** und **K15** die ersten ein- und zweikernigen Fe(III)-Komplexe dar und **K14** und **K15** sind zudem die ersten zweikernigen Fe-Guanidin-Systeme überhaupt. Mit **K3-K5** konnten erstmals trinukleare Mn-Guanidin-Komplexe dargestellt und kristallisiert werden. Die Manganatome sind hier über Acetatbrücken miteinander verbunden. Bei den zweikernigen Mangan-Komplexen wurden sowohl Triflat- als auch Trifluoracetatbrücken beobachtet. In **K7** und **K8** liegt zusätzlich eine μ -Aqua-Brücke vor. Der dreikernige Eisen-Komplex **K13** enthält ebenfalls Acetatbrücken. Bei dem dreikernigen Eisen-Komplex **K14** und den zweikernigen Fe-Komplexen **K15** und **K16** konnten neben den Triflatbrücken erstmals μ -Oxo- (**K15**), μ -Hydroxo- (**K16**) und μ -Aqua-Brücken (**K14**) charakterisiert werden.

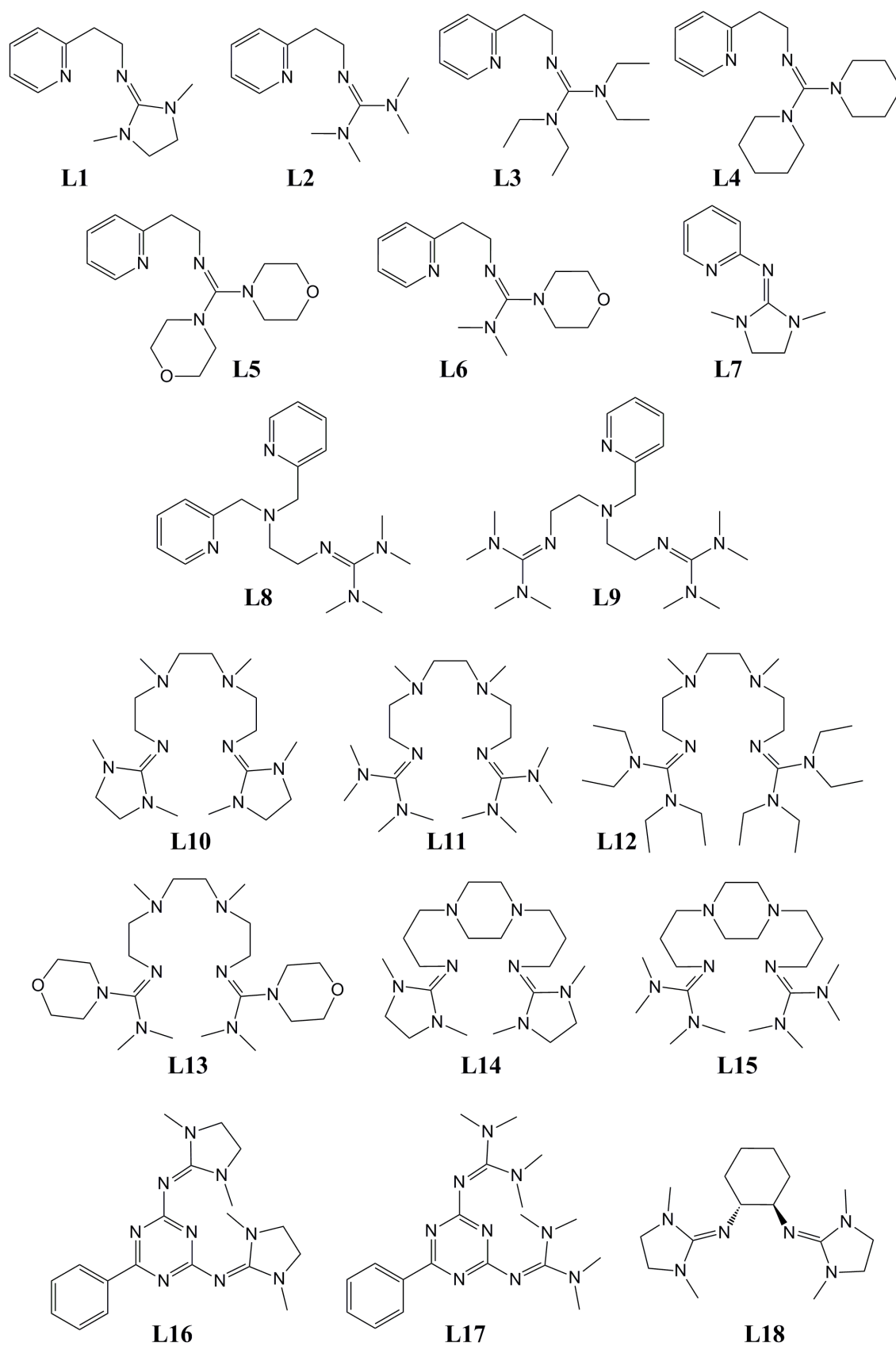
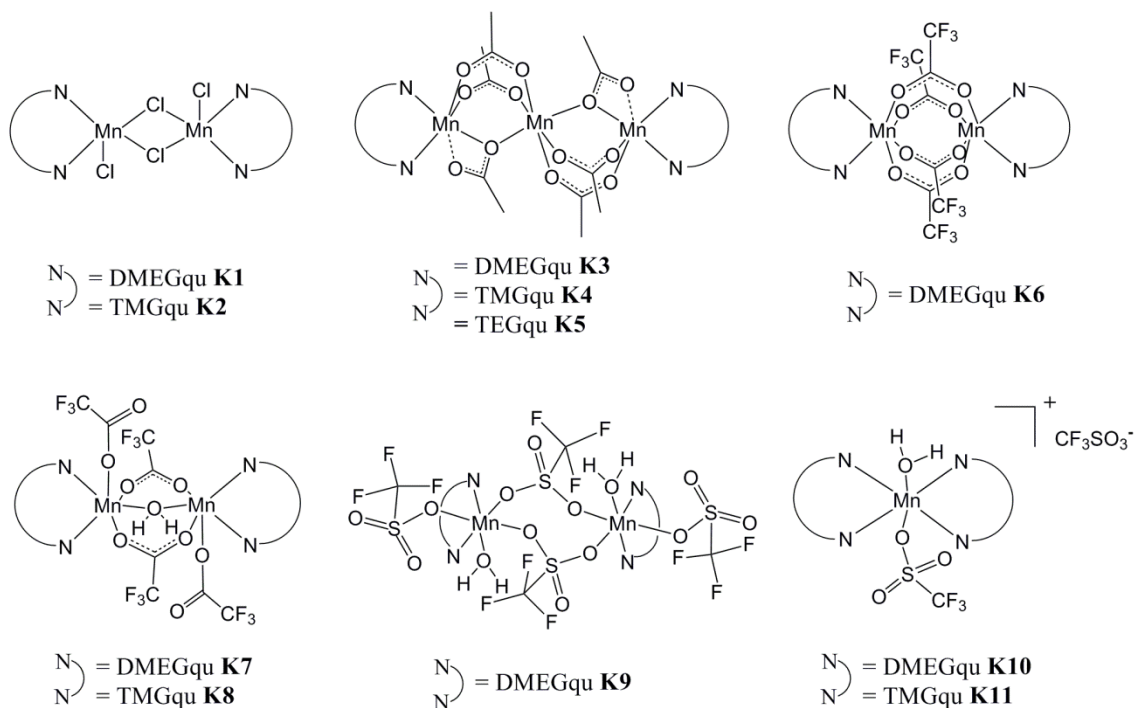


Abbildung 7.1: Übersicht der neuen Guanidinliganden

Mangan-Guanidin-Komplexe



Eisen-Guanidin-Komplexe

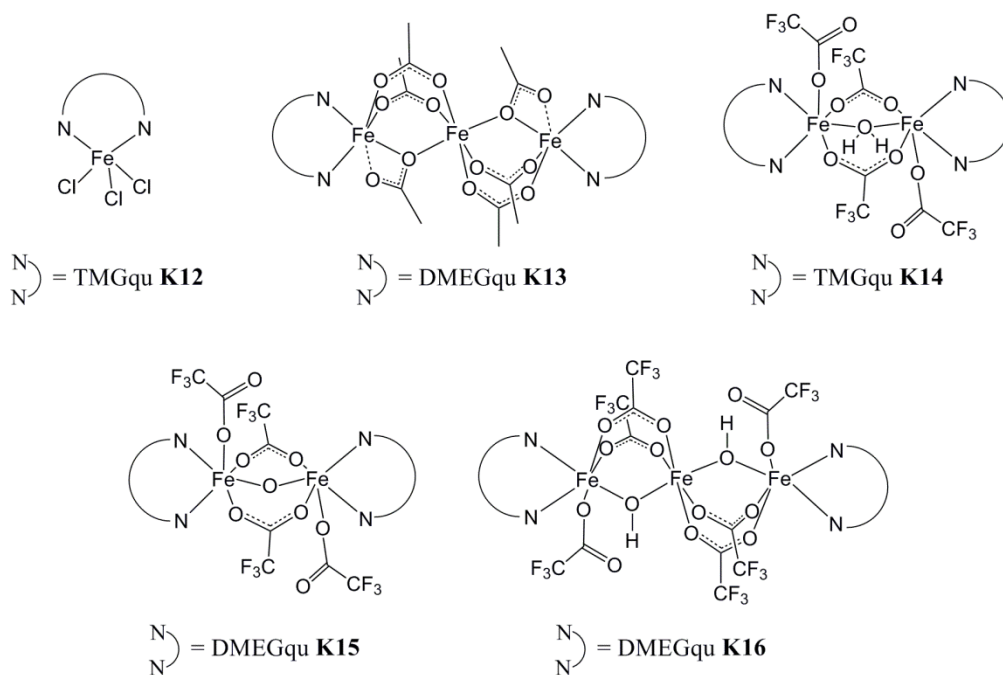


Abbildung 7.2: Übersicht der strukturell charakterisierten Mangan- und Eisen-Guanidin-Komplexe

Um das katalytische Potenzial von Mangan- und Eisen-Guanidin-Komplexen bei der Epoxidierung von Alkenen systematisch zu untersuchen, wurde zunächst die Umsetzung von 1-Octen als Modellreaktion verwendet. Für die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden folgende Parameter variiert: Oxidationsmittel, Manganquelle, Lösungsmittel und Katalysatorbeladung. Hierbei ergab sich eine über saures Ionentauscherharz hergestellte Peressigsäure (PES_R) als geeignetes Oxidationsmittel. Außerdem wurden daraufhin die folgenden Reaktionen in Acetonitril mit Mangan(II)-acetat bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol% durchgeführt. Eisen(II)-salze zeigten in Kombination mit den hier eingesetzten Guanidinliganden kein katalytisches Potenzial. Um den Einfluss der Ligandenstruktur auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, wurden Spacer, Amin- und Guanidineinheit sowie Zähigkeit und Anzahl der Guanidinfunktionen variiert. Aus Studien mit verschiedenen chinolin- und pyridinhaltigen Liganden konnten eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen werden. Systeme mit koordinativ günstigeren Ethylen- und Propylenbrücken erzielten bessere Ausbeuten als die mit Methylen-Spacern. Der Einfluss der Guanidineinheit hingegen ist gering und wurde nur bei Ethylpyridinliganden beobachtet. Beim Vergleich mit weiteren Ligandensystemen zeigte sich, dass die Wahl der Amineinheit das katalytische Potenzial der Komplexe am stärksten beeinflusst. Mit aromatischen Liganden wurden deutlich bessere Aktivitäten erzielt als mit aliphatischen, wobei pyridinhaltige Systeme höhere Ausbeuten lieferten als chinolinhaltige. Der aufgrund ihres geringeren sterischen Anspruches vermutete Vorteil von Hybridguanidinen gegenüber Bisguanidinen konnte beim Vergleich der Monoguanidine DMEGapy und DMEGpy mit den entsprechenden Liganden DMEG₂py und DMEG₂dmpy nicht bestätigt werden, könnte aber bei Liganden mit höheren Raumbedarf dennoch eine Rolle spielen. Bei dem schrittweisen Austausch der drei Pyridineinheiten des tmpa-Liganden gegen TMG zeigte sich eine Abnahme des katalytischen Potenzials. Dies ist vermutlich zum einen auf den zunehmenden Raumbedarf der Liganden und zum anderen auf die Reduzierung der Anzahl an aromatischen Einheiten zurückzuführen.

Zum Vergleich untersuchte Bisimidazolin-Komplexe, bei denen die C=N-Bindung stärker polarisiert ist als bei den imidazolidinhaltigen Systemen, zeichneten sich durch ihre geringere Stabilität an Luft aus. Bei den Komplexen des pyridinhaltigen Liganden $\text{TL}^{t\text{Bu}}$ lagen die Ausbeuten zudem unterhalb derer von entsprechenden Imidazolidinliganden.

Bei der Gegenüberstellung von aliphatischen Systemen waren die Ergebnisse abhängig vom Mangan(II)-salz und ergaben keine klare Präferenz.

Außerdem wurde ein erstes Screening mit polydentaten und chiralen Guanidinliganden durchgeführt. Hier wurde bereits deutlich, dass auch bei den mehrzähligen Liganden der vorgegebene Bisswinkel und die Anwesenheit einer aromatischen Einheit von entscheidender Bedeutung sind.

Bei der Untersuchung der Substratvielfalt wurde das DMEGepy/Mn(CH₃CCO)₂-System als Katalysator eingesetzt und zeigte bei allen eingesetzten aliphatischen und aromatischen Olefinen eine gute katalytische Aktivität.

Anhand des DMEGepy/Mn(CH₃COO)₂-Systems wurde die Kinetik der Epoxidierung von 1-Octen untersucht. Hierbei ergaben sich für die Konzentration des Oxidationsmittels eine Abhängigkeit erster Ordnung, bezüglich des Katalysators eine Reaktionsordnung von 0.5 und eine Unabhängigkeit der Reaktionsrate von der Substratkonzentration. Dies ist ein direkter Hinweis auf den Ablauf der Epoxidierung als katalytische Reaktion.

Bei den durchgeführten Epoxidierungen stellte sich heraus, dass eine dunkelrote Färbung der Reaktionslösung das Vorhandensein der aktiven Spezies anzeigt. Während sich diese Form bei den aromatischen Katalysatorsystemen direkt bei der PES_R-Zugabe bildete, war die Bildung bei den weniger reaktiven Systemen mit aliphatischen und imidazolinhaltigen Liganden verzögert. Erste Untersuchungen der aktiven Spezies von Manganacetat-Systemen mit DMEGqu bzw. DMEGepy mittels UV/Vis-, EPR- und ESI/MS-Spektroskopie haben gezeigt, dass es sich hierbei um höhervalente, mehrkernige Komplexe handelt, welche ein Addukt mit Peressigsäure darstellen.

Durch die Ergebnisse dieser Arbeit wurden neue Einblicke in die Koordinationschemie der Eisen- und Mangan-Guanidin-Komplexe erhalten. Das Potenzial von Mangan-Guanidin-Komplexen bei der Olefinepoxidierung wurde erstmals untersucht und eine breite Grundlage für die weitere Optimierung potentieller Epoxidierungskatalysatoren auf Basis von polyfunktionellen Guanidinliganden geschaffen. Zudem wurden erste Erkenntnisse zu einem besseren Verständnis des Mechanismus geliefert. Die Mangan-Guanidin-Komplexe zeichnen sich durch ihre gute Stabilität, die einfache Anpassung des Ligandendesigns und ihr großes katalytischen Potenzial aus, was sie auch für weitere katalytische Oxidationsreaktionen interessant macht.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Substanzen wurden die Umsetzungen der Liganden mit den Mangan- und Eisensalzen in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Synthese der Liganden erfolgte mittels Schlenk-Technik unter Stickstoff bzw. Argon. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben^[154] getrocknet, destilliert, entgast und unter Inertgas gelagert. Die verwendeten Chemikalien wurden aus dem Chemikalienfachhandel bezogen, und wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Arbeitsschritte verwendet.

8.2 Analytische Methoden

Cyclovoltammetrie: Die CV-Messungen wurden an der TU Dortmund durchgeführt. Hierfür wurde ein Potentiostat Autolab PGSTAT 101 mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (gesättigtes LiCl in Ethanol als Innerfilling), einer Glaskohlenstoff-Arbeits-elektrode ($d = 2 \text{ mm}$) und einer Pt-Gegenelektrode verwendet. Die Komplexlösungen (0.3 mM in CH_3CN) wurden bei Raumtemperatur mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen, als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M). Die formalen Redoxpotenziale E wurden nach $E = (E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})/2$ berechnet und anhand des Ferrocen Bezugssystems $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$ auf das Potenzial vs. Fc/Fc^+ umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.^[155]

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem AXS SMART APEX Diffraktometer (Firma Bruker) bei 120 K (Abweichungen sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen) durchgeführt ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Datenreduktion und Absorptionskorrektur erfolgten mit SAINT und SADABS.^[156] Die Lösung der Strukturen erfolgte mittels direkten und konventionellen Fouriermethoden und alle nicht-H-Atome wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXTL^[156]).

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen erfolgten mit einem vario MICRO Cube der Firma Elementar. Fluorhaltige Proben wurden an der TU Dortmund mit einem CHNS-932 der Firma Leco Instrumente durchgeführt.

EPR Messungen: Die EPR-Spektren von **K1** und **K2** wurden an einem Bruker ESP 300 (Technische Universität Graz) aufgenommen. Die Spektren von **K3**, **K4** und die Untersuchungen während der Epoxidierung wurden mit einem Bruker EMX (Universität Stuttgart) gemessen.

GC Analysen: Die GC/FID-Analysen wurden mittels eines Agilent 6890N Gaschromatographen mit FID-Detektor durchgeführt. Es wurde eine 30 m DB 5 Kapillarsäule verwendet. Die GC/MS-Messungen erfolgten an einer Thermo Scientific DSQ II GC/MS.

IR-Spektroskopie: Die meisten Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Hierbei wurden die Feststoffe als KBr-Presslinge und die Flüssigkeiten zwischen zwei NaCl-Platten vermessen. Weitere Messungen erfolgten mit einem FT-IR Spektrometer VERTEX 70 der Firma Bruker mit Micro-ATR-Einheit.

Massenspektroskopie: Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte mit einem Finnigan MAT 8230 oder MAT 95 Spektrometer (70 eV, Quelltemperatur: 180 °C bzw. 200 °C). Die ESI-Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer Finnigan TSQ durchgeführt (TU Dortmund).

NMR-Spektroskopie: Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Bruker Avance 500 (500 MHz für ^1H bzw. 125 MHz für ^{13}C) aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind bei den jeweiligen Verbindungen angegeben und dienen gleichzeitig als interner Standard.

UV/Vis-Spektroskopie: Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte mit einem Lambda 45 Spektrometer der Firma PerkinElmer. Bei Untersuchungen von Reaktionen wurden die Messungen in einer Glaszelle in Kombination mit einer faseroptischen Tauchsonde der Firma Hellma durchgeführt.

8.3 Synthese der Vilsmeier-Salze

Vorsicht! Phosgen ist eine sehr giftige Substanz und kann ein Lungenödem verursachen. Angemessene Lüftung sicherstellen und umluftunabhängiges Atemgerät bereit halten!

Die Vilsmeier-Salze N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (DMEG, **VS1**), N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (TMG, **VS2**), N,N,N',N'-Tetraethylchlorformamidiniumchlorid (TEG, **VS3**), N,N,N',N'-Dipiperidylchlorformamidiniumchlorid (DPipG, **VS4**), N,N,N',N'-Dimorpholinochlorformamidiniumchlorid (DMorphG, **VS5**) und N,N,N',N'-Morpholindimethylchlorformamidiniumchlorid (MorphDMG, **VS6**) werden entsprechend der Literatur hergestellt (Abbildung 8.1).^[88, 95] Die Abkürzungen in den Klammern geben dabei die Bezeichnung der resultierenden Guanidineinheit wider.

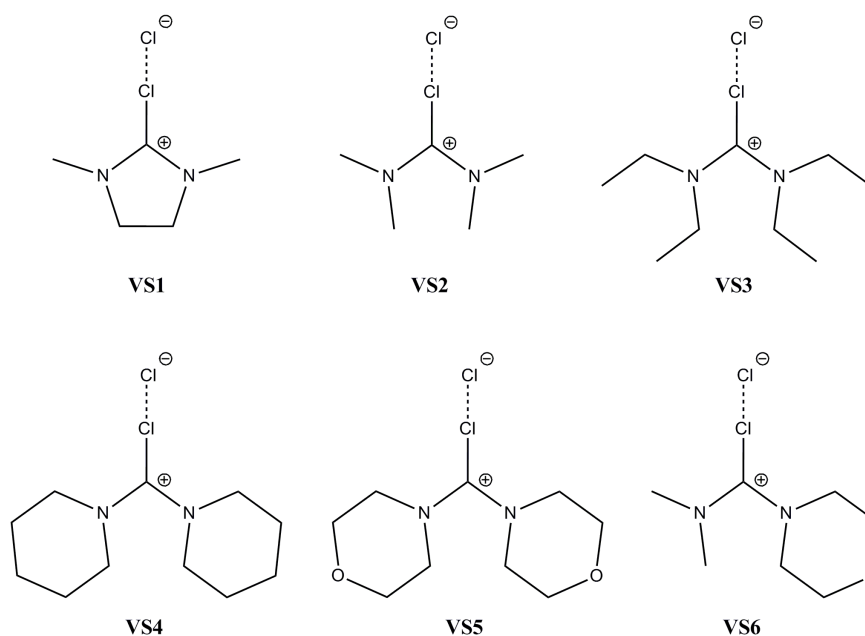


Abbildung 8.1: Verwendete Vilsmeier-Salze

8.4 Synthese der Salze

Die Mangansalze Mangan(II)-trifluoracetat^[157] und Mangan(II)-triflat^[158], sowie die Eisensalze Eisen(II)-acetat^[121] und Eisen(II)-trifluoracetat^[121] wurden entsprechend den Literaturangaben synthetisiert.

8.5 Synthese der Amine

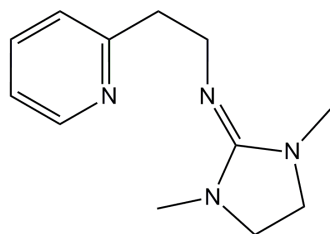
Das Bisamin 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctan-1,8-diamin (dmtrien)^[96] wurde entsprechend den Literaturangaben hergestellt. Die Amine N,N-Bis(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (uns-penp)^[97] und N-(2-Aminoethyl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (apme)^[98] wurden von *Natascha Kempf* und *Sandra Kisslinger* aus den Arbeitskreisen *Würtele* und *Schindler* (Universität Gießen) synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

8.6 Synthese und Charakterisierung der Guanidinliganden

Allgemeine Synthese der Guanidinliganden

Das Amin (40 mmol) wird mit Triethylamin (äquimolar zum Vilsmeier-Salz) in abs. Acetonitril (40 mL) vorgelegt. Das Vilsmeier-Salz (Hybridguanidine: 40 mmol, Bisguanidine: 80 mmol) wird in Acetonitril (40 mL) gelöst und unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 3-8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit einer wässrigen NaOH-Lösung (äquimolar zum Vilsmeier-Salz) versetzt, um das entstandene Triethylammoniumhydrochlorid zu deprotonieren. Anschließend werden das Triethylamin und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Deprotonierung des Hydrochlorides der Guanidineinheit wird der Rückstand mit 50 %iger KOH-Lösung (aq, 10 mL) versetzt und das Produkt mit abs. Acetonitril (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(pyridin-2-yl)ethanamin (DMEGepy, L1)^[159]



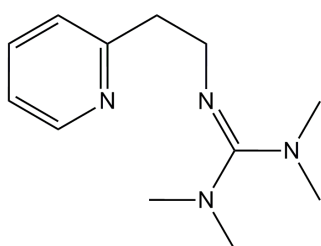
Braunes Öl, Ausbeute: 5.9 g (90 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.74 (s, 6H, CH₃), 3.00 (t, 2H, CH₂, ³J = 7.22 Hz), 3.10 (s, 4H, CH_{2,gua}), 3.72 (t, 2H, CH₂, ³J = 7.22 Hz), 7.04 (m, 1H, CH), 7.23 (d, 1H, CH, ³J = 7.81 Hz), 7.52 (m, 1H, CH), 8.47 (m, 1H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 36.4 (CH₃), 42.0 (CH_{2,Amin}), 47.6 (CH_{2,Amin}), 49.5 (CH_{2,gua}), 120.8 (CH), 123.8 (CH), 135.8 (CH), 149.1 (CH), 157.7 (C_{gua}), 161.3 (C_{py}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3059 *vw* (ν(CH_{arom})), 3006 *vw* (ν(CH_{arom})), 2929 *m* (ν(CH_{aliph})), 2839 *m* (ν(CH_{aliph})), 1660 *vs* (ν(C=N)), 1591 *m* (ν(C=N)), 1565 *w*,

1475 *m*, 1435 *m*, 1406 *vw*, 1385 *w*, 1354 *vw*, 1267 *m*, 1228 *w*, 1193 *vw*, 1147 *vw*, 1116 *vw*, 1102 *vw*, 1073 *vw*, 1056 *vw*, 1022 *m*, 994 *w*, 957 *m*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 218 (36) [M^+], 140 (8) [$M^+ - C_5H_4N$], 127 (16) [$M^+ - C_6H_6N + H$], 126 (100) [$M^+ - C_6H_6N$], 113 (66) [$M^+ - C_7H_8N + H$], 112 (20) [$M^+ - C_7H_8N$], 106 (17) [$C_7H_8N^+$], 98 (6) [$C_5H_{10}N_2^+$], 92 (8) [$C_6H_6N^+$], 78 (10) [$C_5H_4N^+$], 70 (14), 56 (21) [$C_2H_4N_2^+$]. **Elementaranalyse**: berechnet für $C_{12}H_{18}N_4$: C 66.06, H 8.25, N 25.69 %; gefunden: C 66.40, H 8.05, N 25.50 %.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(pyridin-2-yl)ethyl)guanidin (TMGepy, L2)^[159]

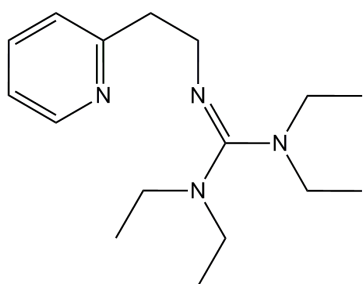


Braunes Öl, Ausbeute: 6.0 g (91 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 2.57 (s, 6H, CH_3), 2.66 (s, 6H, CH_3), 2.99 (t, 2H, CH_2 , $^3J = 7.09$ Hz), 3.50 (t, 2H, CH_2 , $^3J = 7.05$ Hz), 7.02 (m, 1H, CH), 7.19 (d, 1H, CH, $^3J = 7.99$ Hz), 7.51 (m, 1H, CH), 8.47 (m, 1H). **¹³C-**

NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 38.8 (CH_3), 39.5 (CH_3), 41.6 (CH_2), 49.6 (CH_2), 120.7 (CH), 123.8 (CH), 135.8 (CH), 149.1 (CH), 160.5 (C_{gua}), 161.6 (C_{py}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3062 *vw* ($\nu(CH_{arom})$), 3001 *w* ($\nu(CH_{arom})$), 2919 *m* ($\nu(CH_{aliph})$), 2883 *m* ($\nu(CH_{aliph})$), 2840 *m* ($\nu(CH_{aliph})$), 2800 *w* ($\nu(CH_{aliph})$), 1616 *vs* ($\nu(C=N)$), 1591 *s* ($\nu(C=N)$), 1567 *w*, 1497 *m*, 1473 *m*, 1452 *w*, 1435 *m*, 1401 *w*, 1367 *s*, 1317 *vw*, 1236 *w*, 1132 *m*, 1108 *vw*, 1065 *w*, 1051 *w*, 1035 *w*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 221 (8) [$M^+ + H$], 220 (54) [M^+], 177 (11) [$M^+ - N(CH_3)_2 + H$], 176 (7), 175 (10), 160 (6) [$M^+ - N(CH_3)_2 - CH_3 - H$], 133 (6) [$M^+ - (N(CH_3)_2)_2 + H$], 131 (7), 129 (12) [$M^+ - C_6H_6N + H$], 115 (32) [$NC(N(CH_3)_2)_2^+ + H$], 106 (98) [$M^+ - NC(N(CH_3)_2)_2$], 100 (12) [$NC(N(CH_3)_2N(CH_3)^+ + H$], 93 (33) [$C_6H_6N^+ + H$], 85 (100) [$CH_2NCN(CH_3)_2^+ + H$], 79 (7), 78 (16) [$C_5H_4N^+$], 71 (7), 69 (10), 58 (5). **Elementaranalyse**: berechnet für $C_{12}H_{20}N_4$: C 65.46, H 9.08, N 25.45 %. gefunden: C 65.24, H 8.73, N 25.58 %.

1,1,3,3-Tetraethyl-2-(2-(pyridin-2-yl)ethyl)guanidin (TEGepy, L3)

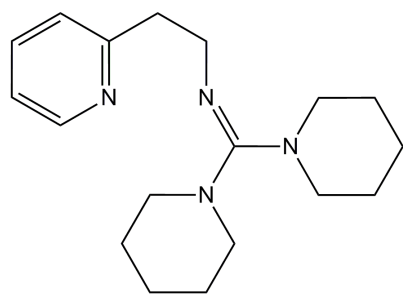


Braunes Öl, Ausbeute: 8.56 g (77 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 0.75 (m, 12H, CH_3), 2.78 (q, 4H, $CH_{2,gua}$, $^3J = 7.09$ Hz), 2.84 (t, 2H, CH_2 , $^3J = 6.90$ Hz), 2.87 (q, 4H, $CH_{2,gua}$, $^3J = 7.04$ Hz), 3.33 (t, 2H, CH_2), 6.83 (m, 1H, CH), 7.01 (m, 1H,

CH), 7.32 (m, 1H, CH), 8.29 (m, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 12.8 (CH_3), 13.4 (CH_3), 41.1 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 41.5 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 42.5 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 50.0 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 120.4 (CH), 123.6 (CH), 135.4 (CH), 148.9 (CH), 158.4 (C_{gua}), 161.7 (C_{py}). **IR** (NaCl , $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3064 νw ($\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$), 2966 νs ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 2927 s ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 2870 m ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 1606 νs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1591 s , 1568 m , 1473 s , 1435 s , 1404 s , 1375 s , 1342 m , 1302 w , 1263 s , 1219 m , 1132 m , 1097 w , 1070 m , 1051 w , 1028 w , 1007 w , 991 νw , 933 νw . **EI-MS** (m/z , (%)): 277 (7) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 276 (24) [M^+], 247 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 205 (22) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 + \text{H}$], 204 (9) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 176 (7), 134 (25), 133 (5) [$\text{M}^+ - (\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2)_2 + \text{H}$], 127 (6), 113 (44), 107 (21) [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2)_2 + \text{H}$], 106 (100) [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2)_2$], 100 (7), 93 (9) [$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+ + \text{H}$], 78 (10) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 72 (13), 71 (5), 57 (6), 55 (5), 43 (7). **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4$: C 69.52, H 10.21, N 20.27 %; gefunden: C 68.33, H 9.82, N 19.89 %.

N-(Dimorpholinomethylen)-1-(pyridin-2-yl)ethanamin (DPipGepy, L4)

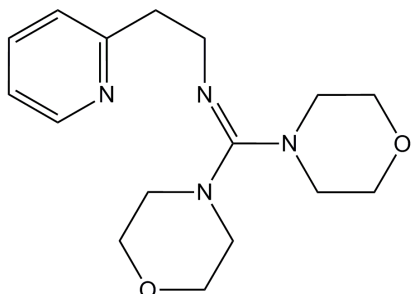


Orangebraunes Öl, Ausbeute: 9.1 g (76 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 1.47 (m; 12H, $\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 2.89 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 2.95 (m, 4H, $\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 2.97 (m, 2H, CH_2), 3.51 (t, 2H, CH_2 , $3J = 7.00$ Hz), 7.01 (m, 1H, CH), 7.16 (m, 1H, CH), 7.49 (m, 1H, CH), 8.46 (m, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 24.9 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 25.0 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 25.8 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 41.7 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 48.5 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 49.1 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 49.6 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 120.6 (CH), 123.5 (CH), 135.6 (CH), 149.0 (CH), 160.2 (C_{gua}), 161.7 (C_{py}). **IR** (NaCl , $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3060 νw ($\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$), 2928 m ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 2847 m ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 2829 m ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 1696 νw , 1643 m , 1608 s , 1588 s , 1568 m , 1470 m , 1434 m , 1397 s , 1368 m , 1344 m , 1247 νs , 1211 s , 1156 νw , 1129 m , 1104 m , 1028 m , 1011 m , 992 w , 962 m , 911 m , 878 w , 853 m , 748 m , 732 w , 640 w , 572 w , 516 w , 450 νw , 404 m . **EI-MS** (m/z , (%)): 301 (7) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 300 (27) [M^+], 218 (5), 217 (25) [$\text{M}^+ - \text{NC}_5\text{H}_{10} + \text{H}$], 216 (8) [$\text{M}^+ - \text{NC}_5\text{H}_{10} + \text{H}$], 196 (7), 157 (6), 156 (52), 155 (20), 135 (12), 134 (97) [$\text{M}^+ - 2\text{NC}_5\text{H}_{10} + 2\text{H}$], 131 (5), 130 (5), 129 (10), 128 (12), 126 (7), 125 (85), 112 (18), 111 (7), 107 (30) [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 + \text{H}$], 106 (100) [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$], 105 (6), 104 (5), 98 (7), 96 (5), 93 (11) [$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+ + \text{H}$], 85 (10), 84 (85), 83 (6), 79 (10) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ + \text{H}$], 78 (28) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 69 (32), 57 (6), 56 (12), 55 (19), 51 (9),

43 (5). **Elementaranalyse:** berechnet für $C_{18}H_{28}N_4$: C 71.96, H 9.39, N 18.65 %; gefunden: C 70.38, H 9.27, N 18.02 %.

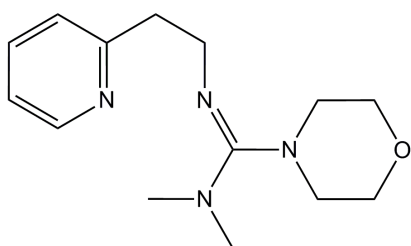
N-(Dimorpholinomethylen)-1-(pyridin-2-yl)ethanamin (DMorphGepy, L5)



Aufreinigung durch Destillation, braunes zähflüssiges Öl, Ausbeute: 9.0 g (74 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 2.98-3.02 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{gua+Amin}}$), 3.09 (t, 4H, $\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 3.58-3.62 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{gua+Amin}}$), 3.64 (t, 4H, $\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 7.06 (m, 1H, CH), 7.16 (d, 1H, CH), 7.54 (m, 1H, CH), 8.50 (m, 1H, CH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 41.4 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 48.2 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 49.4 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 66.8 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 66.9 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 120.9 (CH), 123.6 (CH), 135.8 (CH), 149.1 (CH), 157.9 (C_{gua}), 161.2 (C_{py}). **IR** (NaCl , $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3066 νw ($\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$), 2958 w ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 2913 w ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 2890 w ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 2847 m ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}})$), 1614 s ($\nu(\text{C=N})$), 1589 s , 1567 m , 1473 m , 1434 m , 1391 m , 1359 m , 1298 m , 1262 s , 1228 s , 1176 w , 1149 m , 1109 vs , 1067 m , 1019 m , 990 m , 973 m , 926 w , 881 m , 868 m , 844 w , 749 m , 654 w , 618 w , 594 w , 550 w , 507 w , 482 νw , 404 m . **EI-MS** (m/z , (%)): 304 (17) [M^+], 274 (5), 261 (11), 259 (6), 226 (7), 219 (29) [$\text{M}^+ - \text{NOC}_4\text{H}_8 + \text{H}$], 218 (17) [$\text{M}^+ - \text{NOC}_4\text{H}_8$], 149 (6), 142 (9), 135 (6), 134 (45) [$\text{M}^+ - 2\text{NOC}_4\text{H}_8 + 2\text{H}$], 131 (11), 128 (6), 127 (79), 114 (10), 113 (9), 107 (20) [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{NOC}_4\text{H}_8)_2 + \text{H}$], 106 (100) [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{NOC}_4\text{H}_8)_2$], 105 (5), 93 (11) [$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+ + \text{H}$], 86 (34), 83 (9), 79 (7) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ + \text{H}$], 78 (15) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 70 (6), 69 (13), 57 (8), 56 (8), 55 (5).

N,N-Dimethyl-N'-(pyridin-2-ylethyl)morpholin-4-carboximidamid (MorphDMGepy, L6)

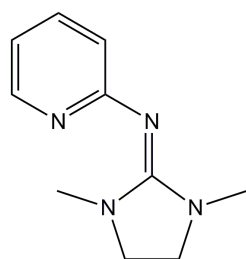


Aufreinigung durch Destillation, braunes zähflüssiges Öl, Ausbeute: 8.2 g (78 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 2.53, 2.63 (2 s, 6H, $\text{CH}_{3,\text{syn+anti}}$), 2.85-2.99 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{py+morph}}$), 3.43-3.57 (m, 6H, $\text{CH}_{2,\text{py+morph}}$), 6.96 (m, 1H, CH), 7.10 (m, 1H, CH), 7.45 (m, 1H, CH), 8.41 (m, 1H, CH). **$^{13}\text{C-NMR}$** (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 39.6, 39.9 (CH_3), 41.5, 41.6 ($\text{CH}_{2,\text{py}}$), 48.0, 48.1 ($\text{CH}_{2,\text{morph}}$), 49.5, 49.6 ($\text{CH}_{2,\text{py}}$), 66.9 ($\text{CH}_{2,\text{morph}}$), 120.7 (CH), 123.6 (CH), 135.7 (CH),

149.1 (CH), 158.8, 159.4 (C_{gua}), 161.4 (C_{py}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3062 *vw* (ν (CH_{arom})), 3005 *vw* (ν (CH_{arom})), 2955 *w* (ν (CH_{aliph})), 2911 *w* (ν (CH_{aliph})), 2889 *m* (ν (CH_{aliph})), 2846 *m* (ν (CH_{aliph})), 1617 *s* (ν (C=N)), 1589 *s*, 1568 *m*, 1490 *w*, 1473 *m*, 1434 *s*, 1410 *vw*, 1375 *m*, 1356 *m*, 1296 *w*, 1264 *m*, 1545 *m*, 1211 *m*, 1201 *m*, 1179 *m*, 1147 *w*, 1113 *vs*, 1087 *m*, 1066 *m*, 1050 *m*, 1026 *m*, 992 *m*, 984 *m*, 927 *w*, 894 *m*, 86 *w*, 843 *w*, 748 *m*, 659 *w*, 626 *w*, 606 *vw*, 587 *w*, 552 *w*, 528 *vw*, 507 *m*, 482 *vw*, 404 *m*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 262 (15) [M⁺], 177 (30) [M⁺-NOC₄H₈+H], 176 (5) [M⁺-NOC₄H₈], 134 (11) [M⁺-NOC₄H₈-NC₂H₆+2H], 131 (6), 127 (17), 113 (5), 107 (17) [M⁺-NC(NOC₄H₈)(NC₂H₆)+H], 106 (100) [M⁺-NC(NOC₄H₈)(NC₂H₆)], 105 (9), 104 (5), 100 (10), 93 (9) [C₆H₆N⁺+H], 86 (19), 85 (64), 79 (9) [C₅H₄N⁺+H], 78 (15) [C₅H₄N⁺], 72 (13), 71 (14), 69 (9), 58 (5), 57 (8), 44 (9).

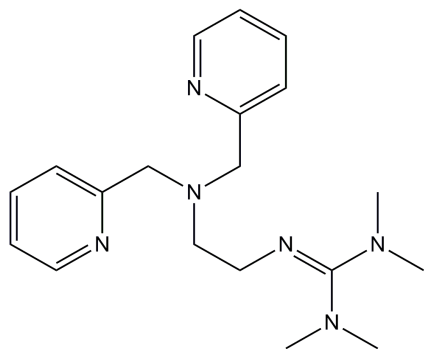
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)pyridin-2-amin (DMEGapy, L7)



Aufreinigung durch Destillation, dunkelrotes zähflüssiges Öl,
Ausbeute: 3.6 g (47 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.60 (s, 6H, CH₃), 3.28 (s, 4H, CH₂), 6.56 (m, 1H, CH), 6.69 (m, 1H, CH), 7.33 (m, 1H, CH), 8.13 (m, 1H, CH). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 34.8 (CH₃), 48.2 (CH₂), 114.6 (CH), 117.2 (CH), 136.9 (CH), 147.9 (CH), 157.5 (C_{gua}), 162.0 (C_{py}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3062 *vw* (ν (CH)_{arom.}), 3041 *vw* (ν (CH)_{arom.}), 2989 *w*, 2933 *m* (ν (CH)_{aliph.}), 2858 *m* (ν (CH)_{aliph.}), 1630 *s* (ν (C=N)), 1581 *vs*, 1547 *s*, 1498 *m*, 1462 *s*, 1427 *vs*, 1398 *m*, 1327 *w*, 1284 *s*, 1240 *m*, 1198 *w*, 1174 *vw*, 1144 *m*, 1093 *vw*, 1076 *m*, 1034 *vs*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 191 (5) [M⁺+H], 190 (53) [M⁺], 189 (100) [M⁺-H], 134 (15), 98 (9) [C₅H₁₀N₂], 79 (7) [C₅H₄N⁺+H], 78 (16) [C₅H₄N⁺], 69 (5), 56 (5).

**2-(2-(Bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin
(TMGuns-penp, L8)**

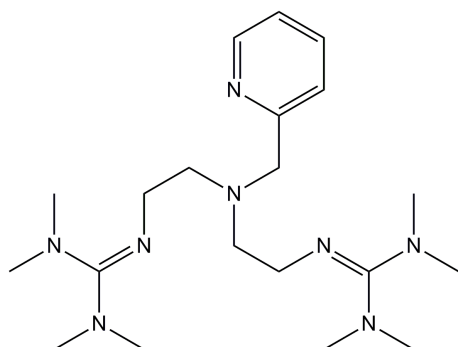


Orangebraunes Öl, Ausbeute: 12.0 g (88 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.57 (s, 6H, CH₃), 2.62 (s, 6H, CH₃), 2.72 (t, 2H, N-CH₂CH₂-N_{gua}), 3.25 (t, 2H, N-CH₂CH₂-N_{gua}), 3.84 (s, 4H, N-CH₂-N_{py}), 7.05 (m, 2H, CH), 7.56 (m, 4H, CH), 8.44 (d, 2H, CH). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃,

25 °C, δ [ppm]): 38.78 (CH₃), 39.58 (CH₃), 47.79 (N-CH₂CH₂-N_{gua}), 57.37 (N-CH₂CH₂-N_{gua}), 61.03 (N-CH₂-N_{py}), 121.64 (CH), 122.81 (CH), 136.21 (CH), 148.81 (CH), 160.43 (C_{py}), 160.53 (C_{gua}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3055 w (ν(CH)_{arom.}), 3005 m (ν(CH)_{arom.}), 2918 m (ν(CH)_{aliph.}), 2873 m (ν(CH)_{aliph.}), 2837 m (ν(CH)_{aliph.}), 2804 m (ν(CH)_{aliph.}), 1614 vs (ν(C=N)), 1591 vs, 1570 m, 1496 m, 1473 m, 1450 m, 1433 m, 1404 w, 1367 s, 1309 w, 1236 m, 1130 m, 1045 w. **EI-MS** (m/z, (%)): 340 (15) [M⁺], 298 (28), 249 (22), 248 (77) [M⁺-CH₂C₅H₄N], 240 (9), 226 (19) [M⁺-NC(N(CH₃)₂)₂], 213 (10), 212 (65) [M⁺-CH₂NC(N(CH₃)₂)₂], 205 (5), 204 (9), 203 (10) [M⁺-CH₂CH₂NC(N(CH₃)₂)₂], 199 (7), 198 (18), 183 (6), 182 (7), 171 (9), 170 (11), 157 (6), 156 (30) [M⁺-2CH₂NC(N(CH₃)₂)₂], 155 (12), 150 (7), 143 (16), 142 (10) [CH₂CH₂NC(N(CH₃)₂)₂]⁺, 141 (6), 134 (6), 133 (29), 129 (15), 128 (65) [CH₂NC(N(CH₃)₂)₂]⁺, 121 (10), 120 (5), 119 (24), 116 (6), 112 (18), 107 (17), 106 (6), 100 (7), 94 (6), 93 (64) [C₆H₆N⁺+H], 92 (38), 86 (13), 85 (100) [CH₂N((CH₂)₂)₂]⁺, 72 (10) [NC₄H₁₀⁺], 71 (8), 69 (8), 65 (12), 58 (5) [NC₃H₈⁺]. **Elementaranalyse**: berechnet für C₁₉H₂₈N₆: C 67.03, H 8.29, N 24.68 %; gefunden: C 66.58, H 8.39, N 23.65 %.

2',2'-(((Pyridin-2-ylmethyl)azanediyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (TMG₂apme, L9)

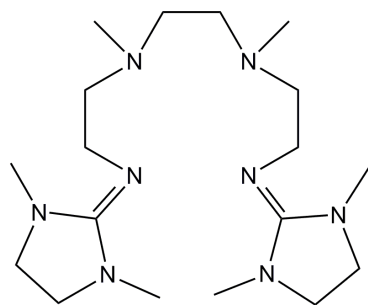


Braunes Öl, Ausbeute: 13.6 g (87 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.56 (s, 12H, CH₃), 2.63 (s, 12H, CH₃), 2.69 (t, 4H, N-CH₂CH₂-N_{gua}), 3.21 (t, 4H, N-CH₂CH₂-N_{gua}), 3.81 (s, 2H, N-CH₂-N_{py}), 7.02 (m, 1H, CH), 7.52 (m, 2H, CH), 8.44 (m, 1H, CH). **¹³C-NMR**

(125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 38.77 (CH₃), 39.56 (CH₃), 48.11 (N-CH₂CH₂-N_{gua}), 57.85 (N-CH₂CH₂-N_{gua}), 61.61 (N-CH₂-N_{py}), 121.35 (CH), 122.79 (CH), 136.05 (CH), 148.67 (CH), 160.35 (C_{gua}), 161.46 (C_{py}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3055 *w* (v(CH)_{arom.}), 2997 *m* (v(CH)_{arom.}), 2929 *m* (v(CH)_{aliph.}), 2879 *m* (v(CH)_{aliph.}), 2837 *m* (v(CH)_{aliph.}), 2800 *m* (v(CH)_{aliph.}), 1616 *vs* (v(C=N)), 1567 *m*, 1496 *m*, 1471 *m*, 1452 *m*, 1435 *m*, 1402 *w*, 1365 *s*, 1309 *w*, 1236 *m*, 1130 *m*, 1062 *m*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 391 (11) [M⁺], 390 (54), 276 (18) [M⁺-NC(N(CH₃)₂)₂], 275 (77), 263 (45), 262 (91) [M⁺-CH₂NC(N(CH₃)₂)₂], 249 (7), 248 (15) [M⁺-CH₂CH₂NC(N(CH₃)₂)₂], 217 (10), 205 (12), 203 (5), 160 (5), 149 (12), 147 (9), 143 (31), 142 (85) [CH₂CH₂NC(N(CH₃)₂)₂]⁺, 141 (24), 135 (11), 133 (9), 129 (17), 128 (92) [CH₂NC(N(CH₃)₂)₂]⁺, 126 (23), 112 (22), 106 (6), 100 (26), 99 (11), 98 (5), 97 (15), 94 (5), 93 (57) [C₆H₆N⁺+H], 92 (24), 86 (25), 85 (100) [CH₂N((CH₂)₂)₂]⁺, 84 (5), 83 (5), 72 (60) [NC₄H₁₀]⁺, 71 (42), 70 (13), 69 (21), 65 (9), 58 (89) [NC₃H₈]⁺, 57 (5), 56 (14), 55 (8), 44 (12), 42 (15). **Elementaranalyse**: berechnet für C₂₀H₃₈N₈: C 61.50, H 9.81, N 28.69 %; gefunden: C 59.42, H 9.21, N 27.45 %.

N¹,N^{1'}-(Ethan-1,2-diyl)bis(N²-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-N¹-methylethan-1,2-diamin) (DMEG₂dmtrien, L10)



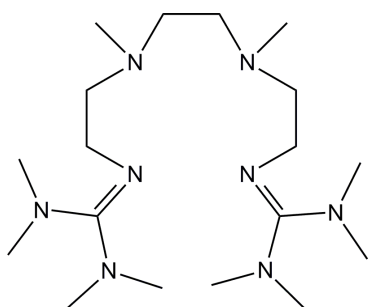
Orangefarbenes Öl, Ausbeute: 12.3 g (84 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.19 (s, 6H, CH_{3,Amin}), 2.44 (m, 8H, CH_{2,Amin}), 2.65 (m, 12H, CH_{3,gua}), 3.01 (s, 8H, CH_{2,gua}), 3.38 (m, 4H, CH_{2,Amin}).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 31.4 (CH_{3,gua}), 43.3 (CH_{3,Amin}), 46.0 (CH_{2,Amin}), 47.6 (CH_{2,gua}),

56.2 (CH_{2,Amin}), 61.3 (CH_{2,Amin}), 157.3 (C_{gua}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2939 *m* (v(CH)_{aliph.}), 2837 *m* (v(CH)_{aliph.}), 1701 *m*, 1666 *vs* (v(C=N)), 1537 *w*, 1481 *m*, 1454 *m*, 1411 *m*, 1383 *m*, 1265 *s*, 1232 *m*, 1198 *w*, 1120 *m*, 1068 *w*, 1018 *m*, 987 *w*, 957 *m*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 197 (7) [M⁺/2+CH₂], 196 (9), 183 (60) [M⁺/2], 171 (6), 170 (5) [M⁺/2-CH₂+H], 158 (9), 140 (41) [C₂H₄NCN₂C₄H₁₀]⁺, 139 (22), 127 (16) [CH₂NCN₂C₄H₁₀]⁺+H], 126 (100) [CH₂NCN₂C₄H₁₀]⁺, 114 (5), 113 (5) [NCN₂C₄H₁₀]⁺+H], 101 (12), 99 (13) [CN₂C₄H₁₀]⁺+H], 70 (23) [CH₂NCH₃C₂H₄]⁺-H], 58 (15) [CH₂CH₂NCH₃]⁺+H], 56 (20), 44 (8), 42 (9).

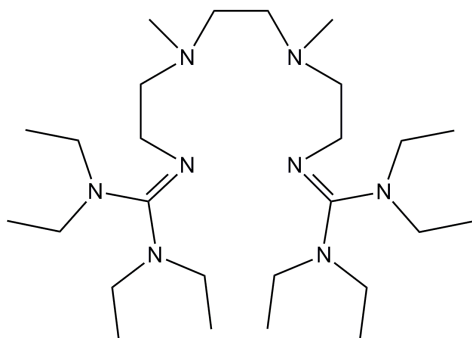
2',2'-((Ethan-1,2-diylbis(methylazanediyl))bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (TMG₂dmtrien, L11)



Rotoranges Öl, Ausbeute: 11.4 g (77 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.14 (s, 6H, CH_{3,Amin}), 2.40 (m, 8H, CH₂), 2.50 (s, 12H, CH_{3,gua}), 2.60 (s, 12H, CH_{3,gua}), 3.11 (m, 4H, CH₂). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 38.7 (CH_{3,gua}), 39.5 (CH_{3,gua}), 43.1 (CH_{3,Amin}), 47.8 (CH₂), 56.0 (CH₂), 60.7 (CH₂), 160.4 (C_{gua}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2937 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 2881 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 2839 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 2796 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 1620 *vs* (ν(C=N)), 1496 *m*, 1454 *m*, 1402 *vw*, 1365 *s*, 1304 *w*, 1236 *m*, 1130 *s*, 1061 *m*, 991 *w*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 371 (14) [M⁺+H], 369 (7) [M⁺-H], 200 (5), 199 (41) [M⁺/2+CH₂], 198 (10), 197 (6), 185 (15) [M⁺/2], 173 (7), 172 (7) [M⁺/2-CH₂+H], 154 (15), 142 (32) [C₂H₄NCN₂C₄H₁₂⁺], 141 (32), 140 (11), 129 (5), 128 (57) [CH₂NCN₂C₄H₁₂⁺], 127 (5), 126 (15), 99 (9) [CN₂C₄H₁₂⁺-H], 97 (9), 86 (7), 85 (96), 72 (20), 71 (12) [CH₂NCH₃C₂H₄⁺], 70 (10), 69 (6), 58 (100) [CH₂CH₂NCH₃⁺+H].

2',2'-((Ethan-1,2-diylbis(methylazanediyl))bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetraethylguanidin) (TEG₂dmtrien, L12)

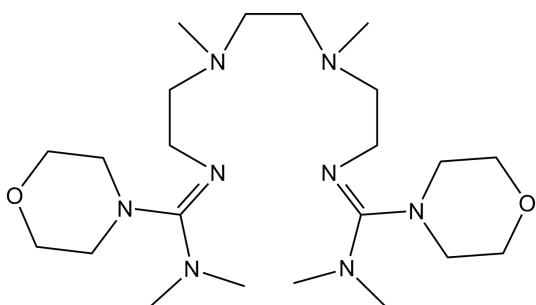


Rotoranges Öl, Ausbeute: 13.7 g (71 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 0.83 (m, 24H, CH_{3,gua}), 2.11 (s, 6H, CH_{3,Amin}), 2.36 (m, 8H, CH_{2,Amin}), 2.84 (q, 8H, CH_{2,gua}), 2.93 (q, 8H, CH_{2,gua}), 3.05 (m, 4H, CH_{2,Amin}). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 12.8 (CH_{3,gua}), 13.6 (CH_{3,gua}), 41.4 (CH_{2,gua}), 42.5 (CH_{2,gua}), 43.1 (CH_{3,Amin}), 48.0 (CH_{2,Amin}), 56.0 (CH_{2,Amin}), 60.6 (CH_{2,Amin}), 158.5 (C_{gua}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2966 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2931 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 2870 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 2841 *m*, 2798 *m*, 1716 *vw*, 1610 *vs* (ν(C=N)), 1556 *w*, 1458 *m*, 1404 *m*, 1375 *m*, 1340 *w*, 1302 *w*, 1261 *s*, 1219 *m*, 1130 *m*, 1070 *m*, 1022 *w*, 945 *vw*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 483 (5) [M⁺+H], 312 (5) [M⁺-C(NC₄H₁₀)₂], 298 (6) [M⁺-CH₂NC(NC₄H₁₀)₂], 255 (24) [M⁺/2+CH₂], 241 (21) [M⁺/2],

198 (25) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{NC}_4\text{H}_{10})_2^+]$, 184 (22) $[\text{CH}_2\text{NC}(\text{NC}_4\text{H}_{10})_2^+]$, 156 (5) $[\text{C}(\text{NC}_4\text{H}_{10})_2^+]$, 127 (7), 113 (100), 86 (12) $[\text{CNC}_4\text{H}_{10}^+]$, 72 (16) $[\text{NC}_4\text{H}_{10}^+]$, 57 (12) $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3^+]$.

N',N''-((Ethan-1,2-diylbis(methylazanediy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(N,N-dimethylmorpholin-4-carboximidamid ((MorphDMG)₂dmtrien; L13)



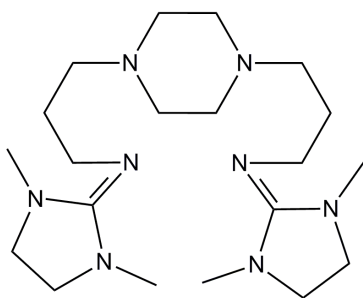
Zur Aufreinigung destilliert, orangebraunes Öl, Ausbeute: 11.6 g (64 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]):

2.27 (m, 6H, $\text{CH}_{3,\text{Amin}}$), 2.51 (m, 8H, $\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 2.64, 2.74 (2 s, 12H, $\text{CH}_{3,\text{gua}}$, syn+anti), 2.97-3.29 (m, 8H, $\text{CH}_{2,\text{gua+Amin}}$), 3.64

(m, 8H $\text{CH}_{2,\text{gua}}$). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 39.1 ($\text{CH}_{3,\text{gua}}$), 39.7 ($\text{CH}_{3,\text{gua}}$), 43.4 ($\text{CH}_{3,\text{Amin}}$), 48.1 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 56.2 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 60.8 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 67.0 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 67.1 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$) 159.5 (C_{gua}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2952 s ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2891 s ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2846 s ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2800 m, 2798 m, 1772 vw, 1712 m, 1614 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1493 m, 1454 s, 1383 s, 1365 s, 1298 w, 1265 m, 1244 w, 121 w, 1201 w, 1180 w, 1117 s, 1092 m, 1068 m, 1030 w, 987 w, 928 vw. **EI-MS** (m/z, (%)): 455 (4) $[\text{M}^+]$, 284 (6), 242 (6) $[\text{M}^+/2+\text{CH}_2+\text{H}]$, 241 (35) $[\text{M}^+/2+\text{CH}_2]$, 240 (14), 228 (5) $[\text{M}^+/2+\text{H}]$, 227 (26) $[\text{M}^+/2]$, 215 (9), 214 (8), 196 (6), 184 (32) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{NCN}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}^+]$, 183 (27), 182 (10), 171 (5), 170 (39) $[\text{M}^+-(\text{CN}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$, 168 (8), 155 (5), 154 (6), 142 (6) $[\text{CNC}_2\text{H}_6\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}^+]$, 140 (5), 127 (19), 126 (5), 100 (22), 99 (8), 97 (5), 86 (8) $[\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}^+]$, 85 (6), 83 (6), 72 (32), 70 (8), 58 (100) $[\text{CN}(\text{CH}_3)_2^++\text{H}]$, 42 (6).

3,3'-(Piperazin-1,4-diyl)bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidene)propan-1-amin) (DMEG₂ppip, L14)



Gelbbrauner öliger Feststoff, Ausbeute: 11.6 g (74 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 1.72 (m, 4H,

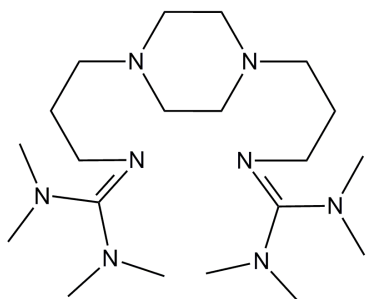
$\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 2.42 (t, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 2.48 (m, 8H, $\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 2.77 (s, 12H, $\text{CH}_{3,\text{gua}}$), 3.12 (s, 8H, $\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 3.36 (t, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Amin}}$). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]):

30.5 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 31.5 ($\text{CH}_{3,\text{gua}}$), 45.7 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 50.5 ($\text{CH}_{2,\text{gua}}$), 53.4 ($\text{CH}_{2,\text{Amin}}$), 56.9

(CH₂,_{Amin}), 157.3 (C_{gua}). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2947 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2870 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2837 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2808 *s*, 2770 *s*, 1668 *vs* (ν(C=N)), 1485 *s*, 1445 *s*, 1408 *m*, 1375 *vs*, 1308 *s*, 1275 *s*, 1256 *m*, 1207 *m*, 1157 *s*, 1140 *s*, 1111 *m*, 1072 *m*, 1047 *m*, 1022 *m*, 1007 *m*, 987 *m*, 959 *m*, 939 *m*, 856 *vw*, 820 *m*, 764 *w*, 752 *m*, 717 *m*, 652 *w*, 636 *w*, 582 *m*, 534 *w*. **EI-MS** (m/z, (%)): 393 (4) [M⁺], 392 (12) [M⁺-H], 266 (14) [M⁺-C₅H₁₀N₃CH₂], 223 (6), 222 (28), 210 (9), 209 (11), 201 (10), 197 (8), 196 (18) [M⁺/2], 184 (46), 183 (100) [M⁺/2-CH₂+H], 171 (7), 170 (5), 155 (5), 154 (14) [M⁺-C₅H₁₀N₃-C₅H₁₀N₃CH₂] [C₅H₁₀N₃C₃H₆⁺], 153 (9), 152 (9), 141 (16), 140 (82) [C₅H₁₀N₃C₂H₄⁺] [C₄H₈N₂C₄H₈⁺], 139 (8), 128 (7), 127 (73) [C₅H₁₀N₃CH₂⁺+H], 126 (73) [C₅H₁₀N₃CH₂⁺], [C₄H₈N₂C₃H₆⁺+H], 125 (11), 114 (34), 113 (46) [C₅H₁₀N₃⁺+H] [C₄H₈N₂C₂H₄⁺+H], 112 (12) [C₅H₁₀N₃⁺], 111 (7), 101 (10), 99 (15), 98 (50) [C₅H₁₀N₂⁺] [C₄H₈N₂CH₂⁺+H], 97 (22), 96 (9), 89 (9), 87 (5), 85 (8), 84 (14) [C₄H₈N₂⁺], 83 (9), 82 (6), 72 (7), 71 (19), 70 (40), 69 (7), 58 (23), 57 (14), 56 (25) [C₂H₄N₂⁺], 44 (41) [C₂H₄N⁺+2H].

2',2'-(Piperazin-1,4-diylbis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)

(TMG₂ppip, L15)



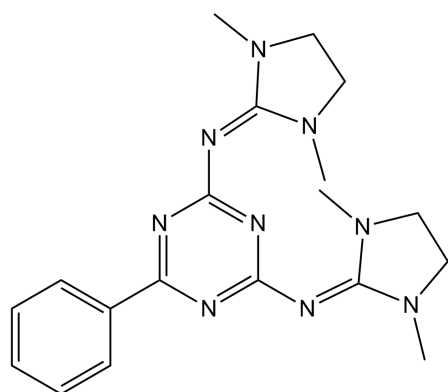
Gelbbrauner öliger Feststoff, Ausbeute: 13.5 g (84 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.57 (m, 4H, CH₂), 2.24-2.45 (m, 12H, CH₂), 2.50 (s, 12H, CH₃), 2.59 (s, 12H, CH₃), 3.92 (t, 4H, CH₂). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 29.8 (CH₂), 38.7 (CH₃),

39.5 (CH₃), 47.7 (CH₂), 53.3 (CH₂), 57.1 (CH₂), 160.0 (C_{gua}). **IR** (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3005 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 2989 *m* (ν(CH)_{aliph.}), 2930 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2893 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2866 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2826 *s* (ν(CH)_{aliph.}), 2808 *s*, 2768 *s*, 1610 *vs* (ν(C=N)), 1499 *s*, 1456 *s*, 1425 *s*, 1402 *m*, 1366 *vs*, 1313 *s*, 1273 *m*, 1238 *m*, 1227 *m*, 1194 *m*, 1165 *s*, 1132 *s*, 1103 *m*, 1084 *m*, 1055 *m*, 1038 *m*, 1011 *w*, 989 *s*, 941 *m*, 912 *m*, 876 *vw*, 824 *m*, 768 *w*, 748 *m*, 737 *w*, 648 *w*, 582 *m*, 544 *w*. **EI-MS** (m/z, (%)): 397 (8) [M⁺], 396 (23) [M⁺-H], 352 (6), 268 (26) [M⁺-C₅H₁₂N₃CH₂], 224 (20), 212 (9), 211 (8), 199 (6), 198 (18) [M⁺/2], 186 (59), 185 (100) [M⁺/2-CH₂+H], 171 (7), 157 (5), 156 (11) [C₅H₁₂N₃C₃H₆⁺], 154 (8), 153 (7), 143 (11), 142 (73) [C₅H₁₂N₃C₂H₄⁺], 141 (7), 140 (26) 139 (6), 130 (5), 129 (60) [C₅H₁₂N₃CH₂⁺+H], 128 (18), 127 (13), 126 (8) [C₄H₈N₂C₃H₆⁺+H], 125 (11), 116 (8), 115 (9), 114 (9) [C₅H₁₂N₃⁺], 113 (19) [C₄H₈N₂C₂H₄⁺+H], 112 (6), 111 (21), 105 (6),

104 (5), 101 (6), 100 (28) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2^+$], 99 (11), 98 (16) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{CH}_2^+\text{+H}$], 97 (50) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{CH}_2^+$], 96 (9), 87 (12), 86 (90), 85 (91), 84 (23) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2^+$], 83 (9), 82 (9), 72 (15), 71 (53), 70 (68), 69 (14), 68 (5), 58 (20), 57 (13), 56 (33) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2^+$], 55 (9), 44 (39) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{+2H}$].

**N²,N⁴-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-6-phenyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin
(DMEG₂pri, L16)**

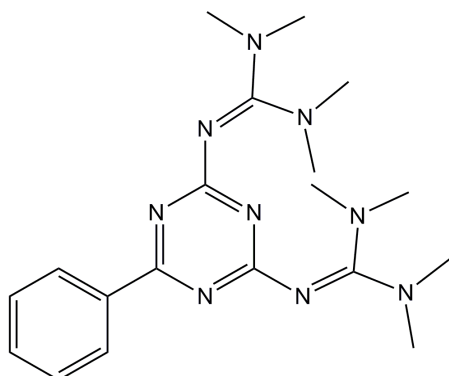


Orangefarbener zäher Feststoff, Ausbeute: 12.2 g (80 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 25 °C, δ [ppm]): 2.62-2.80 (m, 12H, CH₃), 3.35-3.42 (m, 8H, CH₂), 7.29-7.53 (m, 3H, CH), 7.93 (m, 1H, CH), 8.26 (m, 1H, CH). **¹³C-NMR** (125 MHz, DMSO, 25 °C, δ [ppm]): 33.2 (CH₃), 33.9 (CH₃), 47.7 (CH₂), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 131.1

(CH), 141.2 (C_{Amin}), 160.9 (C_{gua}), 168.0 (C_{Amin}), 170.1 (C_{Amin}). **IR** (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3303 *vw* ($\nu(\text{CH}_{\text{arom}}$)), 2939 *m* ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}}$)), 2875 *m* ($\nu(\text{CH}_{\text{aliph}}$)), 1606 *s* ($\nu(\text{C=N})$), 1539 *vs*, 1439 *s*, 1404 *vs*, 1292 *s*, 1244 *s*, 1203 *m*, 1130 *w*, 1076 *w*, 1028 *m*, 968 *m*, 941 *vw*, 891 *w*, 829 *w*, 789 *w*, 712 *m*, 650 *w*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 380 (23) [$\text{M}^+\text{+H}$], 379 (99) [M^+], 378 (19), 364 (9) [$\text{M}^+\text{-CH}_3$], 356 (13), 355 (60), 350 (6) [$\text{M}^+\text{-2CH}_3\text{+H}$], 324 (5), 323 (15), 310 (5), 309 (11), 308 (5), 284 (8), 283 (32), 282 (25) [$\text{M}^+\text{-CN}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{+H}$], 278 (8), 268 (5) [$\text{M}^+\text{-NCN}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{+H}$], 259 (5), 258 (9), 254 (6), 244 (5), 243 (32), 241 (5), 235 (14), 227 (6), 217 (11), 213 (7), 190 (9) [$\text{M}^+\text{-NCN}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{-C}_6\text{H}_5$], 187 (8), 186 (5), 165 (6), 164 (17), 141 (6), 140 (88), 139 (86), 138 (54), 137 (25), 129 (8), 126 (6), 124 (11), 123 (13), 118 (6), 114 (9), 113 (16), 112 (19) [$\text{NCN}_2\text{C}_4\text{H}_{10}$], 110 (6), 106 (8) [C_3N_5^+], 105 (100), 104 (10), 103 (6), 99 (6) [$\text{CN}_2\text{C}_4\text{H}_{10}^+\text{+H}$], 98 (17) [$\text{CN}_2\text{C}_4\text{H}_{10}^+$], 83 (19), 82 (26), 77 (46) [C_6H_5], 70 (9), 69 (15), 58 (10), 57 (21), 56 (29), 55 (9), 51 (8), 44 (14).

2',2'-(6-Phenyl-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)
(TMG₂ptri, L17)



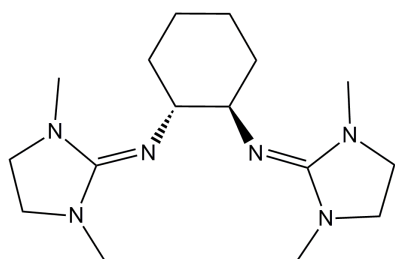
Braunoranger zäher Feststoff, Ausbeute: 13.1 g (85 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.78-2.87 (m, 24H, CH₃), 7.35-7.44 (m, 3H, CH), 8.15-8.51 (m, 2H, CH). **¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 38.6 (CH₃), 40.0 (CH₃), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 130.6 (CH), 138.0 (C_{Amin}), 165.1 (C_{gua}), 171.3 (C_{Amin}), 172.2 (C_{Amin}).

IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3221 *vw* (ν(CH_{arom})), 2937 *m* (ν(CH_{aliph})), 2875 *m* (ν(CH_{aliph})), 2794 *vw*, 2362 *vw*, 2170 *vw*, 1626 *m* (ν(C=N)), 1543 *s*, 1496 *s*, 1464 *s*, 1444 *s*, 1375 *vs*, 1319 *m*, 1232 *w*, 1157 *m*, 1078 *w*, 999 *w*, 978 *vw*, 899 *w*, 837 *w*, 783 *w*, 744 *vw*, 710 *m*.

EI-MS (m/z, (%)): 384 (9) [M⁺+H], 383 (42) [M⁺], 368 (9) [M⁺-CH₃], 340 (15) [M⁺-N(CH₃)₂+H], 326 (19), 325 (100) [M⁺-N(CH₃)₂-CH₃+H], 285 (13), 282 (12), 242 (19), 228 (7), 227 (60), 187 (15), 186 (7), 177 (9), 166 (7), 141 (6), 129 (15), 107 (9) [C₃N₅⁺+H], 104 (13), 96 (22), 85 (6), 82 (9), 77 (8) [C₆H₅], 71 (9) [NCN(CH₃)₂⁺+H], 44 (6) [N(CH₃)₂].

(1R,2R)-N¹,N²-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)cyclohexan-1,2-diamin
(DMEG₂CH, L18)



Rotoranges Öl, Ausbeute: 10.7 g (87 % der Theorie)

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ [ppm]): 1.34 (m, 4H, CH_{2,Amin}), 1.68-1.75 (m, 4H, CH_{2,Amin}), 2.72 (m, 12H, CH₃), 3.00-3.19 (m, 8H, CH_{2,gua}), 3.36 (m, 2H, CH). **¹³C-NMR** (125 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ [ppm]): 25.9 (CH_{2,Amin}), 35.7 (CH_{2,Amin}), 37.2 (CH₃), 37.4 (CH₃), 50.3 (CH_{2,gua}), 61.9 (CH), (CH), 156.8 (C_{gua}). **IR** (ATR-Kristall, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2922 *m* (ν(CH_{aliph})), 2849 *m* (ν(CH_{aliph})), 2361 *w*, 2341 *w*, 1653 *vs* (ν(C=N)), 1597 *m*, 1500 *w*, 1479 *m*, 1444 *m*, 1410 *m*, 1375 *s*, 1259 *s*, 1227 *m*, 1198 *m*, 1136 *w*, 1115 *m*, 1063 *w*, 1022 *m*, 991 *m*, 959 *m*, 901 *w*, 862 *m*, 849 *m*, 804 *vw*, 785 *vw*, 760 *m*, 721 *m*, 712 *m*, 644 *m*. **EI-MS** (m/z, (%)): 307 (2) [M⁺], 306 (11) [M⁺-H], 211 (5), 210 (35), 194 (5) [M⁺-C₅H₁₀N₃], 193 (8), 192 (10), 180 (5), 167 (6), 166 (11), 165 (5), 153 (7), 152 (50), 148 (6), 141 (5), 140 (13),

139 (6), 138 (5), 134 (7), 126 (9), 124 (19), 115 (6), 114 (100), 113 (52) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3+\text{H}]$, 112 (7) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3]$, 98 (17) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2^+]$, 85 (8), 78 (8), 72 (9), 70 (13), 69 (7), 58 (10), 56 (20), 55 (8), 44 (29).

Resynthesen

Die in Abbildung 8.2 dargestellten Liganden N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-quinolin-8-amin^[160] (DMEGqu, **L19**), 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(quinolin-8-yl)guanidin^[160] (TMGqu **L20**), 1,1,3,3-Tetraethyl-2-(quinolin-8-yl)guanidin^[95b] (TEGqu, **L21**), N-(Dipiperidin-1-ylmethylen)quinolin-8-amin^[95b] (DPipGqu, **L22**), N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)pyridin-8-amin^[160] (DMEGpy **L23**), N²,N⁶-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)pyridin-2,6-diamin^[88] (DMEG₂py, **L24**), N¹,N²-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethan-1,2-diamin^[120] (DMEG₂e, **L25**) und 1,1,1-Tris{2N²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)ethyl}-amin^[105] (TMG₃tren, **L26**) wurden entsprechend den Literaturangaben synthetisiert.

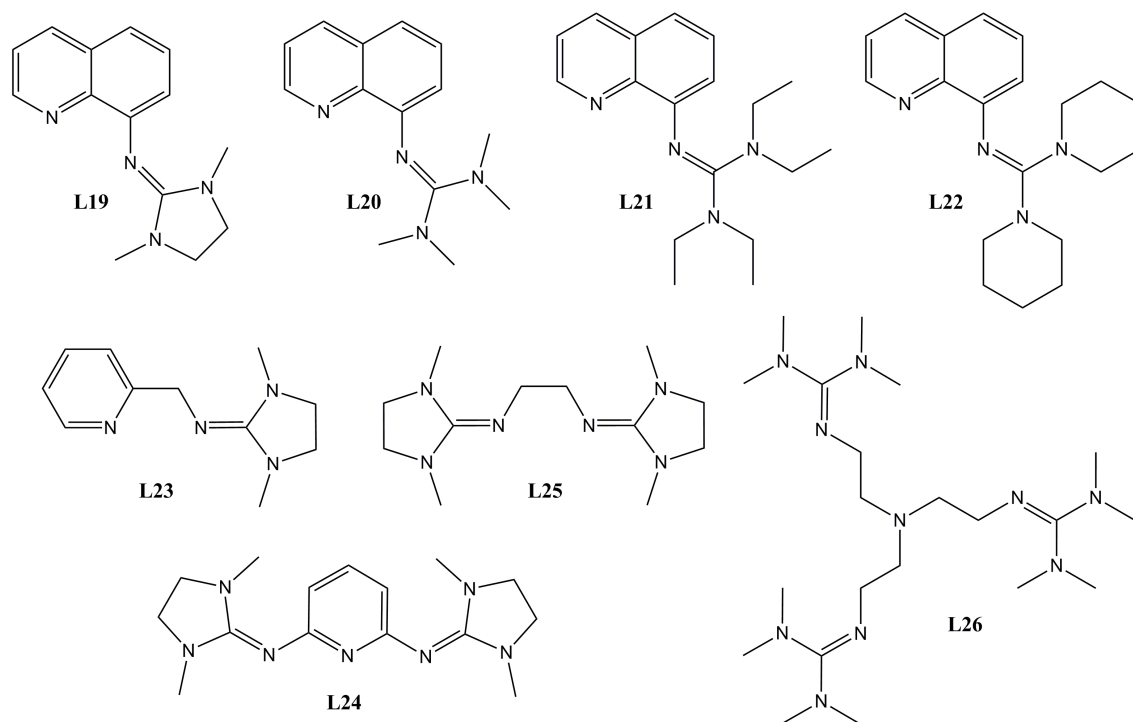
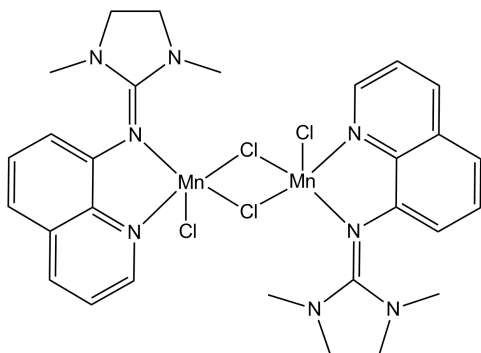


Abbildung 8.2: Resynthetisierte Guanidinliganden

8.7 Synthese und Charakterisierung der Mangan-Komplexe

[Mn₂(DMEGqu)₂(μ-Cl)₂Cl₂] (K1)

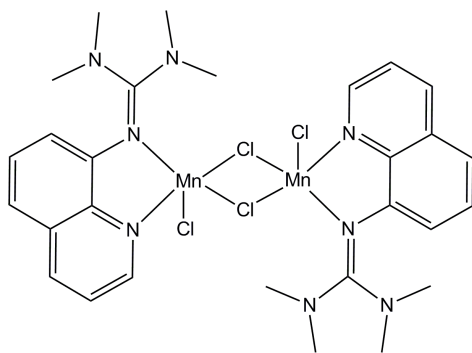


Zu einer Lösung von DMEGqu (0.120 g, 0.5 mmol) in 3 mL abs. CH₃CN wird unter Rühren MnCl₂ · 4H₂O (0.099 g, 0.5 mmol) mit 2 mL CH₃CN gegeben. Es wird 30 min gerührt, bis sich ein gelber Niederschlag bildet. Orangerote Kristalle können aus heißer CH₃CN-Lösung erhalten werden. Ausbeute: 0.15 g (82 % der

Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3055 *vw* (ν(CH)_{arom.}), 3003 *vw* (ν(CH)_{arom.}), 2947 *w* (ν(CH)_{aliph.}), 2885 *w* (ν(CH)_{aliph.}), 2796 *vw* (ν(CH)_{aliph.}), 2360 *vw*, 1601 *m* (ν(C=N)), 1562 *vs* (ν(C=N)), 1540 *s* (ν(C=N)), 1502 *vs*, 1479 *m*, 1466 *s*, 1416 *m*, 1389 *s*, 1323 *w*, 1288 *m*, 1236 *m*, 1207 *vw*, 1103 *w*, 1026 *m*, 978 *w*, 906 *vw*, 831 *w*, 816 *m*, 804 *w*, 785 *m*, 758 *w*, 688 *w*, 640 *w*, 579 *w*, 532 *vw*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 241 (24) [DMEGqu⁺+H], 240 (100) [DMEGqu⁺], 239 (76), 225 (5) [DMEGqu⁺-CH₃], 184 (10) [MnNC₉H₆⁺+H], 183 (14) [MnNC₉H₆⁺], 182 (7), 169 (12), 157 (8), 156 (7), 155 (41), 154 (6), 144 (7), 143 (11) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (13) [N₂C₉H₆⁺], 129 (22) [NC₉H₆+H⁺], 128 (12) [NC₉H₆⁺], 127 (5), 120 (6), 101 (6), 98 (50) [CN₂(CH₃)₂(CH₂)₂⁺], 69 (5). **Elementaranalyse**: berechnet für C₂₈H₃₂N₈Cl₄Mn₂: C 45.92, H 4.41, N 15.30 %; gefunden: C 46.03, H 4.42, N 15.26 %.

[Mn₂(TMGqu)₂(μ-Cl)₂Cl₂] (K2)



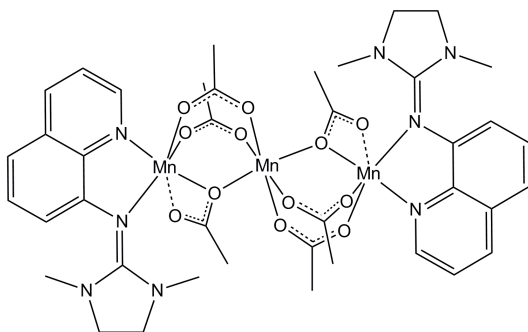
Zu einer Lösung von TMGu (0.121 g, 0.5 mmol) in 3 mL abs. CH₃CN wird unter Rühren MnCl₂ · 4H₂O (0.099 g, 0.5 mmol) mit 2 mL CH₃CN gegeben. Es wird 30 min gerührt, bis sich ein oranger Niederschlag bildet. Rote Kristalle können durch langsames Abkühlen einer heißen CH₃CN-Lösung erhalten werden. Aus-

beute: 0.16 g (87 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3045 *vw* (ν(CH)_{arom.}), 3006 *vw* (ν(CH)_{arom.}), 2949 *w* (ν(CH)_{aliph.}), 2927 *w* (ν(CH)_{aliph.}), 2892 *vw* (ν(CH)_{aliph.}), 2866 *vw* (ν(CH)_{aliph.}), 2796 *vw* (ν(CH)_{aliph.}),

1568 *s* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1518 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1500 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1466 *vs*, 1410 *m*, 1398 *vs*, 1384 *m*, 1378 *m*, 1324 *s*, 1269 *w*, 1236 *m*, 1159 *m*, 1097 *w*, 1077 *w*, 1020 *m*, 920 *vw*, 897 *vw*, 837 *m*, 827 *m*, 806 *w*, 793 *m*, 769 *m*, 752 *w*, 700 *m*, 654 *vw*, 627 *w*, 588 *w*, 540 *w*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 367 (5) $[(\text{M}/2)^+ : \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Mn}^+]$, 332 (6) $[(\text{M}/2)^+ - \text{Cl}_2]$, 243 (15) $[\text{TMGqu}^+ + \text{H}]$, 242 (100) $[\text{TMGqu}^+]$, 227 (6) $[\text{TMGqu}^+ - \text{CH}_3]$, 199 (15), 198 (79), 184 (31), 183 (15), 182 (16), 172 (7), 171 (41), 169 (8), 157 (33), 156 (24), 155 (80), 143 (15) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 142 (15) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 129 (23) $[\text{NC}_9\text{H}_6 + \text{H}^+]$, 128 (13) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+]$, 116 (5), 100 (29) $[\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+]$, 85 (5), 44 (8). **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Mn}_2$: C 45.67, H 4.93, N 15.22 %; gefunden: C 45.68, H 4.88, N 15.19 %.

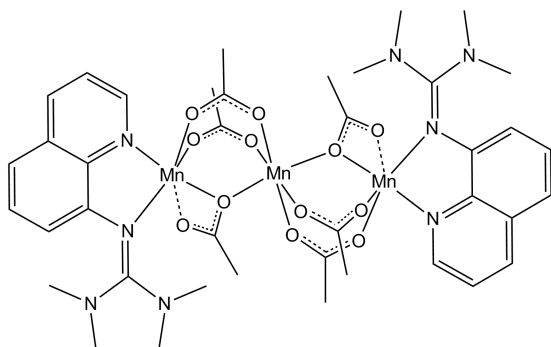
$[\text{Mn}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (K3)



Zu einer Lösung von DMEGqu (0.120 g, 0.5 mmol) in 3 mL abs. CH_3CN wird unter Rühren $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.123 g, 0.5 mmol) mit 2 mL CH_3CN gegeben. Es wird 30 min gerührt, bis sich ein gelber Niederschlag bildet. Bernsteinfarbene Kristalle können durch Gasphasendiffusion von Diäthylether in die CH_3CN -Lösung erhalten werden. Ausbeute: 0.12 g (72 % der Theorie).

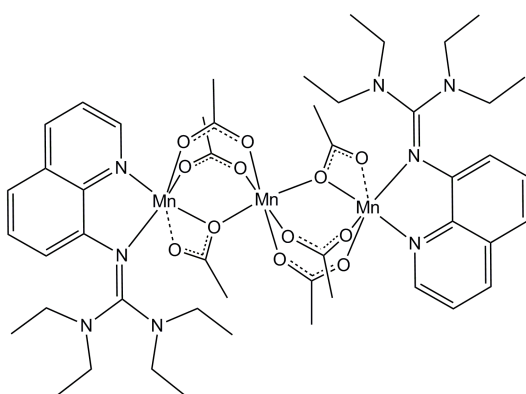
ther in die CH_3CN -Lösung erhalten werden. Ausbeute: 0.12 g (72 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3055 *vw* ($\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$), 2970 *vw* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2924 *w* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2873 *vw* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 1599 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1572 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1500 *m*, 1483 *m*, 1464 *m*, 1417 *s*, 1388 *s*, 1321 *m*, 1286 *w*, 1236 *w*, 1101 *w*, 1028 *m*, 976 *vw*, 928 *vw*, 812 *w*, 781 *w*, 750 *vw*, 689 *w*, 650 *w*, 613 *w*, 534 *vw*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 241 (42) $[\text{DMEGqu} + \text{H}^+]$, 240 (100) $[\text{DMEGqu}^+]$, 239 (86), 225 (11) $[\text{DMEGqu}^+ - \text{CH}_3]$, 211 (7), 197 (5), 196 (7), 184 (9) $[\text{MnNC}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 183 (16) $[\text{MnNC}_9\text{H}_6^+]$, 182 (7), 169 (12), 168 (5), 167 (9), 157 (9), 156 (7), 155 (37) $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2^+ + \text{H}]$, 154 (7), 144 (6), 143 (11) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 142 (14) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 129 (21) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 128 (12) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+]$, 127 (5), 120 (7), 101 (6), 98 (49) $[\text{CN}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+]$. **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Mn}_3$: C 48.05, H 5.00, N 11.21 %; gefunden: C 47.65, H 4.97, N 11.26 %.

[Mn₃(TMGqu)₂(μ-CH₃COO)₆] (K4)

Zu einer Lösung von TMGu (0.121 g, 0.5 mmol) in 3 mL abs. CH₃CN wird unter Rühren Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (0.123 g, 0.5 mmol) mit 2 mL CH₃CN gegeben. Es wird 30 min gerührt, bis sich ein oranger Niederschlag bildet. Gelbe Kristalle können durch Eindiffundieren von Diethylether erhalten werden. Ausbeute: 0.10 g (60 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3049 *vw* (ν (CH)_{arom.}), 3003 *vw* (ν (CH)_{arom.}), 2929 *w* (ν (CH)_{aliph.}), 2897 *vw* (ν (CH)_{aliph.}), 2866 *vw* (ν (CH)_{aliph.}), 2794 *vw* (ν (CH)_{aliph.}), 1597 *vs* (ν (C=N)), 1570 *s* (ν (C=N)), 1543 *m*, 1520 *s*, 1498 *m*, 1437 *m*, 1415 *vs*, 1385 *s*, 1336 *m*, 1275 *vw*, 1234 *w*, 1159 *m*, 1099 *w*, 1061 *w*, 1018 *m*, 939 *vw*, 831 *w*, 810 *w*, 786 *m*, 742 *w*, 698 *w*, 675 *w*, 654 *w*, 617 *vw*, 542 *vw*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 243 (18) [TMGu⁺+H], 242 (100) [TMGu⁺], 227 (7) [TMGu⁺-CH₃], 199 (16), 198 (66), 184 (31), 183 (17), 182 (15), 172 (7), 171 (36), 169 (9), 157 (29), 156 (22), 155 (64), 143 (13) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (13) [N₂C₉H₆⁺], 129 (19) [NC₉H₆⁺+H], 128 (11) [NC₉H₆⁺], 101 (5), 100 (16) [C(N(CH₃)₂)₂⁺], 58 (11), 44 (19). **Elementaranalyse**: berechnet für C₄₀H₅₄N₈O₁₂Mn₃: C 47.86, H 5.42, N 11.16 %; gefunden: C 47.38, H 5.31, N 11.19 %.

[Mn₃(TEGqu)₂(μ-CH₃COO)₆] (K5)

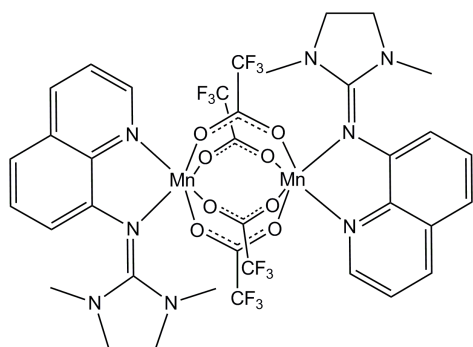
Zu einer Lösung von TEGqu (0.149 g, 0.5 mmol) in 3 mL abs. CH₃CN wird unter Rühren Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (0.123 g, 0.5 mmol) mit 2 mL CH₃CN gegeben. Orangefarbene Kristalle können durch Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Komplexlösung erhalten werden. Ausbeute: 0.10 g (54 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3057 *vw* (ν (CH)_{arom.}), 2974 *m* (ν (CH)_{aliph.}), 2933 *m* (ν (CH)_{aliph.}), 2877 *vw* (ν (CH)_{aliph.}), 1597 *vs* (ν (C=N)), 1574 *s*, 1516 *m*, 1496 *vs*, 1463 *s*, 1439 *vs*, 1417 *s*, 1336 *m*, 1279 *w*, 1240 *vw*, 1205 *vw*, 1145 *vs*, 1103 *vw*, 1080 *vw*, 1051 *w*, 1034 *w*, 939 *vw*, 858 *vw*, 831 *vw*, 806 *vw*, 779 *vw*, 758 *vw*, 727 *vw*, 692 *vw*, 673 *vw*, 652 *w*, 617 *vw*,

580 *vw*, 557 *vw*, 503 *vw*, 469 *vw*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 299 (15) [TEGqu+H⁺], 298 (83) [TEGqu⁺], 227 (20), 226 (51) [TEGqu⁺-N(CH₂CH₃)₂], 199 (17), 198 (66), 182 (17), 171 (11), 170 (41), 169 (11), 157 (14), 156 (100) [N₂C₉H₂₀⁺], 155 (29), 144 (7), 143 (7) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (10) [N₂C₉H₆⁺], 139 (11), 128 (8) [NC₉H₆⁺], 72 (7) [N(CH₂CH₃)₂⁺].

Elementaranalyse: berechnet für C₄₈H₇₀N₈O₁₂Mn₃: C 51.66, H 6.32, N 10.04 %; gefunden: C 51.37, H 6.29, N 10.95 %.

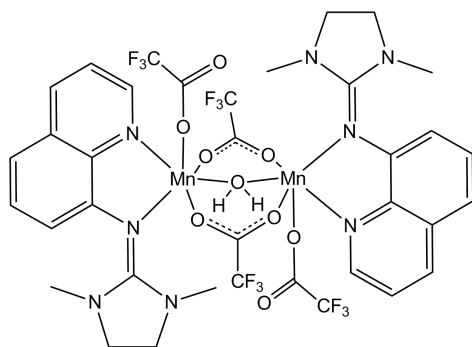
[Mn₂(DMEGqu)₂(μ-CF₃COO)₄] (K6)



Die Umsetzung von Mn(CF₃COO)₂ (0.281 g, 1 mmol) in 3 mL abs. CH₃CN mit DMEGqu (0.240 g, 1 mmol) führt zu einer orangefarbenen Lösung. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die Komplexlösung werden stäbchenförmige orange-farbene Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.25 g (48 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2956 *w* (ν(CH)_{aliph.}), 2927 *w* (ν(CH)_{aliph.}), 2893 *w* (ν(CH)_{aliph.}), 1703 *vs*, 1639, 1597 *m*, 1560 *s* (ν(C=N)), 1504 *s*, 1468 *s*, 1417 *s*, 1392 *vs*, 1323 *w*, 1300 *w*, 1242 *w*, 1203 *vs*, 1140 *s*, 1103 *w*, 1027 *m*, 978 *w*, 906 *vw*, 831 *w*, 818 *w*, 798 *m*, 787 *w*, 760 *vw*, 719 *m*, 640 *vw*, 608 *vw*, 580 *vw*, 579 *vw*, 521 *vw*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 521 (13) [DMEGquMn(CF₃COO)₂⁺], 408 (16) [DMEGquMn(CF₃COO)⁺], 314 (16), 241 (37) [DMEGqu⁺+H], 240 (100) [DMEGqu⁺], 239 (79), 225 (9) [DMEGqu⁺-CH₃], 211 (6), 197 (7), 196 (7), 184 (11) [MnNC₉H₆+H⁺], 183 (18) [MnNC₉H₆⁺], 182 (9), 170 (5), 169 (14), 168 (7), 167 (15), 157 (17), 156 (9), 155 (44) [C₁₀H₆N₂⁺+H], 154 (8) [C₁₀H₆N₂⁺], 144 (7), 143 (14) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (17) [N₂C₉H₆⁺], 130 (5), 129 (26) [NC₉H₆⁺+H], 128 (14) [NC₉H₆⁺], 127 (6), 121 (6), 120 (10), 119 (5), 101 (7), 99 (5) [CN₂(CH₃)₂(CH₂)₂⁺+H], 98 (75) [CN₂(CH₃)₂(CH₂)₂⁺], 69 (23), 58 (5), 57 (6), 56 (6), 51 (8), 45 (12), 44 (10). **Elementaranalyse:** berechnet für C₃₆H₃₂N₈F₁₂Mn₂O₈: C 41.47, H 3.09, N 10.75 %; gefunden: C 41.4, H 2.9, N 10.7 %.

[Mn₂(DMEGqu)₂(μ-CF₃COO)₂(CF₃COO)₂(μ-H₂O)] (K7)

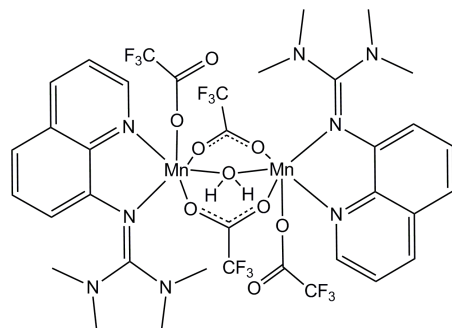


Durch Zugabe von DMEGqu (0.240 g, 1 mmol) in 2 mL CH₃CN zu Mn(CF₃COO)₂ · H₂O (0.299 g, 1 mmol) in 2 mL abs. CH₃CN erhält man eine gelbbraune Lösung, aus welcher der Komplex als gelbes Pulver ausfällt. Durch Diffusion von Diethylether in die gesättigte Komplexlösung werden orangefarbene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0.28 g (53 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2954 w (ν(CH)_{aliph.}), 2932 w (ν(CH)_{aliph.}), 2893 w (ν(CH)_{aliph.}), 1701 vs, 1639 m, 1597 m, 1560 vs (ν(C=N)), 1504 s, 1483 m, 1468 s, 1417 s, 1393 s, 1323 m, 1300 m, 1242 m, 1201 vs, 1140 vs, 1103 m, 1028 m, 978 w, 906 vw, 831 m, 818 m, 798 m, 787 m, 756 vw, 717 s, 694 w, 665 vw, 640 w, 606 vw, 581 w, 532 vw, 521 w. **EI-MS** (m/z, (%)): 521 (16) [DMEGquMn(CF₃COO)₂]⁺, 408 (44) [DMEGquMn(CF₃COO)]⁺, 315 (6), 314 (40), 294 (12) [DMEGquMn⁺-H], 241 (33) [DMEGqu⁺+H], 240 (100) [DMEGqu⁺], 239 (77), 225 (7) [DMEGqu⁺-CH₃], 184 (8) [MnNC₉H₆+H⁺], 183 (11) [MnNC₉H₆]⁺, 182 (6), 169 (9), 168 (8), 157 (15), 156 (5), 155 (31) [C₁₀H₆N₂⁺+H], 154 (5) [C₁₀H₆N₂]⁺, 147 (9), 143 (8) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (9) [N₂C₉H₆]⁺, 129 (15) [NC₉H₆⁺+H], 128 (8) [NC₉H₆]⁺, 98 (67) [CN₂(CH₃)₂(CH₂)₂]⁺, 69 (11), 56 (5), 55 (5), 44 (5). **Elementaranalyse:** am Hochvakuum getrocknete Probe, berechnet für C₃₆H₃₂N₈F₁₂Mn₂O₈: C 41.47, H 3.09, N 10.75 %; gefunden: C 40.8, H 3.1, N 10.6 %.

[Mn₂(TMGqu)₂(μ-CF₃COO)₂(CF₃COO)₂(μ-H₂O)] (K8)



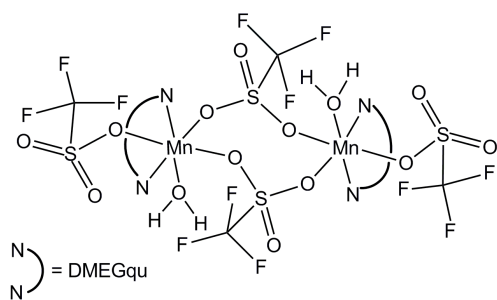
Die Reaktion von TMGqu (0.242 g, 1 mmol) mit Mn(CF₃COO)₂ · H₂O (0.299 g, 1 mmol) in 3 mL abs. CH₃CN führt zu einer braunorangen Lösung. Durch Diffusion von Diethylether in die Komplexlösung bilden sich orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 0.27 g (51 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3062 vw (ν(CH)_{arom.}), 3016 vw (ν(CH)_{arom.}), 2958 m (ν(CH)_{aliph.}), 2935 m (ν(CH)_{aliph.}), 2902 m (ν(CH)_{aliph.}), 2873 m (ν(CH)_{aliph.}), 2806 w, 1687 vs (ν(C=N)), 1630 m, 1593 w, 1558 m, 1523 s, 1502 s, 1466 s, 1419 s, 1408 s, 1388 s, 1334 m, 1273 w, 1200 vs, 1160 s, 1140 vs, 1099 m, 1065 m,

1020 *m*, 920 *w*, 897 *vw*, 835 *m*, 816 *s*, 806 *m*, 798 *m*, 788 *m*, 760 *m*, 715 *s*, 652 *vw*, 627 *m*, 607 *w*, 584 *m*, 538 *m*, 521 *m*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 523 (16) [TMGquMn(CF₃COO)₂]⁺, 410 (23) [TMGquMn(CF₃COO)]⁺, 316 (21), 257 (7), 243 (18) [TMGqu⁺+H], 242 (100) [TMGqu⁺], 241 (15), 227 (12) [TMGqu⁺-CH₃], 199 (24), 198 (81), 185 (5), 184 (34), 183 (21), 182 (20), 172 (14), 171 (67), 169 (9), 158 (12), 157 (46), 156 (33), 155 (84), 147 (6), 143 (22) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (22) [N₂C₉H₆⁺], 141 (7), 129 (30) [NC₉H₆⁺+H], 128 (18) [NC₉H₆⁺], 127 (8), 116 (7), 102 (6), 101 (13), 100 (81) [C(N(CH₃)₂)₂]⁺, 92 (8), 85 (11), 77 (5), 72 (5), 69 (21), 51 (12), 45 (16), 44 (23).

Elementaranalyse: getrocknete Probe, berechnet für C₃₆H₃₆N₈F₁₂ Mn₂O₈: C 41.31, H 23.47, N 10.71 %; gefunden: C 40.9, H 3.7, N 10.7 %.

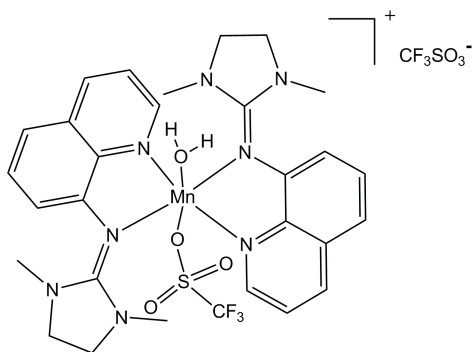
[Mn₂(DMEGqu)₂(μ-CF₃SO₃)₂(CF₃SO₃)₂(H₂O)₂] (K9)



Zu einer Lösung von DMEGqu (0.120 g, 0.5 mmol) in 3 mL abs. CH₃CN wird unter Rühren Mn(CF₃SO₃)₂ · H₂O (0.149 g, 0.5 mmol) mit 2 mL CH₃CN gegeben. Nach Zugabe von Diethylether wird über Nacht gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag. Aus gesättigter

Lösung bilden sich gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.21 g (68 % der Theorie).

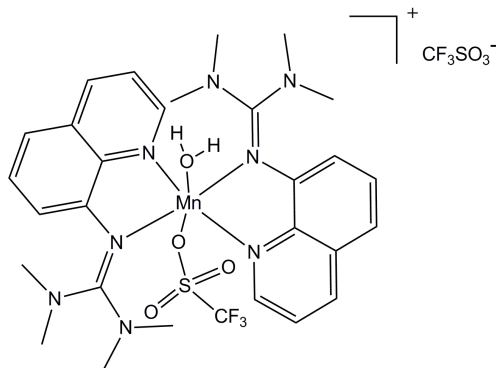
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2935 *w*, (ν (C-H)), 2889 *m* (ν (C-H)), 1599 *s* (ν (C=N)), 1572 (ν (C=N)), *s*, 1545 *s*, 1504 *s*, 1481 *m*, 1462 *m*, 1417 *m*, 1394 *s*, 1323 *m*, 1296 *vs*, 1261 *vs*, 1232 *vs*, 1188 *s*, 1176 *s*, 1103 *m*, 1029 *vs*, 978 *w*, 906 *w*, 833 *m*, 818 *m*, 804 *m*, 785 *m*, 762 *m*, 694 *w*, 642 *s*, 629 *s*, 580 *m*, 519 *m*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 445 (7), 444 (35) [DMEGquMnCF₃SO₃]⁺, 314 (12), 294 (7), 241 (29) [DMEGqu+H]⁺, 240 (100) [DMEGqu⁺], 239 (60), 225 (7) [DMEGqu⁺-CH₃], 197 (5), 196 (5), 184 (6) [MnNC₉H₆+H]⁺, 183 (10) [MnNC₉H₆]⁺, 182 (5), 169 (7), 167 (9), 157 (8), 156 (5), 155 (21), 144 (36), 143 (9) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (9) [N₂C₉H₆⁺], 129 (13) [NC₉H₆+H]⁺, 128 (5) [NC₉H₆]⁺, 120 (8), 117 (11), 116 (5), 98 (57) [CN₂(CH₃)₂(CH₂)₂]⁺, 69 (5), 59 (5). **Elementaranalyse:** berechnet für C₃₂H₃₆N₈F₁₂O₁₄S₄Mn₂: C 31.43, H 2.97, N 9.16 %; gefunden: C 31.0, H 3.0, N 9.0 %.

[Mn(DMEGqu)₂(CF₃SO₃)(H₂O)]CF₃SO₃ (K10)

Mn(CF₃SO₃)₂ · H₂O (0.093 g, 0.25 mmol) wird in 3 mL abs. CH₃CN gelöst und DMEGqu (0.120 g, 0.5 mmol) in 1 mL CH₃CN zugegeben. Aus der Komplexlösung bilden sich durch Diffusion von Diethylether orangefarbene Kristalle. Ausbeute: 0.16 g (75 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3066 *vw* (ν (CH)_{arom.}), 2954

m (ν (CH)_{aliph.}), 2931 *m* (ν (CH)_{aliph.}), 2891 *m* (ν (CH)_{aliph.}), 2808 *vw*, 1597 *m*, 1558 *vs*, 1504 *s*, 1483 *m*, 1464 *s*, 1417 *m*, 1392 *s*, 1321 *m*, 1292 *s*, 1255 *s*, 1227 *s*, 1163 *m*, 1103 *m*, 1080 *vw*, 1028 *s*, 976 *w*, 904 *w*, 833 *m*, 820 *m*, 804 *m*, 789 *m*, 762 *m*, 690 *vw*, 638 *s*, 580 *m*, 519 *m*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 426 (5), 357 (30), 279 (11), 240 (18) [DMEGqu⁺], 194 (48), 169 (14), 167 (34), 155 (14), 149 (53), 144 (16), 143 (30) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (18) [N₂C₉H₆⁺], 141 (12), 131 (11), 129 (22) [NC₉H₆+H⁺], 128 (9) [NC₉H₆⁺], 127 (12), 125 (11), 123 (15), 122 (10), 120 (12), 119 (100), 115 (17), 113 (21), 112 (14), 111 (18), 109 (12), 105 (13), 101 (12), 99 (17), 98 (18) [CN₂(CH₃)₂(CH₂)₂⁺], 97 (33), 96 (11), 95 (19), 93 (15), 92 (10), 91 (34), 87 (12), 85 (36), 84 (19), 83 (32), 82 (13), 81 (20), 79 (11), 77 (43), 73 (29), 72 (10), 71 (58), 70 (26), 69 (67), 67 (15), 65 (10), 60 (26), 59 (12), 58 (11), 57 (88), 56 (26), 55 (48), 51 (13), 45 (13). **Elementaranalyse**: berechnet für C₃₀H₃₄N₈F₆MnO₇S₂: C 42.31, H 4.02, N 13.16 %; gefunden: C 42.5, H 4.1, N 13.2 %.

[Mn(TMGu)₂(CF₃SO₃)(H₂O)]CF₃SO₃ (K11)

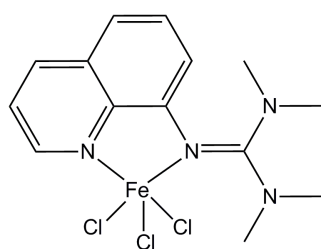
Bei der Umsetzung von Mn(CF₃SO₃)₂ · H₂O (0.093 g, 0.25 mmol) mit TMGu (0.121 g, 0.5 mmol) in 4 mL abs. CH₃CN entsteht eine braunorange Lösung. Durch Diffusion von Diethylether in die Komplexlösung bilden sich orangefarbene stäbchenförmige Kristalle. Ausbeute: 0.15 g (70 % der Theorie).

EI-MS (*m/z*, (%)): 446 (12) [TMGuMnCF₃SO₃⁺], 243 (14) [TMGu⁺+H], 242 (100) [TMGu⁺], 241 (11), 227 (12) [TMGu⁺-CH₃], 199 (15), 198 (83), 184 (31), 183 (15), 182 (16), 172 (8), 171 (45), 169 (8), 157 (33), 156 (23), 155 (79), 143 (15)

$[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 142 (15) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 129 (22) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 128 (12) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+]$, 127 (5), 101 (7), 100 (32) $[\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+]$, 92 (6), 85 (5), 44 (9). **Elementaranalyse:** berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{F}_6\text{MnO}_7\text{S}_2$: C 42.11, H 4.48, N 13.09 %; gefunden: C 43.7, H 4.7, N 13.0 %.

8.8 Synthese und Charakterisierung der Eisen-Komplexe

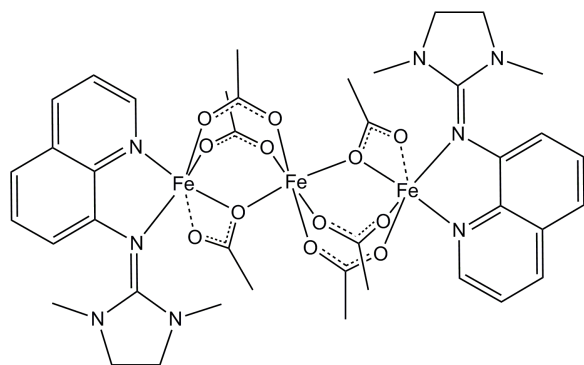
$[\text{Fe}(\text{TMGqu})\text{Cl}_3]$ (K12)



Zu einer Lösung von TMGqu (0.121 g, 0.5 mmol) in abs. THF werden langsam FeCl_3 (0.080 g, 0.5 mmol) und 2 mL abs. THF zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich eine hellbraune Suspension. Durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Komplexlösung können nadelförmige rote Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 0.18 g (89 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2968 w ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2933 w ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2868 w ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 1612 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1576 m, 1516 s, 1502 vs, 1466 s, 1398 vs, 1379 vs, 1319 vs, 1294 s, 1238 w, 1223 w, 1167 m, 1142 w, 1101 m, 1076 w, 1059 w, 1020 m, 899 w, 852 m, 820 m, 808 m, 779 m, 760 m, 696 m, 640 vw, 623 w, 580 w, 540 w, 492 vw, 444 w. **EI-MS** (m/z, (%)): 404 (1) $[\text{M}^+]$, 372 (9), 371 (10), 370 (58), 369 (15), 368 (100) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 366 (5), 333 (31) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl}]$, 274 (5), 242 (39) $[\text{TMGqu}^+]$, 227 (8) $[\text{TMGqu}^+ - \text{CH}_3]$, 199 (14), 198 (57), 184 (19), 183 (11), 182 (13), 172 (9), 171 (46), 169 (5), 157 (26), 156 (17), 155 (54), 154 (5), 143 (11) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 142 (10) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 129 (15) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+ + \text{H}^+]$, 128 (9) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+]$, 116 (5), 100 (42) $[\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+]$, 92 (6), 85 (5), 44 (8).

$[\text{Fe}_3(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6]$ (K13)

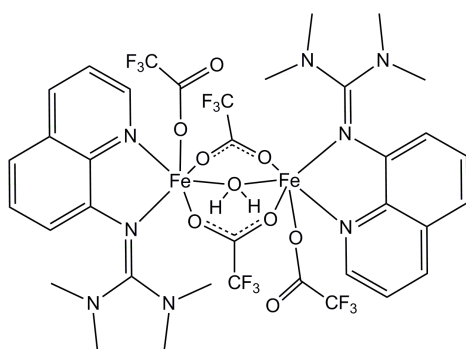


Bei der Zugabe von DMEGqu (0.240 g, 1.0 mmol) in 3 mL abs. CH_3CN in eine Suspension von $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (0.174 g, 1.0 mmol) in 5 mL CH_3CN bildet sich eine dunkelrote Lösung. Nach Zugabe von Diethylether entstehen nach einem Tag dunkelrote Kristalle. Ausbeute:

0.30 g (90 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2960 *w* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 1599 *m* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1556 *vs*, 1502 *m*, 1464 *m*, 1433 *m*, 1417 *s*, 1390 *s*, 1323 *m*, 1296 *w*, 1236 *w*, 1103 *w*, 1045 *w*, 1026 *w*, 976 *vw*, 827 *w*, 806 *vw*, 789 *vw*, 660 *w*, 642 *w*, 615 *w*, 582 *vw*, 555 *vw*, 534 *vw*, 471 *w*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 415 (8) $[\text{DMEGquFe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+ + \text{H}]$, 414 (33) $[\text{DMEGquFe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+]$, 356 (5) $[\text{DMEGquFe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+ + \text{H}]$, 355 (24) $[\text{DMEGquFe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+]$, 311 (5), 295 (15), 293 (5), 241 (22) $[\text{DMEGqu}^+ + \text{H}]$, 240 (100) $[\text{DMEGqu}^+]$, 239 (65), 238 (6), 225 (11) $[\text{DMEGqu}^+ - \text{CH}_3]$, 211 (9), 210 (6), 198 $[\text{FeN}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 197 (7), 196 (6), 184 (19) $[\text{FeNC}_9\text{H}_6^+]$, 183 (16), 182 (10), 169 (17), 168 (6), 167 (10), 157 (10), 156 (9), 155 (51), 154 (8), 144 (7), 143 (14) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 142 (16) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 130 (5), 129 (25) $[\text{NC}_9\text{H}_6 + \text{H}^+]$, 128 (17) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+]$, 127 (7), 120 (5), 116 (6), 115 (5), 101 (7), 98 (64) $[\text{CN}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+]$, 71 (8), 60 (5), 59 (6), 49 (22).

$[\text{Fe}_2(\text{TMGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ (K14)



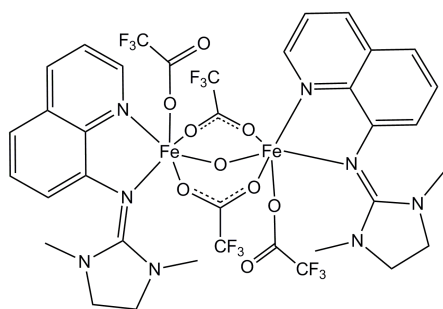
$\text{Fe}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.150 g, 0.5 mmol) werden vorgelegt und mit TMGu (0.121 g, 0.5 mmol) in 0.7 mL abs. CH_3CN versetzt, wobei eine braunrote Lösung entsteht. Nach kurzer Zeit bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung des Komplexes können rote Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 0.21 g (79 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3097 *w* ($\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$), 2937 *w* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2359 *w*, 1693 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1630 *m*, 1577 *s*, 1522 *vs*, 1502 *s*, 1469 *s*, 1417 *s*, 1408 *s*, 1390 *s*, 1327 *s*, 1273 *vw*, 1198 *vs*, 1163 *s*, 1144 *vs*, 1101 *m*, 1066 *m*, 1022 *m*, 920 *w*, 901 *w*, 834 *m*, 818 *m*, 795 *m*, 760 *m*, 723 *s*, 702 *m*, 615 *w*, 586 *w*, 567 *w*, 523 *w*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 604 (6), 525 (14) $[\text{TMGuFe}(\text{CF}_3\text{COO})_2^+ + \text{H}]$, 524 (65) $[\text{TMGuFe}(\text{CF}_3\text{COO})_2^+]$, 446 (8), 430 (6), 419 (6), 412 (6) $[\text{TMGuFe}(\text{CF}_3\text{COO})^+ + \text{H}]$, 411 (27) $[\text{TMGuFe}(\text{CF}_3\text{COO})^+]$, 322 (7), 318 (6), 317 (29), 258 (8), 256 (5), 243 (16) $[\text{TMGu}^+ + \text{H}]$, 242 (100) $[\text{TMGu}^+]$, 241 (15) $[\text{TMGu}^+ - \text{H}]$, 239 (9), 238 (6), 227 (14) $[\text{TMGu}^+ - \text{CH}_3]$, 213 (5) $[\text{TMGu}^+ - 2\text{CH}_3 + \text{H}]$, 211 (9), 199 (23), 198 (79), 197 (7), 185 (6), 184 (23), 183 (16), 182 (15), 172 (14), 171 (65), 170 (5), 169 (8), 168 (6), 158 (10), 157 (34), 156 (32), 155 (61), 154 (5), 143 (17) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+ + \text{H}]$, 142 (16) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 141 (28), 135 (6), 133 (6), 130 (5), 129

(24) $[\text{NC}_9\text{H}_6+\text{H}^+]$, 128 (12) $[\text{NC}_9\text{H}_6^+]$, 127 (5), 126 (7), 125 (5), 116 (7), 115 (5), 111 (9), 110 (5), 109 (6), 102 (6), 101 (10), 100 (65) $[\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+]$, 99 (6), 98 (8), 97 (14), 95 (10), 92 (5), 89 (15), 87 (12), 85 (20), 84 (10), 83 (17), 82 (9), 81 (10), 77 (5), 73 (15), 72 (7), 71 (20), 70 (9), 69 (71), 68 (8), 67 (9), 60 (10), 59 (8), 58 (9), 57 (30), 56 (9), 55 (24), 54 (5), 51 (21), 50 (9), 45 (87), 44 (64), 43 (52).

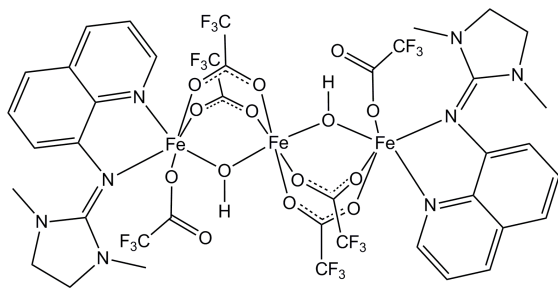
$[\text{Fe}_2(\text{DMEGqu})_2(\mu\text{-CF}_3\text{COO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\mu\text{-O})]$ (K15)



$\text{Fe}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.150 g, 0.5 mmol) werden vorgelegt und mit DMEGqu (0.120 g, 0.5 mmol) in 0.7 mL abs. CH_3CN versetzt, wobei eine braunrote Lösung entsteht. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels können dunkelrote Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 0.19 g (72 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ $[\text{cm}^{-1}]$): 3057 *vw* ($\nu(\text{CH})_{\text{arom.}}$), 2974 *m* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2933 *m* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 2877 *vw* ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 1597 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1574 *s*, 1516 *m*, 1496 *vs*, 1463 *s*, 1439 *vs*, 1417 *s*, 1336 *m*, 1279 *w*, 1240 *vw*, 1205 *vw*, 1145 *vs*, 1103 *vw*, 1080 *vw*, 1051 *w*, 1034 *w*, 939 *vw*, 858 *vw*, 831 *vw*, 806 *vw*, 779 *vw*, 758 *vw*, 727 *vw*, 692 *vw*, 673 *vw*, 652 *w*, 617 *vw*, 580 *vw*, 557 *vw*, 503 *vw*, 469 *vw*. **EI-MS** (*m/z*, (%)): 523 (45) $[\text{DMEGquFe}(\text{CF}_3\text{COO})_2^++\text{H}]$, 410 (19) $[\text{DMEGquFe}(\text{CF}_3\text{COO})^++\text{H}]$, 317 (5), 316 (24), 295 (7), 241 (17) $[\text{DMEGqu}^++\text{H}]$, 240 (100) $[\text{DMEGqu}^+]$, 239 (38), 225 (6) $[\text{DMEGqu}^+-\text{CH}_3]$, 184 (7) $[\text{FeNC}_9\text{H}_6^+]$, 183 (6), 167 (9), 158 (14), 155 (14), 143 (5) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^++\text{H}]$, 142 (6) $[\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_6^+]$, 129 (8) $[\text{NC}_9\text{H}_6^++\text{H}]$, 98 (45) $[\text{CN}_2(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+]$, 69 (8), 56 (5), 45 (5), 44 (17). **Elementaranalyse**: berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_9$: C 42.78, H 3.04, N 10.57 %; gefunden: C 40.9, H 3.2, N 10.3 %.

[Fe₃(DMEGqu)₂(μ-CF₃COO)₄(CF₃COO)₂(μ-OH)₂] (K16)



Fe(CF₃COO)₂ · H₂O (0.182 g, 0.6 mmol) werden vorgelegt und mit DMEGqu (0.120 g, 0.5 mmol) in 0.7 mL abs. CH₃CN versetzt, wobei sich eine dunkelgrüne Lösung bildet. Durch Eindiffundieren von Diethylether können dunkle Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 0.22 g (81 % der Theorie).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2968 vw (ν(CH)_{aliph.}), 2937 vw (ν(CH)_{aliph.}), 2902 vw (ν(CH)_{aliph.}), 1695 vs (ν(C=N)), 1579 s, 1550 s, 1506 s, 1469 m, 1448 m, 1419 m, 1387 s, 1325 m, 1300 m, 1198 vs, 1147 vs, 1107 m, 1026 m, 978 vw, 912 vw, 843 m, 825 m, 808 w, 795 m, 775 w, 754 s, 723 s, 694 w, 636 w, 613 w, 580 w, 555 w, 534 w, 523 w, 482 w. **ESI-MS** (m/z, (%)): 523 (21) [DMEGquFe(CF₃COO)₂⁺+H], 522 (88) [DMEGquFe(CF₃COO)₂⁺], 520 (6), 428 (11), 427 (10), 419 (5), 417 (9), 410 (9) [DMEGquFe(CF₃COO)⁺+H], 409 (49) [DMEGquFe(CF₃COO)⁺], 326 (8), 323 (6), 316 (10), 315 (65), 313 (9), 295 (14), 285 (8), 284 (40), 242 (5), 241 (56) [DMEGqu⁺+H], 240 (100) [DMEGqu⁺], 239 (93), 229 (7), 225 (13) [DMEGqu⁺-CH₃], 223 (5), 211 (6), 197 (8), 184 (12) [FeNC₉H₆⁺], 183 (15), 182 (9), 169 (12), 168 (6), 167 (21), 158 (31), 156 (12), 155 (40), 154 (7), 148 (8), 144 (7), 143 (11) [N₂C₉H₆⁺+H], 142 (13) [N₂C₉H₆⁺], 129 (18) [NC₉H₆⁺+H], 128 (13) [NC₉H₆⁺], 120 (12), 119 (15), 116 (6), 101 (5), 98 (82) [CN₂(CH₃)₂(CH₂)₂⁺], 77 (5), 69 (19), 57 (5), 51 (8), 45 (18), 44 (8), 42 (6).

8.9 Epoxidierung

Synthese der Peressigsäure (PES_R)

Vorsicht! Mischungen von H₂O₂ und organischen Lösungsmitteln können explosiv sein. Die Synthese sollte deshalb mit großer Sorgfalt und hinter einem Explosionsschutz durchgeführt werden!

Die Synthese wurde nach Literaturangaben in Anlehnung an das U.S Patent Nr. 2910504 durchgeführt.^[71b, 72] In einer Polyethylenflasche werden unter Rühren zu 40 mL Eisessig (0.7 mol) langsam 3.9 mL 50%ige H₂O₂ (0.07 mol) getropft. Anschließend werden portionsweise 1.4 g regeneriertes Amberlite IR-120 hinzugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Amberlite wird über eine Glasfritte abfiltriert

und das Produkt im Kühlschrank aufbewahrt. Der Gehalt der Peressigsäure wird durch das Verhältnis des integrierten ^{13}C -NMR-Signals der Peressigsäure zum Signal der Essigsäure bestimmt und muss für die Epoxidierungsversuche zwischen 8-9 % liegen. Zur Kontrolle wurden bei einzelnen Proben auch Ce^{IV} /iodometrische Titrations durchgeführt.^[72]

Allgemeine Vorschrift für die Epoxidierung

1 mL des *in situ* hergestellten Komplexes in Acetonitril (5 mM) wird mit 0.5 mmol Alken und internem Standard in einem Schlenkrohr bei Reaktionstemperatur vorgelegt. Die Peressigsäure (PES_R , 8-9 %, 1 mmol) wird tropfenweise innerhalb von 90 s zugegeben. Zum Beenden der Reaktion wird mit Diethylether gequencht. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, über basisches Aluminiumoxid filtriert und für die gaschromatographische Analyse präpariert. Die Ausbeuten und Umsätze werden mittels GC bestimmt.

Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen wurden entsprechend der allgemeinen Epoxidierungsvorschriften durchgeführt und die Katalysatorbeladung (0.5-2.0 mol%), die Peressigsäuremenge (1.0-2.3 Äquivalente) und die Alkenkonzentration (0.25-0.75 M) jeweils variiert.

Gaschromatographische Bedingungen

Die Quantifizierung der Edukte und Produkte wird mit einem GC-System Agilent 6890N durchgeführt. Die Substanzen werden durch den Vergleich der Retentionszeiten mit bekannten Proben identifiziert und über einen internen Standard quantifiziert.

Säule: DB-5 Kapillarsäule 30 m x 0.25 mm x 0.2 μm

S/SL-Injektor: 250 °C, Split-ratio: 30:1, Trägergas He: 2 mL/min

Detektor: FID-Detektor, 250 °C

1-Octen:

Interner Standard: Tetradecan

Temperaturprogramm: 60 °C (3 min), 15 °C/min auf 180 °C (2 min)

Retentionszeiten: 1-Octen $R_t = 2.88$ min, 1,2-Epoxyoctan $R_t = 6.12$ min, Tetradecan $R_t = 10.37$ min.

Cyclohexen:

Interner Standard: Dodecan

Temperaturprogramm: 50 °C (5 min), 15 °C/min auf 180 °C (1 min)

Retentionszeiten: Cyclohexen $R_t = 2.23$ min, Cyclohexenoxid $R_t = 5.52$ min, Dodecan $R_t = 11.10$ min.

cis-Cycloocten:

Interner Standard: Tetradecan

Temperaturprogramm: 60 °C (3 min), 15 °C/min auf 180 °C (2 min)

Retentionszeiten: *cis*-Cycloocten $R_t = 4.62$ min, Cyclooctenoxid $R_t = 7.49$ min, Tetradecan $R_t = 10.37$ min.

Styrol:

Interner Standard: Tetradecan

Temperaturprogramm: 60 °C (3 min), 15 °C/min auf 180 °C (2 min)

Retentionszeiten: Styrol $R_t = 4.45$ min, Styroloxid $R_t = 6.92$ min, Tetradecan $R_t = 10.37$ min.

cis-Stilben, trans-Stilben:

Interner Standard: Tetradecan

Temperaturprogramm: 130 °C (1 min), 7 °C/min auf 180 °C (3 min)

Retentionszeiten: Tetradecan $R_t = 4.70$ min, *cis*-Stilben $R_t = 6.45$ min, *cis*-Stilbenoxid $R_t = 7.56$ min, *trans*-Stilben $R_t = 9.17$ min, *trans*-Stilbenoxid $R_t = 9.36$ min.

9 Literaturverzeichnis

- [1] a) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**; b) A. Hartwig, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 224-231.
- [2] F. Zocher, H. Trauthwein, T. H. Riermeier, U. Dingerdissen, *Chem. unserer Zeit* **2001**, 35, 238-249.
- [3] H. K. Biesalski, P. Grimm, *Taschenatlas der Ernährung*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**.
- [6] a) M. Paoli, K. Nagai, in *Handbook of Metalloproteins*, Vol. 1, (Eds.: A. Messerschmidt, R. Huber, T. Paulos, K. Wieghardt), John Wiley & Sons, Oxford, **2001**, 16-30; b) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**; c) M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan, R. C. Liddington, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 309-321.
- [7] M. A. Holmes, I. Le Trong, S. Turley, L. C. Sieker, R. E. Stenkamp, *J. Mol. Biol.* **1991**, 218, 583-593.
- [8] A.-F. Miller, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, 8, 162-168.
- [9] J. V. Bannister, W. H. Bannister, G. Rotilio, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **1987**, 22, 111-180.
- [10] B. Meier, C. Michel, M. Saran, J. Hüttermann, F. Parak, G. Rotilio, *Biochem. J* **1995**, 310, 945-950.
- [11] a) M. S. Lah, M. M. Dixon, K. A. Patridge, W. C. Stallings, J. A. Fee, M. L. Ludwig, *Biochemistry* **1995**, 34, 1646-1660; b) G. E. O. Borgstahl, M. Pokross, R. Chehab, A. Sekher, E. H. Snell, *J. Mol. Biol.* **2000**, 296, 951-959.
- [12] B. Meier, G. G. Habermehl, in *Bioinorganic Chemistry-Transition Metals in Biology and their Coordination Chemistry*, (Ed.: A. Trautheim), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, 326-338.
- [13] G. R. Schonbaum, B. Chance, in *The Enzymes*, Vol. 13, (Ed.: P. D. Boyer), Academic Press, New York, **1976**, 363-408.
- [14] B. K. Vainshtein, W. R. Melik-Adamyan, V. V. Barynin, A. A. Vagin, A. I. Grebenko, *Nature* **1981**, 293, 411-412.
- [15] M. R. N. Murthy, T. J. Reid, A. Sicignano, N. Tanaka, M. G. Rossmann, *J. Mol. Biol.* **1981**, 152, 465-499.
- [16] M. J. Mate, G. Murshudov, J. Bravo, W. Melik-Adamyan, P. C. Loewen, I. Fita, in *Handbook of Metalloproteins*, Vol. 1, (Eds.: A. Messerschmidt, R. Huber, T. Paulos, K. Wieghardt), John Wiley & Sons, Oxford, **2001**, 486-502.
- [17] S. Antonyuk, V. Melik-Adamyan, A. Popov, V. Lamzin, P. Hempstead, P. Harrison, P. Artymyuk, V. Barynin, *Crystallogr. Rep.* **2000**, 45, 105-116.
- [18] V. V. Barynin, M. M. Whittaker, S. V. Antonyuk, V. S. Lamzin, P. M. Harrison, P. J. Artymyuk, J. W. Whittaker, *Structure* **2001**, 9, 725-738.

- [19] a) J. W. de Boer, W. R. Browne, B. L. Feringa, R. Hage, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 341-354; b) V. V. Barynin, P. D. Hempstead, A. A. Vagin, S. V. Antonyuk, W. R. Melik-Adamyanyan, V. S. Lamzin, P. M. Harrison, P. J. Artymiuk, *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *67*, 196-196; c) A. J. Wu, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 903-938; d) M. Najafpour, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2009**, *39*, 151-163.
- [20] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455-4483.
- [21] S. Pizarro, H. Visser, R. Cinco, J. Robblee, S. Pal, S. Mukhopadhyay, H. Mok, K. Sauer, K. Wieghardt, W. Armstrong, V. Yachandra, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 247-255.
- [22] a) J. Kern, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, A. Zouni, *Photosynth. Res.* **2007**, *92*, 389-405; b) S. Mukhopadhyay, S. K. Mandal, S. Bhaduri, W. H. Armstrong, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3981-4026.
- [23] a) A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739-743; b) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831-1838.
- [24] N. Kamiya, J.-R. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 98-103.
- [25] W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 15-31.
- [26] a) J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821-825; b) J. Raymond, R. E. Blankenship, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 377-383; c) M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21-36; d) T. M. Iverson, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 91-100.
- [27] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457-475.
- [28] S. Schinzel, J. Schraut, A. V. Arbusnikov, P. E. M. Siegbahn, M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10424-10438.
- [29] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52-66.
- [30] M. J. Cryle, J. E. Stok, J. J. De Voss, *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 749-762.
- [31] F. P. Guengerich, *Chem. Res. Toxicol.* **2001**, *14*, 611-650.
- [32] F. Hannemann, A. Bichet, K. M. Ewen, R. Bernhardt, *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **2007**, *1770*, 330-344.
- [33] a) S. Bell, A. Dale, N. Rees, L.-L. Wong, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *86*, 163-175; b) S. G. Bell, F. Xu, I. Forward, M. Bartlam, Z. Rao, L.-L. Wong, *J. Mol. Biol.* **2008**, *383*, 561-574.
- [34] A. J. Draper, B. D. Hammock, *Arch. Biochem. Biophys.* **2000**, *376*, 199-205.
- [35] a) G. F. Fuhrmann, *Toxikologie für Naturwissenschaftler: Einführung in die Theoretische und Spezielle Toxikologie*, B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2006**; b) M. M. Gerhard Eisenbrand, *Toxikologie-Für Naturwissenschaftler und Mediziner, 2. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- [36] a) R. N. Armstrong, W. Levin, D. E. Ryan, P. E. Thomas, H. D. Mah, D. M. Jerina, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1981**, *100*, 1077-1084; b) E. Bauer, Z. Guo, Y.-F. Ueng, L. C. Bell, D. Zeldin, F. P. Guengerich, *Chem. Res. Toxicol.* **1995**, *8*, 136-142; c) T. Shimada, C. L. Hayes, H. Yamazaki, S. Amin, S. S. Hecht, F. P. Guengerich, T. R. Sutter, *Cancer Res.* **1996**, *56*, 2979-2984.
- [37] a) T. Wolff, H. Greim, M. T. Huang, G. T. Miwa, A. Y. H. Lu, *Eur. J. Biochem.* **1980**, *111*, 545-551; b) T. Wolff, F. P. Guengerich, *Biochem. Pharmacol.* **1987**, *36*, 2581-2588.
- [38] a) S. de Visser, J. Valentine, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2099-2101; b) P. R. Ortiz de Montellano, J. J. De Voss, *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 477-493.

- [39] R. D. Schmid, V. B. Urlacha, (Eds.), *Modern Biooxidation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [40] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032-1033.
- [41] a) C. L. Hill, B. C. Schardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6374-6375; b) J. T. Groves, W. J. Kruper, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6375-6377.
- [42] W. Ando, R. Tajima, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1685-1688.
- [43] a) Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1378-1380; b) J. T. Groves, P. Viski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628-3634; c) R. L. Halterman, S.-T. Jan, H. L. Nimmons, *Synlett* **1991**, *1991*, 791,792.
- [44] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309-2320.
- [45] E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1563-1602.
- [46] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803.
- [47] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345-7348.
- [48] K. Noda, N. Hosoya, K. Yanai, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1887-1890.
- [49] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398-7411.
- [50] a) F. Favre, R. Hage, K. van der Helm-Rademacher, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP-B-0458397A2, **1990**; b) R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 206-222.
- [51] a) R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637-639; b) A. E. Comyns, *Nature* **1994**, *369*, 609-610; c) M. Verrall, *Nature* **1994**, *369*, 511; d) M. Verrall, *Nature* **1995**, *373*, 181.
- [52] a) R. Hage, A. Lienke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *251*, 150-158; b) A. Company, L. Gómez, X. Fontrodona, X. Ribas, M. Costas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5727-5731.
- [53] a) D. Reinehr, G. Metzger (Ciba), WO-9719162-A1, **1996**; b) B. Nestler (Clariant), EP-869171-B1, **1998**; c) H. Blum, C. Mitsch, P. Jeschke, J. Haerer, U. Pegelow (Henkel), WO-9707191-A1, **1996**.
- [54] G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter, B. Schmidt, A. Schneider, R. Weingartner (Ciba), WO-2002088289-A3, **2002**.
- [55] H. Blum, B. Mayer, U. Pegelow, H.-D. Speckmann, B. Krebs, M. Duda, C. Nazikkol, J. Reim (Henkel), WO-9730144-A2, **1997**.
- [56] a) D. H. Busch, S. R. Collinson, T. J. Hubin (U. Kansas), WO-9839098-A1, **1998**; b) T. J. Hubin, J. M. McCormick, N. W. Alcock, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 435-444.
- [57] a) B. L. Feringa, M. Lubben, R. M. Hermant, R. S. Twisker, L. Que, Jr. (Unilever), WO-9534628-A1, **1995**; b) O. C. P. Beers, M. C. M. Gribnau, R. Hage, R. M. Hermant, R. E. Kalmeijer, J. H. Koek, C. Lamers, S. W. Russell, R. S. Twisker, B. L. Feringa, J. G. Roelfes (Unilever), EP-0909809, **1998**; c) H. Brözel, P. Comba, R. Hage, M. Kersch, J. Lienke, M. Merz (Unilever), WO-0248301-A1, **2001**; d) P. Comba, J. H. Koek, J. Lienke, M. Merz, L. Tsymbal (Unilever), WO-03104234-A1, **2003**.

- [58] a) T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 279-285; b) C. P. Horwitz, D. R. Fooksman, L. D. Vuocolo, S. W. Gordon-Wylie, N. J. Cox, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4867-4868; c) T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 782-790; d) T. J. Collins, C. Walter, *Spektrum Wiss.* **2006**, Juli 2006, 86-93; e) T. J. Collins, S. K. Khetan, A. D. Ryabov, in *Green Catalysis-Homogeneous Catalysis, Vol. 1*, (Eds.: P. T. Anastas, R. H. Crabtree), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [59] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Weinheim, **2007**.
- [60] H. Adolfsson, in *Modern Oxidation Methods* (Ed.: J.-E. Bäckvall), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [61] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974-5976.
- [62] T. Katsuki, in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2*, (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [63] F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. A. Herrmann, in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2*, (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [64] W. R. Thiel, in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2*, (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [65] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 430-458.
- [66] M. Palucki, G. J. McCormick, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5457-5460.
- [67] M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7194-7195.
- [68] A. Murphy, G. Dubois, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5250-5251.
- [69] G. Anilkumar, B. Bitterlich, F. G. Gelalcha, M. K. Tse, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 289-291.
- [70] a) R. B. VanAtta, C. C. Franklin, J. S. Valentine, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4121-4123; b) K.-P. Ho, W.-L. Wong, K.-M. Lam, C.-P. Lai, T. H. Chan, K.-Y. Wong, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7988-7996.
- [71] a) G. Dubois, A. Murphy, T. D. P. Stack, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2469-2472; b) A. Murphy, A. Pace, T. D. P. Stack, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3119-3122; c) A. Murphy, T. D. P. Stack, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 251, 78-88; d) B. Kang, M. Kim, J. Lee, Y. Do, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6721-6727; e) L. Gomez, I. Garcia-Bosch, A. Company, X. Sala, X. Fontrodona, X. Ribas, M. Costas, *Dalton Trans.* **2007**, 5539-5545; f) T. J. Terry, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4945-4953; g) G. Ilyashenko, D. Sale, M. Motevalli, M. Watkinson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 296, 1-8; h) I. Garcia-Bosch, A. Company, X. Fontrodona, X. Ribas, M. Costas, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2095-2098; i) J. Rich, M. Rodríguez, I. Romero, L. Vaquer, X. Sala, A. Llobet, M. Corbella, M.-N. Collomb, X. Fontrodona, *Dalton Trans.* **2009**, 8117-8126.
- [72] A. T. Hawkinson, W. R. Schmitz (DuPont), US2910504, **1959**.
- [73] R. Schwesinger, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1214-1226.
- [74] a) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1985, 2178-2193; b) S. Patai, *The chemistry of amidines and imidates Vol. 2*, Wiley, London, **1991**.
- [75] a) V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15738-15743; b) V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8790-8797; c) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1682-1693.
- [76] a) E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 918-926; b) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609-1646.

- [77] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91-141.
- [78] a) M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985-1001; b) P. Zheng, J. Hong, R. Liu, Z. Zhang, Z. Pang, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2010**, 29, 1284-1289.
- [79] a) W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 90, 223-226; b) F. Weller, W. Petz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 343-345; c) A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1739-1744.
- [80] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 11-14.
- [81] a) P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4263-4266; b) P. J. Bailey, A. J. Blake, M. Kryszczuk, S. Parsons, D. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1647-1648; c) P. J. Bailey, S. F. Bone, L. A. Mitchell, S. Parsons, K. J. Taylor, L. J. Yellowlees, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 867-871; d) P. J. Bailey, L. A. Mitchell, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2839-2841; e) P. J. Bailey, L. A. Mitchell, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, K. Verhorevoort, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1996**, 1351-1352.
- [82] a) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3154-3156; b) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5168-5172; c) S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 537-546.
- [83] a) P. Hubberstey, C. P. Falshaw, *J. Chem. Res.* **1982**, 176-177; b) M. J. Begley, P. Hubberstey, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 502-503; c) M. J. Begley, P. Hubberstey, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 957-962.
- [84] a) J. Münchenberg, A. K. Fischer, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 361-374; b) J. Münchenberg, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1825-1832.
- [85] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 997-1003.
- [86] S. Pohl, M. Harmjan, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.
- [87] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1583-1590.
- [88] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 4879-4890.
- [89] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2278-2295.
- [90] a) H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1805-1820; b) A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 117-120.
- [91] a) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidincer, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1232-1245; b) W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H. J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1984, 108-126; c) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 996-998.
- [92] O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2010**, 65b, 798-806.
- [93] 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.
- [94] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 5645-5651.
- [95] a) S. Herres-Pawlis, Dissertation, Universität Paderborn, **2005**; b) J. Börner, Dissertation, Universität Paderborn, **2009**.

- [96] J. Cai, J. Myrczek, H. Chun, I. Bernal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4155-4160.
- [97] M. Schatz, M. Leibold, S. P. Foxon, M. Weitzer, F. W. Heinemann, F. Hampel, O. Walter, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2003**, 1480-1487.
- [98] D. Utz, S. Kisslinger, F. Hampel, S. Schindler, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1236-1245.
- [99] R. Haase, Dissertation, Universität Paderborn, **2010**.
- [100] J. Börner, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, in *Renewable and Sustainable Polymers, Vol. 1063*, American Chemical Society, **2011**, 169-200.
- [101] K. D. Karlin, J. C. Hayes, S. Juen, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4106-4108.
- [102] D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 120-128.
- [103] A. Neuba, Dissertation, Universität Paderborn, **2009**.
- [104] a) H. Wittmann, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1999**; b) V. Raab, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2001**.
- [105] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937-1948.
- [106] a) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2641-2649; b) A. Neuba, O. Seewald, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2007**, *63*, m2099-m2100; c) A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511-2517.
- [107] T. Glöge, D. Petrovic, C. G. Hrib, C. Daniliuc, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2303-2308.
- [108] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 771-777.
- [109] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [110] a) A. Garoufis, S. Kasselouri, S. Boyatzis, C. P. Raptopoulou, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1615-1620; b) I. Romero, M.-N. Collomb, A. Deronzier, A. Llobet, E. Perret, J. Pécaut, L. Le Pape, J.-M. Latour, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 69-72; c) D. Armentano, G. Munno, F. Guerra, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* **2003**, 4626-4634; d) J.-Z. Wu, E. Bouwman, A. M. Mills, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2694-2702; e) C. J. Davies, J. Fawcett, R. Shutt, G. A. Solan, *Dalton Trans.* **2005**, 2630-2640; f) C.-M. Qi, X.-X. Sun, S. Gao, S.-L. Ma, D.-Q. Yuan, C.-H. Fan, H.-B. Huang, W.-X. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3663-3668; g) J. Wu, S. Tanase, E. Bouwman, J. Reedijk, A. M. Mills, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 278-282; h) I. Romero, M. Rodriguez, a. Llobet, M. Corbella, G. Fernandez, M. Collomb, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4459-4465; i) X.-M. Lu, P.-Z. Li, X.-T. Wang, S. Gao, X.-J. Wang, L. Zhou, C.-S. Liu, X.-N. Sui, J.-H. Feng, Y.-H. Deng, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3669-3673; j) E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 162-165; k) D. I. Arnold, F. A. Cotton, D. J. Maloney, J. H. Matonic, *Polyhedron* **1997**, *16*, 133-141.
- [111] a) M. Brustolon, E. Giamello, *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit*, Wiley & Sons, Hoboken, **2009**; b) A. P. Golombek, M. P. Hendrich, *J. Magn. Reson.* **2003**, *165*, 33-48.

- [112] a) R. L. Rardin, W. B. Tolmann, S. J. Lippard, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 417-430; b) R. L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W. B. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 812-814.
- [113] a) D. P. Kessissoglou, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 837-858; b) M. Kloskowski, D. Pursche, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, M. Läge, A. Hammerschmidt, T. Glaser, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 106-112; c) 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; d) S. Menage, S. E. Vitols, P. Bergerat, E. Codjovi, O. Kahn, J. J. Girerd, M. Guillot, X. Solans, T. Calvet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2666-2671; e) V. Tangoulis, D. A. Malamataris, K. Soulti, V. Stergiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, T. A. Kabanos, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4974-4983.
- [114] E. F. Bertaut, T. Qui, P. Burlet, M. Thomas, J. M. Moreau, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, *30*, 2234-2236.
- [115] L. David, C. Craciun, V. Chis, R. Teteau, *Solid State Commun.* **2002**, *121*, 675-678.
- [116] a) S. B. Yu, S. J. Lippard, I. Shweky, A. Bino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3502-3504; b) X.-H. Bu, M.-L. Tong, Y.-B. Xie, J.-R. Li, H.-C. Chang, S. Kitagawa, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9837-9846; c) W. Marjit Singh, A. Karmakar, J. B. Baruah, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 576-579; d) B.-H. Ye, I. D. Williams, X.-Y. Li, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *92*, 128-136; e) A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, M. C. Melandri, P. Rey, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1365-1367.
- [117] A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [118] G. J. P. Britovsek, J. England, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2005**, 945-955.
- [119] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790-8797.
- [120] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295-298.
- [121] E. Akin, Dissertation, Universität Paderborn, **2010**.
- [122] a) X. Wang, S. Wang, L. Li, E. B. Sundberg, G. P. Gacho, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7799-7808; b) K. Visvaganesan, R. Mayilmurugan, E. Suresh, M. Palaniandavar, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10294-10306.
- [123] a) P. Kulkarni, S. Padhye, E. Sinn, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2623-2626; b) G. De Munno, W. Ventura, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1458-1464.
- [124] a) L. E. N. Allan, M. P. Shaver, A. J. P. White, V. C. Gibson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8963-8970; b) K. Marjani, M. Mousavi, D. Hughes, *Transition Met. Chem.* **2009**, *34*, 85-89.
- [125] D. P. Goldberg, J. Telser, C. M. Bastos, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3011-3024.
- [126] A. Messerschmidt, R. Huber, T. Paulos, K. Wieghardt, (Eds.), *Handbook of Metalloproteins, Vol. 2*, John Wiley & Sons, Oxford, **2001**.
- [127] a) D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585-606; b) E. Y. Tshuva, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 987-1012.
- [128] a) K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 347-349; b) J. Bacsá, H. Zhao, K. R. Dunbar, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59*, m561-m564; c) R. H. Beer, W. B. Tolman, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4557-4558; d) W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3730-3731; e) P. N.

- Turowski, W. H. Armstrong, M. E. Roth, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 681-690; f) S. Drueke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1414-1417; g) B. T. Weldon, D. E. Wheeler, J. P. Kirby, J. K. McCusker, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6802-6812; h) S. C. Payne, K. S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6399-6410; i) P. Chaudhury, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 778-779; j) W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4632-4633; k) J. A. Thich, C. C. Ou, D. Powers, B. Vasiliou, D. Mastropaolo, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1425-1433; l) R. Lachicotte, A. Kitaygorodskiy, K. S. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8883-8884; m) A. Nanthakumar, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4559-4561.
- [129] a) K. S. Hagen, R. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8741-8742; b) S. Yoon, A. E. Kelly, S. J. Lippard, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2805-2812; c) S. Yoon, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16692-16693.
- [130] a) V. A. Vankai, M. G. Newton, D. M. Kurtz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 341-343; b) N. Kitajima, H. Amagai, N. Tamura, M. Ito, Y. Moro-oka, K. Heerwegh, A. Penicaud, R. Mathur, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3583-3584; c) N. Kitajima, N. Tamura, H. Amagai, H. Fukui, Y. Moro-oka, Y. Mizutani, T. Kitagawa, R. Mathur, K. Heerwegh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9071-9085; d) H. Hummel, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 258-265.
- [131] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [132] S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307-1315.
- [133] a) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3815-3824; b) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82-85; c) J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622-3626; d) A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813-7821.
- [134] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [135] S.-A. Filimon, Dissertation, TU Braunschweig, **2009**.
- [136] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887-894.
- [137] O. Bienemann, R. Haase, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. dos Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2367-2379.
- [138] T. Glöge, Dissertation, TU Braunschweig, **2009**.
- [139] A. Hoffmann, Dissertation, TU Dortmund, **2011**.
- [140] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 525-543.
- [141] J. Glerup, P. A. Goodson, A. Hazell, R. Hazell, D. J. Hodgson, C. J. McKenzie, K. Michelsen, U. Rychlewska, H. Toftlund, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4105-4111.
- [142] R. V. Ottenbacher, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8620-8628.
- [143] K. Nehru, S. J. Kim, I. Y. Kim, M. S. Seo, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Kim, W. Nam, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, *1*, 4623-4625.
- [144] a) B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457-2474; b) J. T. Groves, K. Shalyaev, J. Lee, in *The Porphyrin Handbook: Biochemistry and Binding*:

- Activation of Small Molecules* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**; c) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411-1456; d) L. C. Yuan, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1643-1650.
- [145] a) R. D. Arasasingham, G. X. He, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7985-7991; b) J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6269-6273.
- [146] a) R. D. Arasasingham, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1422-1427; b) S. Banfi, M. Cavazzini, G. Pozzi, S. V. Barkanova, O. L. Kaliya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 879-885.
- [147] S. Banfi, M. Cavazzini, G. Pozzi, S. V. Barkanova, O. L. Kaliya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 871-877.
- [148] a) J. W. de Boer, W. R. Browne, J. Brinksma, P. L. Alsters, R. Hage, B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6353-6372; b) B. C. Gilbert, J. R. Lindsay Smith, A. Mairata i Payeras, J. Oakes, R. Pons i Prats, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 219, 265-272.
- [149] G. Yin, M. Buchalova, A. M. Danby, C. M. Perkins, D. Kitko, J. D. Carter, W. M. Scheper, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17170-17171.
- [150] a) K. Nehru, S. J. Kim, I. Y. Kim, M. S. Seo, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Kim, W. Nam, *Chem. Commun.* **2007**, 4623-4625; b) A. J. Murphy, Dissertation, Stanford University, **2005**.
- [151] S. H. Wang, B. S. Mandimutsira, R. Todd, B. Ramdhanie, J. P. Fox, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 126, 18-19.
- [152] I. V. Khavrutskii, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, 101, 5743-5748.
- [153] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2001**.
- [154] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [155] a) R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706-723; b) R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1406-1406.
- [156] SMART (Version 5.62), SAINT (Version 6.02), M. SHELXTL (Version 6.10) und SADABS (Version 2.03). Bruker AXS Inc., Wisconsin, **2002**.
- [157] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, V. Passarelli, G. Serni, R. Wang, *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 495-501.
- [158] Y. Inada, Y. Nakano, M. Inamo, M. Nomura, S. Funahashi, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4793-4801.
- [159] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 64-69.
- [160] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1185-1193.

10 Anhang

Tabelle A1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K1** und **K2**

	K1	K2
Identifikationscode	W1731	W1695
Summenformel	C ₂₈ H ₃₂ Cl ₄ Mn ₂ N ₈	C ₂₈ H ₃₆ Cl ₄ Mn ₂ N ₈
Molmasse [g/mol]	732.30	736.32
Messtemperatur [K]	243(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.2144(19) b = 9.7785(15) c = 13.485(2) β = 91.086(3)	a = 9.1542(11) b = 10.5521(12) c = 17.536(2) β = 103.987(3)
Volumen [Å ³]	1610.4(4)	1643.7(3)
Z	2	2
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.510	1.488
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.149	1.126
F(000)	748	756
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.37 x 0.32	0.43 x 0.40 x 0.29
θ-Bereich [°]	1.67 bis 27.88	2.27 bis 27.88
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Zahl der gemessenen Reflexe	13820	14215
Zahl der unabhängigen Reflexe	3829 [R(int) = 0.0214]	3913 [R(int) = 0.0319]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.7100/0.6565	0.7360/0.6431
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	3829/0/192	3913/0/194
Anpassungsgüte für F ²	1.037	1.037
R1 (I > 2σ(I))	0.0315	0.0304
wR2 (alle Messwerte)	0.0890	0.0756
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ⁻³]	0.534/-0.323	0.477/-0.277

Tabelle A2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K3** und **K4**

	K3	K4
Identifikationscode	W1600	W1583
Summenformel	C ₄₀ H ₅₀ Mn ₃ N ₈ O ₁₂	C ₄₀ H ₅₄ Mn ₃ N ₈ O ₁₂
Molmasse [g/mol]	999.70	1003.73
Messtemperatur [K]	120(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.5453(15) b = 11.3913(16) c = 18.528(2) β = 101.503(3)	a = 9.8166(18) b = 10.6824(9) c = 11.280(2) α = 71.170(3) β = 82.950(4) γ = 85.028(4)
Volumen [Å ³]	2180.9(5)	1109.7(3)
Z	2	1
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.522	1.502
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.926	0.910
F(000)	1034	521
Kristallgröße [mm]	0.43 x 0.40 x 0.38	0.37 x 0.32 x 0.25
θ-Bereich [°]	1.97 bis 27.88	1.92 bis 26.37
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	18718	7532
Zahl der unabhängigen Reflexe	5199 [R(int) = 0.0361]	4463 [R(int) = 0.0261]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.7198/0.6915	0.8044/0.7294
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	5199/0/291	4463/0/293
Anpassungsgüte für F ²	1.036	1.055
R1 (I > 2σ(I))	0.0328	0.0465
wR2 (alle Messwerte)	0.0860	0.1164
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ³]	0.338/-0.232	0.543/-0.633

Tabelle A3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K5 · 2CH₃CN** und **K6**

	K5 · 2CH₃CN	K6
Identifikationscode	W1887	W1748
Summenformel	C ₅₂ H ₇₆ Mn ₃ N ₁₀ O ₁₂	C ₃₆ H ₃₂ F ₁₂ Mn ₂ N ₈ O ₈
Molmasse [g/mol]	1198.05	1042.58
Messtemperatur [K]	120(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pbca	C2/c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 17.6324(18) b = 15.0691(15) c = 22.267(2)	a = 18.974(9) b = 14.058(7) c = 19.626(10) β = 106.669(9)
Volumen [Å ³]	5916.4(10)	5015(4)
Z	4	4
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.345	1.381
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.696	0.599
F(000)	2516	2104
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.41 x 0.28	0.48 x 0.20 x 0.19
θ-Bereich [°]	1.83 bis 27.88	1.83 bis 27.88
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -19 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 29	-24 ≤ h ≤ 24, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25
Zahl der gemessenen Reflexe	49086	20980
Zahl der unabhängigen Reflexe	7057 [R(int) = 0.0396]	5985 [R(int) = 0.0818]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.8290/0.7312	0.8947/0.7620
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	7057/0/353	5985/10/299
Anpassungsgüte für F ²	1.037	0.970
R1 (I > 2σ(I))	0.0350	0.0705
wR2 (alle Messwerte)	0.0917	0.1889
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ⁻³]	0.387/-0.258	0.987/-0.711

Tabelle A4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K7 · CH₃CN** und **K8**

	K7 · CH₃CN	K8
Identifikationscode	W2000	W1853
Summenformel	C ₃₈ H ₃₇ F ₁₂ Mn ₂ N ₉ O ₉	C ₃₆ H ₃₆ F ₁₂ Mn ₂ N ₈ O ₉
Molmasse [g/mol]	1101.65	1062.61
Messtemperatur [K]	120(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.4049(4) b = 12.6081(5) c = 17.8007(7)	a = 9.8669(16) b = 14.108(2) c = 16.933(3)
	α = 93.965(1) β = 93.795(1) γ = 101.158(1)	α = 91.934(3) β = 104.458(3) γ = 97.686(4)
Volumen [Å ³]	2278.01(15)	2256.3(6)
Z	2	2
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.606	1.564
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.666	0.669
F(000)	1116	1076
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.46 x 0.33	0.42 x 0.40 x 0.29
θ -Bereich [°]	1.65 bis 27.88	1.46 bis 27.88
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Zahl der gemessenen Reflexe	21565	19922
Zahl der unabhängigen Reflexe	10820 [R(int) = 0.0216]	10649 [R(int) = 0.0316]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.8101/0.7404	0.8297/0.7665
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	10820/3/643	10649/0/625
Anpassungsgüte für F ²	1.024	1.033
R1 (I > 2σ(I))	0.0472	0.0512
wR2 (alle Messwerte)	0.1360	0.1467
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ⁻³]	0.971/-0.952	0.877/-0.554

Tabelle A5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K9** und **K10**

	K9	K10
Identifikationscode	W1617	W1671
Summenformel	C ₃₂ H ₃₆ F ₁₂ Mn ₂ N ₈ O ₁₄ S ₄	C ₃₀ H ₃₄ F ₆ MnN ₈ O ₇ S ₂
Molmasse [g/mol]	1222.81	851.71
Messtemperatur [K]	120(2)	153(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.4733(16) b = 11.3259(17) c = 11.3655(18) α = 106.756(3) β = 103.870(3) γ = 106.418(3)	a = 17.582(2) b = 9.7566(12) c = 22.843(3) β = 109.079(3)
Volumen [Å ³]	1160.1(3)	3703.2(8)
Z	1	4
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.750	1.528
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.844	0.556
F(000)	618	1748
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.47 x 0.39	0.31 x 0.10 x 0.09
θ -Bereich [°]	2.00 bis 26.37	1.88 bis 27.87
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 14	-23 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 30
Zahl der gemessenen Reflexe	6700	32000
Zahl der unabhängigen Reflexe	4539 [R(int) = 0.0177]	8814 [R(int) = 0.1508]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.7344/0.6875	0.9517/0.8466
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	4539/3/335	8814/3/498
Anpassungsgüte für F ²	1.101	0.800
R1 (I > 2σ(I))	0.0295	0.0603
wR2 (alle Messwerte)	0.0829	0.0853
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ³]	0.355/-0.378	0.436/-0.490

Tabelle A6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K11** und **K12 · (CH₃CH₂)₂O**

	K11	K12 · (CH₃CH₂)₂O
Identifikationscode	W1873	W1850
Summenformel	C ₃₀ H ₃₈ F ₆ MnN ₈ O ₇ S ₂	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₃ FeN ₄ O
Molmasse [g/mol]	855.74	478.64
Messtemperatur [K]	120(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 17.636(2) b = 10.0513(11) c = 22.294(2) β = 109.128(2)	a = 26.009(5) b = 10.971(2) c = 16.136(3) β = 92.744(4)
Volumen [Å ³]	3733.8(7)	4599.1(15)
Z	4	8
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.522	1.383
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.551	1.019
F(000)	1764	1992
Kristallgröße [mm]	0.38 x 0.19 x 0.16	0.49 x 0.18 x 0.02
θ-Bereich [°]	1.92 bis 27.88	1.57 bis 27.88
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -13 ≤ k ≤ 12, -29 ≤ l ≤ 28	-34 ≤ h ≤ 34, -13 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 20
Zahl der gemessenen Reflexe	32257	20010
Zahl der unabhängigen Reflexe	8901 [R(int) = 0.0657]	5493 [R(int) = 0.1211]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.9170/0.8179	0.9799/0.6350
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	8901/3/502	5493/0/223
Anpassungsgüte für F ²	1.022	0.870
R1 (I > 2σ(I))	0.0499	0.0533
wR2 (alle Messwerte)	0.1127	0.1131
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ⁻³]	0.486/-0.397	0.688/-0.603

Tabelle A7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K13** · (CH₃CH₂)₂O und **K14**

	K13 · (CH₃CH₂)₂O	K14
Identifikationscode	W1559	W1654
Summenformel	C ₄₄ H ₆₀ Fe ₃ N ₈ O ₁₃	C ₃₆ H ₃₃ F ₁₂ Fe ₂ N ₈ O ₉
Molmasse [g/mol]	1076.55	1061.40
Messtemperatur [K]	120(2)	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.2177(16) b = 11.3027(19) c = 11.6322(19) α = 84.493(4) β = 89.162(3) γ = 86.419(3)	a = 10.0114(14) b = 14.036(2) c = 17.203(3) α = 92.142(4) β = 103.694(4) γ = 98.660(4)
Volumen [Å ³]	1203.9(4)	2315.1(6)
Z	1	2
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.485	1.523
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.963	0.733
F(000)	562	1074
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.39 x 0.26	0.31 x 0.28 x 0.23
θ -Bereich [°]	1.76 bis 27.88	1.47 bis 27.88
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Zahl der gemessenen Reflexe	10662	18313
Zahl der unabhängigen Reflexe	5687 [R(int) = 0.0290]	10907 [R(int) = 0.0317]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.7879/0.6879	0.8496/0.8047
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	5687/0/324	10907/8/645
Anpassungsgüte für F ²	1.025	1.004
R1 (I > 2σ(I))	0.0383	0.0901
wR2 (alle Messwerte)	0.1063	0.2785
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ³]	0.530/-0.459	1.064/-0.867

Tabelle A8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Komplexe **K15** und **K16 · (CH₃CH₂)₂O**

	K15	K16 · (CH₃CH₂)₂O
Identifikationscode	W1841	W1918
Summenformel	C ₃₆ H ₃₂ F ₁₂ Fe ₂ N ₈ O ₉	C ₄₄ H ₄₂ F ₁₈ Fe ₃ N ₈ O ₁₅
Molmasse [g/mol]	1060.40	1432.41
Messtemperatur [K]	120(2)	120(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	$\bar{P}1$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 19.759(2) b = 13.3631(14) c = 16.5815(18) β = 102.816(3)	a = 9.3517(7) b = 11.4181(9) c = 14.5247(12) α = 102.105(2) β = 102.571(2) γ = 102.812(2)
Volumen [Å ³]	4269.1(8)	1420.80(19)
Z	4	1
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1.650	1.674
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.795	0.885
F(000)	2144	722
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.23 x 0.18	0.43 x 0.35 x 0.22
θ-Bereich [°]	1.85 bis 27.87	1.49 bis 27.87
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	18728	12617
Zahl der unabhängigen Reflexe	5090 [R(int) = 0.0637]	6715 [R(int) = 0.0250]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch	Semiempirisch
Transmission (Max./Min.)	0.8702/0.8322	0.8291/0.7021
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Parameter	5090/0/300	6715/0/378
Anpassungsgüte für F ²	1.056	1.043
R1 (I > 2σ(I))	0.0608	0.0445
wR2 (alle Messwerte)	0.1687	0.1340
Restelektronendichte (Max./Min.) [e Å ³]	0.958/-0.656	0.778/-0.531

11 Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

“Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)- und Kupfer(I)-Komplexen mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden“

R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 64-69.

“Synthesis and Characterisation of Novel (Guanidine)manganese Complexes and Their Application in the Epoxidation of 1-Octene”

R. Wortmann, U. Flörke, B. Sarkar, V. Umamaheshwari, G. Gescheidt, S. Herres-Pawlis, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1, 121-130.

Konferenzbeiträge:

Vorträge

“Manganese and Iron Guanidin Complexes for the Epoxidation of Olefinic Substrates”,
3. Deutsch-Ungarischer Workshop, Paderborn, **2008**.

“Manganese and Iron Guanidine Complexes and Their Application in Olefine Epoxidation”

5. Koordinationschemietreffen, Erlangen, **2009**.

Poster

“Synthese, Struktur und Anwendung von Mangan- und Eisen-Komplexen mit Guanidin-Amin-Hybridliganden“

4. Koordinationschemietreffen, Gießen, **2008**.

“Manganese and Iron Guanidine Complexes and Their Catalytic Activities towards Olefine Epoxidation”

10. JCF-Frühjahrssymposium, Rostock, **2008**.

“Bio-Inspired Catalysts for Olefine Epoxidation Based on Guanidine Ligands”

2nd EuCheMS Chemistry Congress, Turin, **2008**.

“Screening and Mechanistic Studies of the Olefine Epoxidation Catalysed by Manganese Complexes”

11. JCF-Frühjahrssymposium, Essen, **2009**.

“Screening of Manganese Guanidine Complexes as Catalysts for Olefine Epoxidation”

GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Frankfurt, **2009**.