

**Reaktionschemie**  
**oktaedrischer Übergangsmetallkomplexe**  
**mit derivatisierten**  
**2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Liganden**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Harald Kelm**

aus Rotenburg

Hamburg 1999

Gutachter: Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.

Prof. Dr. U. Behrens

Mündliche Prüfung: November 1999

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in der Zeit von Dezember 1994 bis Juni 1999 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. H.-J. Krüger, Ph.D., für die Überlassung des Themas sowie der immerwährenden Diskussionsbereitschaft und den zahlreichen Anregungen. Auch für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotionszeit danke ich ihm.

Herrn Prof. Dr. D. Rehder danke für die Bereitschaft, mein Doktorvater zu sein.

Meinen Arbeitskreiskollegen Dr. J. Hanss und Dr. W. Koch danke ich für die gute und freundliche Zusammenarbeit.

Für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse und für seine ständige Hilfsbereitschaft danke ich besonders Herrn Dr. J. Hanss. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. U. Behrens für seine Hilfestellungen bei kristallographischen Problemen.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen und Mitarbeitern im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, die zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	1
2.	Diazapyridinophankomplexe des Vanadiums .....	3
2.1.	Einleitung .....	3
2.2.	Einkernige Vanadiumkomplexe .....	4
2.2.1.	Synthese der einkernigen Vanadiumkomplexe .....	4
2.2.2.	Struktur von $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$ .....	4
2.2.3.	Spektroskopische Untersuchungen .....	6
2.2.4.	Elektrochemische Untersuchungen und Reaktivität .....	8
2.2.5.	Struktur von $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$ .....	10
2.2.6.	Spektroskopische Untersuchungen .....	11
2.2.7.	Elektrochemische Untersuchungen und Reaktivität .....	15
2.3.	Vierkernige Vanadiumkomplexe .....	18
2.3.1.	Synthese der vierkernigen Vanadiumkomplexe .....	18
2.3.2.	Strukturen der vierkernigen Vanadiumkomplexe .....	19
2.3.3.	Spektroskopische Untersuchungen .....	22
2.3.4.	Elektrochemische Untersuchungen .....	24
2.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Vanadiumkomplexe .....	25
3.	Diazapyridinophankomplexe des Mangans .....	27
3.1.	Einleitung .....	27
3.2.	Einkernige Mangankomplexe .....	28
3.2.1.	Synthese der einkernigen Mangankomplexe .....	28
3.2.2.	Strukturen der cis-Dichloromangankomplexe .....	29
3.2.3.	Spektroskopische Untersuchungen .....	33
3.2.4.	Elektrochemische Untersuchungen .....	36
3.2.5.	Reaktivität .....	38
3.3.	Zweikernige Mangankomplexe .....	41
3.3.1.	Synthese von $[{Mn(L-N_4Me_2)Cl}_2O](ClO_4)_2$ .....	41
3.3.2.	Struktur von $[{Mn(L-N_4Me_2)Cl}_2O](BPh_4)_2$ .....	41

3.3.3.	Spektroskopische Untersuchungen	44
3.3.4.	Elektrochemische Untersuchungen	45
3.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Mangankomplexe	48
4.	Diazapyridinophankomplexe von Metallen der VI. Nebengruppe	49
4.1.	Einleitung	49
4.2.	Synthese der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe	50
4.3.	Strukturen der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe	51
4.4.	Spektroskopische Untersuchungen	56
4.5.	Elektrochemische Untersuchungen und Reaktivität	67
4.6.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe	69
5.	Diazapyridinophankomplexe des Rutheniums	70
5.1.	Einleitung	70
5.2.	Synthese der Rutheniumkomplexe	72
5.3.	Struktur des Ruthenium(III)-Komplexes	74
5.4.	Physikalische Untersuchungen	75
5.5.	Strukturen der Ruthenium(II)-Komplexe	77
5.6.	Spektroskopische Untersuchungen	80
5.7.	Elektrochemische Untersuchungen	83
5.8.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Rutheniumkomplexe	85
6.	Zusammenfassung/Summary	86
6.1.	Zusammenfassung	86
6.2.	Summary	90
7.	Experimenteller Teil	94
7.1.	Allgemeines	94
7.2.	Synthese der Vanadiumkomplexe	96
7.2.1.	Synthese von $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$	96
7.2.2.	Synthese von $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$	97
7.2.3.	Synthese von $[VO\{\mu-O[VO(L-N_4Me_2)]\}_3](BPh_4)_3$	98

7.2.4.	Synthese von $[\text{PO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ . . . . .	99
7.2.5.	Synthese von $[\text{AsO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ . . . . .	99
7.3.	Synthese der Mangankomplexe . . . . .	100
7.3.1.	Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	100
7.3.2.	Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$ . . . . .	101
7.3.3.	Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ . . . . .	102
7.3.4.	Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ . . . . .	103
7.3.5.	Synthese von $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	104
7.4.	Synthese der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe . . . . .	105
7.4.1.	Synthese von $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$ . . . . .	105
7.4.2.	Synthese von $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$ . . . . .	106
7.4.3.	Synthese von $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$ . . . . .	107
7.4.4.	Synthese von $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$ . . . . .	108
7.4.5.	Synthese von $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$ . . . . .	109
7.4.6.	Synthese von $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$ . . . . .	110
7.4.7.	Synthese von $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$ . . . . .	111
7.4.8.	Synthese von $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$ . . . . .	112
7.4.9.	Synthese von $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$ . . . . .	113
7.5.	Synthese der Rutheniumkomplexe . . . . .	114
7.5.1.	Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . . . . .	114
7.5.2.	Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	115
7.5.3.	Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$ . . . . .	116
7.5.4.	Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{BPh}_4)$ . . . . .	117
8.	Literatur . . . . .	118
9.	Anhang . . . . .	125

## Abkürzungen

bipy	Bipyridin
cyclam	1,4,8,14-Tetraazacyclotetradecan
cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan
dien	Diethylentriamin
DMF	N,N'-Dimethylformamid
EtCN	Propionitril
EtOH	Ethanol
Fc/Fc <sup>+</sup>	Ferrocen/Ferrocenium
H <sub>2</sub> salen	N,N'-Ethylenbis(salicylidenimin)
L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub>	N,N'-Di-tert. Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
MeCN	Acetonitril
phen	1,10-Phenanthrolin
PhIO	Iodosobenzol
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
TBHP	tert.-Butylhydroperoxid
THF	Tetrahydrofuran
tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
tren	Tris(2-aminoethyl)amin

## 1. Einleitung

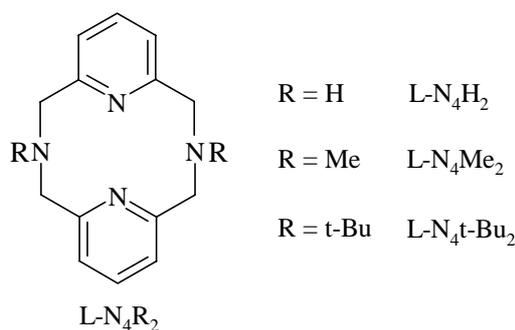
Nach wie vor stellt die Koordinationschemie für den Chemiker eine Herausforderung dar. Dank der neueren Untersuchungsmethoden, insbesondere der Röntgenstrukturanalyse, ist man zu einem immer tieferen Verständnis von Koordinationsverbindungen gelangt. Heutzutage wird schon im Vorfeld die spätere Koordinationsumgebung des Metallions durch geeignete funktionalisierte Liganden gezielt festgelegt. Insbesondere die Untersuchung von Metalloenzymen und die Entwicklung von Modellsystemen zu den aktiven Zentren regt zur Synthese neuartiger Liganden an.

Überwiegend werden in neueren Arbeiten mehrzählige Liganden zur Komplexbildung eingesetzt. Eine Klasse innerhalb dieser Liganden stellen donorfunktionalisierte Makrozyklen dar. Ein Vorteil liegt hier unter anderem in dem Chelat-Effekt und den damit verbundenen hohen Komplexbildungskonstanten. Desweiteren kann, wie bereits erwähnt, mit ihnen die Koordinationsphäre am Metallatom bzw. -ion festgelegt werden.

In dieser Arbeit werden Metallkomplexe vorgestellt, bei denen als makrozyklische Liganden 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan und dessen Derivate zum Einsatz kamen (Abb. 1). Bei dem Makrozyklus handelt es sich um einen vier-

zähligen neutralen Liganden, der an den Amin-Stickstoffatomen unterschiedlich derivatisiert ist.

Die vier potentiellen koordinativen Bindungen zu dem Metallatom bzw. -ion werden jeweils von zwei Amin-Stickstoffatomen und zwei Pyridin-Stickstoffatomen ausgebildet. In oktaedrischen Metallkomplexen sind dann bei vierzähliger

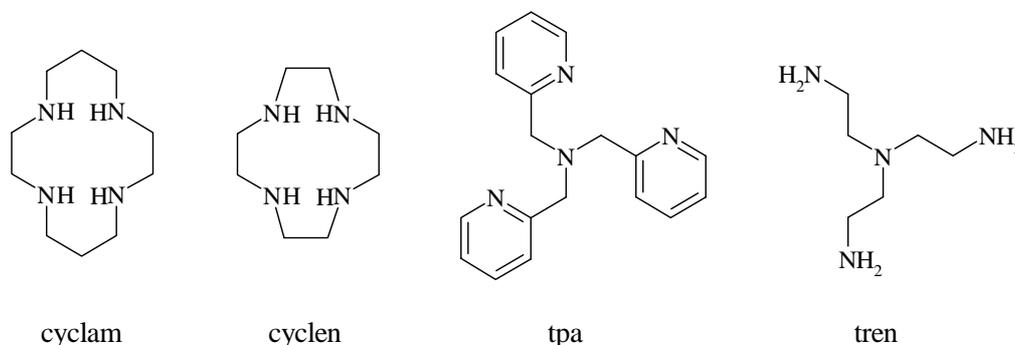


**Abb. 1:** Verwendete Liganden

Koordination die verbleibenden Koordinationsstellen zwangsläufig cis-ständig. Die Substituenten R an den Amin-Stickstoffatomen liegen dabei ober- und unterhalb der cis-ständigen Liganden. Dadurch läßt sich z.B. mit Hilfe von t-Butyl-Gruppen erfolgreich die Ausbildung zweikerniger Komplexe verhindern. Insgesamt wird also durch die spezifische Koordination des Makrozyklus das "Reaktivitätszentrum" für weitere komplexchemische Arbeiten eindeutig definiert und durch die Wahl der Substituenten kann Einfluß auf die Reaktivität genommen werden.

Auch andere vierzählige Liganden können in ähnlicher Weise an ein Metallatom bzw. -ion koordinieren. Diese Liganden besitzen aber entscheidende Nachteile gegenüber den L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-

Derivaten. So liefert die Verwendung von 1,4,8,14-Tetraazacyclotetradecan (cyclam) <sup>1</sup> als Ligand in manchen Fällen zwar cis-oktaedrische Komplexe, die sich aber oftmals in die stabileren trans-Isomere umwandeln. Der zwölfgliedrige Makrozyklus 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (cyclen) <sup>2</sup> läßt dagegen aufgrund seiner Ringgröße keine trans-Isomere zu, aber die Flexibilität des Ringes und die Einführung von Substituenten an den Amin-Stickstoffatomen führt hier eher zu quadratisch-pyramidalen Metallkomplexen. Vierzählige azyklische Liganden wie z.B. Tris(2-pyridyl-methyl)amin (tpa) <sup>3</sup> oder Tris(2-aminoethyl)amin (tren) <sup>4</sup> koordinieren an den jeweiligen Metallionen ebenfalls sehr flexibel. Hier ermöglicht aber gerade diese Flexibilität die plötzliche Bildung einer offenen Koordinationsstelle, so daß eine gezielte Reaktionschemie an zwei eindeutig definierten cis-ständigen Koordinationsstellen in einem oktaedrischen Komplex oftmals nicht möglich ist.



**Abb. 2:** Ausgewählte vierzählige Liganden

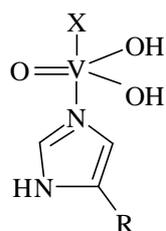
Im Fall der bereits bekannten diamagnetischen (L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub>)-Metallkomplexe läßt sich anhand der NMR-Spektroskopie klar belegen, daß der Makrozyklus sehr rigide ist und auch in Lösung stets vierzählige koordiniert bleibt. Weiterhin können die Liganden L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub> Metallionen in mehreren Oxidationsstufen stabilisieren, wobei der Ligand in komplexierter Form im Meßbereich der üblichen Lösungsmittel redoxinaktiv ist. Im Gegensatz dazu verhält sich Bipyridin (bipy) <sup>5</sup> im negativen Potentialbereich redoxaktiv. Der Anwendungsbereich von Bipyridin als unbeteiligter Ligand ist somit stark eingeschränkt.

Ziel der Arbeit war die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Derivaten. Nach eingehender struktureller und spektroskopischer Charakterisierung sollte die Eignung dieser Komplexe als Oxidationsreagenzien und als bioanorganische Modellsysteme untersucht werden. In den folgenden Kapiteln wird die erfolgreiche Komplexbildung von L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Derivaten an unterschiedlichen Metallatomen und -ionen beschrieben. Die speziellen Fragestellungen und Zielsetzungen sind den Einleitungen der einzelnen Kapitel zu entnehmen.

## 2. Diazapyridinophankomplexe des Vanadiums

### 2.1. Einleitung

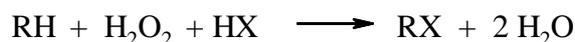
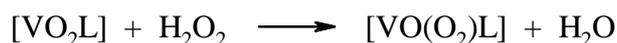
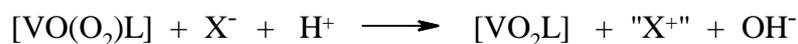
Die Synthese von einkernigen Vanadiumkomplexen wird rege betrieben, da solche Komplexe unter anderem als Modellverbindungen für bioanorganische Fragestellungen dienen. So



**Abb. 3:** Aktives Zentrum in der Haloperoxidase von *Curvularia inaequalis*

enthalten z.B. einige Haloperoxidasen Vanadiumionen in ihren aktiven Zentren. Haloperoxidasen katalysieren die peroxidabhängige Halogenierung von organischen Substraten. Die Untersuchung des aktiven Zentrums der Haloperoxidase von *Curvularia inaequalis* ergab, daß das Vanadiumion in der Oxidationsstufe +V von mehreren Stickstoff- bzw. Sauerstoffdonoratomen umgeben ist, wovon ein Sauerstoffatom eine terminale Oxo-Gruppe darstellt.<sup>6</sup>

Die Synthese von Peroxovanadium-Modell-Komplexen sowie die Untersuchung ihrer Reaktivität trägt zur Aufklärung des Mechanismus dieser enzymatischen Reaktion bei. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen zeigen vereinfacht den Katalysezyklus der enzymatischen Haloperoxidase-Reaktion.



Eine weitere Anwendung finden Peroxovanadiumkomplexe in der Oxidation organischer Substrate. Arbeiten von Mimoun et al. und weiteren Forschungsgruppen zeigen, daß Peroxovanadiumkomplexe unter anderem effektive Sauerstofftransferreagenzien darstellen. So lassen sich z.B. Alkene in die entsprechenden Epoxide überführen. Aber auch Alkane, Aromaten, Alkohole und Sulfide können erfolgreich oxidiert werden. Je nach Reaktionsführung verlaufen die Umsetzungen sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch.<sup>7</sup>

In meiner Diplomarbeit wurden bereits die sehr guten Komplexbildungseigenschaften von  $L-N_4Me_2$  an Vanadiumionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen (III, IV und V) beschrieben.<sup>8</sup> Die weiterführende Untersuchung der beiden Komplexe  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$  und  $[V(L-N_4Me_2)O_2](BPh_4)$  hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens wird in diesem Kapitel vorgestellt.

## 2.2. Einkernige Vanadiumkomplexe

### 2.2.1. Synthese der einkernigen Vanadiumkomplexe

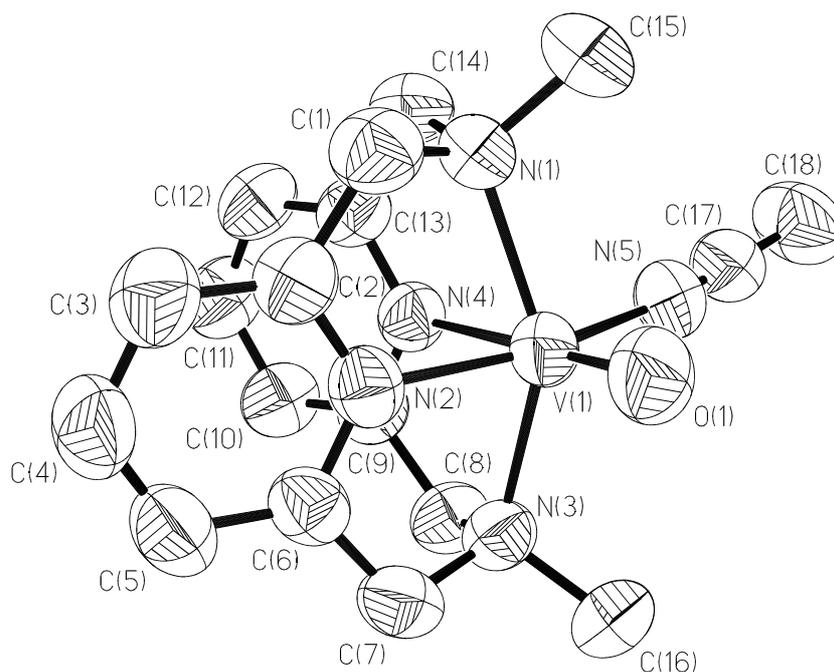
Ausgehend von  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$  gelang in nahezu quantitativer Ausbeute (96 %) die Synthese von  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$ . In absolutem Ethanol wurde dazu unter anaeroben Bedingungen zunächst das Chlorid-Ion mit Silberperchlorat als Silberchlorid gefällt. Nach der Abtrennung des Silberchlorids und Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril kristallisierte  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$  durch Diffusion von Diethylether in die Lösung in Form violetter Kristalle aus.

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen (s.S. 8) lässt sich  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$  in die Komplexe  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](ClO_4)$  und  $[V(L-N_4Me_2)O_2](ClO_4)$  überführen.

Der Vanadiumperoxokomplex  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$  lässt sich ebenfalls durch Umsetzung von  $[V(L-N_4Me_2)O_2](BPh_4)$  mit 30 %igem Wasserstoffperoxid in Acetonitril in sehr guten Ausbeuten (88 %) synthetisieren. Da auch Alkylperoxokomplexe als Sauerstofftransferreagenzien dienen, wurde  $[V(L-N_4Me_2)O_2](BPh_4)$  mit tert.-Butylhydroperoxid umgesetzt. Allerdings wurde hier keine Reaktion beobachtet.

### 2.2.2. Struktur von $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$

Von  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$  konnte an Einkristallen röntgenographisch die Struktur bestimmt werden. Die perspektivische Darstellung des Komplexkations ist in Abb. 4 gezeigt und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zum Vergleich enthält die Tabelle ebenfalls die Kristallstrukturdaten von  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$ .



**Abb. 4:** Perspektivische Darstellung vom Komplexation  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O]^{2+}$

Das Vanadium(IV)-Ion ist verzerrt oktaedrisch von den vier Stickstoffdonoratomen des Makrozyklus, dem Sauerstoffatom des terminalen Oxo-Liganden und dem Stickstoffatom des Acetonitril-Liganden umgeben. Das Ausmaß der Verzerrung spiegelt sich in den stark vom Idealwert abweichenden Bindungswinkeln am Vanadium-Zentralion wider. Bedingt durch die Substitution des Chloro-Liganden gegen einen Acetonitril-Liganden und der damit verbundenen zusätzlichen positiven Ladung des Gesamtkomplexes verkürzen sich verglichen zu  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$  sämtliche koordinativen Bindungslängen zum Vanadium(IV)-Ion. Die V=O-Bindungslänge beträgt 1.583(3) Å und liegt damit im unteren Bereich bekannter  $V^{IV}=O$ -Bindungslängen (1.584 - 1.661 Å mit einer durchschnittlichen Länge von 1.599 Å).<sup>9</sup> Im direkten Vergleich zu  $[V(L-N_4Me_2)ClO]^+$  ist sie um 0.041 Å verkürzt. Gleichzeitig verringert sich auch der Winkel der cis-ständigen Liganden von 101.1 ° (O-V-Cl) auf 97.7 ° (O-V-N(5)). Die starken  $\pi$ -Donor-Eigenschaften von  $O^{2-}$  bewirken auch in  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O]^{2+}$  einen trans-Einfluß. Die trans-ständige V- $N_{py}$ -Bindungslänge zum Oxid-Liganden ist mit 2.177(3)Å wesentlich länger als die zum Acetonitril-Liganden trans-ständige V- $N_{py}$ -Bindungslänge von 2.043(3) Å. Die V- $N_{MeCN}$ -Bindungslänge liegt mit 2.098(4) Å im Bereich bekannter Komplexe.<sup>9g,10</sup>

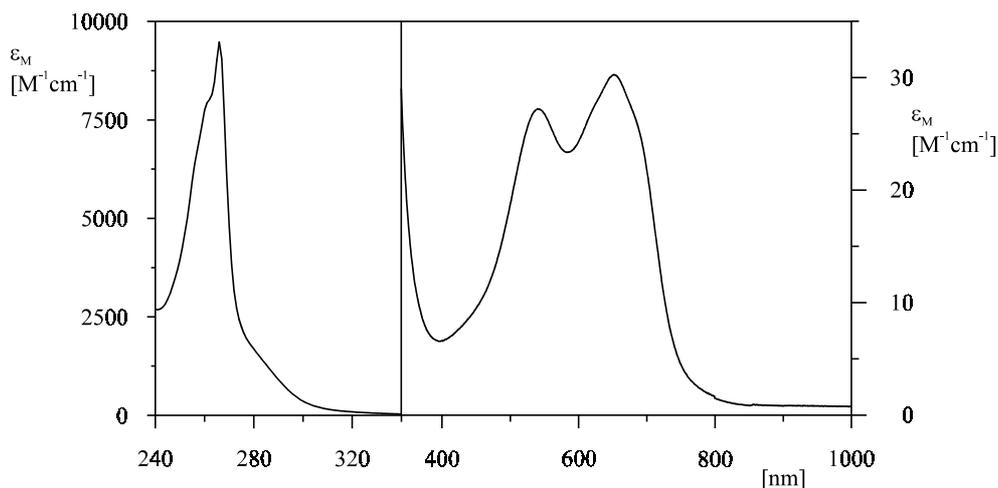
	$[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}]^{2+}$	$[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}]^+$
V=O	1.583(3) Å	1.624(3) Å
V-N(5)	2.098(4) Å	
V-Cl		2.341(2) Å
V-N(1)	2.163(6) Å	2.189(4) Å
V-N(2)	2.043(3) Å	2.087(4) Å
V-N(3)	2.172(4) Å	2.196(4) Å
V-N(4)	2.177(3) Å	2.195(3) Å
O-V-N(5)	97.7(2) °	
O-V-Cl		101.1(1) °
N(1)-V-N(3)	147.7(1) °	146.8(1) °
N(2)-V-N(4)	78.8(1) °	75.9(1) °

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Vanadium(IV)-Komplexe

### 2.2.3. Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  ist nahezu identisch mit dem von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$ . Die V=O-Streckschwingung tritt bei  $982\text{ cm}^{-1}$  auf. Zusätzlich werden zwei Banden bei  $2316$  und  $2288\text{ cm}^{-1}$  für das koordinierte Acetonitril-Molekül beobachtet. Es handelt sich bei der ersten Bande um eine Kombinationsschwingung ( $\delta_{\text{CH}_3} + \nu_{\text{C-C}}$ ) und bei der zweiten Bande um die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung.<sup>10,11</sup> Die erfolgreiche Substitution des Chloro-Liganden wird auch durch das Fehlen der V-Cl-Streckschwingungsbande bei  $380\text{ cm}^{-1}$  bestätigt.

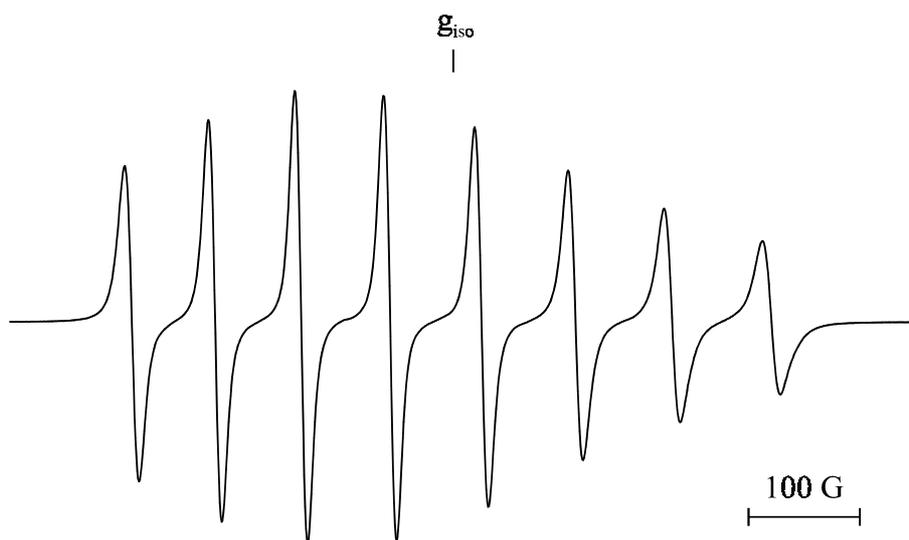
Das Elektronenanregungsspektrum ist in Abb. 5 dargestellt. Im Gegensatz zu den noch später zu behandelnden vierkernigen Vanadiumkomplexen und zu  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  werden nur die beiden spinerlaubten Übergänge  $d_{xy} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz})$  und  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  beobachtet (zum Vergleich aller Vanadyl(IV)-Spektren siehe auch Seite 22). Bei den Absorptionsbanden im UV-Bereich handelt es sich vermutlich um  $\pi$ - $\pi^*$  bzw. Charge-Transfer (CT)-Banden.



**Abb. 5:** Elektronenanregungsspektrum von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  in Acetonitril

Die ESR-Spektren bei Raumtemperatur (RT) sowie bei 110 K wurden in Acetonitril (0.2 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) aufgenommen.

In Lösung (Abb. 6) liegt ein Acht-Linien-Spektrum vor, daß durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin des Vanadium(IV)-Ions ( $I = 7/2$ ) hervorgerufen wird. Der  $g$ -Wert und die Hyperfeinkopplungskonstante wurden durch Simulation des Spektrums bestimmt und betragen  $g_{\text{iso}} = 1.977$  und  $A_{\text{iso}}^{\text{V}} = 92.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 6:** ESR-Spektrum von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  in Lösung (0.2 M TBAP/MeCN) bei RT

Das Pulver-Spektrum der gefrorenen Lösung (Abb. 7) liefert ein nahezu axiales ESR-Signal mit den Werten  $g_{\parallel} = 1.952$  und  $g_{\perp} = 1.986$ . Die anisotropen Hyperfeinkopplungskonstanten wurden mit  $A^{\parallel} = 161.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  und  $A^{\perp} = 58.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Der größere Wert für  $g_{\perp}$  und das Fehlen von Superhyperfeinkopplungen zu den Stickstoffatomen lassen wie schon in  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  den Schluß zu, daß sich das ungepaarte Elektron im  $d_{xy}$ -Orbital befindet.<sup>12</sup> Die gefundenen  $g$ -Werte und Kopplungskonstanten liegen im gleichen Bereich wie diejenigen von anderen Vanadyl(IV)-Komplexen mit einer  $\text{N}_4\text{ClO}$ -Umgebung.<sup>9d,9f</sup>



**Abb. 7:** ESR-Spektrum von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  in gefrorener Lösung (0.2 M TBAP/MeCN) bei 110 K

#### 2.2.4. Elektrochemische Untersuchungen und Reaktivität

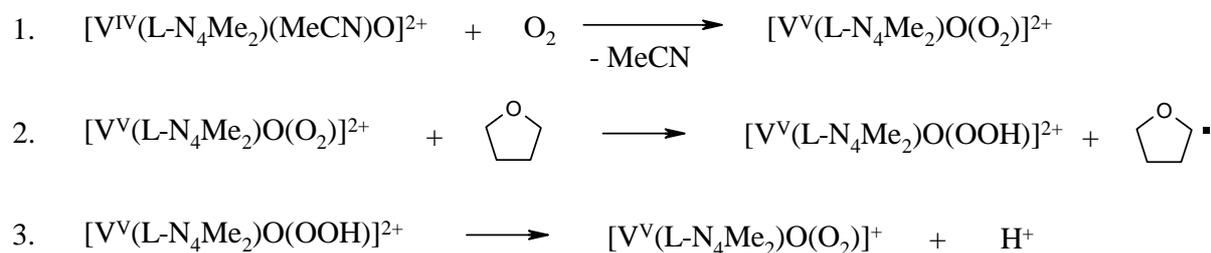
Der Komplex  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  weist in Acetonitril kein Oxidationspotential innerhalb des Meßbereichs bis +1.6 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  auf. Auf der Reduktionsseite wird erst bei -1.46 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  ein irreversibler Reduktionspeak beobachtet.

Ein komplexes Reaktionsverhalten wird beobachtet, wenn  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  in Gegenwart von Sauerstoff mit verschiedenen Substraten umgesetzt wird. Dazu wurden die Reaktionslösungen drei Tage unter einer Sauerstoffatmosphäre gerührt und die Produkte nach Abziehen der Lösungsmittel NMR-spektroskopisch untersucht und mittels GC-MS identifiziert. Durch die Versuche sollte festgestellt werden, ob  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}]^{2+}$  durch molekularen Sauerstoff in  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)]^+$  überführt werden kann.

Die Umsetzung von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  mit Sauerstoff in einem Acetonitril/Tetra-

hydrofuran-Gemisch (1:1) führt zu einer Reihe von Oxidationsprodukten des Tetrahydrofurans. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird die Bildung von drei Hauptprodukten beobachtet. Durch GC-MS und vergleichende Gaschromatographie handelt es sich bei zwei der Produkte um 2-Methyl-1,3-Dioxan und  $\gamma$ -Butyrolacton. Die dritte Komponente konnte zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht bestimmt werden, aber die bisherigen Ergebnisse sprechen für ein Tetrahydrofuran-Derivat. Wird die Reaktion mit  $^{18}\text{O}_2$  durchgeführt, so läßt sich eine Aussage über die Beteiligung von  $^{18}\text{O}$  an der Produktbildung treffen. Die GC-MS-Spektren belegen eindeutig, daß jeweils ein  $^{18}\text{O}$ -Sauerstoffatom in 2-Methyl-1,3-Dioxan und  $\gamma$ -Butyrolacton eingebaut wird. Die bisher unbekannte Hauptkomponente zeigt laut dem GC-MS-Spektrum dagegen keine Inkorporation von  $^{18}\text{O}$ . Der Vanadium(IV)-Komplex wird dabei vollständig umgesetzt (Nachweis durch ESR-Spektroskopie). Es bildet sich der Komplex  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{ClO}_4)$ . Laut NMR-Spektroskopie verläuft die Umsetzung quantitativ und präparativ können 82% des Peroxovanadiumkomplexes erhalten werden. Wird die Reaktion bei Anwesenheit von Wasser durchgeführt, so bildet sich neben den organischen Produkten  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{ClO}_4)$  und ein weiterer Vanadium(V)-Komplex in einem Verhältnis von 2:1. Es handelt sich hier voraussichtlich um die protonierte Form des  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}_2](\text{ClO}_4)$ -Komplexes. Ein Kontrollexperiment ohne den Komplex  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen führt nicht zu den oben genannten Oxidationsprodukten des Tetrahydrofurans.

Der Reaktionsmechanismus ist sehr wahrscheinlich radikalischer Natur und könnte über eine Superoxovanadium(V)-Spezies (siehe auch Seite 16) verlaufen. Ein möglicher Mechanismus ist in den folgenden Gleichungen dargestellt.



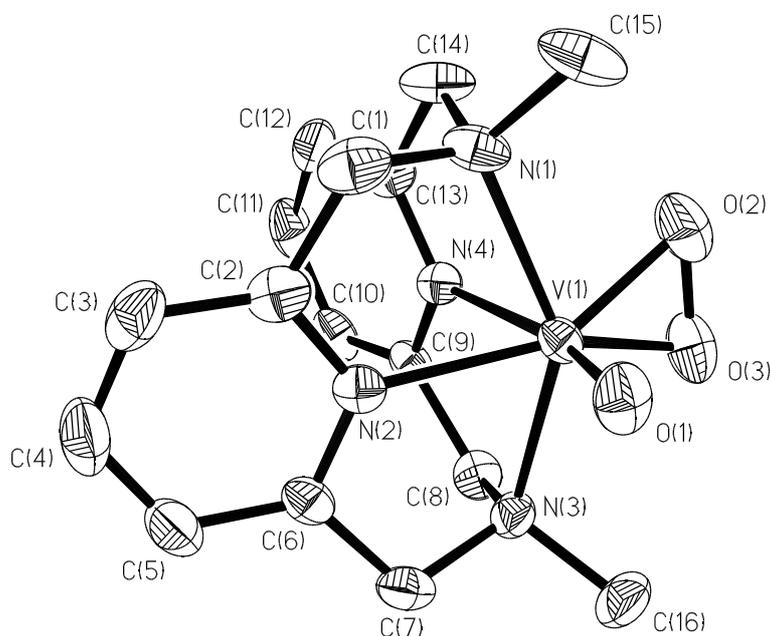
**Abb. 8:** Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)]^+$

Die entstehenden Tetrahydrofuran-Radikale reagieren anschließend mit dem molekularem Sauerstoff weiter. Ein Reaktionsweg zu den einzelnen organischen Oxidationsprodukten kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht vorgeschlagen werden, aber es ist durchaus literaturbekannt, daß

Tetrahydrofuran mit Sauerstoff in Anwesenheit von Metallsalzen oxidiert wird. Als Hauptprodukte treten hauptsächlich  $\gamma$ -Butyrolacton und 4-Hydroxybutyraldehyd auf.<sup>13</sup> Die Bildung von 2-Methyl-1,3-Dioxan dagegen ist noch nicht beschrieben und stellt ein neues Produkt bei Oxidation von Tetrahydrofuran dar.

### 2.2.5. Struktur von $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte anhand eines Einkristalls die Struktur des roten Oxoperoxovanadium(V)-Komplexes bestimmt werden. Die perspektivische Darstellung von  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)]^+$  wird in Abb. 9 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgelistet.



**Abb. 9:** Perspektivische Darstellung vom Komplexkation  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)]^+$

Der Makrozyklus  $L-N_4Me_2$  ist über seine vier Donor-Atome an das Vanadium(V)-Ion gebunden. An den cis-ständigen Positionen sind ein terminaler Oxo- und ein Peroxo-Ligand koordiniert. Der Peroxo-Ligand ist dabei side-on gebunden und die O-O-Bindungsachse steht nahezu parallel zur  $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Achse. Die O-O-Bindungslänge beträgt 1.400(5) Å und ist damit etwas kürzer als in vergleichbaren Oxoperoxovanadium(V)-Komplexen, in denen Bindungslängen zwischen 1.424 - 1.451 Å gefunden wurden.<sup>7d,14</sup> Besonders kurze Bindungslängen wurden in den Komplexen  $[V(bipy)_2O(O_2)](ClO_4)$  (1.236 Å) und  $[V(phen)_2O(O_2)](ClO_4)$  (1.30 Å) gefunden.

Als Erklärung hierfür wird von den Autoren ein partieller Transfer von Elektronendichte auf die Liganden bipy und phen diskutiert.<sup>15</sup> Höchstwahrscheinlich handelt es sich aber um eine Fehlordnung im Kristall.<sup>7d</sup>

Die V=O-Bindungslänge weist mit 1.613(2) Å teilweisen Dreifachbindungscharakter auf und ist kürzer als die durchschnittliche V=O-Bindungslänge (1.637±0.003 Å) in [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Obwohl sich die Koordinationszahl des Vanadiumions von sechs auf sieben erhöht, bleiben im Vergleich zu [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>) die V-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen nahezu gleich, während sich die V-N<sub>py</sub>-Bindungslängen sogar um 0.033 Å auf 2.157±0.002 Å verkürzen.<sup>8</sup>

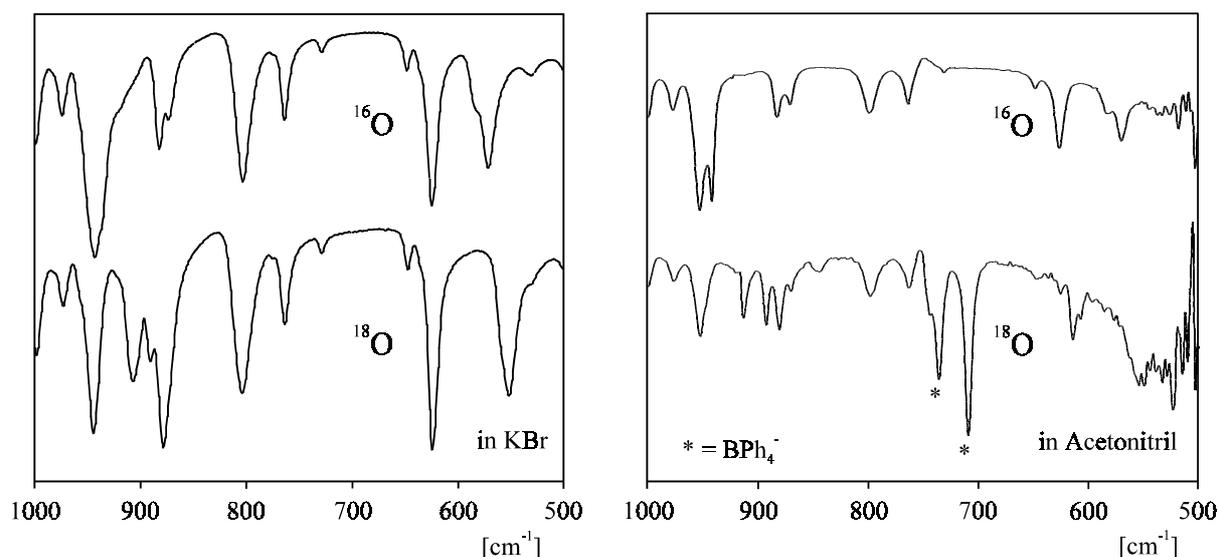
[V(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )O(O <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>			
V=O(1)	1.613(2) Å	O(1)-V-O(2)	105.0(1) °
V-O(2)	1.851(3) Å	O(1)-V-O(3)	106.1(1) °
V-O(3)	1.847(3) Å	O(2)-V-O(3)	67.9(2) °
O(2)-O(3)	1.400(5) Å	N(1)-V-N(3)	143.9(1) °
V-N(1)	2.204(4) Å	N(2)-V-N(4)	74.0(1) °
V-N(2)	2.155(3) Å		
V-N(3)	2.216(3) Å		
V-N(4)	2.159(3) Å		

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Komplexkation [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>

### 2.2.6. Spektroskopische Untersuchungen

Das Festkörper-IR-Spektrum (Abb. 10) weist das markante Bandenmuster von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> auf. Im Bereich unter 1000 cm<sup>-1</sup> werden die V=O-, O-O- und V-O<sub>2</sub>-Streckschwingungen beobachtet. Bis auf die breite Bande bei 571 cm<sup>-1</sup> für die symmetrische und antisymmetrische V-O<sub>2</sub>-Streckschwingung kann keine genaue Zuordnung erfolgen. Im Lösungs-IR-Spektrum (Acetonitril) ist diese Bande aufgelöst. Die Bande bei 580 cm<sup>-1</sup> kann der antisymmetrischen V-O<sub>2</sub>-Streckschwingung und die bei 569 cm<sup>-1</sup> der symmetrischen V-O<sub>2</sub>-Streckschwingung zugeordnet werden.<sup>16</sup> Zusätzlich werden zwei Banden bei 953 cm<sup>-1</sup> und 942 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die im Festkörper-IR-Spektrum nur eine relativ breite Bande bei 943 cm<sup>-1</sup> ergeben. Aus diesem

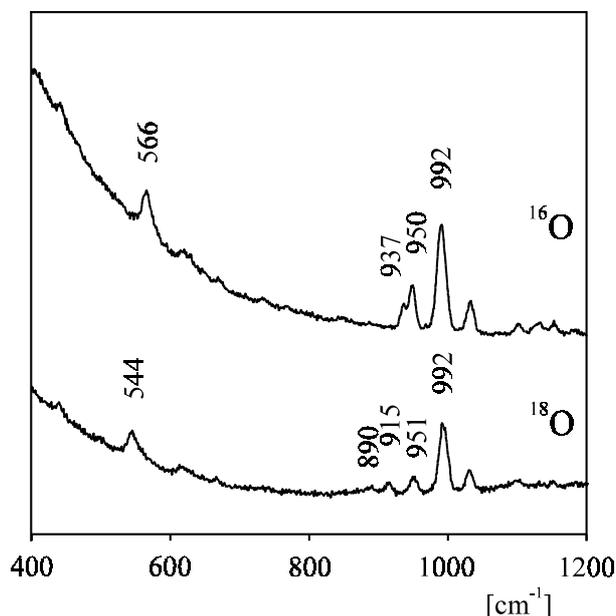
Grund wurde  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  mit  $^{18}\text{O}_2$  umgesetzt (s.S. 8), um über den Isotopenshift die Banden eindeutig zuordnen zu können. Zur Kontrolle, ob die Anreicherung erfolgreich verlief, wurde die Probe massenspektroskopisch (FAB) untersucht. Dabei wurden zwei Substanzen mit einem Massenzuwachs von +4 und +6 detektiert. Demnach kommt es unter den Synthesebedingungen auch zu einer Anreicherung der terminalen Oxo-Gruppe mit  $^{18}\text{O}$ . Aufgrund der Intensitätsverteilung der Massenpeaks entstanden  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(^{18}\text{O}_2)]^+$  und  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(^{18}\text{O})(^{18}\text{O}_2)]^+$  im Verhältnis 1:1. Das Gemisch der Reaktionsprodukte liefert nun folgende IR-Spektren.



**Abb. 10:** IR-Spektren von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{ClO}_4)$  bzw.  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{BPh}_4)$  (\*)

Im Festkörper-IR-Spektrum bleiben die von dem Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  herrührenden Banden unverändert. Es wird ein Shift der  $\text{V-O}_2$ -Bande von  $571\text{ cm}^{-1}$  auf  $552\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Weiterhin treten neue Banden bei  $908\text{ cm}^{-1}$  und  $879\text{ cm}^{-1}$  auf, während die Bande bei  $943\text{ cm}^{-1}$  schwächer wird. Daraus folgt, daß die breite Bande bei  $943\text{ cm}^{-1}$  in der  $^{16}\text{O}$ -Probe die  $\text{V=O}$ - und die  $\text{O-O}$ -Streckschwingung beinhaltet. Auch das Lösungs-IR-Spektrum zeigt deutlich den Isotopenshift der Sauerstoffschwingungen. Es werden Banden bei  $953\text{ cm}^{-1}$ ,  $913\text{ cm}^{-1}$  und  $881\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Im Vergleich zum Lösungs-IR-Spektrum der  $^{16}\text{O}$ -Probe läßt sich die Bande bei  $953\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{V}=\text{}^{16}\text{O}$ -Streckschwingung zuordnen. Das Fehlen der Schwingungsbande bei  $942\text{ cm}^{-1}$  belegt die quantitative Inkorporation von  $^{18}\text{O}_2$ . Aufgrund des erwartungsgemäß größeren Shifts wird die  $^{18}\text{O}\text{-}^{18}\text{O}$ -Streckschwingung bei  $881\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, während die  $\text{V}=\text{}^{18}\text{O}$ -Streckschwingung bei  $913\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Die  $\text{V-}^{18}\text{O}_2$ -Streckschwingungen können aufgrund der

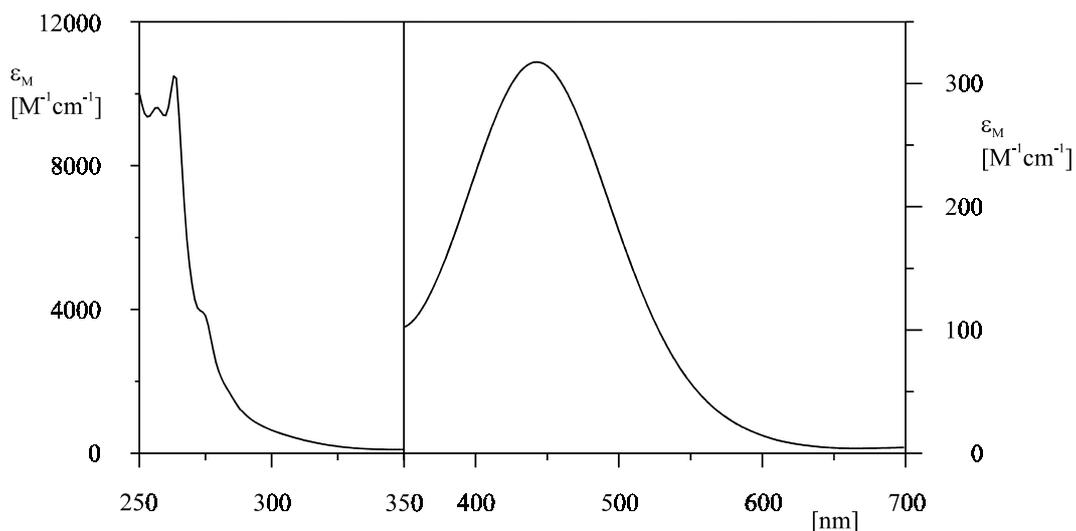
starken Absorption des Lösungsmittels in diesem Bereich nicht eindeutig bestimmt werden. Zur Bestätigung der IR-spektroskopischen Ergebnisse wurden zusätzlich Resonanz-Raman-Experimente ( $\nu_{\text{Laser}} = 514.5 \text{ nm}$ ) mit beiden Proben durchgeführt. Die Bande bei  $992 \text{ cm}^{-1}$  in den zwei Spektren (Abb. 11) rührt jeweils vom Natriumsulfat als internem Standard her. Die drei relevanten Banden der  $^{16}\text{O}$ -Probe werden bei  $950 \text{ cm}^{-1}$ ,  $937 \text{ cm}^{-1}$  und  $566 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet und die  $^{18}\text{O}$ -Probe liefert Banden bei  $951 \text{ cm}^{-1}$ ,  $915 \text{ cm}^{-1}$ ,  $890 \text{ cm}^{-1}$  und  $544 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{V-O}_2$ -Streckschwingung erfährt einen Shift von  $566 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{16}\text{O}$ -Probe) auf  $544 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{18}\text{O}$ -Probe). Die bei beiden Proben auftretende Bande um  $950 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der  $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingung. In Verbindung mit der Intensitätsabnahme der  $\text{V}=\text{O}$ -Bande in der  $^{18}\text{O}$ -Probe lässt sich die  $\text{V}=\text{O}$ -Bande mit der neu auftretenden Bande bei  $915 \text{ cm}^{-1}$  korrelieren. Die O-O-Streckschwingung in der  $^{16}\text{O}$ -Probe tritt bei  $937 \text{ cm}^{-1}$  auf und erfährt einen Shift auf  $890 \text{ cm}^{-1}$  in der  $^{18}\text{O}$ -Probe.



**Abb. 11:** Resonanz-Raman-Spektren von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{BPh}_4)$

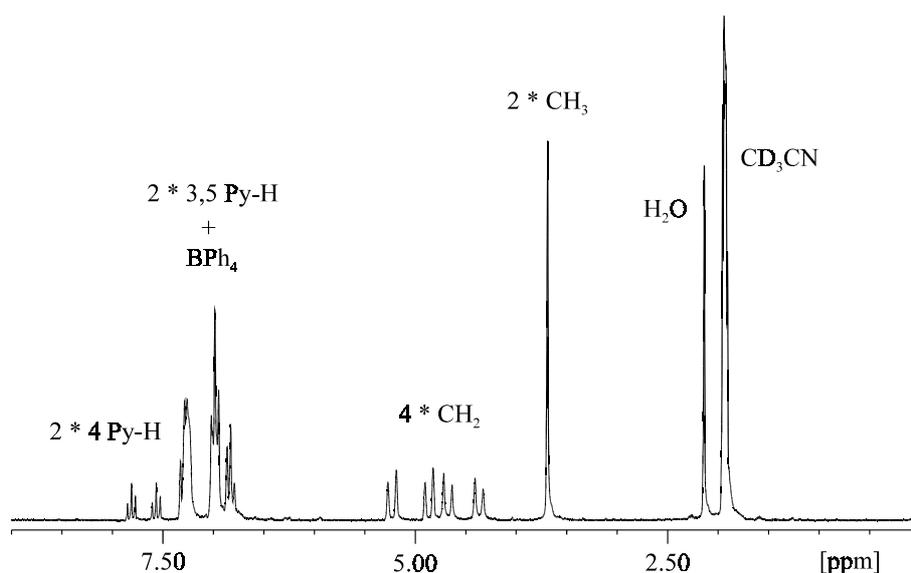
Die Lagen dieser Banden werden auch in anderen Oxoperoxovanadium(V)-Komplexen mit side-on gebundenen  $\text{O}_2^{2-}$  gefunden.<sup>7d,14a,17</sup> Die Verschiebung der  $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingung um rund  $30 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}_2]^+$  steht im Einklang zur bereits erwähnten verkürzten  $\text{V}=\text{O}$ -Bindungslänge.

Das Elektronenanregungsspektrum, dargestellt in Abb. 12, zeigt eine Absorptionsbande bei  $443 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 317 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), die für die rote Farbe verantwortlich ist und bei der es sich aufgrund der Intensität um den für solche Komplexe charakteristischen  $\text{O}_2 \rightarrow \text{V}$ -LMCT-Übergang handelt.<sup>14a,18</sup> Die verbleibenden Banden im UV-Bereich sind aller Voraussicht nach  $\pi$ - $\pi^*$  bzw. Charge-Transfer (CT)-Banden.



**Abb. 12:** Elektronenanregungsspektrum von  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$  in MeCN

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum wird ersichtlich, daß der Ligand  $L-N_4Me_2$  auch in Lösung stets vierzählig gebunden bleibt. In Abb. 13 ist das Spektrum wiedergegeben. Aufgrund der reduzierten Symmetrie im Vergleich zu  $[V(L-N_4Me_2)O_2](BPh_4)$  ( $C_{2v} \rightarrow C_s$ ) werden jeweils zwei AB- bzw.  $AB_2$ -Systeme für die diastereotopen Methylenprotonen bzw. die Pyridinprotonen beobachtet. Die beiden  $AB_2$ -Systeme sind zum Teil von den Protonensignalen des  $BPh_4^-$ -Gegenions überlagert.



**Abb. 13:**  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$  in  $CD_3CN$

## 2.2.7. Elektrochemische Untersuchungen und Reaktivität

Der Komplex  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$  zeigt keinerlei Reaktivität als Oxidationsreagenz gegenüber ausgewählten organischen Substraten. Im Gegensatz zu anderen Peroxovanadium(V)-Komplexen werden weder Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol, 1,4-Benzochinon noch Diphenylsulfid oxidiert.<sup>7,17b</sup> Noch nicht einmal Triphenylphosphan wird in Triphenylphosphanoxid überführt.

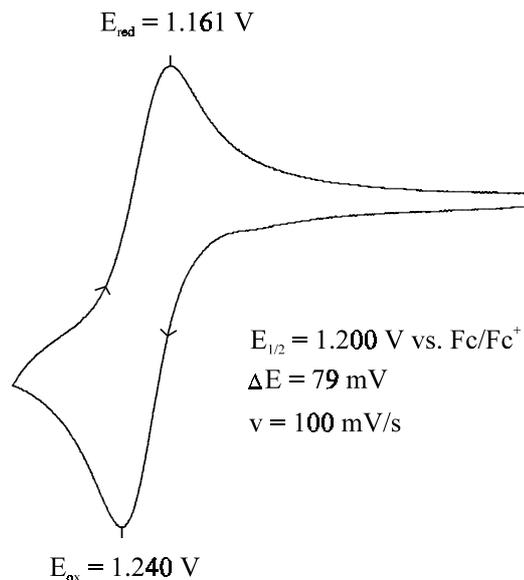
Allerdings wird eine katalytische Aktivität bei der Bromierung von 1,3,5-Trihydroxybenzol festgestellt. Dazu wurden 1,3,5-Trihydroxybenzol, KBr,  $H_2O_2$  und als Katalysator  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$  (molares Verhältnis 1:1:1.2:0.05) in 10 ml eines Acetonitril/Wasser-Gemisches (2:1) gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit verdünnter Perchlorsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit einer gesättigten  $NaHSO_3$ -Lösung versetzt und die organischen Produkte wurden mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknung der etherischen Phase und Abziehen des Lösungsmittels erfolgte die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie. Demnach entstand in 30%iger Ausbeute das 1-Brom-2,4,6-trihydroxybenzol. Kontrollexperimente zeigten, daß bei Abwesenheit von  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$  keine Reaktion stattfand. Auch das Fehlen von Säure (hier Perchlorsäure) führte zu keiner Produktbildung. Experimente mit Ammoniummetavanadat als Katalysator liefern unter gleichen Bedingungen aber bereits 75% des Produktes.<sup>19</sup> Inwieweit diese Reaktion auch auf andere Substrate übertragen werden kann, müssen weiterführende Untersuchungen zeigen. Somit stellt  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$  zwar ein weiteres funktionelles Modell für vanadiumabhängige Haloperoxidasen dar, dessen Effektivität aber nicht unbedingt als sehr hoch eingestuft werden kann.

Zur Überprüfung, ob die Anreicherung der terminalen Oxo-Gruppe mit  $^{18}O$  (s.S. 12) aus dem bei der Umsetzung evtl. entstehenden Wasser herrührt, wurde der Komplex mehrere Tage in absolutem Acetonitril unter Zusatz von 95%igen  $H_2^{18}O$  gerührt. Das nach der Isolierung von  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](ClO_4)$  aufgenommene IR-Spektrum zeigt aber keinen Isotopenshift. Demnach ist der Reaktionsweg dieser Anreicherung weiterhin ungeklärt.

Elektrochemisch läßt sich  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)]^+$  in Acetonitril bei einem Redoxpotential von +1.20 V vs.  $Fc/Fc^+$  oxidieren. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 14) besitzt bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten annähernd reversiblen Charakter. Niedrige Vorschubgeschwindigkeiten (10 mV/s) lassen das Stromstärkenverhältnis  $i_{pa}/i_{pc}$  allerdings auf 0.50 abfallen. Wird

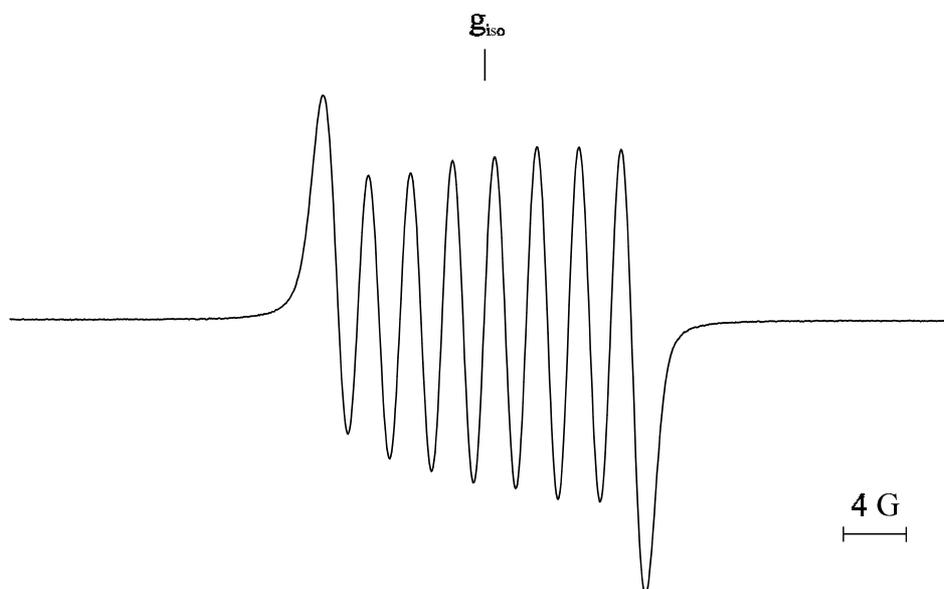
die elektrochemische Untersuchung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wiederholt, so verbessert sich das Stromstärkenverhältnis, während die Peakseparierung  $\Delta E$  bei  $100\text{ mV/s}$  auf  $167\text{ mV}$  ansteigt. Die coulometrische Oxidation ( $1.05\text{ e}^-$  pro Molekül) bei  $1.37\text{ V vs. Fc/Fc}^+$  und die sofortige Rückreduktion bei  $0.97\text{ V vs. Fc/Fc}^+$  liefert nur  $79\%$  des Eduktes zurück.

Bei Raumtemperatur kommt es unter diesen Bedingungen zur sofortigen Zersetzung des Oxidationsproduktes, so daß im Cyclovoltammogramm nach der Rückreduktion kein  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)]^+$  mehr beobachtet wird.



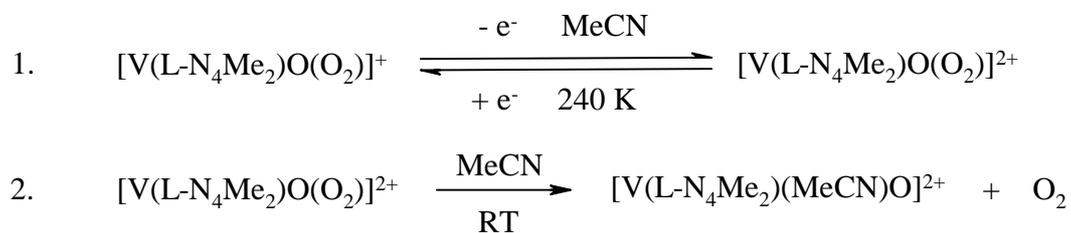
**Abb. 14:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)]^+$  in MeCN

Zur Untersuchung des Oxidationsproduktes wurde die elektrochemische Oxidation direkt in der Meßeinheit eines ESR-Gerätes bei  $240\text{ K}$  durchgeführt. Das Lösungs-ESR-Spektrum in Abb. 15 zeigt ein isotropes Signal mit  $g_{\text{iso}} = 2.0119$ . Die Hyperfeinkopplungskonstante zum Vanadiumkernspin ( $7/2$ ) wurde mit  $A_{\text{iso}}^{\text{V}} = 2.50 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Der  $g$ -Wert und die kleine Hyperfeinkopplungskonstante lassen auf ein am Vanadiumion gebundenes Ligandradikal schließen.



**Abb. 15:** ESR-Spektrum von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)]^{2+}$  in  $0.2\text{ M TBAP/MeCN}$  bei  $240\text{ K}$

Somit muß es sich bei dem Oxidationsprodukt um einen Oxosuperoxovanadium(V)-Komplex handeln. Bei den wenigen in der Literatur beschriebenen Versuchen zur Generation solcher Verbindungen werden ähnliche ESR-Spektren aufgenommen.<sup>20</sup> Allerdings wurden hier Hydrogensuperoxovanadium-Spezies aufgrund des verwendeten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postuliert. Wird die Oxidation bei höheren Temperaturen (> 250 K) durchgeführt, so beobachtet man bedingt durch den Zerfall von [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> eine weitere ESR-aktive Spezies. Das Lösungs-ESR-Spektrum weist ein Acht-Linien-Spektrum mit einem isotropen Signal von g<sub>iso</sub> = 1.977 und einer Hyperfeinkopplungskonstanten A<sup>V</sup><sub>iso</sub> = 92.8 \* 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> auf. Das Spektrum der eingefrorenen Lösung besteht aus einem axialen Signal mit g-Werten von g<sub>||</sub> = 1.952 und g<sub>⊥</sub> = 1.986 und anisotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von A<sup>V</sup><sub>||</sub> = 161.3 \* 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> und A<sup>V</sup><sub>⊥</sub> = 58.8 \* 10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>. Diese Werte sprechen für einen Oxo-Vanadium(IV)-Komplex. Da das gleiche ESR-Spektrum von dem vollständig charakterisierten und auf einem anderen Weg hergestellten Komplex [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(MeCN)O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> geliefert wird, läßt sich folgern, daß sich der thermisch instabile Oxosuperoxovanadium(V)-Komplex unter Freisetzung von O<sub>2</sub> in [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(MeCN)O]<sup>2+</sup> umwandelt. Identische Spektren werden ebenfalls erhalten, wenn elektrochemisch in situ generiertes [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> höheren Temperaturen (RT) ausgesetzt wird und dann die Lösung vermessen wird.



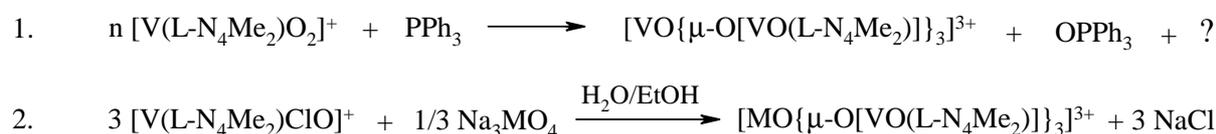
**Abb. 16:** Bildung und Zerfall des Oxosuperoxovanadium(V)-Komplexes

## 2.3. Vierkernige Vanadiumkomplexe

### 2.3.1. Synthese der vierkernigen Vanadiumkomplexe

Die Umsetzung von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}_2](\text{BPh}_4)$  mit Triphenylphosphan in absolutem Acetonitril unter anaeroben Bedingungen führte zur Bildung von Triphenylphosphanoxid, das durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und vergleichende Gaschromatographie bestimmt wurde, und zu einem grünbraunen kristallinen Feststoff in 58 %iger Ausbeute. Die nachfolgende Charakterisierung zeigte, daß es sich um einen vierkernigen Vanadiumkomplex der Zusammensetzung  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$  handelt. Unter diesen Reaktionsbedingungen kommt es demnach zu einem teilweisen Zerfall von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}]^+$ -Einheiten. Das Zentrum des vierkernigen Komplexes weist eine tetraedrische Vanadium(V)-Einheit ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) auf. Mit diesem Wissen ließ sich der Komplex ebenfalls direkt aus  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  und  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1) herstellen. Die Isolierung erfolgte durch Fällung mit  $\text{NaBPh}_4$ . Der acetonitrillösliche Niederschlag lieferte nach Diffusion von Diethylether in die Lösung den analysenreinen kristallinen Feststoff in 70 %iger Ausbeute. Mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  konnten die entsprechenden Phosphor- und Arsenanaloge in vergleichbaren Ausbeuten (je 68 %) erhalten werden.

Der Versuch, als zentrale Einheit  $\text{BO}_3^{3-}$  einzusetzen, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Der dabei entstehende Komplex hätte eine trigonal-planare Anordnung, so daß eine evtl. Kopplung der Vanadium(IV)-Zentren zu interessanten magnetischen Eigenschaften hätte führen können. Beim Einsatz von Borsäure und  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  konnten bei gleichen Reaktionsbedingungen nur die Edukte isoliert werden. Die Zugabe von Hydroxid-Ionen ließ als Produkt wiederum  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$  entstehen. Wenngleich der Reaktionsmechanismus unklar ist, so wird doch der Komplex  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  im stark alkalischen Medium teilweise zersetzt.

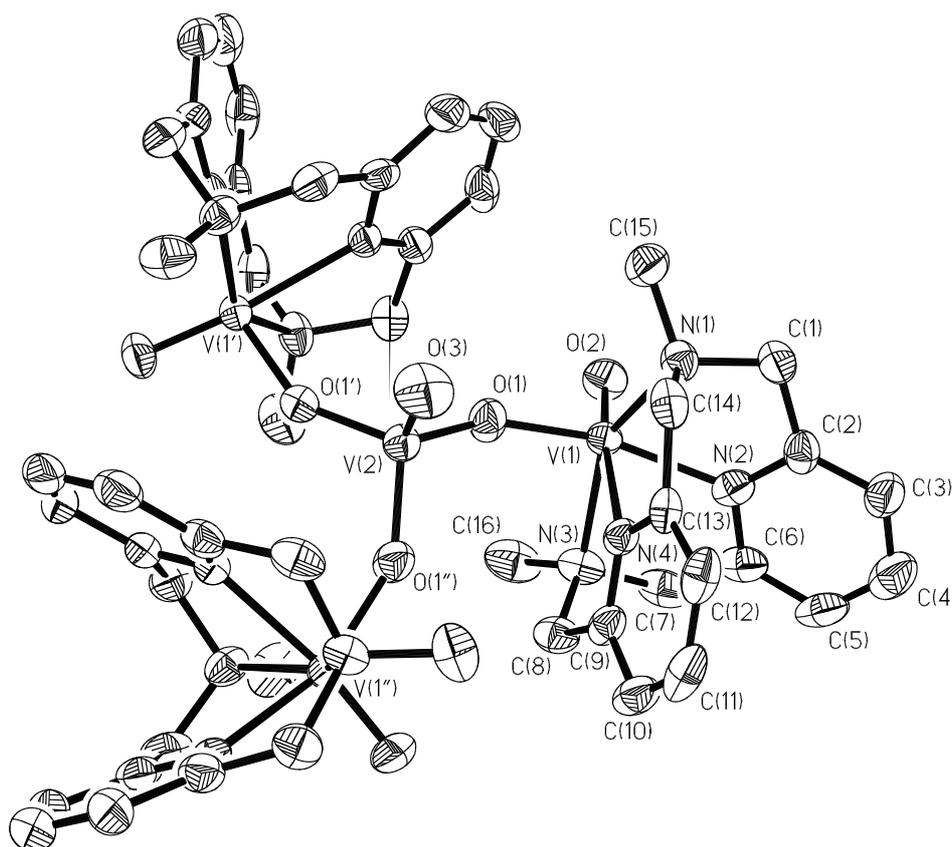


M = As, P oder V

**Abb 17:** Synthese der vierkernigen Vanadiumkomplexe

### 2.3.2. Strukturen der vierkernigen Vanadiumkomplexe

Die Strukturen der vierkernigen Komplexe wurde anhand von Einkristallen röntgenographisch untersucht. Alle drei Komplexe kristallisieren isomorph in der Raumgruppe R3c aus. Exemplarisch ist in Abb. 18 die perspektivische Darstellung von  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3]^{3+}$  abgebildet und in Tabelle 3 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der drei Komplexe aufgelistet.



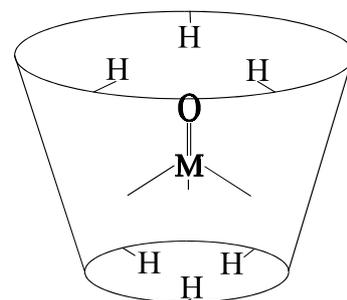
**Abb. 18:** Perspektivische Darstellung vom Komplexkation  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3]^{3+}$

Die grundsätzliche Beschreibung der Strukturen erfolgt am  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3]^{3+}$ -Kation und kann auf das Arsenat- bzw. Phosphatanaloga übertragen werden.

Im Zentrum sitzt ein Vanadium(V)-Ion, das nahezu tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Ein Sauerstoffatom ist als terminales Oxid gebunden und die anderen drei Sauerstoffatome bilden je eine μ-Oxo-Brücke zu einem sechsfach koordiniertem Vanadium(IV)- Ion. Der Komplex beinhaltet eine dreizählige Rotationsachse, die durch das Vanadium(V)-Ion und dem terminalen Oxo-Liganden der Tetraedereinheit verläuft. Die jeweils fünf weiteren

Koordinationspartner der Vanadium(IV)-Ionen stellen die vier Stickstoffatome von  $L-N_4Me_2$  und ein terminal gebundenes Oxid-Ion dar.

Das tetraedrisch angeordnete Zentrum kommt dabei in einer Art Kegel zum Liegen. Den Mantel bilden die Pyridinringe der  $L-N_4Me_2$ -Einheiten, die fächerartig nach außen weisen. Weiterhin schirmen über den Stirnflächen die Wasserstoffatome der Methylengruppen und Methylgruppen die Tetraedereinheit ab. Die Strukturaufklärung der drei Komplexe zeigt ein in dieser Form noch nicht beschriebenes Strukturmotiv: tetraedrische Vanadat-, Arsenat- bzw. Phosphat-Einheiten, an denen über eine  $\mu$ -



**Abb. 19:** Schematischer Aufbau der vierkernigen Komplexe

Oxo-Brücke sechsfach koordinierte Vanadium(IV)-Ionen gebunden sind. Lediglich zwei ähnliche Struktur motive mit  $PO_4^{3-}$ -Einheiten sind bisher literaturbekannt. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um vanadiumhaltige Komplexe. Wieghardt et al.<sup>21</sup> beschreibt einen vierkernigen Komplex, in dem Manganionen mit einer  $N_3O_3$ -Koordinationsumgebung an eine  $PO_4^{3-}$ -Einheit gebunden vorliegen. Dabei bilden aber die Manganionen unter sich noch zusätzliche  $\mu$ -Oxo-Brücken aus. In dem anderen Komplex, von Kimura et al.<sup>22</sup> beschrieben, sind drei fünffach koordinierte ( $N_4O$ ) Zinkionen über eine  $\mu$ -Oxo-Brücke an eine  $PO_4^{3-}$ -Einheit gebunden.

Die  $L-N_4Me_2$ -koordinierten Vanadium(IV)-Einheiten sind in allen drei Komplexen annähernd gleich aufgebaut. Die  $V^{IV}=O$ -Bindungslängen von 1.588-1.598 Å liegen wie auch bei  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$  und  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$  im Bereich bekannter Verbindungen. Auch die Abstände zu den Stickstoffatomen weisen kaum Unterschiede auf. Der trans-Effekt der terminalen Oxo-Gruppe bewirkt wiederum eine Verlängerung der trans-ständigen  $V-N_{py}$ -Bindungslänge. Die  $V^{IV}-O$ -Bindungslängen betragen in den Komplexen im Durchschnitt 1.902 Å.

Gravierende Unterschiede treten in den Tetraedereinheiten auf. Aufgrund der verschiedenen Ionenradien für tetraedrisch koordinierte Phosphor(V)-, Arsen(V)- und Vanadium(V)-Ionen (0.310 Å, 0.475 Å und 0.495 Å)<sup>23</sup> werden auch entsprechend unterschiedliche  $M=O$ - bzw.  $M-O$ -Bindungslängen beobachtet. Die  $M=O$ -Bindungslängen nehmen von 1.495 Å über 1.611 Å auf 1.643 Å zu. Während die  $P=O$ - und  $As=O$ -Bindungslängen übliche literaturbeschriebene Werte einnehmen,<sup>21,24</sup> ist die  $V=O$ -Bindungslänge gegenüber vergleichbaren tetraedrischen Vanadium(V)-Komplexen mit rund 0.05 Å deutlich länger.<sup>25</sup> Auch die  $M-O$ -Bindungslängen nehmen

mit steigendem Ionenradius des Zentralions zu. Bemerkenswert dabei ist, daß trotz steigender Bindungslängen der M-O-V<sup>IV</sup>-Brücken die Abstände zwischen den Wasserstoffatomen an den Kohlenstoffatomen C(14) und den terminalen Oxo-Gruppen der Tetraedereinheiten relativ konstant bleiben. So betragen in [PO{μ-R}<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> mit R = O[VO(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)] die Abstände 2.533 Å, in [AsO{μ-R}<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 2.559 Å und in [VO{μ-R}<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 2.581 Å, während die interatomaren M-V<sup>IV</sup>-Abstände von 3.382 Å über 3.420 Å auf 3.493 Å anwachsen. Dieser Umstand wird durch die Summe der an sich geringfügigen strukturellen Veränderungen innerhalb der Vanadium(IV)-Einheiten hervorgerufen. Untereinander sind die Vanadium(IV)-Ionen 5.678 Å in [PO{μ-R}<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, 5.739 Å in [AsO{μ-R}<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> und 5.825 Å in [VO{μ-R}<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> voneinander entfernt.

	[PO{μ-R} <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	[AsO{μ-R} <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	[VO{μ-R} <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>
M = O(3)	1.495(9) Å	1.611(8) Å	1.643(7) Å
M - O	1.609(5) Å	1.678(5) Å	1.732(4) Å
O = M - O	112.1(2)°	112.7(2)°	110.1(2)°
O - M - O	106.7(2)°	106.1(2)°	108.9(2)°
V(1) = O(2)	1.596(4) Å	1.588(4) Å	1.598(4) Å
V - O	1.914(5) Å	1.904(5) Å	1.889(4) Å
M - O - V	147.5(3)°	145.3(3)°	149.5(2)°
O(2) = V(1) - O	102.4(2)°	100.9(2)°	103.2(2)°
V - N(1)	2.205(5) Å	2.217(5) Å	2.214(5) Å
V - N(2)	2.102(5) Å	2.070(6) Å	2.091(5) Å
V - N(3)	2.197(5) Å	2.198(5) Å	2.201(5) Å
V - N(4)	2.222(5) Å	2.218(5) Å	2.226 (4) Å
O = V - N(4)	171.4(2)°	171.8(2)°	171.7(2)°
N(1) - V - N(3)	145.1(2)°	145.1(2)°	145.4(2)°
N(2) - V - N(4)	74.5(2)°	74.8(2)°	74.3(2)°
O - V - N(2)	160.6(2)°	162.1(2)°	159.1(2)°
M - V <sup>IV</sup>	3.383 Å	3.420 Å	3.493 Å
V <sup>IV</sup> - V <sup>IV</sup>	5.678 Å	5.739 Å	5.852 Å

R = O[VO(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)]      M = P, As, V

**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der vierkernigen Komplexe

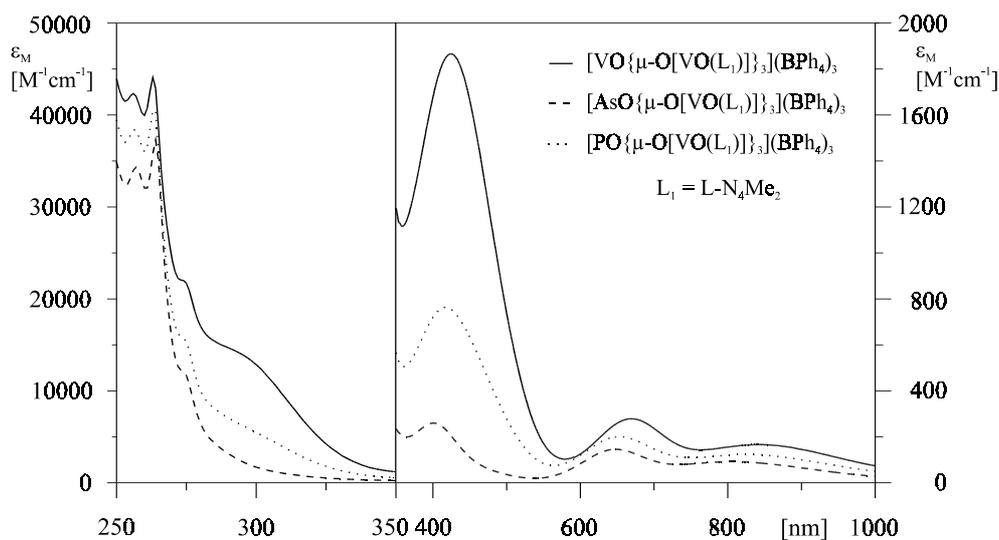
### 2.3.3. Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren der drei Komplexe können durch das Vorhandensein von drei Vanadium(IV)-Einheiten die  $V^{IV}=O$ -Streckschwingungen eindeutig zugeordnet werden. Sie liegen in einem Bereich von  $952-958\text{ cm}^{-1}$ . Auch die  $V^{IV}-O$ -Streckschwingungen sind klar erkennbar. In  $[PO\{\mu-R\}_3](BPh_4)_3$  und  $[VO\{\mu-R\}_3](BPh_4)_3$  werden die  $V^{IV}-O$ -Streckschwingungen bei  $800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Der Komplex  $[AsO\{\mu-R\}_3](BPh_4)_3$  weist eine von der Intensität vergleichbare Bande bei  $833\text{ cm}^{-1}$  auf. Eindeutige Zuordnungen der  $M^V=O$ -Streckschwingungen ( $M = As, P, V$ ) können nicht getroffen werden. Im Fall von  $[PO\{\mu-R\}_3](BPh_4)_3$  wird eine zusätzliche Schwingungsbande bei  $997\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die von der  $PO_4^{3-}$ -Einheit herrühren sollte. Für  $[AsO\{\mu-R\}_3](BPh_4)_3$  tritt eine entsprechende Bande bei  $800\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Elektronenanregungsspektren der drei Komplexe in Abb. 20 zeigen wie im Fall von  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$  alle drei spinerlaubten (d-d)-Übergänge. Unter der Annahme, daß für die jeweiligen  $V^{IV}$ -Einheiten in den Komplexen die z-Achse entlang der V-O-Bindung verläuft, befindet sich das ungepaarte Elektron jeweils im nichtbindenden  $d_{xy}$ -Orbital. Dadurch können folgende Zuordnungen getroffen werden:<sup>26</sup>

$$\begin{array}{ll} \nu_1 \sim 820\text{ nm} & d_{xy} \rightarrow (d_{xz}, d_{yz}) \\ \nu_2 \sim 665\text{ nm} & d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2} \\ \nu_3 \sim 415\text{ nm} & d_{xy} \rightarrow d_{z^2} \end{array}$$

Die strukturelle Ähnlichkeit der Vanadium(IV)-Einheiten führt zu energetisch relativ gleichen Spektren.



**Abb. 20:** Elektronenanregungsspektren der vierkernigen Komplexe in Acetonitril

In der Tabelle 4 sind noch einmal die d-d-Übergänge aller Vanadyl-Komplexe mit den Liganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> aufgelistet.

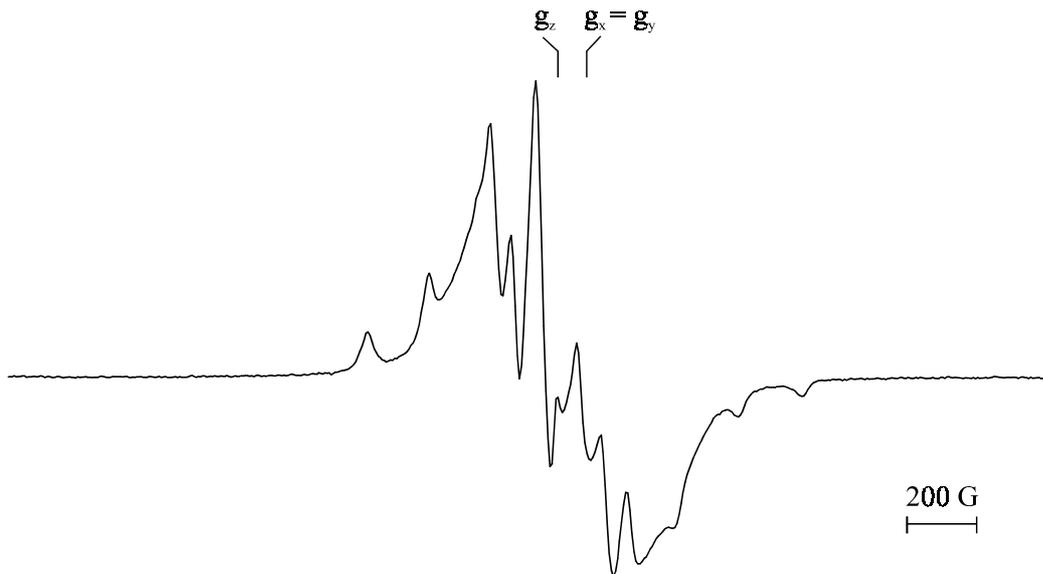
	d <sub>xy</sub> →(d <sub>xz</sub> , d <sub>yz</sub> )	d <sub>xy</sub> →d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	10 Dq	d <sub>xy</sub> -d <sub>z<sup>2</sup></sub>
[VO{μ-O[VO(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )] <sub>3</sub> }] <sup>3+</sup>	843 nm	669 nm	14950 cm <sup>-1</sup>	424 nm
[PO{μ-O[VO(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )] <sub>3</sub> }] <sup>3+</sup>	825 nm	653 nm	15320 cm <sup>-1</sup>	419 nm
[AsO{μ-O[VO(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )] <sub>3</sub> }] <sup>3+</sup>	799 nm	648 nm	15450 cm <sup>-1</sup>	401 nm
[V(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )ClO] <sup>+</sup>	707 nm	633 nm	15800 cm <sup>-1</sup>	356 nm
[V(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(MeCN)O] <sup>2+</sup>	652 nm	541 nm	18485 cm <sup>-1</sup>	a)

a) wird von CT-Banden überlagert

**Tabelle 4:** d-d-Übergänge aller Vanadium(IV)-Komplexe

Aus dem zweiten Übergang läßt sich direkt der Wert 10 Dq für die Aufspaltung der d-Orbitale bestimmen. Die Substitution gegen ein isolobales Fragment innerhalb der vierkernigen Komplexe führt kaum zu unterschiedlichen Werten. Auch für [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)ClO]<sup>+</sup> bewegt sich der Wert 10 Dq in der gleichen Größenordnung. Erst bei Einführung eines Liganden mit π-Akzeptoreigenschaften (Acetonitril) steigt 10 Dq auf 18485 cm<sup>-1</sup> an. Der gleiche Trend wird beobachtet, wenn Komplexe mit gleicher Koordinationsphäre (N<sub>4</sub>ClO) untereinander verglichen werden. So beträgt 10 Dq für [V(bipy)<sub>2</sub>ClO]<sup>+</sup> 17400 cm<sup>-1</sup>.<sup>9d</sup> Auch hier besitzen die beiden bipy-Liganden zusammen bessere π-Akzeptoreigenschaften als der Ligand L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> in [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)ClO]<sup>+</sup>.

Das ESR-Spektrum von [VO{μ-O[VO(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)]<sub>3</sub>}(BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] in einer gefrorenen DMF-Lösung bei 10 K ist in Abb. 21 gezeigt. Als erste Anpassung liefert die Simulation folgende Werte: g<sub>x</sub> = g<sub>y</sub> = 1.98; g<sub>z</sub> = 1.935 und A<sub>z</sub><sup>V</sup> = 160\*10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup>. Das axiale Signal spiegelt ein typisches Spektrum für einkernige Vanadyl(IV)-Komplexe wider. Es tritt demnach keine Kopplung zwischen den Vanadium(IV)-Einheiten durch Delokalisierung der ungepaarten Elektronen auf. Bei höheren Temperaturen (> 10 K) kommt es schnell zu einer Linienverbreiterung und bei Raumtemperatur wird kein ESR-Signal beobachtet. Dieser Umstand läßt sich auf die Vanadium(IV)-Zentren (interatomarer V<sup>IV</sup>-V<sup>IV</sup>-Abstand = 5.852 Å) und deren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückführen, die bei höheren Temperaturen zu einer größeren Relaxation führen. Außerdem beweist es, daß der Komplex auch in Lösung vierkernig vorliegt und nicht zerfällt.



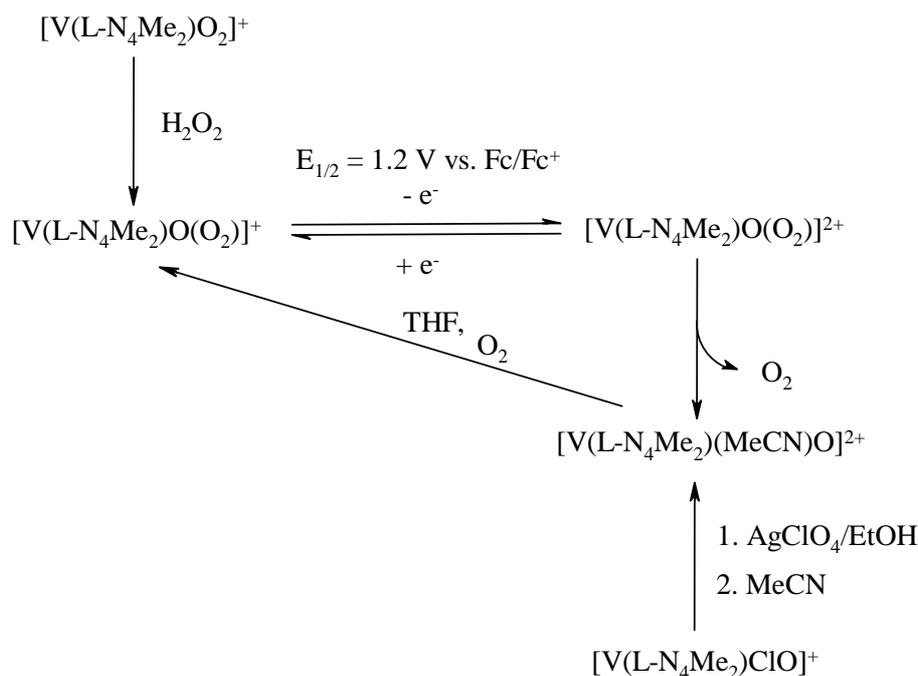
**Abb. 21:** ESR-Spektrum von  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}]_3^{3+}$  in DMF bei 10 K

#### 2.3.4. Elektrochemische Untersuchungen

Auf der Oxidationseite bis +1 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  wird bei den drei Komplexen in Acetonitril nur die irreversible Oxidation des  $\text{BPh}_4^-$ -Ions beobachtet. Auf der Reduktionseite treten nur irreversible Reduktionspeaks bei -2 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  auf.

## 2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Vanadiumkomplexe

Mit Hilfe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelingt die Herstellung des cis-Oxoperoxokomplexes  $[\text{V}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{BPh}_4)$  aus dem bereits bekannten Komplex  $[\text{V}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\text{O}_2](\text{BPh}_4)$ . Als Sauerstofftransferreagenz zeigt der Komplex keinerlei Reaktivität. Allerdings wird hinsichtlich der Haloperoxidase-Reaktion eine Aktivität beobachtet. So läßt sich 1,3,5-Trihydroxybenzol erfolgreich zu 1-Brom-2,4,6-trihydroxybenzol halogenieren.

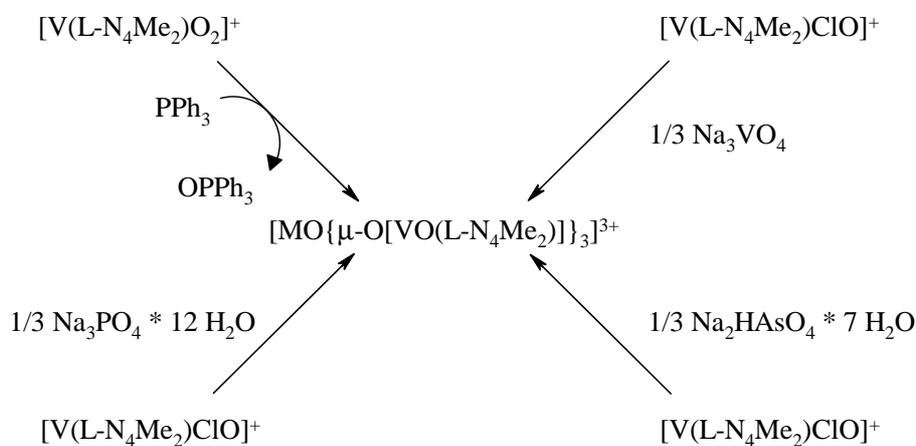


**Abb. 22:** Einkernige Vanadium(IV/V)-Komplexe und deren Reaktionsverhalten

Die interessanteste Eigenschaft von  $[\text{V}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)]^+$  ist die Oxidierbarkeit zu einem Oxosuperoxovanadium(V)-Komplex. Bei tiefen Temperaturen ist es möglich, diese Spezies eindeutig mittels ESR-Spektroskopie nachzuweisen. Bei höheren Temperaturen entsteht unter Abspaltung eines Sauerstoffmoleküls die Komplexkation  $[\text{V}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}]^{2+}$ . In der Abbildung 22 ist eine Zusammenfassung der Reaktionen der einkernigen Vanadium(IV/V)-Komplexe dargestellt. Die Versuche mit molekularem Sauerstoff zeigen, daß der Komplex  $[\text{V}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  unter geeigneten Bedingungen in  $[\text{V}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{ClO}_4)$  überführt werden kann. Die Befunde lassen weiterhin den Schluß zu, daß bei der Reduktion von molekularem Sauerstoff als Zwischenprodukt ein Oxosuperoxovanadium(V)-Komplex entsteht. Dieser Komplex stellt erstmalig ein Bindeglied zwischen der Sauerstoff- und der Peroxid-

chemie des Vanadiums dar. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Oxidation von Tetrahydrofuran mit Sauerstoff in Gegenwart von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$ . Es entstehen neben den üblichen auch neue, noch nicht beschriebene Produkte.

Die Reaktion von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}_2](\text{BPh}_4)$  mit Triphenylphosphan liefert den vierkernigen Komplex  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ . Der gleiche Komplex wird ebenfalls auch aus  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  und  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}]^+$  erhalten. Die Substitution der  $\text{VO}_4^{3-}$ -Einheit durch die isolobalen Einheiten  $\text{AsO}_4^{3-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  liefert die entsprechenden Analoga. Diese Komplexe mit ihrer einzigartigen Struktur stellen einen bisher in der Form noch nicht beschriebenen Koordinationsmodus von ortho-Vanadat-, ortho-Arsenat- und ortho-Phosphat-Einheiten mit sechsfach koordinierten Vanadium(IV)-Zentren dar.



**Abb. 23:** Übersicht über die Synthese der vierkernigen Komplexe

### 3. Diazapyridinophankomplexe des Mangans

#### 3.1. Einleitung

Die Redoxchemie von Mangan zeigt eine große Vielfalt. Je nach Art der Liganden können Oxidationsstufen von +I bis hoch zu +VII stabilisiert werden. Dabei sind besonders die Stufen +II, +III und +IV hervorzuheben, da sie physiologisch relevant sind. Für den Menschen ist Mangan demnach ein essentielles Spurenelement. Aber auch Pflanzen bedienen sich des Mangans. So ist z.B. das aktive Zentrum im Photosystem II (PS II), das die Wasseroxidation mit Hilfe von Licht katalysiert, manganhaltig.<sup>27</sup>



Nach dem heutigen Erkenntnisstand besteht es unter anderem aus vier Manganionen, deren Koordinationssphäre mit Sauerstoff- und Stickstoffdonoratomen abgesättigt ist. Einige der Sauerstoffdonoratome fungieren dabei als  $\mu$ -Oxo-Brücken. Die genaue Anordnung und Umgebung konnte aber bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Während der Wasseroxidation nimmt dieser Mangan-Cluster mehrere Oxidationszustände an. Insgesamt tritt in einem Zyklus viermal eine Änderung der Oxidationsstufe der Manganionen auf. Für den Koordinationschemiker stellt sich nun die Aufgabe, Modellkomplexe zu synthetisieren, deren Eigenschaften denen des PS II möglichst nahe kommen und somit zum Verständnis über den Aufbau und die Reaktionsweise beitragen. Eine Zielsetzung bestand nun darin, mit dem Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$   $\mu$ -Oxo-verbrückte zweikernige Komplexe zu synthetisieren und deren spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften eingehend zu untersuchen.

Aber auch einkernige Mangankomplexe mit den Oxidationsstufen +III und höher sind von Interesse. In der Literatur werden bisher nur wenige Komplexe mit einer  $\text{cis-X}_2\text{N}_4$ -Koordinationsumgebung beschrieben und insbesondere der Ligand ( $\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2$ ) sollte sich zur Synthese solcher Komplexe eignen. Einkernige Mangankomplexe finden unter anderen Anwendung in der katalytischen Oxidation organischer Substrate. So lassen sich mit den kationischen  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]$ -Komplexen<sup>28</sup> als Katalysator Olefine mit *t*-Butylhydroperoxid bzw. Iodosobenzol zu Epoxiden umwandeln und auch weitere sauerstofffunktionalisierte Produkte gewinnen. Der Reaktionsmechanismus dieser Reaktionen wird sehr kontrovers diskutiert. Sowohl radikalische als auch intermediär über eine  $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ -Spezies verlaufende Reaktionen werden vorgeschlagen. Zur katalytischen Oxidation von Alkanen und Olefinen dienen aber auch Mangankomplexe mit bipy-,<sup>29</sup>  $\text{tacn}$ -<sup>30</sup> oder Porphyrin-Liganden.<sup>31</sup>

Die Untersuchung der einkernigen Mangankomplexe auf eine mögliche katalytische Aktivität in Oxidationsreaktionen stellt somit eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit dar.

## 3.2. Einkernige Mangankomplexe

### 3.2.1. Synthese der einkernigen Mangankomplexe

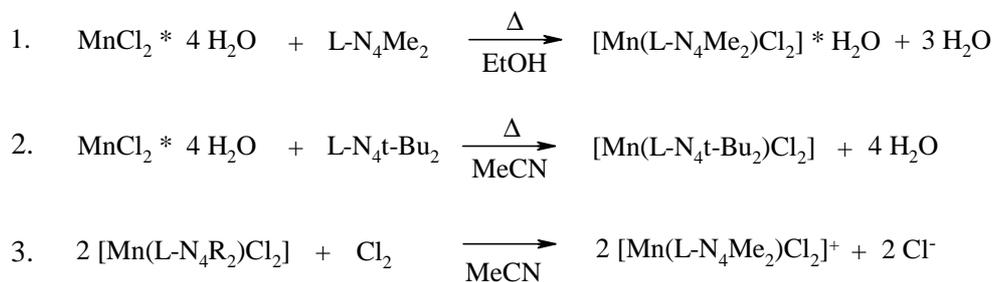
Die einkernigen cis-Dichloromangan(II)-Komplexe wurden aus  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und den entsprechenden Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und  $\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2$  hergestellt.

Im Fall von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2\text{Cl}]_2$  wurden äquimolare Mengen in Ethanol gelöst. Die Komplexierung vollzog sich sehr rasch, was an dem sofortigen Farbwechsel von farblos nach gelb erkennbar war. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung kurz unter Rückfluß gekocht. Aus der im Anschluß eingeeengten Lösung kristallisierte der Komplex in der Kälte mit einem Kristallwasser in sehr guten Ausbeuten (80%) aus.

Die Synthese von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  erfolgte ähnlich zum oben genannten Weg. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von  $\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2$  wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet und die Reaktionsdauer verlängert. Die Ausbeute des so erhaltenen Komplexes betrug rund 66%.

Die entsprechenden cis-Dichloromangan(III)-Komplexe wurden durch Oxidation aus den Mangan(II)-Komplexen hergestellt. Hier stehen zwei mögliche Wege zur Synthese zur Verfügung: die chemische und die elektrochemische Oxidation.

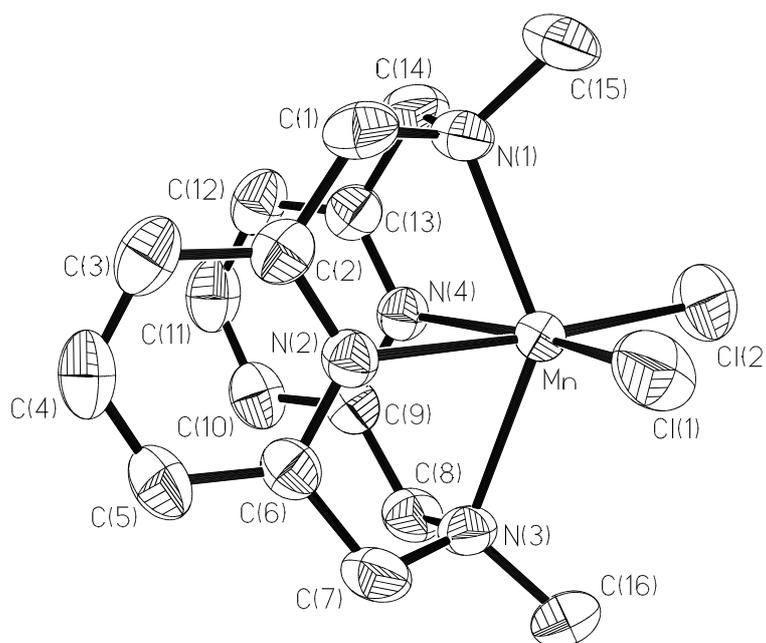
Letztendlich wurde jeweils die chemische Oxidation mittels Chlorgas in absoluten Acetonitril vorgenommen, wobei die Oxidation durch einen Farbwechsel von gelb nach rot angezeigt wurde. Die entstandenen Chlorid-Gegenanionen wurden anschließend durch Metathese gegen Perchlorationen ausgetauscht. Die Komplexe wurden durch Diffusion von Diethylether in die Lösung in guten bis sehr guten Ausbeuten kristallin erhalten.



**Abb. 24:** Synthese der einkernigen Mangan-Komplexe

### 3.2.2. Strukturen der cis-Dichloromangankomplexe

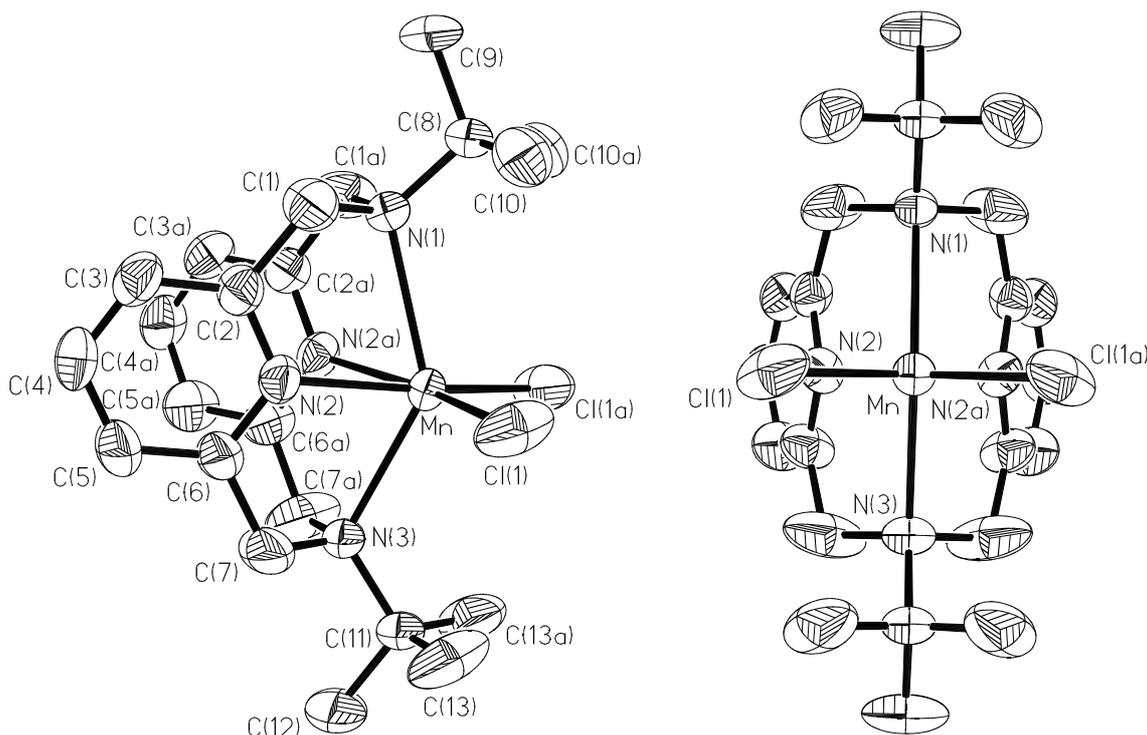
Von den cis-Dichloromangan(II) bzw. -(III)-Komplexen konnten die Strukturen durch Einkristallstrukturmessungen bestimmt werden. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Komplexe  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  (Abb. 25),  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (Abb. 26) und die Komplexkationen  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$  (Abb. 27) und  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]^+$  (Abb. 28) perspektivisch dargestellt.



**Abb. 25:** Perspektivische Ansicht von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$

In allen vier Komplexen sind die jeweiligen Makrozyklen vierzählige an die Manganionen gebunden. Die verbleibenden cis-ständigen Koordinationsstellen werden von Chloro-Liganden eingenommen. Insgesamt ergeben sich für die Manganionen verzerrt oktaedrische Koordinationssphären. Bis auf  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  besitzen sämtliche einkernigen Mangankomplexe annähernd eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. In den zwei Komplexen  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  ist jeweils eine kristallographisch bedingte Spiegelebene, die die  $N_{\text{Amin}}\text{-Mn-N}_{\text{Amin}}$ -Achse beinhaltet, vorhanden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Die Mn-Cl-Bindungslängen für die Mangan(II)-Komplexe sind nahezu identisch und betragen im Durchschnitt  $2.417 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . Damit liegen sie innerhalb des Bereiches von  $2.387 - 2.467 \text{ \AA}$  für bisher in der Literatur beschriebene cis-Dichloromangan(II)-Komplexe.<sup>32</sup>



**Abb. 26:** Perspektivische Darstellungen von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$

Die Bindungslängen der Mangan(II)-Ionen zu den Stickstoffatomen des Makrozyklus variieren untereinander. Die äquatorialen  $\text{Mn-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen besitzen in beiden Komplexen einen durchschnittlichen Wert von  $2.268 \pm 0.006 \text{ \AA}$  und sind damit wesentlich kürzer als die  $\text{Mn-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen. In  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  betragen die  $\text{Mn-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände  $2.358(2) \text{ \AA}$  und  $2.389(2) \text{ \AA}$ , während  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  mit  $2.566(4) \text{ \AA}$  und  $2.494(5) \text{ \AA}$  besonders große Bindungslängen aufweist. Die strukturell in der Literatur beschriebenen Mangan(II)-Komplexe mit einer  $\text{cis-X}_2\text{N}_4$ -Koordinationsumgebung und gleicher Chelatringgröße weisen nicht alle die gleiche Tendenz auf. Je nach Art des Liganden werden sehr individuelle Mangan-Stickstoffbindungen gefunden. Die  $\text{Mn-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände variieren von  $2.299 - 2.538 \text{ \AA}$  und die  $\text{Mn-N}_{\text{py}}$ -Abstände liegen in einem Bereich von  $2.217 - 2.453 \text{ \AA}$ .<sup>32,33</sup> Die extrem langen  $\text{Mn-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände lassen sich in  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  auf die großen Raumsprüche der t-Butyl-Gruppen zurückführen. Aufgrund der kristallographisch bedingten Spiegelebene entlang der  $\text{Cl-Mn-Cl}$ -Bindungsachsen sind die t-Butyl-Gruppen symmetrisch zu den Chloro-Liganden angeordnet. Dabei weichen die Chloro-Liganden dem sterischen Raumspruch der t-Butyl-Gruppen durch Ausbildung eines kleineren  $\text{Cl-Mn-Cl}$ -Bindungswinkels ( $91.6(1)^\circ$ ) aus. Üblicherweise werden in  $\text{cis-Dichloromangan(II)}$ -Komplexe durch die intrinsische Abstoßung

der Chloro-Liganden Bindungswinkel um  $100^\circ$  beobachtet.<sup>32a,32b</sup> So liegt ein entsprechender Bindungswinkel ( $100.72(4)^\circ$ ) ebenfalls im Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  vor, in dem die Methyl-Gruppen keine starken sterischen Wechselwirkungen mit den Chloro-Liganden eingehen. Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ergaben in beiden Fällen den spin-only-Wert von 5.92 B.M.. Demnach enthalten beide Komplexe high-spin Mangan(II)-Ionen. Nach Shannon besitzen Mangan(II)-Ionen in der high-spin-Konfiguration einen Ionenradius von  $0.97 \text{ \AA}$ .<sup>22</sup> Dementsprechend können in  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  recht lange Mn-N-Abstände verwirklicht werden, wodurch eine  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie ermöglicht wird. In den bekannten Komplexen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$ <sup>34</sup> und  $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$ <sup>34</sup> besitzen die Metallionen ( $\text{Fe}^{2+} = 0.92 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ni}^{2+} = 0.83 \text{ \AA}$ ) kleinere Ionenradien. Dadurch verkürzen sich auch die Metall-Stickstoff-Bindungslängen und der Ligand ist aufgrund der sterisch anspruchsvollen t-Butylgruppen nicht mehr in der Lage, die  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie aufrecht zu erhalten. Der Ligand verdrillt sich unter Reduzierung der Symmetrie ( $\text{C}_2$ -Symmetrie). Der nachfolgend beschriebene Mangan(III)-Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]^+$  weist ebenfalls diese Ligandverdrillung auf. Das Vorfinden einer annähernden  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie im Mangan(II)-Komplex unterstützt den magnetochemischen Befund des high-spin Zustandes, da das Vorliegen eines low-spin Mangan(II)-Ions mit einem Radius von  $0.81 \text{ \AA}$  aller Voraussicht nach auch eine Verdrillung des Liganden bewirkt hätte.

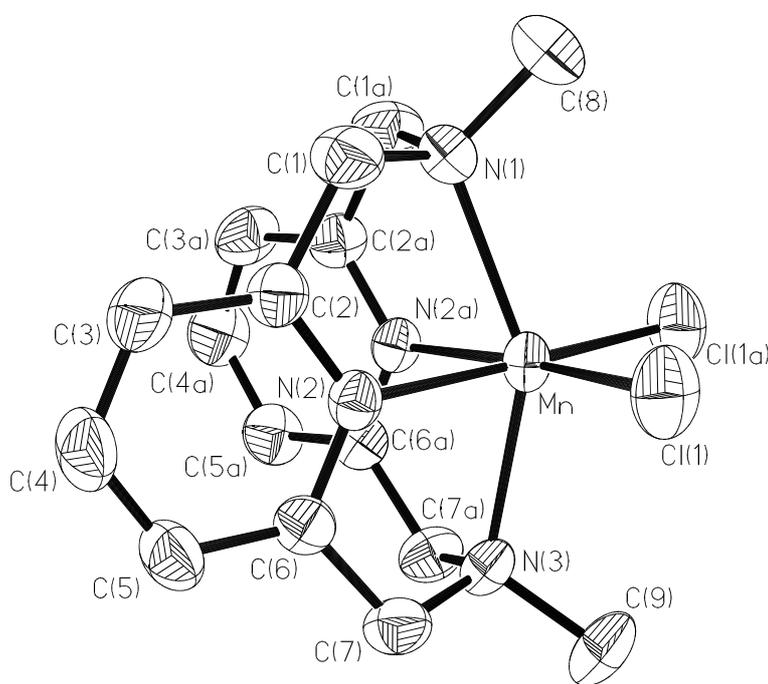
	$[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}_2]^a$	$[\text{Mn}(\text{L2})\text{Cl}_2]^b$	$[\text{Mn}(\text{L1})\text{Cl}_2]^{+a}$	$[\text{Mn}(\text{L2})\text{Cl}_2]^{+b}$
Mn-Cl(1)	2.422(1) Å	2.414(1) Å	2.224(1) Å	2.238(1) Å
Mn-Cl(2)	2.418(1) Å	2.414(1) Å	2.224(1) Å	2.245(1) Å
Mn-N(1)	2.358(2) Å	2.566(4) Å	2.305(3) Å	2.392(2) Å
Mn-N(2)	2.277(2) Å	2.268(3) Å	2.055(2) Å	2.025(2) Å
Mn-N(3)	2.389(2) Å	2.494(5) Å	2.280(3) Å	2.403(2) Å
Mn-N(4)	2.260(2) Å	2.268(3) Å	2.055(2) Å	2.015(2) Å
Cl(1)-Mn-Cl(2)	$100.72(4)^\circ$	$91.6(1)^\circ$	$91.82(6)^\circ$	$93.95(3)^\circ$
N(1)-Mn-N(3)	$138.80(8)^\circ$	$138.9(2)^\circ$	$149.1(1)^\circ$	$142.75(7)^\circ$
N(2)-Mn-N(4)	$73.65(8)^\circ$	$71.3(2)^\circ$	$80.1(1)^\circ$	$85.45(8)^\circ$

<sup>a</sup> L1 = L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>

<sup>b</sup> L2 = L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den cis-Dichloromangan(II/III)-Komplexen

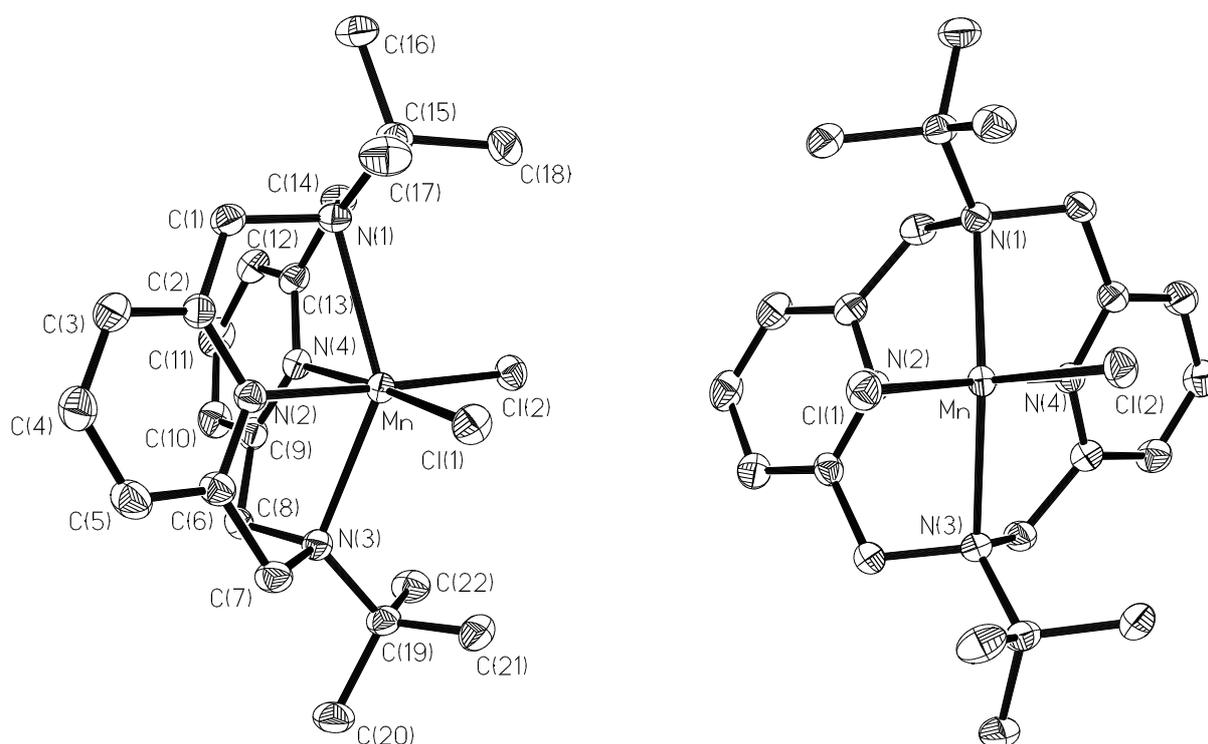
In den Mangan(III)-Komplexen werden Mn-Cl-Bindungslängen von 2.224(1) Å für  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  und 2.238(1) Å bzw. 2.245(1) Å für  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  gefunden. Aufgrund der leichten Disproportionierung von Mangan(III)-Ionen<sup>35</sup> sind nur wenige Komplexe, insbesondere solche mit einer cis-Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Koordinationsphäre, bekannt. So beträgt in  $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 2.5 \text{CH}_3\text{COOH}$  die Mn-Cl-Bindungslänge 2.248(3) Å.<sup>35</sup> In den Komplexen  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$  und  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]^+$  treten stark unterschiedliche Mn-N-Bindungslängen auf. Die Mn-N<sub>py</sub>-Bindungslängen betragen 2.055(2) Å für  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$  und 2.015(2) Å bzw. 2.025(2) Å für  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]^+$ . Die zwei in der Literatur vergleichbaren Mangan(III)-Komplexe mit Phenanthrolin-Liganden weisen Mn-N<sub>py</sub>-Abstände von 2.067 - 2.075 Å für auf.<sup>35,36</sup>



**Abb. 27:** Perspektivische Darstellung vom Komplexation  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$

Die Mn-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen sind dagegen wesentlich größer, was zum Teil durch die zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung bei einer d<sup>4</sup>-Elektronenkonfiguration hervorgerufen wird. Die Jahn-Teller-Verzerrung spiegelt sich insbesondere in der wesentlich größeren Differenz zwischen den Mn-N<sub>Amin</sub>- und den Mn-N<sub>py</sub>-Abständen in den Mangan(III)-Komplexen verglichen zu der Differenz in den jeweiligen Mangan(II)-Komplexen wider. Für  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$  betragen die Mn-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen 2.280(3) Å und 2.305(3) Å. Auch im Komplexation

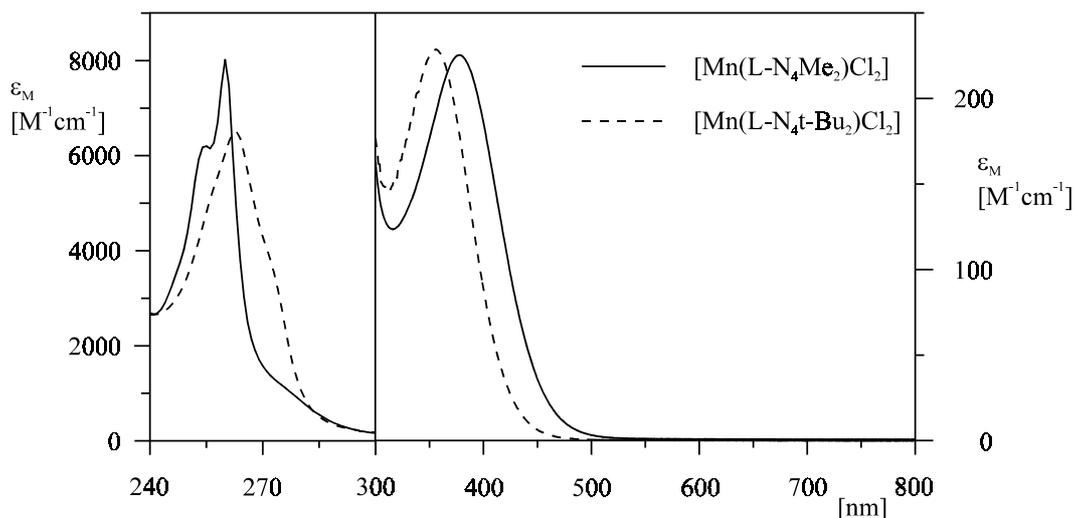
$[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]^+$  treten durch die Jahn-Teller-Verzerrung unterschiedliche Mn-N-Bindungslängen zu den vier sonst gleichen  $\text{N}_{\text{py}}$ -Atomen auf. Die magnetische Suszeptibilitätsmessung von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  mit einem Wert von 4.78 B.M. belegt, daß die Mangan(III)-Ionen in einem high-spin Zustand vorliegen.<sup>37</sup> Noch größere Mn- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen werden in  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]^+$  (2.392(2) Å bzw. 2.403(2) Å) gefunden. Hier spielt aber wiederum der sterische Raumanpruch der t-Butyl-Gruppen eine große Rolle. Wie bereits erwähnt, kommt es hier auch zu einer Verdrillung des Liganden L- $\text{N}_4\text{t-Bu}_2$ . Dadurch beschränken sich die van der Waals-Wechselwirkungen der t-Butyl-Gruppen annähernd auf nur einen der Chloro-Liganden.



**Abb. 28:** Perspektivische Darstellungen vom Komplekxation  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]^+$

### 3.2.3. Spektroskopische Untersuchungen

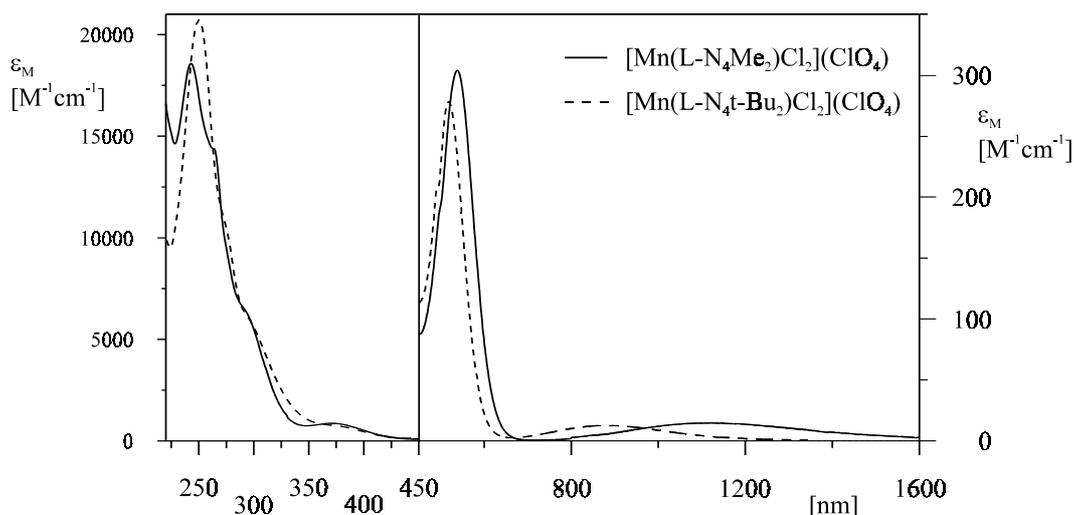
Die Abb. 29 zeigt die Elektronenanregungsspektren der beiden Mangan(II)-Komplexe in Acetonitril. Entsprechend der  $d^5$ -high-spin Elektronenkonfiguration treten keine spinerlaubten d-d-Übergänge auf und es sollten nur spinverbotene d-d-Übergänge mit einem molaren Extinktionskoeffizienten wesentlich kleiner 1 auftreten. Bei den beobachteten Absorptionsbanden handelt es sich aufgrund der Intensität um Charge-Transfer (CT)- bzw.  $\pi - \pi^*$ -Übergänge.



**Abb. 29:** Elektronenanregungsspektren der einkernigen Mangan(II)-Komplexe in Acetonitril

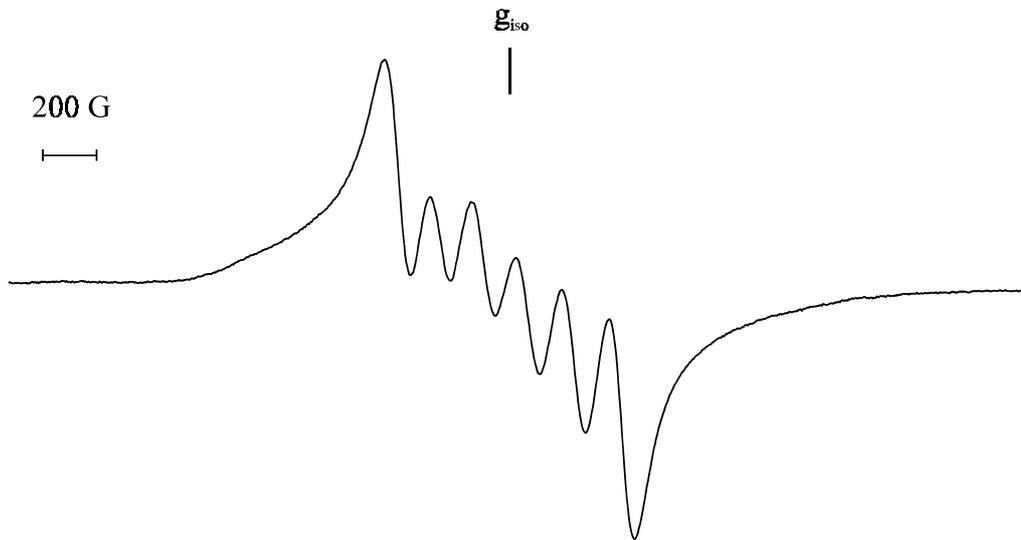
Die Elektronenanregungsspektren von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  und  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  in Acetonitril (Abb. 30) weisen jeweils zwei d-d-Übergänge auf.<sup>38</sup>

Die erste d-d-Absorptionsbande liegt bei 1144 nm ( $\epsilon_M = 15$ ) bzw. 876 nm ( $\epsilon_M = 13$ ) und wird aufgrund der vorliegenden Jahn-Teller-Verzerrung als  ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ -Übergang diskutiert. Der zweite Übergang ( ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{B}_{2g}, {}^5\text{E}_g$ ) wird bei 539 nm bzw. 519 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_M = 304$  und  $278$  beobachtet. Die bei beiden Komplexen auftretenden Absorptionsbanden um 370 nm ( $\epsilon_M \sim 830$ ) lassen sich als LMCT-Übergang interpretieren.



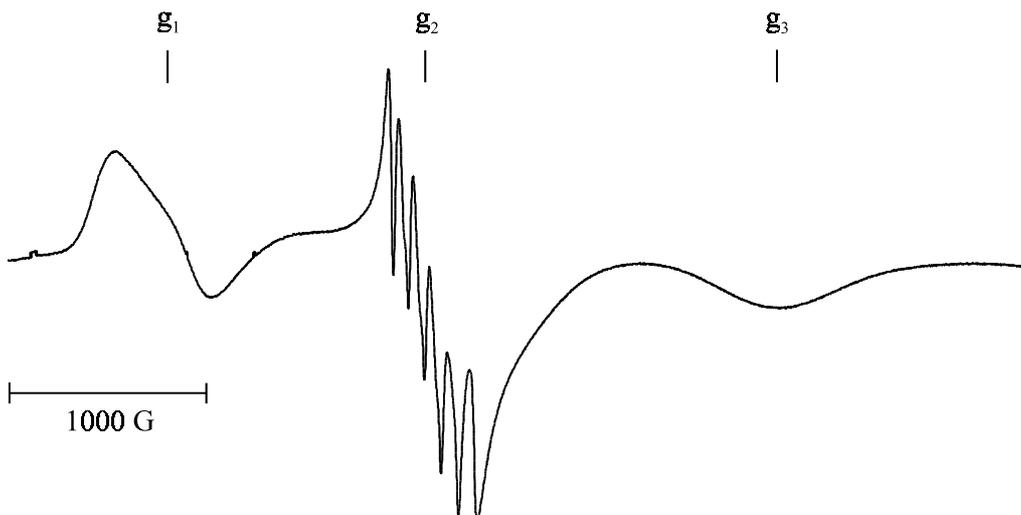
**Abb. 30:** Elektronenanregungsspektren der einkernigen Mangan(III)-Komplexe in Acetonitril

Der Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde ESR-spektroskopisch untersucht. Das Lösungsspektrum (Abb. 31) in EtOH bei 240 K weist ein Signal mit sechs Linien auf, das durch die Kopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin des Mangan(II)-Ions ( $I = 5/2$ ) hervorgerufen wird. Die Simulation des Spektrums ergab für  $g_{\text{iso}} = 1.991$  und  $A_{\text{iso}}^{\text{Mn}} = 77.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Die Art des Signals zeigt weiterhin, daß der Komplex auch in Lösung einkernig vorliegt.



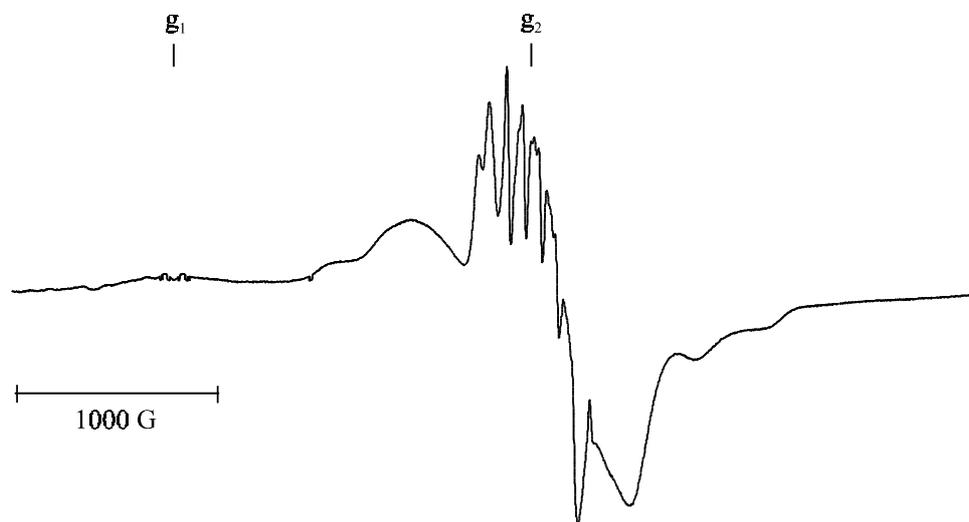
**Abb. 31:** ESR-Spektrum von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  in Ethanol bei 240 K

Das Spektrum (Abb. 32) der gefrorenen Lösung in Ethanol bei 112 K weist drei g-Werte ( $g_1 = 3.33$ ;  $g_2 = 2.01$  und  $g_3 = 1.03$ ) auf. Eine Simulation wurde bisher noch nicht vorgenommen.



**Abb. 32:** ESR-Spektrum von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  in Ethanol bei 112 K

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  in Ethanol konnte kein analoges Sechs-Linien-Spektrum bei 240 K beobachtet werden. Auch in Dimethylformamid (zweimal bessere Löslichkeit) läßt sich kein isotropes Signal detektieren. Das Pulverspektrum der gefrorenen Lösung (Abb. 33) mit g-Werten von 4.35 ( $g_1$ ) und 2.05 ( $g_2$ ) bei 112 K in Dimethylformamid zeigt ein komplexeres Signalmuster, auf dessen Simulation bisher verzichtet wurde.



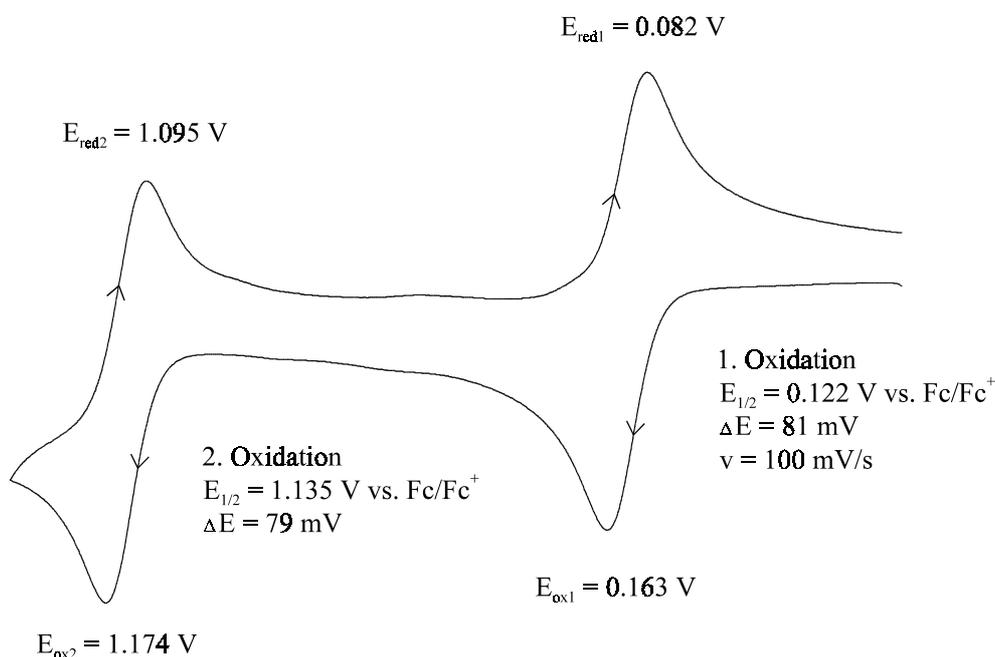
**Abb. 33:** ESR-Spektrum von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  in DMF bei 112 K

### 3.2.4. Elektrochemische Untersuchungen

Sämtliche elektrochemischen Messungen wurden in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösungen durchgeführt. Zur Referenzierung wurde Ferrocen als interner Standard zugesetzt.

Der Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  weist zwei Ein-Elektronenoxidationen (Abb. 34) auf. Das  $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ -Redoxpotential liegt bei 0.122 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten (200 - 10 mV/s) zeigen, daß die Peakseparierung  $\Delta E$  und das Stromstärkenverhältnis  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$  nahezu konstant bleiben. Die coulometrische Oxidation bei 0.332 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  von 0.99  $e^-$  pro Molekül und die sofortige Rückreduktion bei - 0.082 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  liefert 98% des Eduktes zurück. Der Komplex läßt sich demnach reversibel zu  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$  oxidieren. Das zweite Oxidationspotential tritt bei 1.135 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  auf. Auch hier handelt es sich um eine elektrochemisch reversible Oxidation. Die coulometrische Oxidation von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$  bei Raumtemperatur zeigt aber, daß das Oxidationsprodukt  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^{2+}$  innerhalb der coulometrischen Zeitskala (circa 30 min) nicht stabil ist. Nach einer Oxidation von 1.03  $e^-$  pro Molekül bei 1.335 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  wird noch ein merklicher

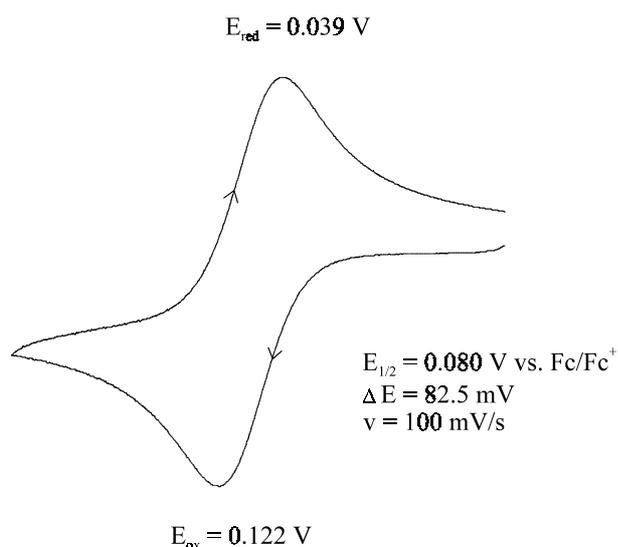
Reststromfluß beobachtet. Eine sofortige Rückreduktion bei 0.935 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> nach der quantitativen Oxidation liefert nur noch 90% des Eduktes zurück.



**Abb. 34:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  in Acetonitril

Es wurde ein Versuch unternommen, das Oxidationsprodukt zu isolieren, weil einkernige Mangan(IV)-Komplexe sehr selten sind. Dazu wurde eine größere Menge (65 mg) bei -40°C coulometrisch oxidiert. Durch Diffusion von Diethylether bei -25°C in die braune Lösung konnte bislang der erwartete Komplex nicht isoliert werden. Bis zu einem Potential von -2.4 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> wird keine Reduktion beobachtet.

Das Cyclovoltammogramm von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (Abb. 35) zeigt bei 0.08 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> eine reversible Oxidation. Die coulometrische Oxidation bei 0.3 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> von 1.01 e<sup>-</sup> pro Molekül bestätigt, daß ein Ein-Elektronenschritt vorliegt. Durch Rückreduktion bei -0.15 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> lassen sich 98% des Eduktes zurückgewinnen. Desweiteren werden innerhalb des für Acetonitrillösungen möglichen Messbereichs (1.6 bis -2.4 V) jeweils eine quasi-reversible Oxidation bei 1.42 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> und eine quasi-reversible Reduktion bei -2.29 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> beobachtet. Auf coulometrische



**Abb. 35:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  in MeCN

Untersuchungen wurde verzichtet, da sich die Redoxpotentiale jeweils zu sehr am Rande des für Acetonitril möglichen Meßfensters befinden.

### 3.2.5. Reaktivität

Die Komplexe  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  und  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  wurden in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität bei der Oxidation organischer Substrate mit t-Butylhydroperoxid und Iodosobenzol untersucht. Als organische Substrate wurden im Rahmen dieser Arbeit Cyclohexan, Cyclohexen und Styrol verwendet.

Dazu wurden jeweils 100  $\mu\text{l}$  Substrat (Cyclohexan 0.93 mmol; Cyclohexen 0.99 mmol; Styrol 0.86 mmol), 200  $\mu\text{l}$  t-Butylhydroperoxid (1.56 mmol) bzw. 200 mg Iodosobenzol (0.91 mmol) in 2 ml Lösungsmittel unter Zusatz von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  /  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  (je 0.0243 mmol, 10/12 mg) bzw.  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (0.0209 mmol, 10 mg) 12 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Diethylether versetzt und auf die gebildeten Produkte analysiert. Die Identifizierung erfolgte durch GC-MS und vergleichender Gaschromatographie. Zur Quantifizierung wurde als interner Standard Isopropylphenylketon zugesetzt. Als Kontrollexperimente wurden die jeweiligen Reaktionen ohne Zusatz der entsprechenden Komplexe durchgeführt und analysiert. In den Tabellen 6-8 sind die Ergebnisse der durchgeführten Umsetzungen zusammengefaßt. Die Ausbeuten (in %) der Hauptprodukte sind jeweils auf die eingesetzte Komplexmenge bezogen.

	Cyclohexan PhIO/EtOH	Cyclohexan TBHP/EtOH	Cyclohexan TBHP/MeCN	
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$	keine Reaktion	keine Reaktion	Cyclohexanon Cyclohexanol	210 <sup>a)</sup> 170
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$	nicht durchgeführt	keine Reaktion	Cyclohexanon Cyclohexanol	120 80
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$	nicht durchgeführt	keine Reaktion	Cyclohexanon Cyclohexanol	60 70

a) Ausbeute in % bezogen auf den Komplex

**Tabelle 6:** Umsetzungen der Mangankomplexe mit Cyclohexan

	Cyclohexen PhIO/EtOH	Cyclohexen TBHP/EtOH	Cyclohexen TBHP/MeCN	
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$	keine Reaktion	keine Reaktion	Cyclohexenon Cyclohexenol	300 <sup>a)</sup> 10
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$	keine Reaktion	keine Reaktion	Cyclohexenon Cyclohexenol	300 20
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$	keine Reaktion	keine Reaktion	Cyclohexenon	70

a) Ausbeute in % bezogen auf den Komplex

**Tabelle 7:** Umsetzungen der Mangankomplexe mit Cyclohexen

	Styrol PhIO/EtOH		Styrol TBHP/EtOH		Styrol TBHP/MeCN	
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$	keine Reaktion		Epoxystryrol Benzaldehyd	40 <sup>a)</sup> 10	Epoxystryrol Benzaldehyd	180 180
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$	keine Reaktion		keine Reaktion		Epoxystryrol Benzaldehyd	250 150
$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$	Epoxystryrol	100	Epoxystryrol	100	Epoxystryrol	60

a) Ausbeute in % bezogen auf den Komplex

**Tabelle 8:** Umsetzungen der Mangankomplexe mit Styrol

Die Ergebnisse zeigen, daß durchaus Umsetzungen beobachtet werden können. Allerdings kann von einer katalytischen Aktivität im eigentlichen Sinne nicht mehr gesprochen werden.

In Verbindung mit Iodosobenzol zeigen die Komplexe in Ethanol so gut wie keine Aktivität. Nur  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  vermag aus Styrol stöchiometrische Mengen Epoxystryrol zu bilden. Da Iodosobenzol in Acetonitril fast unlöslich ist, wurde auf entsprechende Untersuchungen in diesem Lösungsmittel verzichtet.

Auch die Oxidationsergebnisse mit t-Butylhydroperoxid in Ethanol in Gegenwart der Komplexe sind enttäuschend. Weder bei Cyclohexan noch Cyclohexen lassen sich Oxidationsprodukte beobachten. Nur bei der Oxidation von Styrol werden geringe Mengen an Epoxystryrol und Benzaldehyd festgestellt.

Die höchste Aktivität der Komplexe tritt mit t-Butylhydroperoxid in Acetonitril auf. Die Oxidation von Cyclohexan ergibt als Hauptprodukte Cyclohexanon und Cyclohexanol. Mit  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  werden Ausbeuten von 210% und 170% erreicht, während  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  nur 120% und 80% liefert. Cyclohexen wird fast ausschließlich zu Cyclohexanon oxidiert. Mit den L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>-haltigen Komplexen werden jeweils Ausbeuten von 300% erzielt. Weiterhin werden noch Spuren von Cyclohexenol gefunden. Die Oxidation von Styrol mit t-Butylhydroperoxid in Acetonitril liefert mit  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  Ausbeuten von je 180% für Epoxystyrol und Benzaldehyd. Beim Einsatz von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$  erhöht sich die Ausbeute für Epoxystyrol auf 250%, während sie für Benzaldehyd auf 150% absinkt. Die Ergebnisse mit  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  zeigen, daß der Austausch der Methylgruppen durch sterisch anspruchsvollere t-Butylgruppen die Umsetzungen stark verlangsamt. Außerdem ergab die Produktanalyse, daß noch erhebliche Mengen an t-Butylhydroperoxid vorhanden waren. Im Fall der L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>-haltigen Komplexe wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen kein Oxidationsmittel mehr beobachtet. Demnach katalysieren diese Komplexe auch die Zersetzung von t-Butylhydroperoxid, das somit für die Substratoxidation nicht mehr zur Verfügung steht. Daß eine Oxidation der Manganionen bei allen eingesetzten Komplexen stattfindet, wird auch an dem Farbwechsel (gelb → grün → braun) der Reaktionslösungen ersichtlich.

### 3.3. Zweikernige Mangankomplexe

#### 3.3.1. Synthese von $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$

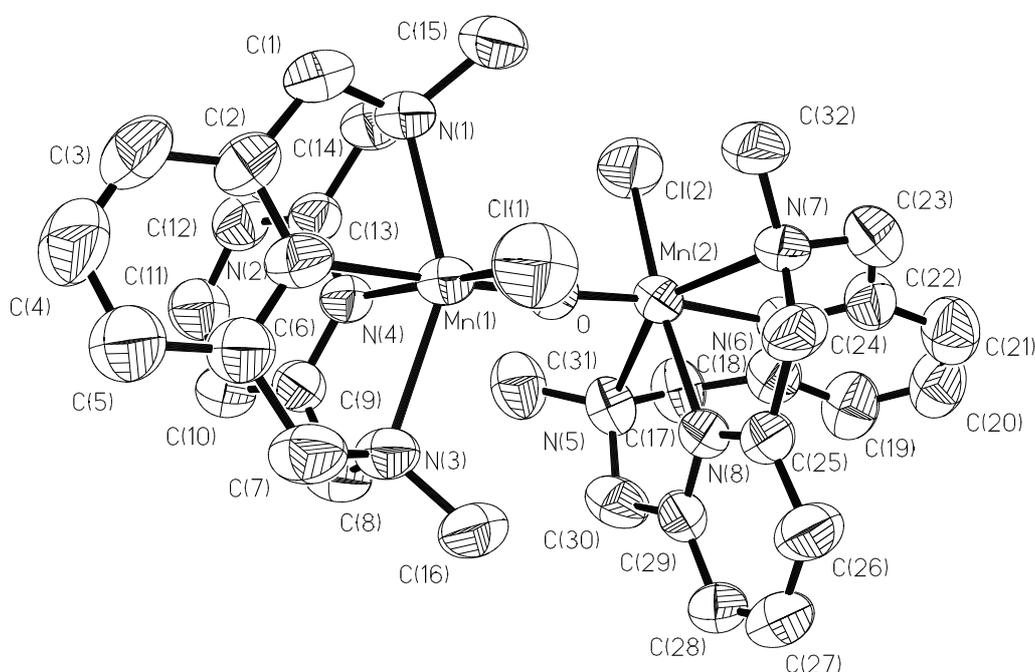
Durch Umsetzung von  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  mit Iodosobenzol in Ethanol wurde ein neuer Komplex der Zusammensetzung  $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}]^{2+}$  erhalten. Im größeren Maßstab (0.5 mmol) wurde zunächst aus  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  in situ der Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  hergestellt und danach mit Iodosobenzol im Überschuß versetzt. Nach 3 Tagen wurde ein Äquivalent Natriumperchlorat zugesetzt und das Lösungsmittel Ethanol gegen Acetonitril ausgetauscht. Nach einer Filtration läßt sich der Komplex durch Diffusion von Diethylether in die Lösung analysenrein herstellen. Aus der braunen Reaktionslösung kristallisiert  $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  in Form dunkelgrüner Kristallblättchen aus. Durch die Verwendung des protischen Lösungsmittels (Ethanol) bzw. Spuren von Wasser könnten als Nebenprodukte auch Hydroxy-Mangan(III)-Spezies entstanden sein, die für die braune Farbe der Reaktionslösung verantwortlich sind. Eine weitere Möglichkeit bestände darin, daß sich zuerst ein bis- $\mu$ -Oxo-Mangan(III)-Komplex bildet, der aber bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen zu dem isolierbaren Komplex reagiert. Die Instabilität von  $\mu$ -Oxo-Brücken als auch von  $\mu$ -Acetato-Brücken in Mangankomplexen wird mehrfach in der Literatur beschrieben.<sup>35,39</sup> Ein Versuch ausgehend von  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Iodosobenzol als Oxidationsmittel führt zwar zu einer Braunfärbung der Lösung, aber nicht zu einer isolierbaren  $[\{\text{Mn}^{\text{III/III}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2\text{O}_2](\text{ClO}_4)_2$ -Verbindung. Allerdings muß hier angemerkt werden, daß die Bildung einer bis- $\mu$ -Oxo-Spezies mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  aufgrund der bisher vorliegenden Erkenntnisse zum Komplexierungsverhalten des Liganden sehr unwahrscheinlich ist, da sich in diesem Fall die sich gegenüberliegenden Methylgruppen gegenseitig sterisch behindern würden.

#### 3.3.2. Struktur von $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{BPh}_4)_2$

Die Strukturbestimmung des Komplexes konnte erst mit Tetraphenylborat-Gegenanionen erfolgreich durchgeführt werden, da nun dunkelgrüne, vermessbare Kristallnadeln isoliert wurden. Dazu wurde anstelle von Natriumperchlorat die entsprechende Menge Natriumtetraphenylborat dem Reaktionsansatz zugesetzt und die Synthese ansonsten analog fortgeführt. Weiterhin muß zur Strukturanalyse angemerkt werden, daß im Kristallgitter noch ein halbes,

fehlgeordnetes Diethylether-Molekül pro Komplex vorliegt. In Abbildung 36 ist das Komplexkation  $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}]^{2+}$  perspektivisch abgebildet und in Tabelle 9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

In dem zweikernigen Komplex besitzen die beiden Mangan(III)-Zentren eine oktaedrische Koordinationssphäre und die Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  sind jeweils vierzählig an die Metallionen gebunden. Es treten wie bei den einkernigen Mangan(III)-Komplexen unterschiedliche Mn-N-Bindungslängen auf. Die  $\text{Mn-N}_{\text{py}}$ -Bindungslänge beträgt im Durchschnitt  $2.051 \pm 0.023 \text{ \AA}$ , während die  $\text{Mn-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen durch die zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung  $2.267\text{-}2.321 \text{ \AA}$  betragen. Auch die N-Mn-N-Bindungswinkel (s. Tabelle 5) zeigen, daß keine Unterschiede hinsichtlich der Koordination der Liganden zwischen den ein- und den zweikernigen Komplexen auftreten.



**Abb. 36:** Perspektivische Darstellung vom Komplexkation  $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}]^{2+}$

Eine der beiden in *cis*-Stellung verbleibenden Koordinationsstellen wird jeweils von einem Chloro-Liganden besetzt. Die Mn-Cl-Bindungslängen sind identisch und betragen im Durchschnitt  $2.274 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Verbunden sind die Manganionen durch eine fast lineare  $\mu$ -Oxo-Brücke ( $175.1^\circ$ ) mit Mn-O-Bindungslängen von  $1.762(5)$  bzw.  $1.759(5) \text{ \AA}$ . Die sterische Wechselwirkung der Methyl-Gruppen von den zwei Liganden wird dadurch unterbunden, daß eine Verdrillung auftritt. Somit stehen die Chloro-Liganden in einem Winkel von  $117.4^\circ$

zueinander. Dieser Befund spricht dafür, daß ein bis- $\mu$ -Oxo-Mangankomplex mit dem Liganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> nicht verwirklicht werden kann.

[{\text{Mn(L-N}_4\text{Me}_2\text{)Cl}\}_2\text{O}](\text{BPh}_4)_2			
Mn(1)-Cl(1)	2.272 (3) Å	Mn(2)-Cl(2)	2.273 (2) Å
Mn(1)-O	1.762 (5) Å	Mn(2)-O	1.759 (5) Å
Mn(1)-N(1)	2.268 (5) Å	Mn(2)-N(5)	2.317 (6) Å
Mn(1)-N(2)	2.043 (6) Å	Mn(2)-N(6)	2.030 (6) Å
Mn(1)-N(3)	2.321 (6) Å	Mn(2)-N(7)	2.273 (6) Å
Mn(1)-N(4)	2.074 (6) Å	Mn(2)-N(8)	2.056 (6) Å
Cl(1)-Mn(1)-O	99.2 (2)°	Cl(2)-Mn(2)-O	98.6 (2)°
N(1)-Mn(1)-N(3)	147.9 (2)°	N(5)-Mn(2)-N(7)	148.0 (2)°
N(2)-Mn(1)-N(4)	78.6 (2)°	N(6)-Mn(2)-N(8)	79.1 (2)°
Mn(1)-O-Mn(2)	175.1 (3)°		

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in dem Komplexkation [Mn(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl]<sub>2</sub>O<sup>2+</sup>

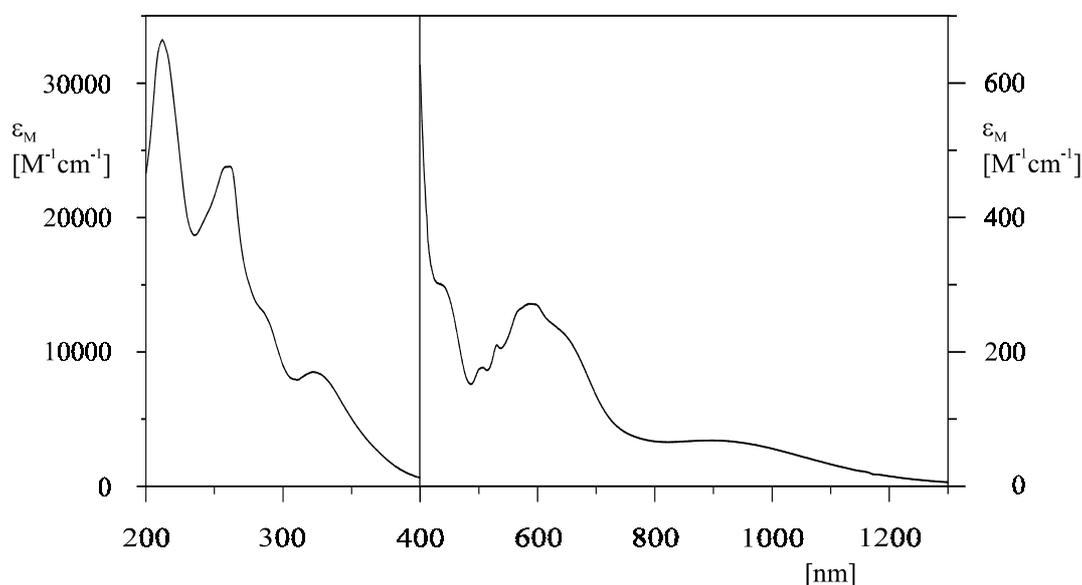
Dieses Strukturmotiv ist für Mangan(III)-Komplexe sehr selten und in der Form erst einmal in der Literatur erwähnt. In dem von Horner et al.<sup>40</sup> beschriebenen Komplex sind die Mangan(III)-Ionen jeweils von vier stickstoffdonorhaltigen Liganden, einem Phenolat-Liganden und dem verbrückenden Oxo-Liganden oktaedrisch umgeben. Der  $\mu$ -Oxo-Ligand und der Phenolat-Ligand sind dabei cis-ständig. Die Mn-N-Bindungslängen der dazu trans-ständigen Stickstoffdonoratome (2.168(5) Å und 2.000(5) Å) sind aufgrund des Jahn-Teller-Effekts ebenfalls kürzer als die der zwei noch verbleibenden Stickstoffdonoratome (2.226(6) Å und 2.248(6) Å). Die Mn-O-Bindungslänge liegt mit 1.758(2) Å in einem vergleichbaren Bereich. Ansonsten wird die oktaedrische Koordinationssphäre von zweikernigen Mangan(III)-Komplexen mit drei bis vier Stickstoffdonoratomen nur von  $\mu$ -Oxo- bzw.  $\mu$ -Oxo und  $\mu$ -Carboxylato-Brücken abgesättigt. In diesen Fällen liegt aber keine lineare Brücke vor. Lineare  $\mu$ -Oxo-Brücken findet man sonst nur bei den wenigen strukturell beschriebenen Mangan-Phthalocyanato-Komplexen.<sup>41</sup> Hier stehen aber die zwei verbleibenden Koordinationsstellen trans zueinander. Einen weiteren zweikernigen Mangan(III)-Komplex mit einer linearen  $\mu$ -Oxo-Brücke wurde von Kitajima et al.

beschrieben.<sup>42</sup> Hier sind allerdings die Manganionen nur fünffach koordiniert und als Ligand wurde ein durch die Synthese derivatisiertes tris(Pyrazolyl)borat-Gerüst verwendet.

### 3.3.3. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum wird die asymmetrische Mn-O-Mn-Streckschwingung bei  $866\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Das Resonanz-Raman-Experiment ( $\nu_{\text{Laser}} = 514.5\text{ nm}$ ) liefert die symmetrische Mn-O-Mn-Streckschwingung bei  $400\text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu werden in  $\mu$ -Oxo-bis- $\mu$ -Carboxylato-verbrückten-Mangan(III)-Komplexen, in denen die Mn-O-Mn-Bindungswinkel rund  $122^\circ$  betragen, für die asymmetrische Schwingung Werte um  $720\text{ cm}^{-1}$  und für die symmetrische Schwingung Werte um  $560\text{ cm}^{-1}$  gefunden.<sup>43</sup> Somit sinkt der Wert für die asymmetrische Schwingung und der für die symmetrische steigt, wenn der Mn-O-Mn-Bindungswinkel kleiner wird. Der gleiche Trend tritt auch bei  $\mu$ -Oxo-verbrückten-Eisen(III)-Komplexen<sup>34</sup> auf und in einer ausführlichen Studie wurde eine Korrelation zwischen dem Bindungswinkel und den Fe-O-Fe-Streckschwingungen in zweikernigen Eisenkomplexen gefunden.<sup>44</sup>

Das Elektronenanregungsspektrum (Abb. 37) von  $[(\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl})_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  in Acetonitril zeigt im Bereich von  $400\text{ nm}$  aufwärts eine Vielzahl von Banden, die nicht alle einfachen d-d-Übergängen entsprechen können.



**Abb. 37:** Elektronenanregungsspektrum von  $[(\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl})_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  in Acetonitril

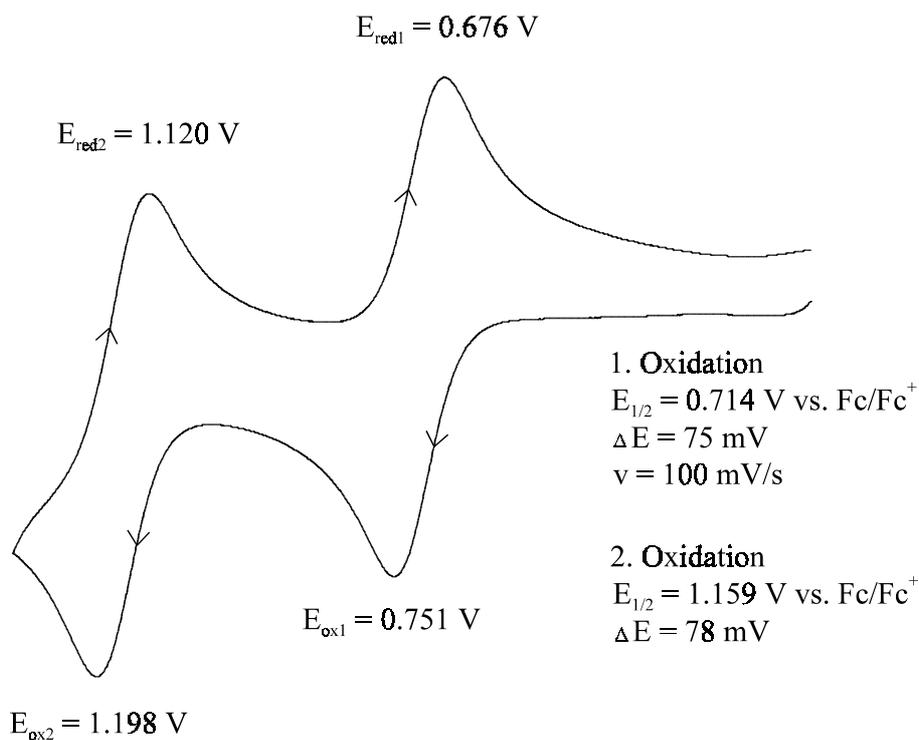
Mit dem Ergebnis aus dem Resonanz-Raman-Experiment sollte es sich bei der Schulter bei  $432$

nm ( $\epsilon = 301 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) um einen O→Mn-LMCT-Übergang handeln. Die beiden scharfen Absorptionsbanden bei 507 und 531 nm könnten von der gleichzeitigen Anregung zweier Elektronen (simultaneous pair excitations) herrühren.<sup>45</sup> Ein vergleichbares Spektrum liefert der Komplex  $[(\text{tacn})_2\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-MeCO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wo ebenfalls zwei scharfe Banden auftreten und diese Art der Anregung als Erklärungsansatz dient.<sup>42a,46</sup> Lediglich die Absorptionsbande bei 898 nm ( $\epsilon = 68 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) kann mit einiger Sicherheit dem  ${}^5\text{B}_{1g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$ -Übergang zugeordnet werden.

### 3.3.4. Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Messungen am zweikernigen Komplex wurden in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösungen mit Ferrocen als internem Standard durchgeführt.

Der Komplex weist zwei reversible Redoxprozesse (Abb. 38) bei 0.713 V und 1.159 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> auf.

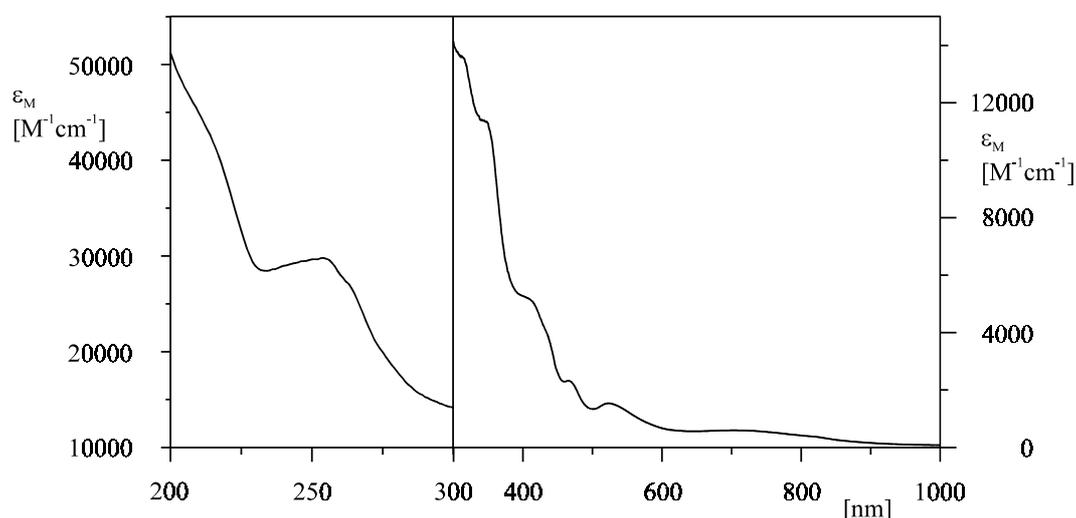


**Abb. 38:** Cyclovoltammogramm von  $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}]^{2+}$  in MeCN

Es handelt sich hier um zwei Ein-Elektronenschritte. Der Komplex lässt sich zunächst in einen gemischtvalenten Mangan(III/IV)-Komplex und danach in einen zweikernigen Mangan(IV/IV)-Komplex überführen. Die coulometrische Oxidation bei 0.92 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> von 1.01 e<sup>-</sup> pro Molekül und die sofortige Rückreduktion bei 0.52 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> liefert allerdings nur 91% des

Eduktes zurück. Auch bei tiefen Temperaturen ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) tritt keine Verbesserung ein. Es wird auch nach einer quantitativen Oxidation noch ein merklicher Stromfluß beobachtet.

Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß sich der Komplex schon innerhalb der coulometrischen Zeitskala teilweise zersetzt. Vielleicht handelt es sich aber auch nur um eine geringfügige Verunreinigung, denn in der Literatur werden die gemischtvalenten Mangan(III/IV)-Komplexe als stabile Verbindungen beschrieben.<sup>47</sup> Allerdings liegen dann die Komplexe vorwiegend bis- $\mu$ -Oxo-verbrückt vor. Präparativ konnte der gemischtvalente Komplex bisher leider noch nicht synthetisiert werden. Für die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften (UV-vis, ESR) wurden aber entsprechende Mengen in situ elektrochemisch hergestellt. In der Abb. 39 ist das Elektronenanregungsspektrum in 0.2 M TBAP/Acetonitril dargestellt.

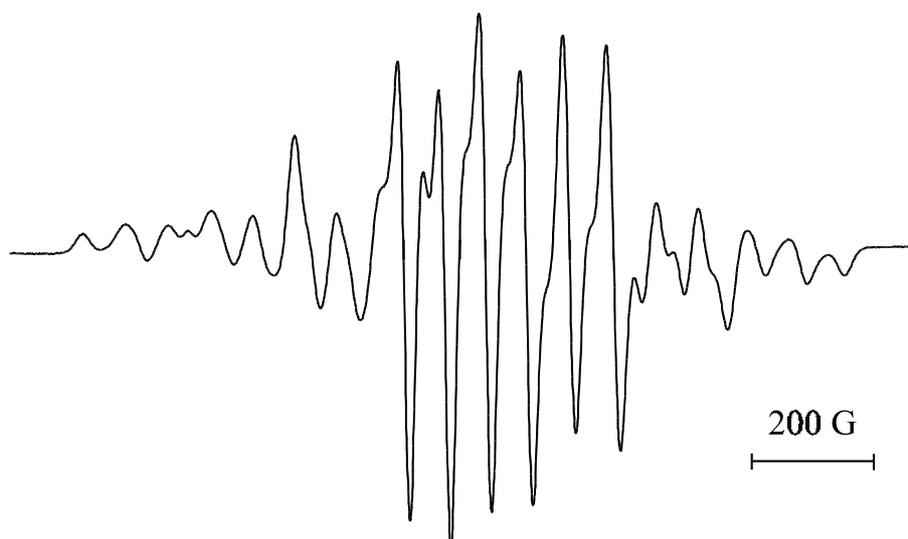


**Abb. 39:** Elektronenanregungsspektrum vom elektrochemisch hergestellten Komplex  $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$  in 0.2 M TBAP/Acetonitril

Da die coulometrische Oxidation nicht ganz reversibel verläuft, sind die molaren Extinktionskoeffizienten eventuell um ca. 10% zu niedrig bestimmt worden. Die Absorptionsbanden bei 446 nm ( $\epsilon = 2319 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 523 nm ( $\epsilon = 1537 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 704 nm ( $\epsilon = 596 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) liegen im Bereich der zu erwartenden d-d-Banden für Mangan(III/IV)-Komplexe. Eine genaue Zuordnung kann allerdings nicht getroffen werden. So bestände die Möglichkeit, daß es sich bei der Absorptionsbande um 704 nm um eine "intervalence-transfer"-Bande handelt. Aufgrund des hohen Oxidationspotentials des entsprechenden Mangan(IV/IV)-Komplexes und der gewissen Unsicherheit hinsichtlich des Elektronenanregungsspektrums des Mangan(III/IV)-Komplexes

wurde kein Elektronenanregungsspektrum der Mangan(IV/IV)-Spezies aufgenommen. Das Auftreten einer neuen Bande beim Vergleich dieser drei Spektren in dem oben genannten Bereich wäre ein klarer Beweis für eine “intervalence-transfer”-Bande.<sup>48</sup> Allerdings ist die Beobachtung so einer Bande anscheinend nicht zwingend, da nicht alle literaturbekannten gemischtvalenten Mangan(III/IV)-Komplexe eine “intervalence-transfer”-Bande aufweisen.<sup>46b,49</sup>

Das ESR-Spektrum (Abb. 40) der eingefrorenen Lösung (0.2 M TBAP/MeCN) zeigt bei 110 K ein komplexes Signal von 18 Linien. Die Art des Signals ist typisch für gemischtvalente Mn(III)/(IV)-Komplexe, die antiferromagnetisch gekoppelt sind und in denen die Manganionen unterschiedliche Oxidationsstufen besitzen. Eine vorläufige Anpassung des Spektrum ergab folgende Werte:  $g_x = 1.987$ ;  $g_y = 1.997$ ;  $g_z = 2.011$ ;  $A_{1x} = 108.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{1y} = 165.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{1z} = 165.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{2x} = 65.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $A_{2y} = 69.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  und  $A_{2z} = 66.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 40:** ESR-Spektrum von  $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}]^{3+}$  in 0.2 M TBAP/MeCN bei 110 K

### 3.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Mangankomplexe

Mit den Liganden  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4t-Bu_2$  können erfolgreich die einkernigen cis-Dichloromangan(II)- bzw. (III)-Komplexe synthetisiert werden. Insbesondere die Mangan(III)-Komplexe sind hervorzuheben, da bisher nur sehr wenige strukturell beschriebene einkernige Mangan(III)-Komplexe existieren. Aufgrund des Koordinationsverhaltens der  $L-N_4R_2$ -Liganden werden zudem cis-ständige  $X_2N_4$ -Koordinationsphären an den Metallionen verwirklicht.

Eine katalytische Aktivität dieser Komplexe in Oxidationsreaktionen mit organischen Substraten konnte nicht festgestellt werden. Es wurden nur leicht erhöhte stöchiometrische Umsetzungen beobachtet. Weiterhin wird das Oxidationsmittel t-Butylhydroperoxid bei Anwesenheit der  $L-N_4Me_2$ -haltigen Mangankomplexe zersetzt. Ob der Austausch der cis-ständigen Chloro-Liganden zu einer höheren Reaktivität führt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

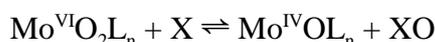
Die Oxidation von  $[Mn(L-N_4Me_2)Cl_2]$  mit Iodosobenzol bzw. t-Butylhydroperoxid führt zu dem zweikernigen Komplex  $[{Mn(L-N_4Me_2)Cl}_2O](ClO_4)_2$ . Mit Hilfe des Liganden  $L-N_4Me_2$  und seiner spezifischen Koordinationsweise ist die Synthese sowie die strukturelle Beschreibung eines zweikernigen Mangankomplex mit einer linearen  $\mu$ -Oxo-Brücke gelungen. Dieses Strukturmotiv ist in der Komplexchemie des Mangans sehr selten. Der Komplex läßt sich sukzessive über einen gemischtvalenten Mn(III/IV)-Komplex zu einem Mn(IV/IV)-Komplex oxidieren. Die Untersuchung der spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften ist noch nicht vollständig abgeschlossen.

Das Reaktionsverhalten von  $L-N_4t-Bu_2$ -haltigen Verbindungen zeigt dagegen eindeutig, daß die Bildung von zweikernigen Komplexen erfolgreich durch die Wahl von sperrigen Substituenten an den Aminstickstoffatomen unterdrückt werden kann.

## 4. Diazapyridinophankomplexe von Metallen der VI. Nebengruppe

### 4.1. Einleitung

Zielsetzung bei der Komplexierung von Metallen der VI. Nebengruppe war die Synthese eines cis-Dioxo-Molybdän-Komplexes. Molybdän in der Oxidationsstufe +6 mit einer  $d^0$ -Elektronenkonfiguration sollte stabile cis-Dioxo-Komplexe ausbilden können. Der diamagnetische Komplex würde sich besonders leicht durch NMR-Spektroskopie charakterisieren lassen. Der Grund für die Synthese dieser Zielverbindung war der Einsatz eines solchen Komplexes als Sauerstofftransferreagenz. In einer Vielzahl von Artikeln unterschiedlicher Arbeitsgruppen wird der Sauerstofftransfer auf organische Substrate beschrieben.<sup>50</sup>



Allerdings fanden bisher überwiegend anionische Liganden mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Donoratome Anwendung, so daß die Komplexe oftmals in anionischer Form vorlagen. Die Synthese eines kationischen cis-Dioxo-Molybdän-Komplexes mit einer  $\text{O}_2\text{N}_4$ -Koordinationsphäre würde eine neue Stoffgruppe innerhalb der Dioxo-Molybdän-Komplexchemie darstellen.

Durch Variation der Edukte ( $\text{MoOCl}_4$ ,  $[\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_4\text{NCl}$ ,  $\text{MoCl}_2\text{O}_2$ ) als auch der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) wurde bislang nicht die gewünschte Verbindung gewonnen. Auch mit den Molybdänverbindungen  $[\text{MoBr}_2(\text{CO})_4]$ ,  $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{THF}$  und  $\text{MoCl}_5$  konnten keine definierbaren Produkte erhalten werden.

Der Einstieg in die Koordinationschemie von Molybdän mit Diazapyridinophanen gelang erst durch den Einsatz von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  als Vorstufe. Es wurde ein Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Mo}(\text{L}-\text{N}_4\text{R}_2)(\text{CO})_3]$  erhalten. Die Untersuchung der hierbei beobachteten ungewöhnlichen dreizähligen Koordinationsweise von  $\text{L}-\text{N}_4\text{R}_2$  und insbesondere das dynamische Verhalten dieser Komplexe in Lösung ist Gegenstand dieses Kapitels.

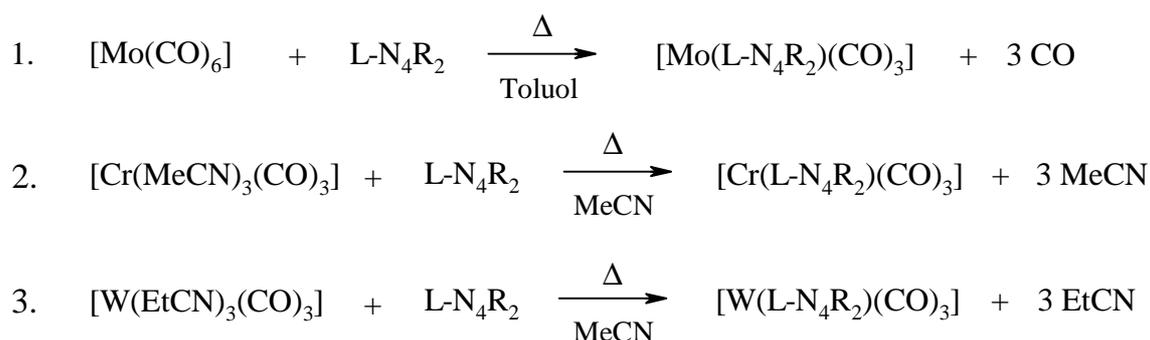
## 4.2. Synthese der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe

Ausgehend von den Hexacarbonylmetallverbindungen der VI. Nebengruppe wurden erfolgreich sämtliche Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe mit den Liganden  $L-N_4H_2$ ,  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4t-Bu_2$  hergestellt.

Im Fall der Molybdänkomplexe erfolgte die Synthese unter einer Stickstoffatmosphäre in absolutem Toluol. Langsames Erwärmen der Reaktionslösung führt dabei zunächst zur partiellen Abspaltung der Carbonyl-Liganden und Komplexierung von  $L-N_4R_2$ . Dadurch wird die Flüchtigkeit von  $[Mo(CO)_6]$  stark herabgesetzt. Da die jeweiligen Tricarbonyl-Molybdänkomplexe in Toluol schwerlöslich sind, können sie durch einfache Filtration isoliert werden. Die Ausbeuten betragen bis zu 69%.

Die Synthese der Chromkomplexe analog zu der der Molybdänkomplexe führt nur zu sehr geringen Ausbeuten (10-20%). Die Hauptursache liegt an der höheren Flüchtigkeit von  $[Cr(CO)_6]$ . Aus diesem Grund wurde die literaturbekannte Vorstufe  $[Cr(MeCN)_3(CO)_3]$  hergestellt. Bei Raumtemperatur in absolutem Acetonitril unter einer Stickstoffatmosphäre setzt nun die Reaktion sofort nach Zugabe des Liganden ein. Nach vollständiger Komplexierung lassen sich die jeweiligen Komplexe durch Einengen des Lösungsmittels in vergleichbaren Ausbeuten wie bei den Molybdänkomplexen isolieren.

Die Tricarbonyl-Wolframkomplexe wurden ebenfalls nicht direkt aus  $[W(CO)_6]$  hergestellt. Hier wurde zuerst die Vorstufe  $[W(EtCN)_3(CO)_3]$  synthetisiert und danach die Komplexierung wie bei den Chromkomplexen durchgeführt. Dabei können Ausbeuten bis zu 87% (im Fall von  $[W(L-N_4H_2)(CO)_3]$ ) erreicht werden.



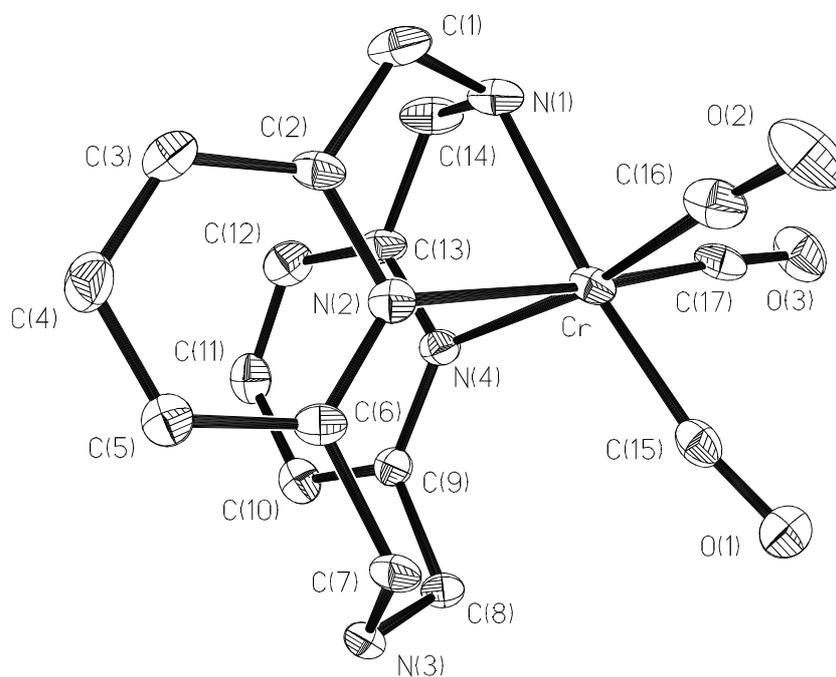
**Abb. 41:** Syntheseüberblick über die Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe

### 4.3. Strukturen der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe

Von den Carbonyl-Metall-Komplexen der VI. Nebengruppe wurden folgende strukturanalytisch untersucht:  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$  und  $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$ .

In allen Fällen zeigt die Strukturanalyse, daß der Ligand nur über drei seiner vier potentiellen Stickstoffdonoratome an das Metallatom gebunden ist und dabei eine syn-chair-boat-Konformation einnimmt. Das verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder am Metallatom wird durch drei facial angeordnete Carbonyl-Liganden, den beiden Pyridin-Stickstoffatomen und eines der Amin-Stickstoffatome vom Tetraazamakrozyklus aufgespannt. Die strukturell untersuchten Komplexe weisen alle eine  $C_s$ -Symmetrie auf, die bis auf  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  auch kristallographisch bedingt ist. In der Spiegelebene liegen das Metallatom, ein Carbonyl-Ligand, die beiden Amin-Stickstoffatome und je nach Substitutionsart am Amin-Stickstoffatom weitere Atome.

Exemplarisch sind nachfolgend die Tricarbonyl-Chrom(0)-Komplexe in den Abbildungen 42-44 perspektivisch abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der einzelnen Komplexe sind in den Tabellen 10 und 11 aufgeführt.



**Abb. 42:** Perspektivische Darstellung von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$

Beim Vergleich der drei Chromkomplexe läßt sich feststellen, daß die Cr-N<sub>Py</sub>-Bindungslängen annähernd gleich sind. Die Cr-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen dagegen wachsen von 2.134(5) Å für [Cr(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] über 2.171(2) Å für [Cr(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] auf 2.284(10) Å für [Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] an. Diese Verlängerung läßt sich auf die Substitution des Wasserstoffatoms durch eine Methyl- bzw. t-Butyl-Gruppe und der damit einhergehenden Zunahme der sterischen Wechselwirkung mit den äquatorialen Carbonyl-Liganden zurückführen. Im Vergleich dazu liegt der durchschnittliche Cr-N<sub>Amin</sub>-Abstand in [Cr(dien)(CO)<sub>3</sub>] bei 2.185 Å.<sup>51</sup>

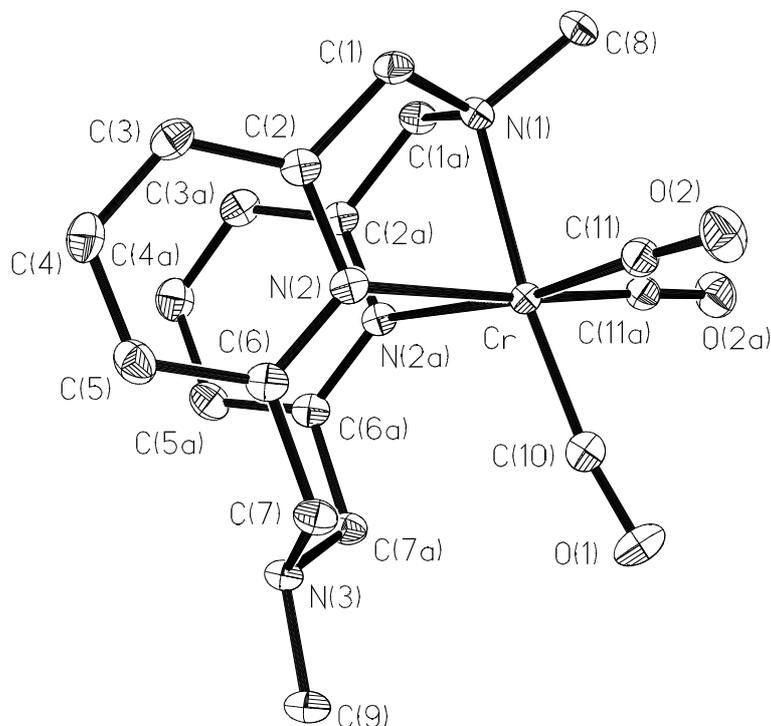
Der sterische Raumanspruch der Substituenten spiegelt sich auch in den N<sub>Py</sub>-Cr-N<sub>Py</sub>-Bindungswinkeln wider, die mit 75.6° für [Cr(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] über 72.1° für [Cr(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] auf 71.3° für [Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] abnehmen. Dies wird auch durch den interatomaren Abstand der sich gegenüberliegenden Pyridin-Stickstoffatome deutlich, der sich von 2.697 Å auf 2.553 Å verkleinert. Einhergehend mit der Faltung des Liganden wächst der Abstand von 1.501 Å über 1.524 Å auf 1.546 Å an, mit dem das Chromatom aus der Ebene der drei koordinierenden Stickstoffatome herausragt.

	[Cr(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[Cr(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[Cr(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]
Cr-N <sub>Amin</sub>	2.134(5) Å	2.171(2) Å	2.284(10) Å
Cr-N <sub>Py</sub>	2.191(5), 2.210(5) Å	2.206(2) Å	2.190(10) Å
Cr-C <sub>ax</sub>	1.837(6) Å	1.831(3) Å	1.814(8) Å
Cr-C <sub>eq</sub>	1.816(6), 1.830(6) Å	1.825(2) Å	1.802(11) Å
C <sub>ax</sub> -O	1.167(7) Å	1.176(4) Å	1.172(11) Å
C <sub>eq</sub> -O	1.164(8), 1.176(7) Å	1.176(3) Å	1.174(7) Å
N <sub>Py</sub> -Cr-N <sub>Py</sub>	75.6(2)°	72.1(1)°	71.3(4)°
C <sub>ax</sub> -Cr-C <sub>eq</sub>	82.2(3)°	82.6(1)°	79.0(4)°
C <sub>eq</sub> -Cr-C <sub>eq</sub>	89.7(3)°	89.5(1)°	91.1(5)°
Cr-C <sub>ax</sub> -O	169.5(5)°	171.4(3)°	169.2(7)°
Cr-C <sub>eq</sub> -O	175.7(6), 176.2(5)°	176.9(2)°	172.8(5)°

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Tricarbonyl-Chromkomplexen

Im facialen Tricarbonyl-Metall-Fragment fällt für [Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] der C<sub>ax</sub>-Cr-C<sub>eq</sub>-Winkel mit 79.0° wesentlich kleiner aus als für [Cr(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (82.6°) und [Cr(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]

(82,2°). Diese Beobachtung wird durch die größere sterische Wechselwirkung zwischen der *t*-Butyl-Gruppe am nichtbindenden Stickstoffatom und dem axialen Carbonyl-Liganden hervorgerufen. Gleichzeitig tritt eine Aufweitung des Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Kohlenstoffatomen auf.



**Abb. 43:** Perspektivische Darstellung von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Für die Molybdän- und Wolframkomplexe lassen sich anhand der Strukturdaten die gleichen Aussagen wie für die Chromkomplexe treffen. Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion sollten Wolframatome und Molybdänatome annähernd gleiche Kovalenzradien besitzen, so daß strukturell keine gravierenden Unterschiede auftreten sollten.

Da sich die Angabe von Kovalenzradien schwierig gestaltet, wurden verschiedene Carbonyl-Metall(0)-Komplexe verglichen, von denen jeweils die Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe strukturell untersucht wurden. Anhand der durchschnittlichen Metall-Stickstoff-Bindungslängen in den Tetracarbonyl-(bis-(2-pyridyl)amin)-Metall(0)-Komplexen ( $\text{Cr} = 2.16 \text{ \AA}$ ;  $\text{Mo} = 2.27 \text{ \AA}$ ;  $\text{W} = 2.26 \text{ \AA}$ ),<sup>52</sup> den Tetracarbonyl-(3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-Metall(0)-Komplexen ( $\text{Cr} = 2.119 \text{ \AA}$ ;  $\text{Mo} = 2.261 \text{ \AA}$ ;  $\text{W} = 2.255 \text{ \AA}$ )<sup>53</sup> und den Tricarbonyl-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan-Metall(0)-Komplexen ( $\text{Cr} = 2.171 \text{ \AA}$ ;  $\text{Mo} = 2.347 \text{ \AA}$ ;  $\text{W} = 2.322 \text{ \AA}$ )<sup>54</sup>

läßt sich folgende Aussage treffen. In Carbonyl-Metall(0)-Komplexen besitzen die Chromatome den kleinsten Radius. Die Radien der Molybdän- und Wolframotope bewegen sich in der gleichen Größenordnung, wobei für die Wolframotope stets etwas kleinere Radien gefunden werden. In den Komplexen  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$  und  $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$  spiegelt sich dieser Befund auch wider.

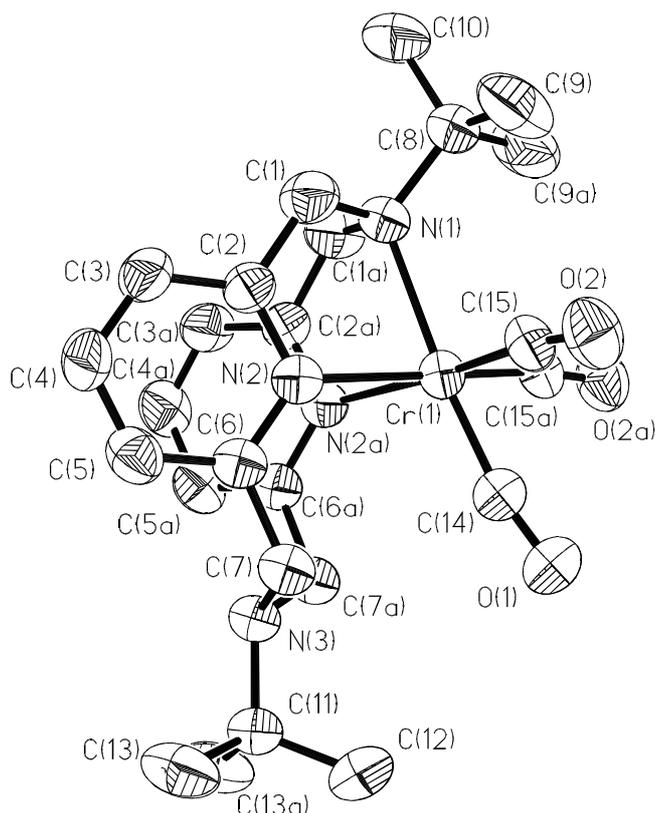
Im Vergleich zu den Chromkomplexen sind für die Molybdän- und Wolframkomplexe die sterischen Auswirkungen der Substituenten an den Amin-Stickstoffatomen auf die  $\text{M-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen nicht mehr so groß, da die Metallatome aufgrund ihrer Größe weiter aus der Ebene (1.682 - 1.700 Å) der drei koordinierenden Stickstoffatome herausragen. Die aus der Literatur bekannten Molybdän-Stickstoffabstände von 2.243-2.402 Å (durchschnittliche Länge 2.316 Å) für Komplexe mit dem gleichen Ligandendonorsatz sind ähnlich zu den gefundenen Werten in  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$  (2.306 Å und 2.342 Å) und  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$  (2.329 Å und 2.397 Å).<sup>55</sup>

Die  $\text{W-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen in  $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$  (2.315 Å) liegen im gleichen Bereich wie die Bindungslängen der wenigen bisher strukturell beschriebenen Tricarbonyl-Wolfram(0)-Komplexe (2.243 - 2.352 Å),<sup>54b,55c,i</sup> während die  $\text{W-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslänge (2.397 Å) etwas oberhalb liegt.

	$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$	$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$	$[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$
$\text{M-N}_{\text{Amin}}$	2.306(3) Å	2.397(6) Å	2.397(7) Å
$\text{M-N}_{\text{py}}$	2.342(2) Å	2.329(4) Å	2.315(5) Å
$\text{M-C}_{\text{ax}}$	1.943(4) Å	1.927(7) Å	1.925(9) Å
$\text{M-C}_{\text{eq}}$	1.933(3) Å	1.933(5) Å	1.953(6) Å
$\text{C}_{\text{ax}}-\text{O}$	1.167(5) Å	1.169(8) Å	1.184(10) Å
$\text{C}_{\text{eq}}-\text{O}$	1.172(3) Å	1.173(6) Å	1.177(8) Å
$\text{N}_{\text{py}}-\text{M}-\text{N}_{\text{py}}$	68.7(1)°	68.6(2)°	69.0(2)°
$\text{C}_{\text{ax}}-\text{M}-\text{C}_{\text{eq}}$	83.4(1)°	80.2(2)°	81.1(3)°
$\text{C}_{\text{eq}}-\text{M}-\text{C}_{\text{eq}}$	88.0(2)°	86.3(3)°	88.0(4)°
$\text{M}-\text{C}_{\text{ax}}-\text{O}$	174.1(4)°	174.8(5)°	175.2(7)°
$\text{M}-\text{C}_{\text{eq}}-\text{O}$	179.4(2)°	175.1(4)°	175.6(5)°

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Tricarbonyl-Molybdänkomplexen und dem Tricarbonyl-Wolframkomplex

Abweichend von den Chromkomplexen zeigt die Koordinationseinheit des facialen Carbonylfragmentes in den Molybdänkomplexen nicht mehr die Aufweitung der Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Kohlenstoffatomen. Es treten hier geringere sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylenprotonen sowie der Methyl- bzw. t-Butyl-Gruppe vom Liganden und den Carbonyl-Liganden auf, da das Metallatom wie bereits beschrieben weiter aus der Ebene der drei koordinierenden Stickstoffatome herausragt.



**Abb. 44:** Perspektivische Darstellung von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$

Die Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen sind jeweils für die homologen Metallkomplexe nahezu gleich. Die Bindungslängen betragen für die Chromkomplexe 1.802 Å bis 1.837 Å und für die Molybdän- und Wolfram-Komplexe liegen sie in einem Bereich von 1.925 Å bis 1.953 Å. In der Literatur beschriebene Komplexe weisen im Mittel 1.816 Å für die Kohlenstoff-Chromabstände auf, während in Molybdän- und Wolfram-Komplexen die Kohlenstoff-Metallabstände im Mittel 1.927 Å betragen.<sup>51,55</sup>

Die relativ kurzen Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen zeugen für einen teilweisen Doppelbindungscharakter.<sup>55a</sup> Bei den verwendeten Stickstoffdonoratomen (zwei Pyridin- und ein Aminstickstoffatom) handelt es sich um relativ starke  $\sigma$ -Donoren mit geringen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften, so daß aufgrund der hohen Elektronendichte am Metallatom eine starke Rückbindung zu den Carbonyl-Liganden resultiert. Besonders deutlich wird die Abhängigkeit der Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen in  $[\text{Mo}(\text{permethylcyclam})(\text{CO})_4]$ .<sup>56</sup> Die beiden zueinander trans-ständigen Carbonyl-Liganden besitzen jeweils mit rund 2.015 Å eine größere Bindungslänge als die zu den Amin-Stickstoffatomen trans-ständigen Carbonyl-Liganden (1.929 Å). Aus diesem Grund beobachtet man bei Carbonyl-Metall(0)-Komplexe der VI. Nebengruppe fast ausschließlich Verbindungen, bei denen drei Carbonyl- und drei Stickstoff-Liganden die oktaedrische Koordinationsphäre besetzen.

Ein Wechsel tritt bei  $[\text{Mo}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]$  auf.<sup>57</sup> Hier ermöglicht die bessere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit von bipy die Stabilisierung eines Dicarbonyl-Molybdän(0)-Fragments mit einer cis- $\text{C}_2\text{N}_4$ -Donorzusammensetzung.

In allen strukturell untersuchten Komplexen tritt eine Abweichung des M-C-O-Bindungswinkels vom Idealwert ( $180^\circ$ ) auf. Dabei ist festzustellen, daß der axiale Carbonyl-Ligand jeweils am stärksten abgewinkelt ist. Diese Beobachtung könnte auf Packungseffekte im Kristall aber auch auf die bereits erwähnten sterischen Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Ansonsten liegen die Winkel von  $169.2^\circ$  bis  $179.4^\circ$  im Bereich derer, die für literaturbekannte Komplexe ( $170.8^\circ$  bis  $179.7^\circ$ ) gefunden werden.<sup>51,55</sup>

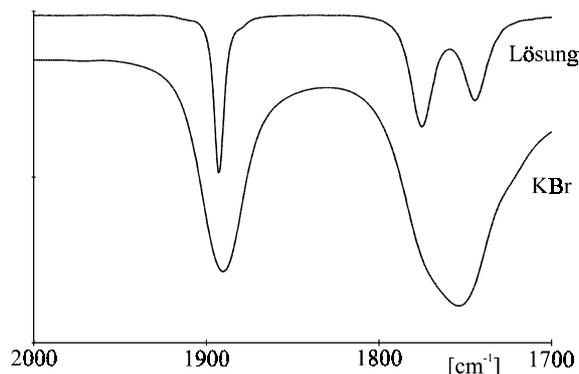
#### 4.4. Spektroskopische Untersuchungen

##### IR-Spektroskopie

Die Festkörper-IR-Spektren der Carbonyl-Metall(0)-Komplexe werden dominiert von den Schwingungsbanden der Carbonyl-Liganden. Mit Ausnahme von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$  werden bei allen Komplexen nur zwei intensive Banden beobachtet: eine scharfe Banden bei  $1890\text{ cm}^{-1}$  und eine breite Bande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

Bei fac- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmenten mit einer lokalen  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie würde es sich um die beiden CO-Streckschwingungen  $\text{A}_1$  und E handeln.<sup>58</sup> Allerdings liegt hier keine wahre  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie vor, da aufgrund der eingesetzten Tetraazamakrozyklen unterschiedliche Stickstoffatome an das Metallatom koordinieren und damit auch die Metall-Stickstoff-Bindungslängen voneinander

abweichen. Daher wurden zusätzlich Lösungs-IR-Spektren aufgenommen. Es zeigt sich bei allen synthetisierten Komplexen, daß sich die breite Schwingungsbande in zwei separate Banden ( $E \rightarrow A' + A''$ ) aufspaltet.<sup>55c,59</sup> Die Reduktion der Anzahl der Schwingungsbanden im Festkörper beruht vermutlich auf linienverbreiternde Packungseffekte im Kristallgitter.

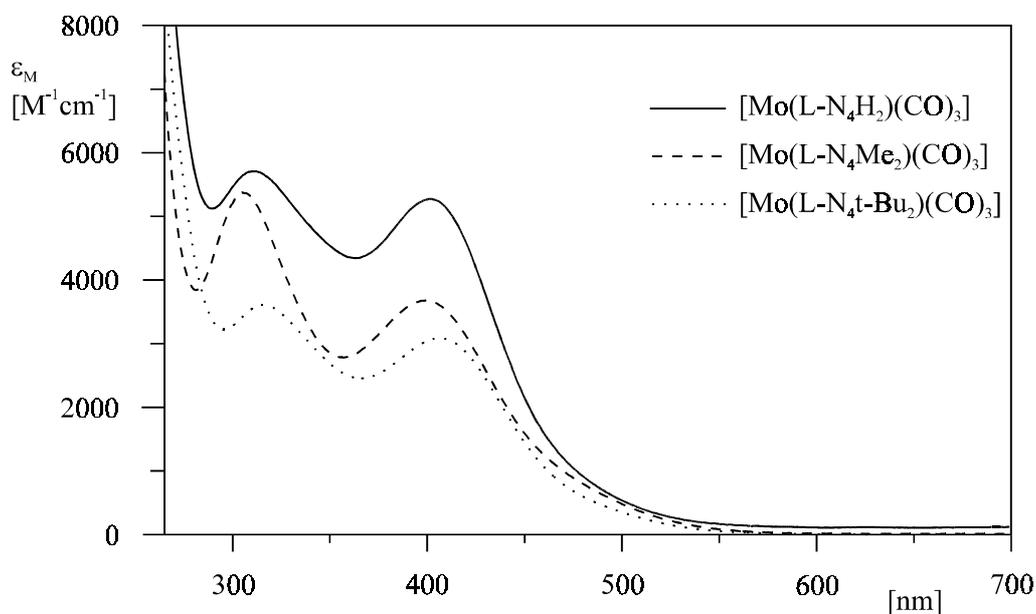


**Abb. 45:** Carbonyl-Streckschwingungsbanden von  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Die relativ niedrigen Energien der Streckschwingungen zeugen wiederum von einer starken Metall-Kohlenstoff-Rückbindung und liegen in einem Bereich, in dem auch die Streckschwingungen für andere oktaedrische Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe mit einer  $\text{C}_3\text{N}_3$ -Koordinationsumgebung beobachtet werden.<sup>55c,d,e,i,60</sup>

#### UV-vis-Spektroskopie

Die Abb. 46 zeigt exemplarisch für alle anderen Komplexe die Elektronenanregungsspektren der Tricarbonyl-Molybdänkomplexe in Dimethylformamid. Die Spektren der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe in Dimethylformamid sind generell von zwei intensiven Absorptionsbanden gekennzeichnet, bei denen es sich aufgrund ihrer großen molaren Extinktionskoeffizienten aller Voraussicht nach um MLCT-Übergänge handelt.



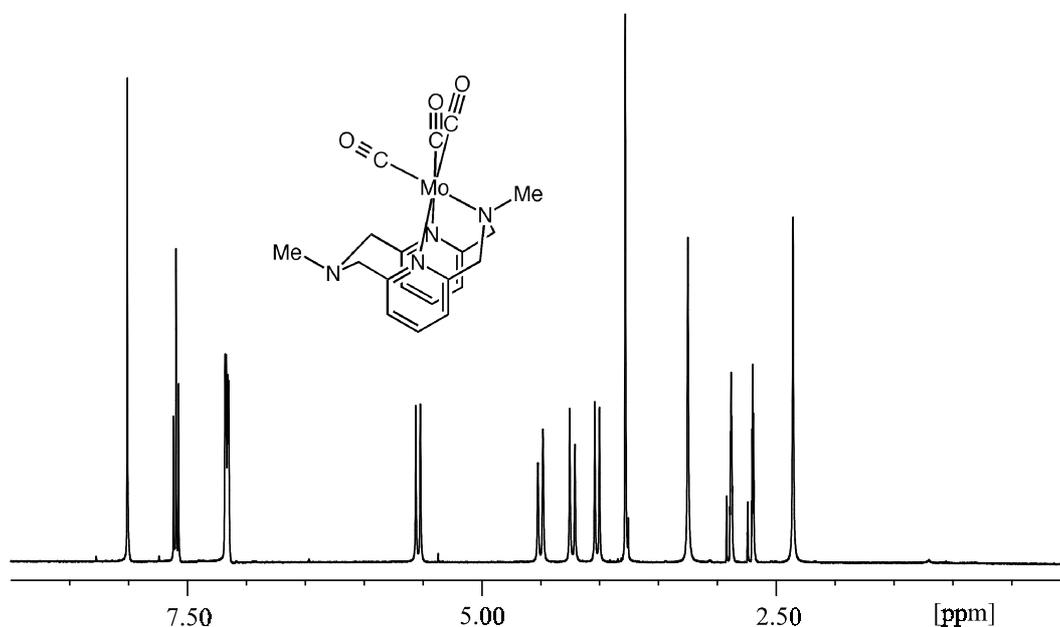
**Abb. 46:** Elektronenanregungsspektren der Tricarbonyl-Molybdän(0)-Komplexe in DMF

Die Absorptionsbanden der Chromkomplexe liegen bei ca. 400 nm und 380 nm relativ dicht beieinander. Für  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$  wird die Absorptionsbande um 400 nm nicht beobachtet, während die Molybdän- und Wolframkomplexe Absorptionsbanden bei ca. 400 nm und 310 nm aufweisen.

### NMR-Spektroskopie

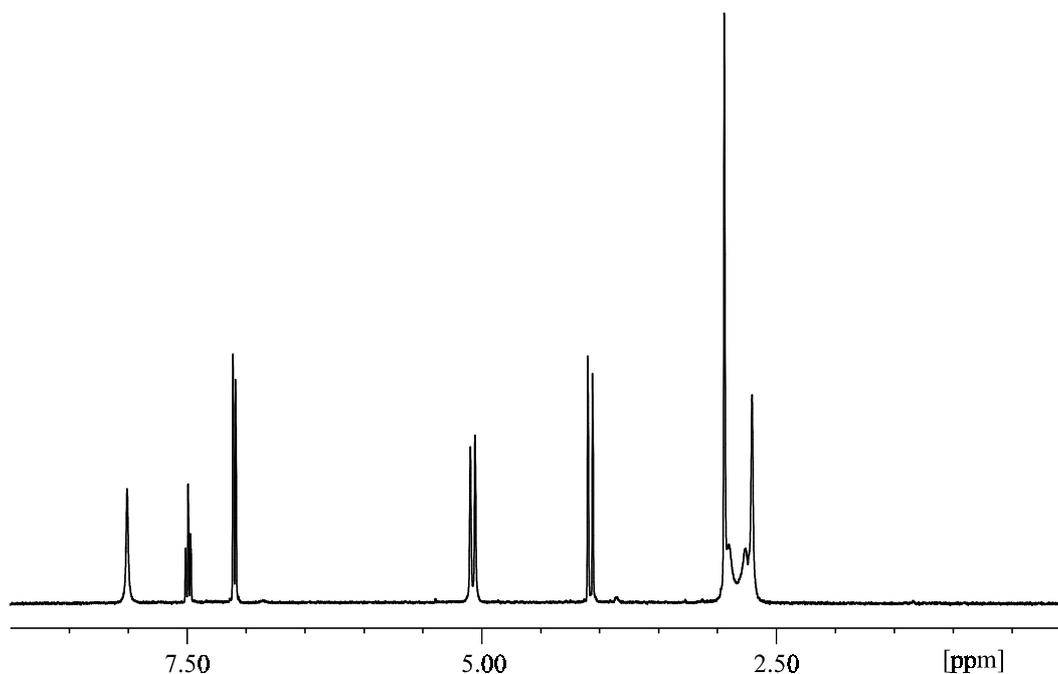
Bei allen dargestellten Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexen wird in Lösung ein dynamisches Verhalten anhand der NMR-Spektren beobachtet. Dazu wurden die entsprechenden Komplexe in deuteriertem Dimethylformamid gelöst und die NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen (in 10 K-Schritten von 240 bis 400 K) aufgenommen.

Exemplarisch für alle Komplexe wird hier das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$  beschrieben (Abb. 47). Bei 240 K werden zwei Signale bei  $\delta = 2.36$  und  $3.25$  für die Protonen der Methylgruppen beobachtet. Die Signale der diastereotopen Methylenprotonen des Liganden spalten sich in zwei AB-Systeme auf. Das erste AB-System befindet sich bei  $\delta = 4.02$  und  $5.54$  mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{AB}} = 13.7$  Hz und das zweite mit  $^2J_{\text{AB}} = 15.6$  Hz bei  $\delta = 4.23$  und  $4.50$ . Die aromatischen Pyridinprotonen werden bei  $\delta = 7.16$ ,  $7.17$  und  $7.60$  beobachtet. Die Anzahl der gemessenen Signale steht im Einklang mit den anhand der Röntgenstruktur zu erwartenden Protonenarten.



**Abb. 47:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$  bei 240 K in DMF

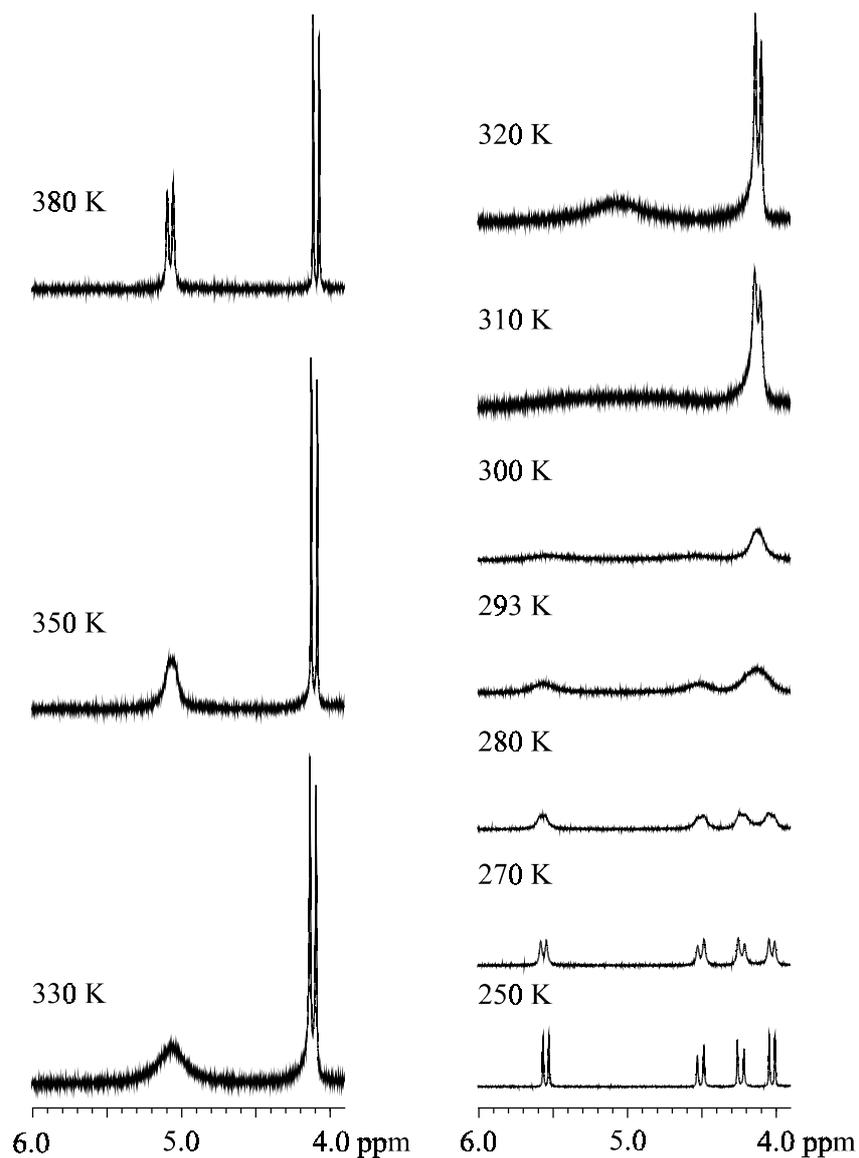
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 400 K reduziert sich die Anzahl der Signale. Es wird nur noch ein Signal bei  $\delta = 2.94$  für die Protonen der Methylgruppen gefunden. Weiterhin liegt nur ein AB-System bei  $\delta = 4.08$  und  $5.07$  mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{AB}} = 14.5$  Hz vor. Auch für die 3,5-Pyridin-Protonen wird nur noch ein Signal beobachtet (Abb. 48).



**Abb. 48:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Mo}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$  bei 400 K in DMF

Dieses dynamische Verhalten läßt den Schluß zu, daß es zu einer sich abwechselnden Koordination der Amin-Stickstoffatome an das Metallatom kommt. Außerdem muß die Geschwindigkeit der intramolekularen Reaktion bei hohen Temperaturen schneller als das NMR-Experiment sein. Daher vermag das NMR-Experiment keinen stationären Zustand mehr aufzulösen und es wird im zeitlichen Mittel nur noch das typische Signalmuster für einen scheinbar vierzählig gebundenen Liganden gemessen.

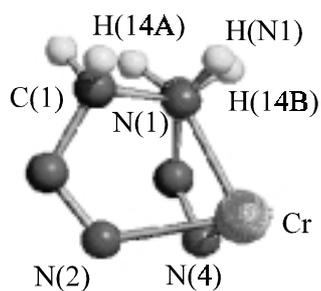
In der Abb. 49 sind jeweils die NMR-Signale der Methylenprotonen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Daraus wird ersichtlich, daß aus den ursprünglich zwei AB-Systemen bei höheren Temperaturen durch Koaleszenz der beiden linken bzw. rechten pseudo-Dubletts ein neues AB-System entsteht. Analog verhalten sich die Signale der Methylprotonen.



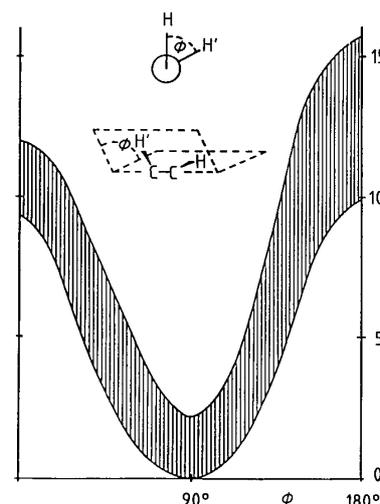
**Abb. 49:** Temperaturabhängigkeit von den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen der Methylenprotonen von  $[\text{Mo}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$  in DMF (360 MHz)

Für die  $[\text{M}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$ -Komplexe entfallen natürlich die Signale der Methylprotonen. Dafür treten vicinale Kopplungen zwischen den Amin-Protonen und den Methylenprotonen auf. Aus diesem Grund wird eine zusätzliche Aufspaltung der Tieffeldsignale der beiden AB-Systeme beobachtet. Anhand der Röntgenstruktur von  $[\text{Cr}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurden die Torsionswinkel  $\phi$  zwischen den Amin-Protonen und den Methylenprotonen bestimmt, so daß eine Aussage darüber getroffen werden kann, um welche Methylenprotonen es sich hinsichtlich ihrer Verschiebung handelt. Die Torsionswinkel zwischen den Protonen auf der Seite des bindenden Amin-Stickstoffatoms betragen  $81.3^\circ$  (H1A) bzw.  $84.6^\circ$  (H14A) und  $37.0^\circ$  (H1B) bzw.  $36.0^\circ$

(H14B). Auf der Seite des nichtbindenden Amin-Stickstoffatoms betragen die Torsionswinkel der Protonen  $79.0^\circ$  (H7B) bzw.  $83.4^\circ$  (H8B) und  $160.5^\circ$  (H7A) bzw.  $164.6^\circ$  (H8A). Nach der Karplusbeziehung (Abb. 50) ist demnach in erster Näherung nur jeweils eine Kopplung zu erwarten. Dies wird wie oben gesagt durch die jeweiligen NMR-Experimente bestätigt und bei



Blickrichtung entlang N(1)-C(14)-Achse



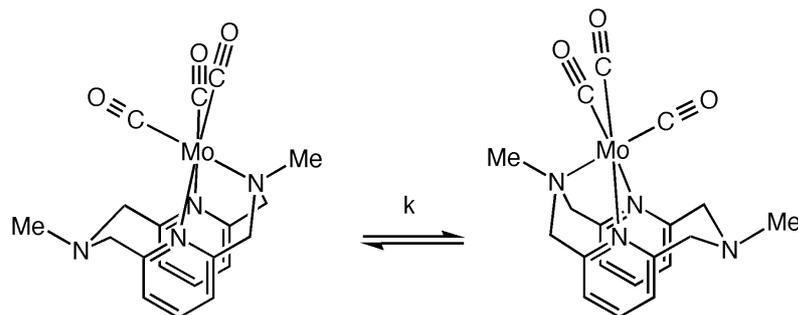
**Abb. 50:** Karplusbeziehung zwischen den Methylenprotonen und den Amin-Stickstoffprotonen

den Tieffeldsignalen der Methylenprotonen handelt es sich jeweils um die Protonen, die zur Seite der Carbonyl-Gruppen gewandt sind.

Desweiteren wird bei den  $[M(L-N_4H_2)(CO)_3]$ -Komplexen unter diesen Meßbedingungen bei 240 K nur ein Amin-Stickstoffproton detektiert. Die Signale liegen im Bereich von  $\delta = 6.53$  bis 6.95 bei relativ tiefen Feld und es handelt sich aufgrund der recht scharfen Signale und nach Vergleich mit bereits bekannten diamagnetischen  $L-N_4H_2$ -Metall-Komplexen jeweils um das Proton am metallgebundenen Amin-Stickstoffatom.<sup>61</sup>

Die  $^1H$ -NMR-Spektren von  $[W(L-N_4H_2)(CO)_3]$  und  $[W(L-N_4Me_2)(CO)_3]$  zeigen noch eine Besonderheit auf, da jeweils die Resonanzfrequenzen des hochfeldverschobenen AB-Systems zufälligerweise isochron sind und dadurch jeweils nur ein Signal beobachtet wird.

Unter der Annahme, daß es sich bei der intramolekularen Substitution um eine Reaktion erster Ordnung handelt, wurden durch Linienformanalyse der Methylenprotonensignale die Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) bei den einzelnen Temperaturen bestimmt. Durch Auftragung von  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  und anschließende lineare Regression wurde aus der Steigung der Geraden die freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H^*$ ) und aus dem Achsenabschnitt die freie Aktivierungsentropie ( $\Delta S^*$ ) errechnet. Die jeweiligen Werte für  $k$ , der linearen Regression sowie die mathematischen Beziehungen sind dem Anhang zu entnehmen.



**Abb. 51:** Intramolekulare Umlagerung am Beispiel von  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Die folgende Tabelle faßt die ermittelten Aktivierungsparameter der einzelnen Komplexe zusammen.

Komplexe	$\Delta H^*$ [kJ/mol]	$\Delta S^*$ [J/mol K]
$[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$	62.8	1.4
$[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$	74.5	21.0
$[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$	88.9	23.2
$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$	59.4	-0.9
$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$	58.8	-0.9
$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$ (CO-At.)	58.2	-2.7
$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$ ( $^{13}\text{C}$ ) <sup>a)</sup>	53.3	-21.4
$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$	70.0	-25.9
$[\text{W}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$	65.5	19.8
$[\text{W}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$	64.3	7.3
$[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$	86.0	6.2

<sup>a)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experiment: Anpassung der Kohlenstoffatome vom  $^{13}\text{C}$ O

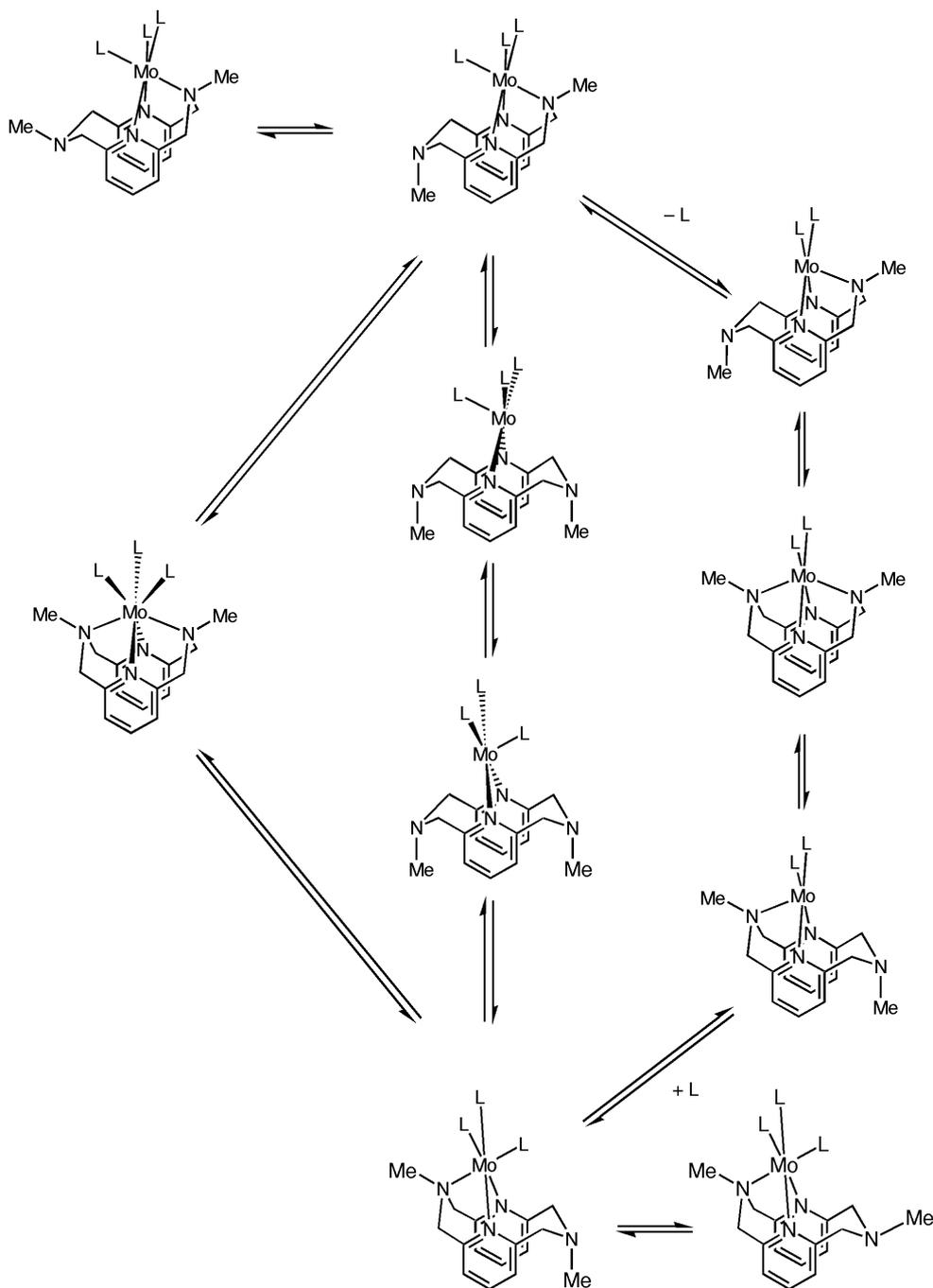
**Tabelle 12:** Aktivierungsparameter der Tricarbonyl-Metall-Komplexe

Innerhalb der Reihe der Chromkomplexe steigt die Aktivierungsenthalpie mit den immer größer werdenden Substituenten an den Amin-Stickstoffatomen. So kommt es zu einem Anstieg von 62.8 kJ/mol für  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  auf 88.9 kJ/mol für  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$ . Dieser Trend weist auf einen assoziativen Charakter des Reaktionsmechanismus hin. Aufgrund des größeren Raumanpruches der Methyl- bzw. t-Butylgruppen und der damit verbundenen größeren Wechselwirkungen dieser Gruppen mit den Carbonyl-Liganden bedarf es einer höheren Energie zur Konformationsänderung, um eine koordinative Bindung zwischen dem zuvor freien Amin-Stickstoffatom und dem Metallatom aufzubauen. Die Molybdänkomplexe weisen jeweils die niedrigsten Aktivierungsenthalpien auf. Diese Tendenzen lassen sich mit den Kovalenzradien der Metalle aus den Daten der Röntgenstrukturbestimmungen korrelieren. Das Chromatom besitzt den kleinsten Radius und es treten die kürzesten Metall-Stickstoff-Bindungslängen auf. Es liegt daher am tiefsten in der vom jeweiligen Liganden aufgespannten Höhlung und es bedarf der höchsten Energien für die Konformationsänderung. Es folgen dann die Wolframkomplexe. Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion besitzen Wolframatomene nahezu die gleiche Größe wie Molybdänatomene (siehe auch Seite 53). Die entsprechenden W-N-Bindungen sind aber kürzer als die entsprechenden Mo-N-Bindungen und somit werden höhere Aktivierungsenthalpien als bei den Molybdänkomplexen beobachtet. In beiden Fällen (Mo, W) ragen die Metallatome aber verglichen zu den Chromkomplexen nicht so tief in die Höhlung hinein und die intramolekulare Umlagerungsreaktion findet daher leichter als bei den Chromkomplexen statt. Weiterhin lassen sich für die Molybdän- und Wolframkomplexe keine Unterschiede zwischen dem unsubstituierten und dem methylierten Liganden feststellen. Erst die t-Butyl-Gruppen üben wieder einen Einfluß auf die Aktivierungsparameter aus.

Die aus dem Achsenabschnitt errechneten freien Entropiewerte können nicht für die Diskussion eines möglichen Reaktionsmechanismus herangezogen werden. Es können z.B. durch Fehler bei der Anpassung der Linienbreite, der Meßtemperatur und insbesondere der Extrapolation der Geraden auf die y-Achse erhebliche Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Entropie ( $\pm 20$  J/mol K) auftreten, die im Bereich der Meßgröße selber liegen. Somit können keine eindeutigen Schlußfolgerungen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus getroffen werden.

In der Abbildung 52 sind mögliche Reaktionsmechanismen dargestellt. Der linke Reaktionsweg beschreibt einen assoziativen Mechanismus, wo eine siebenfachkoordinierte Zwischenstufe postuliert wird. Der Austausch der Carbonyl-Liganden kommt dabei durch Rotation um  $60^\circ$  zustande. Die beiden anderen Reaktionswege beschreiben jeweils dissoziative Mechanismen.

Beim mittleren erfolgt zunächst die Dissoziation des gebundenen Amin-Stickstoffatoms unter Ausbildung einer fünffach koordinierten Zwischenstufe. Im nächsten Schritt erfolgt die Rotation der Carbonyl-Liganden und zuletzt die Koordination des zuvor nicht gebundenen Amin-Stickstoffatoms.



**Abb. 52:** Mögliche Reaktionsmechanismen der intramolekularen Umlagerungsreaktion am Beispiel von  $[\text{Mo}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Im rechten Weg verläßt zunächst der axiale Carbonyl-Ligand die Koordinationsphäre und der Tetraazamakrozyklus koordiniert vierzählig an das Metallatom. Anschließend dissoziiert das zuerst koordinierte Amin-Stickstoffatom und es kommt zur Rückbindung des freigesetzten Carbonyl-Liganden. Im Unterschied zu den beiden anderen Mechanismen kommt es hier zu keinem Austausch zwischen den axialen und äquatorialen Carbonyl-Liganden.

Die drei aufgezeigten Mechanismen stellen Grenzfälle dar, bei denen jeweils diskrete Zwischenprodukte postuliert werden. Außer den assoziativen und dissoziativen Mechanismen existiert aber noch der Austauschmechanismus (Interchange). Hier läßt sich kein Zwischenprodukt nachweisen. Man unterscheidet weiterhin zwischen einem assoziativen Austausch ( $I_a$ ) und einem dissoziativen Austausch ( $I_d$ ). Im ersten Fall ist die Bindung zur austretenden Gruppe etwas geschwächt und die Bindung der eintretenden Gruppe schon deutlich ausgeprägt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Art der eintretenden Gruppe ab. Beim dissoziativen Austausch ist dagegen die Bindung zur austretenden Gruppe fast vollständig gebrochen und die Wechselwirkung zur eintretenden nur schwach ausgeprägt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt daher stark von der Art der austretenden Gruppe ab.

Zur Verifizierung der oben genannten Reaktionsmechanismen wurde ein  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment mit  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$  durchgeführt, bei dem der überstehende Gasraum der Probe durch reines Kohlenmonoxid ersetzt wurde. Sollte die Dissoziation eines Carbonyl-Liganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, so würde es zu einer Änderung der Geschwindigkeitskonstanten kommen. Dieser Fall wurde allerdings nicht beobachtet (siehe Tabelle 12). Der Austausch des Gasraumes gegen  $^{13}\text{CO}$ -Gas als ein weiteres Experiment würde zu einem schnellen Anstieg der Carbonylkohlenstoffsignale im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Experiment führen. Zunächst wird aber kein Anstieg der Signale beobachtet. Der tatsächlich nach mehreren Tagen beobachtete Intensitätsanstieg und der damit verbundene Austausch steht aber nicht im Einklang mit der hohen Geschwindigkeit der wechselseitigen Koordination. Das läßt den Schluß zu, daß der beobachtete Austausch über einen anderen Reaktionsweg, vermutlich lichtinduziert, abläuft. Fernerhin wird die Anreicherung aller Carbonyl-Liganden beobachtet, was im Widerspruch zum diskutiertem Mechanismus steht. Im Anschluß wurde mit dieser Probe eine  $^{13}\text{C-NMR}$ -Temperaturreihe aufgenommen. Bei tiefen Temperaturen werden zwei Signale bei  $\delta = 229.4$  und  $234.2$  für die unterschiedlichen Carbonylkohlenstoffkerne beobachtet. Höhere Meßtemperaturen führen zur Koaleszenz der beiden Signale und Ausbildung eines Signals bei  $\delta = 232.7$  für die drei Carbonylkohlenstoffkerne. Auch hier wurde eine Linienformanalyse der

CO-Signale bei den verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Aktivierungsparameter bestimmt. Innerhalb der Fehlertoleranzen sind diese Werte mit denen aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment identisch (siehe Tabelle 12, bzw. Anhang). Anhand dieser Meßergebnisse kann der rechte Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden.

Zur Unterscheidung der verbleibenden Mechanismen wurden Hochdruck- $^1\text{H-NMR}$ -Experimente durchgeführt. Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) und dem Druck ( $p$ ) wird durch das van't Hoff'sche-Gesetz beschrieben und aus der Auftragung von  $\ln(k)$  gegen  $p$  läßt sich anhand der Steigung das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^*$  berechnen. Generell wird für einen dissoziativen Mechanismus, bei dem eine Abgangsgruppe freigesetzt wird, ein positives Aktivierungsvolumen erwartet. Ein assoziativer Mechanismus, bei dem eine einzutretende Gruppe aus der Lösung eingefangen wird und die Abgangsgruppe noch am Metallzentrum koordiniert ist, bedingt dagegen ein negatives Aktivierungsvolumen. Die experimentell bestimmten NMR-Spektren zeigen keine signifikante Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von dem Druck. Das Aktivierungsvolumen dieser Reaktion ist nahezu gleich null und somit scheidet ein reiner assoziativer bzw. dissoziativer Mechanismus aus.

Unter Heranziehung aller gewonnenen Erkenntnisse zum dynamischen Verhalten der Komplexe in Lösung handelt es sich aller Voraussicht nach um einen assoziativen Austauschmechanismus ( $I_a$ ). Der Aufbau und Bruch der jeweiligen koordinativen Amin-Stickstoff-Metall-Bindungen verläuft nahezu gleichzeitig. Dieser Mechanismus kommt dem linken Reaktionsweg in der Abb. 52 recht nahe, ohne daß jedoch hier ein Zwischenprodukt beobachtet werden kann.

## 4.5. Elektrochemische Untersuchungen und Reaktivität

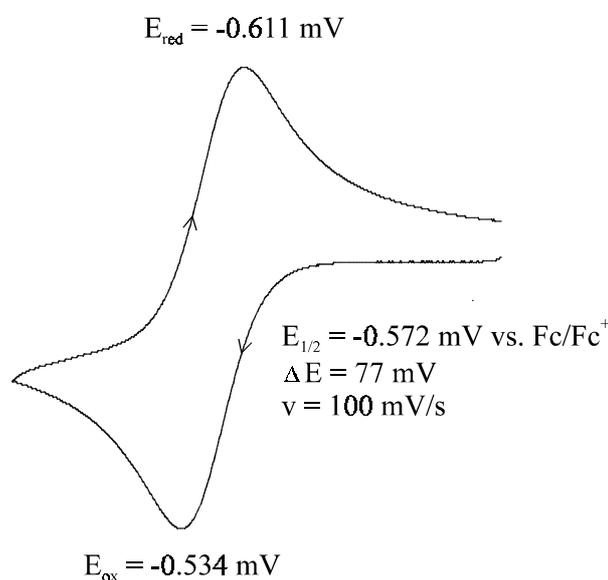
An allen synthetisierten Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexen wurden cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril durchgeführt. Aufgrund der generellen Schwerlöslichkeit der L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-Komplexe wurden die Messungen für diese Komplexe in Dimethylformamid vorgenommen. Zur Referenzierung wurde den Lösungen Ferrocen als interner Standard zugesetzt.

Anhand der Daten aus der Tabelle 13 wird ersichtlich, daß nur [Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (Abb. 53) bei einem Potential von  $E_{1/2} = -0.572$  V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> reversibel oxidiert werden kann. Die Peakseparierung, das Verhältnis der Peakstromstärken und das Verhältnis  $i_{pa}/v^{1/2}$  bleibt bis zu niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ( $v = 10$  mV/s) konstant. Aus diesem Grund wurde versucht, den Komplex [Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)

elektrochemisch herzustellen. Die coulometrische Oxidation bei Raumtemperatur zeigt aber, daß das zitronengelbe Produkt nicht stabil ist. Nach der quantitativen Oxidation wird noch ein merklicher Stromfluß beobachtet. Auch durch tiefe Temperaturen wird das Oxidationsprodukt nicht stabilisiert. Bei -25°C liefert die Oxidation (-0.37 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) von 1.05 e<sup>-</sup> pro Molekül und die sofortige Rückreduktion (-0.77 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) nur 84% der Ausgangsverbindung zurück.

Weiterhin tritt bei [Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]

noch eine weitere Oxidation bei 0.490 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> auf, die jedoch elektrochemisch irreversibel verläuft. [Cr(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] und [Cr(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] weisen nur eine irreversible Oxidation auf, während bei den Molybdän- und Wolframkomplexen dagegen je ein Oxidations- und einen Reduktionspeak beobachtet wird.



**Abb. 53:** Cyclovoltammogramm von [Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] in MeCN

	Oxidation vs. Fc/Fc <sup>+</sup> [V]		Reduktion vs. Fc/Fc <sup>+</sup> [V]	
[Cr(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.671 <sup>a)</sup>	irreversibel		
[Cr(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.593	irreversibel		
[Cr(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.572 0.490	reversibel irreversibel		
[Mo(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.266 <sup>a)</sup>	irreversibel	-0.936	irreversibel
[Mo(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.262	irreversibel	-0.710	irreversibel
[Mo(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.190	irreversibel	-0.538	irreversibel
[W(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.361 <sup>a)</sup>	irreversibel	-1.113	irreversibel
[W(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.302	irreversibel	-0.870	irreversibel
[W(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	-0.265	irreversibel	-0.685	irreversibel

a) 0.2 M TBAP in DMF

**Tabelle 13:** Elektrochemische Daten der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe

Auch bei den Tricarbonyl-Molybdän(0)-Komplexen, die dreizählig gebundene Cyclam-Derivate enthalten, werden keine reversiblen Redoxprozesse beobachtet.<sup>62</sup> Im Gegensatz hierzu werden in der Literatur bei allen Tricarbonyl-Metall-Komplexen der VI. Nebengruppe mit Triazacyclononan-Derivaten als Co-Liganden reversible Oxidationsprozesse beschrieben.<sup>55h,60b</sup> Auch im chemischen Verhalten der Komplexe ist ein Unterschied zwischen dreizähligem Co-Liganden (tacn, dien) und vierzähligem Co-Liganden (cyclam, L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub>) gegeben. Umsetzungen mit Brom, Thionylchlorid oder t-Butylhydroperoxid führen bei tacn- bzw. dien-Derivaten zu isolierbaren Oxidationsprodukten, so daß sich diese Carbonyl-Verbindungen als Ausgangsmaterialien für Metallkomplexe in höheren Oxidationsstufen eignen.<sup>60a,63</sup> Tricarbonyl-Metall-Komplexe mit dreizählig koordinierten Tetraazamakrozyklen werden unter diesen Bedingungen zersetzt.

Durch UV-Bestrahlung entsteht kein entsprechender Dicarbonyl-Metall-Komplex mit einem vierzählig gebundenen Liganden. Als charakterisierbare Substanzen werden nur die Edukte nahezu quantitativ zurückgewonnen.

#### 4.6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe

Wenngleich die Synthese von Oxo-Molybdän-Komplexen mit den Makrozyklen  $L-N_4R_2$  ( $R = H, Me, t-Bu$ ) nicht gelang, so werden durch die synthetisierten Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe neue Erkenntnisse zur Koordinationsweise von diesen Makrozyklen an Metallen gewonnen.

Mit der dreizähligen und der bereits bekannten zwei- und vierzähligen Koordinationsweise werden unterschiedliche Bindungsmöglichkeiten des Diazapyridinophan-Liganden an Metallatomen bzw. -ionen strukturell belegt. Die Komplexierung von Metallen mit diesen Liganden läßt sich demnach folgendermaßen verstehen. Zunächst erfolgt die Koordination eines Amin-Stickstoffatoms an das Metall. Im nächsten Schritt koordiniert ein Pyridin-Stickstoffatom und danach das zweite. Die vollständige vierzählige Koordination wird durch die Bindung des zweiten Amin-Stickstoffatoms abgeschlossen.

Die diamagnetischen Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe zeigen weiterhin ein dynamisches Verhalten in Lösung. So kommt es bei höheren Temperaturen zu einer wechselseitigen Koordination der Amin-Stickstoffatome, die mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann. Durch den symmetrischen Aufbau der Diazapyridinophan-Liganden können alle NMR-Signale jederzeit zugeordnet werden. Weiterhin spiegelt die Synthese und Untersuchung der einzelnen Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe den Einfluß des Metallatoms und der Substituenten am Liganden wider. Je größer das Metallatom und je kleiner der Rest  $R$ , desto leichter findet die intramolekulare Umlagerung statt.

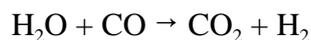
Alle Ergebnisse der zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführten Experimente deuten auf einen auf einen assoziativen Austauschmechanismus ( $I_a$ ) hin.

## 5. Diazapyridinophankomplexe des Rutheniums

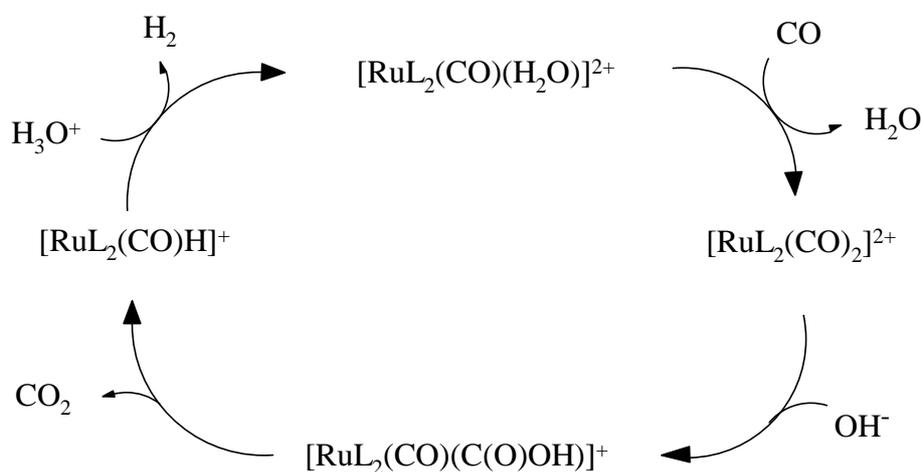
### 5.1. Einleitung

Rutheniumkomplexe bieten eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten in der Chemie. In Form von Metalloxokomplexen in hohen Oxidationsstufen dienen sie als Sauerstofftransferreagenzien für die Oxidation von organischen Substraten. Dabei sind besonders cis-RuO<sub>2</sub>-Komplexe in der Oxidationsstufe +6 interessant. Aufgrund ihrer d<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration, die sich destabilisierend auf die cis-Dioxoanordnung auswirkt, besitzen sie eine hohe Reaktivität bei metallinduzierten Sauerstoffatom-Transferreaktionen.<sup>64</sup> So lassen sich z.B. Olefine in Epoxide und sek. Alkohole in Ketone überführen. Für die Oxidation organischer Substrate werden aber auch Rutheniumkomplexe in niedrigeren Oxidationsstufen eingesetzt.<sup>65</sup> Hier dienen z.B. Peroxide als eigentliches Oxidationsreagenz und es wird die katalytische Wirkung des Komplexes ausgenutzt.

Ein weiteres Einsatzgebiet für Ruthenium-Komplexe stellt die Kohlenmonoxid-Konvertierung zu Kohlendioxid dar:



Ruthenium(II)-Komplexe katalysieren diesen Prozeß und für [Ru(bipy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ist der Zyklus im schwach alkalischen Medium in Abb. 54 wiedergegeben.<sup>66</sup>



**Abb. 54:** Katalysezyklus der CO-Konvertierung mittels [Ru(bipy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

Die Anreicherung von Synthesegas mit Wasserstoff bzw. die Gewinnung von Wasserstoff ist

von großem wirtschaftlichen Interesse, da sie eine vielfältige Anwendung in der Industrie ermöglicht.

Weiterhin können diese Komplexe für die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  eingesetzt werden. Je nach Reaktionsbedingungen können hier unter anderem  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{HCOO}^-$  als Produkte gewonnen werden.<sup>67</sup>

Die nachfolgend beschriebenen Verbindungen stellen den Einstieg in die Komplexchemie von Ruthenium mit dem Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  dar. Im Fordergrund dieser Arbeit stand zunächst die Synthese und Charakterisierung der Komplexe. Reaktivitätsuntersuchungen wurden zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt.

## 5.2. Synthese der Rutheniumkomplexe

Die Synthese von Diazapyridinophan-Komplexen mit Metallen aus der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe gestaltet sich als äußerst schwierig. Im Gegensatz zu den Dichlorometall-Komplexen der ersten Übergangsmetallreihe läßt sich z.B. ein entsprechender Rutheniumkomplex nicht einfach aus Ruthenium(III)-chlorid und dem Liganden in einem organischen Lösungsmittel synthetisieren. Der Komplex wird erst zugänglich, wenn das wasserhaltige Ruthenium(III)-chlorid zuvor in einen Trisoxalatoruthenium(III)-Komplex überführt wird und anschließend mit  $L-N_4Me_2$  ein Ligandenaustausch vorgenommen wird. Unter diesen Bedingungen erhält man in circa 60%iger Ausbeute  $[Ru(L-N_4Me_2)Cl_2]Cl \cdot H_2C_2O_4$ , das in kristalliner Form noch freie Oxalsäuremoleküle in das Kristallgitter einbaut.

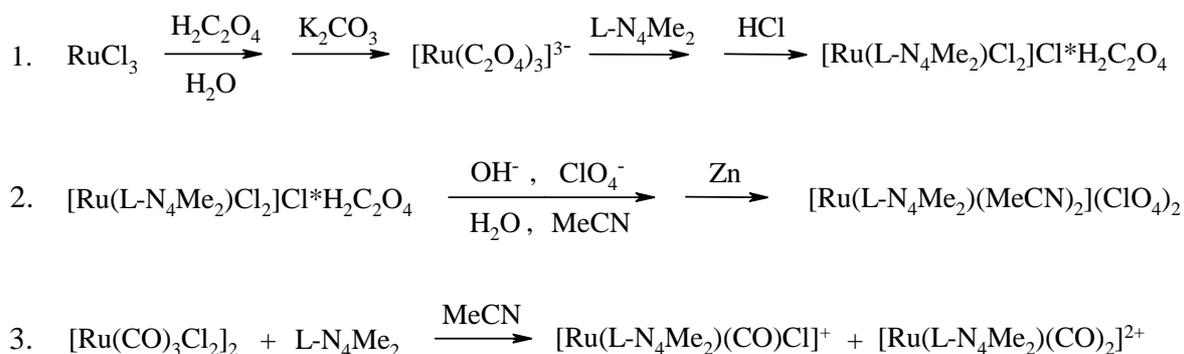
Daß die Ausbeuten nicht so hoch sind, liegt z.T. am Reinheitsgrad des käuflichen wasserhaltigen Ruthenium(III)-chlorid. Von Herstellungsprozeß zu Herstellungsprozeß variiert der Prozentgehalt an Ruthenium. Die als Verunreinigung enthaltenen Ruthenium(IV)-Ionen entziehen sich dabei der Komplexbildung. Weiterhin unterliegt die Chemikalie einem Alterungsprozeß, der zusätzlich zu einer Verringerung der Ausbeute führt.

Ausgehend von  $[Ru(L-N_4Me_2)Cl_2]Cl \cdot H_2C_2O_4$ , das kaum in organischen Lösungsmitteln löslich ist, läßt sich durch Metathese der Chlorid-Ionen und gleichzeitiger Reduktion des Rutheniums mit Zink die Verbindung  $[Ru(L-N_4Me_2)(MeCN)_2](ClO_4)_2$  mit Ausbeuten von fast 70% synthetisieren. Mit diesem Komplex, der in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist, sollte sich durch Substitution der Acetonitril-Liganden die Chemie des Rutheniums erschließen.

Ein weiterer Weg zur Gewinnung von Diazapyridinophan-Komplexen führt über literaturbekannte Rutheniumcarbonylvorstufen.<sup>68</sup> Durch Umsetzung von wasserhaltigen Ruthenium(III)-chlorid mit Ameisensäure und Salzsäure lassen sich unter Variation der Reaktionsbedingungen unter anderem die Komplexe  $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$  und  $[Ru(CO)_2Cl_2]_n$  herstellen. Allerdings war es mir nicht möglich, die Substanzen gemäß der in der Literatur beschriebenen Methoden analysenrein zu erhalten. Als Edukt wurde das leicht verunreinigte  $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$  verwendet und die Komplexbildung erfolgte durch Zugabe des Liganden in Acetonitril. Anschließende Metathese der Chlorid-Ionen gegen Perchlorat- bzw. Tetraphenylborat-Ionen führte zu den Komplexen  $[Ru(L-N_4Me_2)(CO)_2](ClO_4)_2$  und  $[Ru(L-N_4Me_2)(CO)Cl](BPh_4)$ . Mit Natriumperchlorat läßt sich  $[Ru(L-N_4Me_2)(CO)_2](ClO_4)_2$  mit 30%iger Ausbeute analysenrein erhalten. Bei der restlichen isolierten Substanz handelt es sich

um  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ , das leicht mit dem zuvor genannten Komplex verunreinigt ist. Dagegen zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung bei Verwendung von Natriumtetraphenylborat und verlängerter Reaktionsdauer eine deutliche Verschiebung der relativen Produktverteilung zugunsten von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}]^+$ . Für beide Reaktionslösungen werden in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils keine weiteren Ruthenium-Diazapyridinophan-Komplexe beobachtet. Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{BPh}_4)$  läßt sich in rund 50%iger Ausbeute analysenrein herstellen. Die entsprechende Dicarboxylverbindung konnte unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden. Eine leichte Verschiebung der Produktverteilung durch Tetraphenylborat-Ionen tritt auch bereits nach kurzen Reaktionszeiten auf. Demnach besteht die Möglichkeit, die Produktverteilung durch die Wahl der Gegenionen, der Temperatur sowie der Reaktionsdauer zu steuern. Die Einflüsse dieser Reaktionsparameter auf die Produktverteilung sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht genügend untersucht worden. Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{BPh}_4)$  bietet die Möglichkeit, mit Hilfe von Silberperchlorat in ethanolischer Lösung das Chlorid-Ion gegen andere Liganden (z.B. MeCN, CO) auszutauschen. Desweiteren läßt er sich in ethanolischer Lösung mit Natriumborhydrid in  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{H}](\text{BPh}_4)$  überführen.

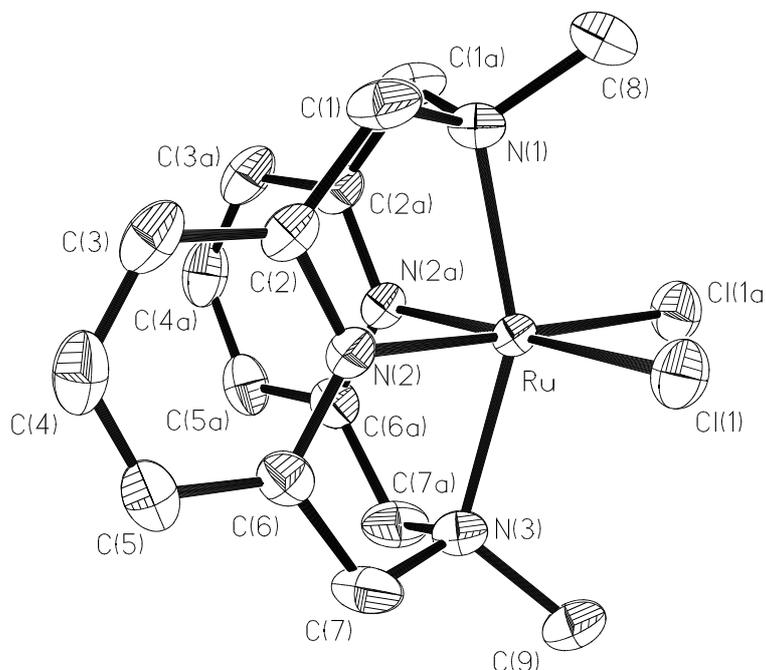
Im nachfolgenden Text erfolgt zuerst die Charakterisierung von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und anschließend die der Ruthenium(II)-Komplexe.



**Abb 55:** Überblick über die Synthese der Ruthenium-Komplexe

### 5.3. Struktur des Ruthenium(III)-Komplexes

Mit Einkristallen von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  konnte erfolgreich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Abb. 56 zeigt die Struktur des Komplexkations und in Tabelle 14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.



**Abb. 56:** Perspektivische Darstellung vom Komplexkation  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]^+$

Das Ruthenium(III)-Ion ist verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoffdonoratomen und zwei cis-ständigen Chloro-Liganden umgeben. Die Verzerrung wird durch den  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Ru-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungswinkel mit  $155.0(1)^\circ$  verdeutlicht. Weiterhin besitzt der Komplex eine kristallographisch bedingte Spiegelebene entlang den  $\text{Ru-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungsachsen. Die axialen  $\text{Ru-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen betragen im Durchschnitt  $2.135 \pm 0.003 \text{ \AA}$  und sind länger als die äquatorialen  $\text{Ru-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen ( $1.999(2) \text{ \AA}$ ). Literaturbekannte Ruthenium(III)-Komplexe mit einer  $\text{cis-Cl}_2\text{N}_4$ -Koordinationsumgebung, in denen die Liganden ebenfalls fünfgliedrige Chelatringe ausbilden, zeigen ähnliche  $\text{Ru-N}$ -Bindungslängen. Die  $\text{Ru-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen ( $2.045\text{-}2.087 \text{ \AA}$  mit einer durchschnittlichen Länge von  $2.065 \text{ \AA}$ )<sup>69</sup> sind gegenüber den  $\text{Ru-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen ( $2.085\text{-}2.143 \text{ \AA}$  mit einer durchschnittlichen Länge von  $2.112 \text{ \AA}$ )<sup>70</sup> ebenfalls leicht verkürzt. Die  $\text{Ru-Cl}$ -Bindungslänge beträgt  $2.365(1) \text{ \AA}$  und liegt im Rahmen der bekannten Komplexe ( $2.322\text{-}2.406 \text{ \AA}$  mit einer durchschnittlichen Länge von  $2.354 \text{ \AA}$ ).<sup>69,70,71</sup>

[Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			
Ru-N(1)	2.134(3) Å	Cl(1)-Ru-Cl(1a)	93.85(3)°
Ru-N(2)/N(2a)	1.999(2) Å	N(1)-Ru-N(3)	155.0(1)°
Ru-N(3)	2.136(3) Å	N(2)-Ru-N(2a)	85.5(1)°
Ru-Cl(1)/Cl(1a)	2.365(1) Å		

**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel im Komplexkation [Ru(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

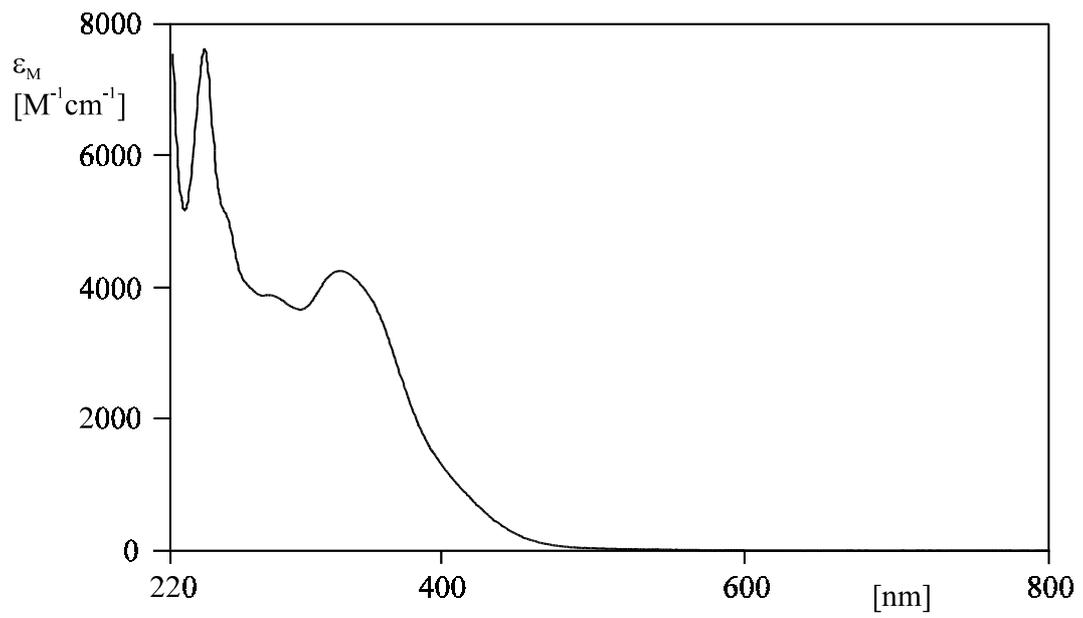
#### 5.4. Physikalische Untersuchungen

Einhergehend mit der großen Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale bei der Komplexierung kommt es zu einer Spinpaarung und das Ruthenium(III)-Ion liegt in einer low-spin-d<sup>5</sup>-Elektronenkonfiguration vor. Die magnetische Suszeptibilitätsmessung von [Ru(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl \* H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> liefert ein magnetisches Moment von  $\mu = 2.02$  B.M., das im Bereich beschriebener Ruthenium(III)-Komplexe ( $\mu = 1.90 - 2.26$  B.M.) liegt.<sup>70b,72</sup>

Das IR-Spektrum weist eine relativ breite Absorptionsbande bei 1723 cm<sup>-1</sup> auf, die von der C=O-Streckschwingung der Oxalsäure herrührt. Die zwei zu erwartenden Ru-Cl-Streckschwingungen können nicht eindeutig bestimmt werden, da im Bereich von 200-400 cm<sup>-1</sup> ebenfalls Ru-N-Schwingungen beobachtet werden.

Weiterhin ist der Komplex lediglich in Wasser löslich und unterliegt dort einer raschen Hydrolyse. Die elektrische Leitfähigkeit einer 1 mM Lösung von [Ru(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]Cl \* H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> steigt innerhalb von 20 Stunden von 524 auf 782  $\mu$ S/cm an und es tritt ein Farbwechsel von gelbbrot nach grün auf. Die Art des Elektrolyten wurde nicht bestimmt, da nicht genau bekannt ist, wie die ebenfalls vorhandene Oxalsäure unter diesen Bedingungen die Leitfähigkeit beeinflusst. Aus diesem Grund wurde zur Unterdrückung der Hydrolyse das Elektronenanregungsspektrum (Abb. 57) in einer 1M HCl aufgenommen. Die Absorptionsbande bei 333 nm ( $\epsilon_M = 4250$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) läßt sich dabei anhand von Literaturdaten als LMCT-Übergang [ $p_\pi(\text{Cl}) \rightarrow d_\pi(\text{Ru})$ ] diskutieren.<sup>70a,71a,73</sup>

Aufgrund der Hydrolyse können keine eindeutigen Aussagen über die elektrochemischen Eigenschaften des Komplexes getroffen werden.

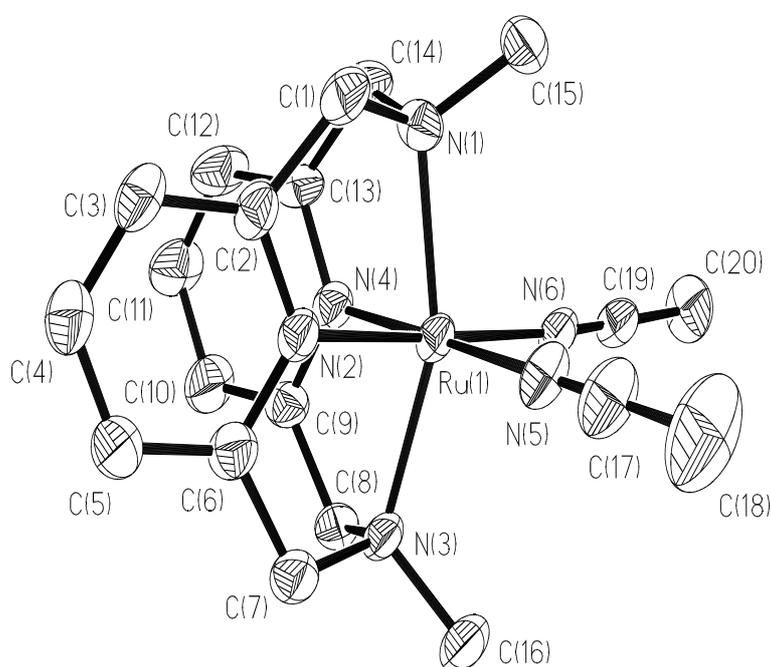


**Abb. 57:** Elektronenanregungsspektrum von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  in 1M HCl

## 5.5. Strukturen der Ruthenium(II)-Komplexe

Von den zuvor genannten Komplexen  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  konnten die Einkristallstrukturen bestimmt werden. Die perspektivischen Darstellungen der Komplexkationen werden in den Abb. 58-60 gezeigt und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Bei allen drei bestimmten Strukturen faltet sich der Ligand  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  entlang der  $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Achse und koordiniert über seine vier potentiellen Donor-Atome an das Metallion. Daß der Ligand auch in Lösung stets vierzählig gebunden bleibt, zeigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der diamagnetischen Ruthenium(II)-Komplexe.



**Abb 58:** Perspektivische Darstellung vom Komplexkation  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$

Anhand der tabellierten Werte wird ersichtlich, daß für die Ru-N-Bindungslängen in allen drei bestimmten Komplexen jeweils zwei Wertepaare gefunden werden. Der Makrozyklus koordiniert über zwei relativ kurze Ru-N<sub>py</sub>-Abstände (1.980-2.043 Å) und zwei recht lange Ru-N<sub>Amin</sub>-Abstände (2.137-2.185 Å) an das Rutheniumion. In vergleichbaren Ruthenium(II)-Komplexen variieren die Ru-N<sub>py</sub>-Bindungslängen von 1.952-2.114 Å mit einem Durchschnittswert von 2.064 Å und die Ru-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen von 2.100-2.264 Å mit einem Durchschnittswert von 2.169 Å.<sup>74</sup> Generell bilden N<sub>py</sub>-Atome aufgrund ihrer besseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit kürzere und

stabilere Bindungen mit Ruthenium(II)-Ionen. Die  $N_{Py}$ -Ru- $N_{Py}$ - und  $N_{Amin}$ -Ru- $N_{Amin}$ - Bindungswinkel spiegeln erneut die verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie wider.

	$[Ru(L)(MeCN)_2]^{2+ a)}$	$[Ru(L)(CO)_2]^{2+ a)}$	$[Ru(L)(CO)Cl]^+ a)$
Ru-N(1)	2.143(6) Å	2.137(5) Å	2.168(10) Å
Ru-N(2)	1.980(6) Å	2.043(5) Å	2.034(6) Å
Ru-N(3)	2.153(6) Å	2.150(4) Å	2.186(10) Å
Ru-N(4)	1.989(6) Å	2.042(4) Å	2.034(6) Å
Ru-C	2.047(7) / 2.056(7) Å	1.908(5) / 1.941(5) Å	1.901(15) Å
Ru-Cl			2.402(7) Å
C-O		1.132(6) / 1.107(6) Å	1.129(1) Å
$C_{MeCN}$ -Ru- $C_{MeCN}$	91.5(2)°		
$C_{CO}$ -Ru- $C_{CO}$		88.9(2)°	
$C_{CO}$ -Ru-Cl			86.3(7)°
N(1)-Ru-N(3)	157.1(2)°	154.7(2)°	155.2(3)°
N(2)-Ru-N(4)	82.6(2)°	80.6(2)°	82.2(3)°
Ru-C-O		179.1(4) / 174.2(4)°	173.2(2.0)°

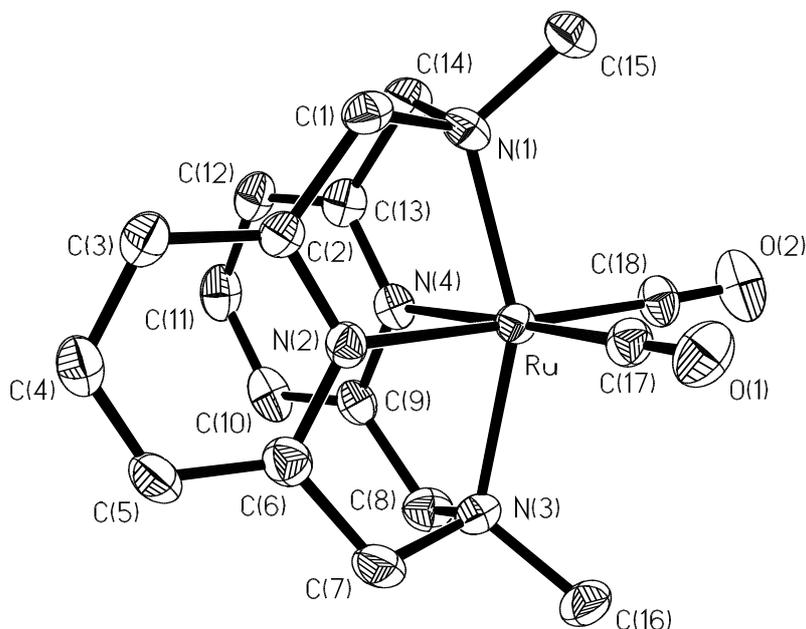
<sup>a)</sup> L = L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>

**Tabelle 15:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den Ruthenium(II)-Komplexen

Die Röntgenstrukturanalysen von  $[Ru(L-N_4Me_2)(CO)_2](ClO_4)_2$  und  $[Mo(L-N_4Me_2)(CO)_3]$  zeigen, daß der Ligand L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> unterschiedliche Koordinationsarten mit d<sup>6</sup>-Metallionen eingehen kann. Bei den Metallen der VI. Nebengruppe mit einer d<sup>6</sup>-Elektronenkonfiguration wird ausschließlich eine dreizählige Koordinationsweise beobachtet. Am zweifach positiv geladenen Rutheniumion, daß ebenfalls eine d<sup>6</sup>-Konfiguration aufweist, koordiniert der Ligand L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> dagegen vierzählige. Aufgrund der positiven Ladung am Rutheniumion erfahren die CO-Liganden nur eine schwache Rückbindung, wodurch die Abspaltung eines Carbonyl-Liganden erleichtert wird.

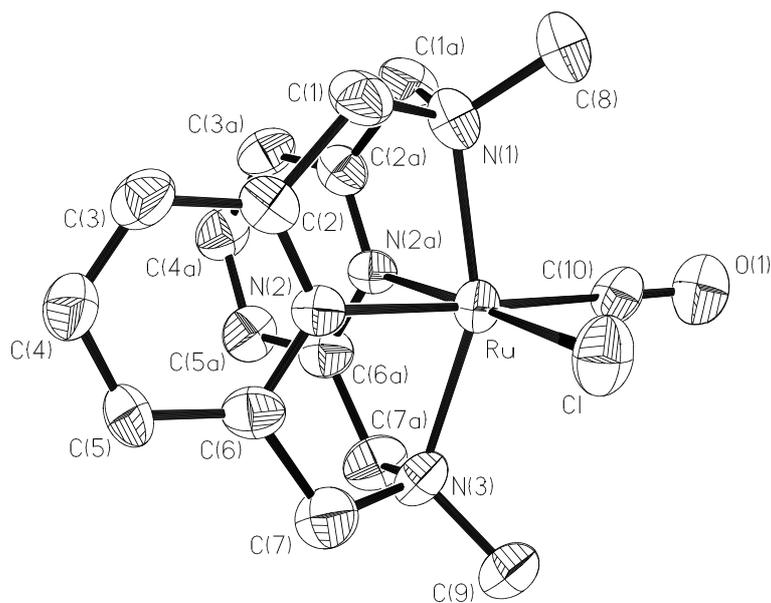
In den Komplexen  $[Ru(L-N_4Me_2)(MeCN)_2](ClO_4)_2$  und  $[Ru(L-N_4Me_2)(CO)_2](ClO_4)_2$  treten nahezu keine Unterschiede in den Ru-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen auf. Die Veränderungen der Ru-N<sub>Py</sub>-Bindungslängen lassen sich auf die unterschiedlichen π-Akzeptoreigenschaften von MeCN und CO zurückführen. In beiden Fällen kommt es zu einer d→π\*-Rückbindung. Die CO-

Liganden mit der stärkeren  $\pi$ -Akzeptor- und  $\sigma$ -Donorfähigkeit üben einen starken trans-Effekt auf die  $N_{Py}$ -Atome aus, so daß die Ru- $N_{Py}$ -Bindungslängen von  $1.985 \pm 0.010 \text{ \AA}$  für  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  auf  $2.043 \pm 0.005 \text{ \AA}$  für  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$  ansteigen. Die Ru- $N_{\text{MeCN}}$ -Abstände ( $2.051 \pm 0.012 \text{ \AA}$ ) und die Ru- $C_{\text{CO}}$ -Abstände ( $1.925 \pm 0.021 \text{ \AA}$ ) nehmen literaturbeschriebene Werte von Ruthenium(II)-Komplexen ein.<sup>74c,g,h,k,l,m</sup>



**Abb. 59:** Perspektivische Darstellung vom Komplexation  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2]^{2+}$

Der röntgenstrukturanalytisch untersuchte Komplex  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Pnma$  aus. Die entlang der Ru- $N_{\text{Amin}}$ -Bindungsachsen verlaufende Spiegelebene und die Fehlordnung der cis-ständigen Liganden erlauben daher keine exakten Aussagen über die Bindungsverhältnisse am Ruthenium(II)-Ion. Eine erneute Messung mit veränderten Kristallparametern dürfte zu verlässlicheren Daten führen. Die Ru-L-Bindungslängen ( $L = N_{Py}, N_{\text{Amin}}, \text{Cl}, \text{CO}$ ) liegen aber durchaus im Bereich der Ruthenium(II)-Komplexe mit einer  $N_4(\text{CO})\text{Cl}$ -Koordinationsumgebung.<sup>74a,b,e</sup> Auch hinsichtlich des trans-Effektes von CO auf die Ru- $N_{Py}$ -Bindungslänge (die Ru- $N_{Py}$ -Bindungslänge beträgt jeweils  $2.034(6) \text{ \AA}$ ) kann wegen der vorhandenen Spiegelebene und damit verbundenen Fehlordnung keine Aussage getroffen werden.



**Abb. 60:** Perspektivische Darstellung vom Komplexkation  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}]^+$

## 5.6. Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektroskopie

In der Tabelle 16 sind die  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen der carbonylhaltigen Komplexe und die entsprechenden Banden der  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_x\text{L}_y]^{n+}$ -Komplexe gegenübergestellt. Man erkennt deutlich den gleichen Trend. Mit abnehmender  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des cis-ständigen Liganden ( $\text{MeCN} > \text{Cl}^-$  oder  $\text{H}^-$ ) kommt es zu einer stärkeren Rückbindung zum Carbonyl-Liganden und gleichzeitig wird die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

	$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
$[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2]^{2+}$	2084 2027	2084 2035	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ <sup>75</sup>
$[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})(\text{CO})]^{2+}$	1992	2015	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{MeCN})(\text{CO})]^{2+}$ <sup>75</sup>
$[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}]^+$	1950	1970	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$ <sup>75</sup>
$[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{H}]^+$	1910	1930	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})\text{H}]^+$ <sup>75</sup>

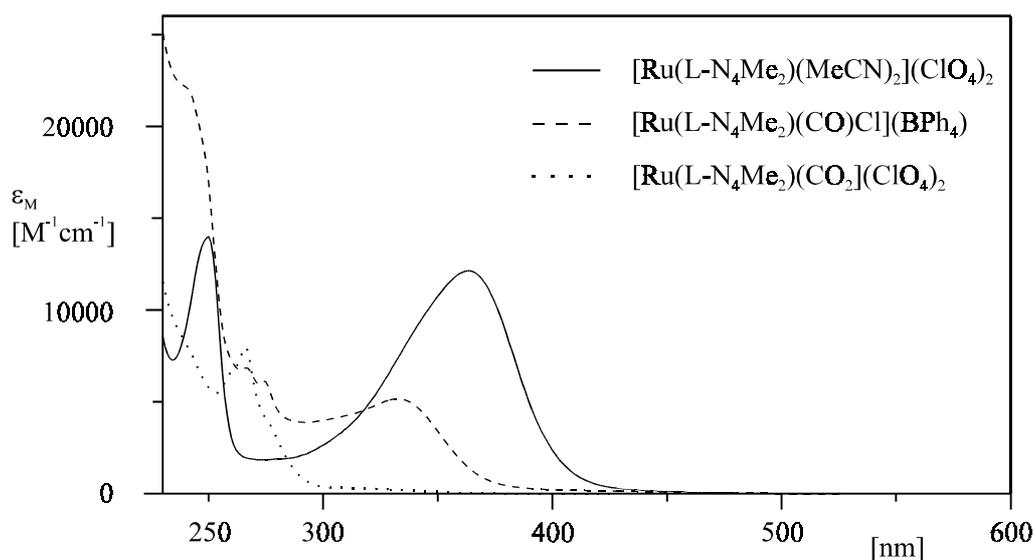
**Tabelle 16:** Carbonyl-Streckschwingungen von Ruthenium(II)-Komplexen

Die  $\nu(\text{Ru-Cl})$ -Streckschwingung von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{BPh}_4)$  liegt mit  $318\text{ cm}^{-1}$  im Bereich bekannter Ruthenium(II)-Komplexe mit Chloro-Liganden.<sup>74e,76</sup>

Die  $\nu(\text{Ru-H})$ -Streckschwingung von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{H}](\text{BPh}_4)$  kann nicht genau bestimmt werden, da sie von der relativ breiten Bande der  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung überlagert wird.<sup>77</sup>

### UV-vis-Spektroskopie

Die Elektronenanregungsspektren der Ruthenium(II)-Komplexe (Abb. 61) in Acetonitril sind geprägt von Charge-Transfer- und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden.



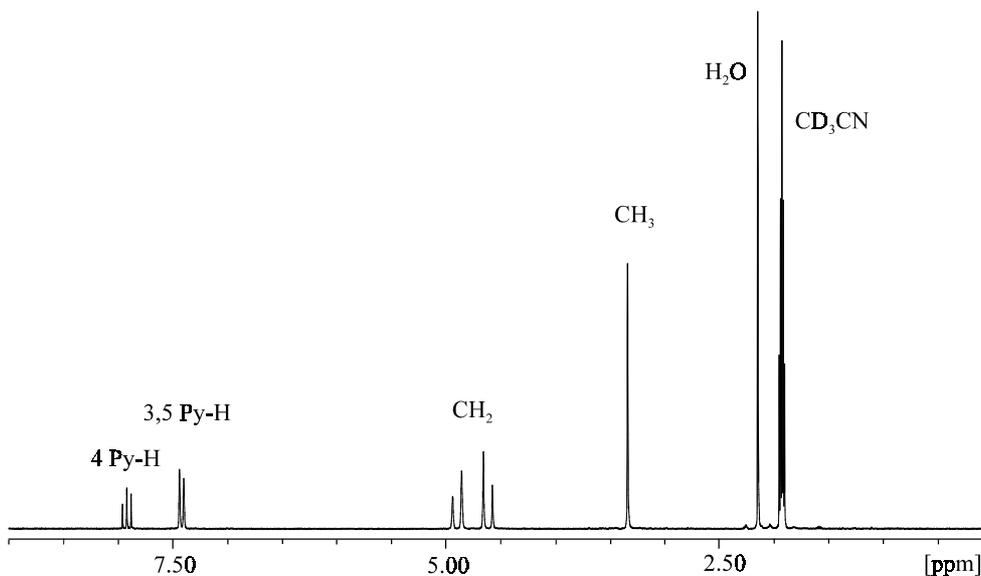
**Abb. 61:** Elektronenanregungsspektren der Ruthenium(II)-Komplexe in MeCN

### NMR-Spektroskopie

Wie bereits auf Seite 77 erwähnt, belegen die NMR-Spektren der Ruthenium(II)-Komplexe eindeutig, daß der Ligand auch in Lösung vierzählig am Metallion koordiniert bleibt. In Abb. 62 ist exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$  gezeigt.

Anhand der identischen Liganden in cis-Stellung wird für  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\rightarrow C_{2v}$ -Symmetrie) im Gegensatz zu  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O})_2](\text{BPh}_4)$  ( $\rightarrow C_s$ -Symmetrie) jeweils nur ein AB- bzw.  $\text{AB}_2$ -System für die diastereotopen Methylenprotonen bzw. die Pyridinprotonen beobachtet.

Wie bei den Carbonyl-Wolframkomplexen  $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  und  $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$  sind auch bei den unterschiedlich substituierten Ruthenium-Komplexen jeweils die Resonanzfrequenzen eines AB-Systems zufällig isochron.



**Abb. 62:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

Im Falle der acetonitrilhaltigen Komplexe  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})(\text{CO})](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  werden jeweils die Protonen von den koordinierten Acetonitrilmolekülen bei  $\delta = 2.45$  beobachtet. Dieser Befund steht im Einklang mit den Resonanzfrequenzen von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}(\text{MeCN})]^{2+}$ -Komplexen ( $\text{L} = \text{CO}, \text{MeCN}$ ), bei denen die Signale bei ca. 2.5 ppm dem koordinierten Acetonitrilmolekül zugeordnet werden.<sup>78</sup>

Innerhalb der für die Integration von NMR-Signalen üblichen Fehlertoleranz zeigt eine wiederholte Messung der gleichen Probe nach 10 Tagen, daß es kaum zu einem Austausch mit deuterierten Acetonitrilmolekülen des Lösungsmittels kommt. Das läßt den Schluß zu, daß es sich um sehr starke Bindungen zwischen den Acetonitril-Liganden und dem Rutheniumion handeln muß und die Substitution wenn überhaupt nur sehr langsam stattfindet. Diese ausgeprägte Affinität von Ruthenium(II)-Ionen zu Acetonitril wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>74j,79</sup> Auch bei Experimenten mit deuteriertem Aceton als Lösungsmittel wird kaum freies Acetonitril im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

Qualitativ läßt sich die Stabilität folgendermaßen erklären. Ruthenium als ein Metall der fünften Periode bildet im Vergleich zu Metallen der vierten Periode stärkere Metall-Ligand-Bindungen aus. Mit Acetonitril-Liganden (spektrochemische Reihe  $\Rightarrow$  starkes Ligandenfeld) kommt es so zu einer besonders großen Energieaufspaltung der d-Orbitale. Die Folge davon ist die Bildung von stabilen low spin  $d^6$ -Komplexen. Daß sich die Substitution bei Ruthenium(II)-Komplexen als schwierig gestaltet, zeigt auch die Austauschgeschwindigkeit von  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Im Vergleich

mit anderen zwei- und dreiwertigen oktaedrischen Metall-Aqua-Komplexen verläuft der Austausch bei Ruthenium(II)-Komplexen langsamer.<sup>80</sup>

Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{H}](\text{BPh}_4)$  weist zusätzlich ein Singulett bei  $\delta = -10.37$  auf. Die Hochfeldverschiebung ist typisch für Hydrid-Liganden.<sup>81</sup> Bei  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CO})\text{H}](\text{PF}_6)$  tritt das Singulett bei  $\delta = -11.47$  auf.<sup>82</sup>

Die einzelnen Resonanzfrequenzen der Protonen der jeweiligen Komplexe sind dem experimentellen Teil bzw. dem Anhang zu entnehmen.

## 5.7. Elektrochemische Untersuchungen

Alle Ruthenium(II)-Komplexe wurden in 0.2 M TBAP-Lösungen in Acetonitril vermessen. Vorab sei bereits erwähnt, daß die coulometrischen Oxidationen bzw. Reduktionen mit den Ruthenium(II)-Komplexen nicht reversibel verlaufen. In allen Fällen wird auch nach der theoretisch berechneten Ladungsmenge noch ein merklicher Reststromfluß registriert.

Der Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  läßt sich in der cyclovoltammetrischen Zeitskala reversibel oxidieren. Das  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpotential liegt bei +0.79 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Allerdings ist das Oxidationsprodukt über einen längeren Zeitraum nicht stabil. Die coulometrische Oxidation von 1.02 e<sup>-</sup> pro Molekül bei 1.0 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  und die sofortige Rückreduktion bei 0.6 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  zeigt, daß nur 79 % des Eduktes zurückgewonnen werden. Auf der Reduktionsseite wird bei -2.31 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  nur ein irreversibler Reduktionspeak beobachtet.

$[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  besitzt einen quasi-reversiblen  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxprozeß bei einem Potential von +0.88 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Bei kleineren Vorschubgeschwindigkeiten (200 - 10 mV/s) sinkt  $\Delta E$  von 102 mV auf 65 mV ab, während  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$  annähernd konstant 1 bleibt. Innerhalb der coulometrischen Zeitskala ist das Oxidationsprodukt ebenfalls nicht stabil. Die Oxidation bei +1.08 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  von 1.03 e<sup>-</sup> pro Molekül und die sofortige Rückreduktion bei +0.68 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  liefert nur 84% des Eduktes zurück. Auch bei -25°C nimmt der reversible Charakter nicht zu. Weiterhin tritt bei -2.14 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  ein irreversibler Reduktionspeak auf.

Eine quasi-reversible Oxidation mit einem  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpotential von +1.58 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  weist  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})(\text{CO})](\text{ClO}_4)_2$  auf. Aufgrund des extrem hohen Oxidationspotentials wurde auf eine coulometrische Oxidation verzichtet. Zusätzlich wird bei -1.97 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  eine irreversible Reduktion beobachtet.

Bei  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$  wird bis zu einem Potential von +1.6 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  keine Oxidation festgestellt. Allerdings tritt hier eine quasi-reversible Reduktion mit einem  $\text{Ru}^{\text{I}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ -

Redoxpotential von -1.47 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> auf. Während bei Raumtemperatur  $i_{pa}/i_{pc}$  noch auf 0.58 (10 mV/s) absinkt, nimmt der reversible Charakter der Reduktion bei -25°C zu. Das Stromstärkenverhältnis beträgt nun bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit (10 mV/s) immerhin 0.87. Innerhalb der coulometrischen Zeitskala ist auch bei -25°C das Reduktionsprodukt nicht stabil. Bei der coulometrischen Reduktion (-1.67 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) von 1.05 e<sup>-</sup> pro Molekül und der sofortigen Rückoxidation (-1.27 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) werden nur 17 % des Eduktes zurückerhalten. Zusammenfassend sind alle Potentiale in Tabelle 17 aufgelistet.

	Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>III</sup> [V]	RuI/Ru <sup>II</sup> [V]
[Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(MeCN) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+0.79 <sup>a)</sup>	-2.31 <sup>c)</sup>
[Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO)Cl](ClO <sub>4</sub> )	+0.88 <sup>b)</sup>	-2.14 <sup>c)</sup>
[Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(MeCN)(CO)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+1.58 <sup>b)</sup>	-1.97 <sup>c)</sup>
[Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		-1.47 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> reversibel; <sup>b)</sup> quasi-reversibel; <sup>c)</sup> irreversibel

**Tabelle 17:** Elektrochemische Daten der Ruthenium(II)-Komplexe

Obwohl keiner der dargestellten Komplexe innerhalb der coulometrischen Zeitskala reversibel oxidiert bzw. reduziert werden kann, lassen sich Aussagen über die Stabilität des Rutheniumions in der Oxidationsstufe +2 treffen. Die Variation der cis-ständigen Liganden zeigt eine starke Abhängigkeit der Redoxpotentiale. Je schlechter die Summe der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der beiden Liganden ist, desto niedrigere Oxidationspotentiale lassen sich feststellen. Der Einsatz von zwei Acetonitrilliganden führt hier am ehesten zur Stabilisierung der Oxidationsstufe +3 beim Rutheniumion. Auch die Substitution eines Neutralliganden gegen einen negativ geladenen Liganden läßt das Oxidationspotential stark absinken.

Der entgegengesetzte Fall (Verringerung der negativen Gesamtladung der Liganden) führt zur Stabilisierung der Oxidationsstufe +1 am Rutheniumion. Daher besitzt [Ru(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> aufgrund der sehr guten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Carbonyl-Liganden das niedrigste Reduktionspotential innerhalb dieser Reihe.

Inwieweit der Hydrid-Ligand in [Ru(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)H]<sup>+</sup> in der Lage ist, das Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-Redoxpotential weiter zu senken, läßt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht klären. Bisher wurde der Komplex nur mit BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> als Gegenion dargestellt. Elektrochemisch liefert BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> bei ca. +0.5 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> einen breiten irreversiblen Oxidationspeak, so daß nachfolgende Oxidationspotentiale nicht eindeutig zugeordnet werden können.

## 5.8. Zusammenfassung der Ergebnisse der Rutheniumkomplexe

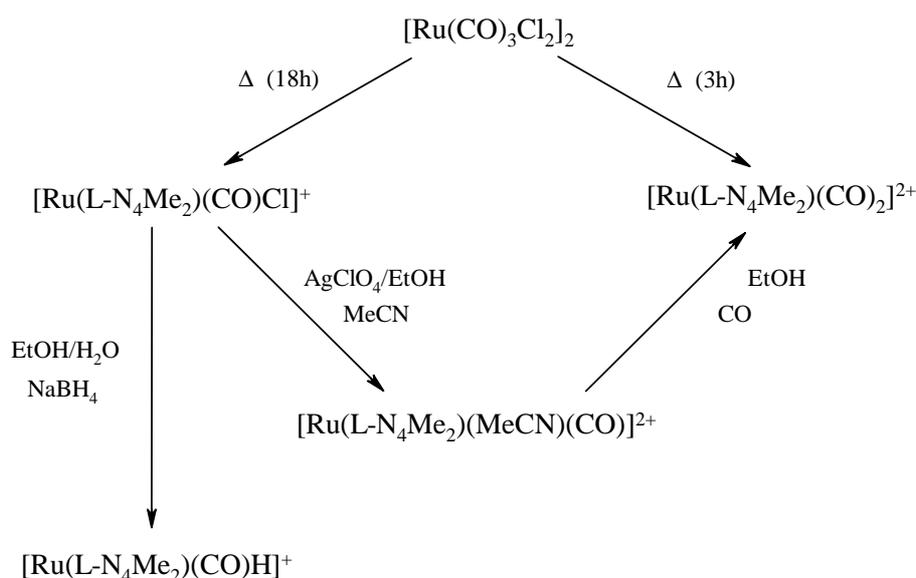
Die Synthese und Charakterisierung der Rutheniumkomplexe stellt erstmals die erfolgreiche vierzählige Komplexierung von  $L-N_4Me_2$  an ein Metallion der zweiten Übergangsmetallreihe dar.

Ausgehend von  $RuCl_3 \cdot nH_2O$  läßt sich der Komplex  $[Ru(L-N_4Me_2)Cl_2]Cl \cdot H_2C_2O_4$  herstellen, der unter reduzierenden Bedingungen in  $[Ru(L-N_4Me_2)(MeCN)_2](ClO_4)_2$  überführt werden kann. Die spektroskopischen Untersuchungen dieses Komplexes bestätigen, daß koordinierte Acetonitril-Moleküle eine große Affinität zum Ruthenium(II)-Ion besitzen, so daß sich Acetonitril als Lösungsmittel für Substitutionsreaktionen nicht eignet.

Eine Übersicht der dargestellten Carbonyl-Ruthenium(II)-Komplexe ist in der Abb. 63 wiedergegeben.

Mit der Verbindung  $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$  steht ein leicht zugängliches Edukt zur Herstellung von Carbonyl-Ruthenium(II)-Komplexen zur Verfügung und die Labilität der Chlorid-Liganden in  $[Ru(L-N_4Me_2)(CO)Cl](BPh_4)$  ermöglicht die Synthese weiterer Komplexe.

Die analogen bipy-Komplexe zeigen eine katalytische Aktivität bei der Konvertierung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid. Außerdem stellen die Komplexe wichtige Zwischenverbindungen bei der elektrochemischen Reduktion von  $CO_2$  dar. Inwieweit nun die  $L-N_4Me_2$ -haltigen Komplexe entsprechende Aktivitäten bzw. Reaktivitäten aufweisen, müssen noch weiterführende Experimente zeigen.



**Abb. 63:** Übersicht zur Synthese der Carbonyl-Ruthenium(II)-Komplexe

## 6. Zusammenfassung/Summary

### 6.1. Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Synthese neuer Komplexe mit den bisher noch wenig eingesetzten 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Liganden  $L-N_4R_2$  ( $R = H, Me$  und  $t-Bu$ ). Es sollte das Verhalten der verschiedenen Komplexe in Sauerstofftransferreaktionen oder metallinduzierten Oxidationsreaktionen untersucht werden. Weiterhin sollten diese Komplexe auch in der Bearbeitung bioanorganischer Fragestellungen Einsatz finden.

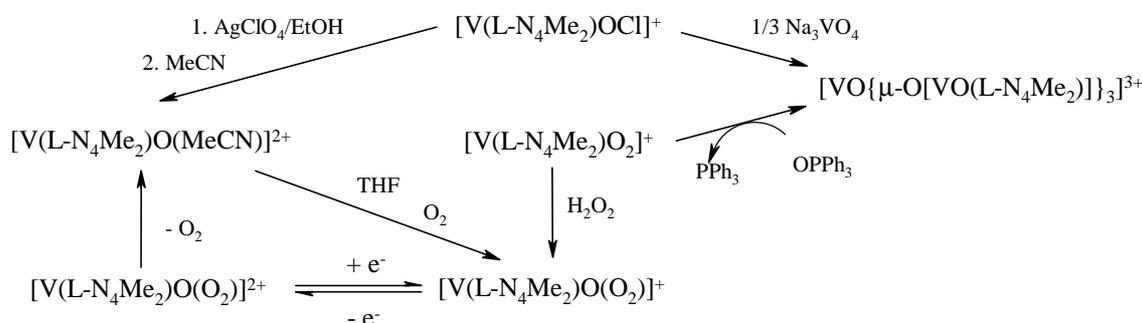
Als Übergangsmetalle wurden Vanadium, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram und Ruthenium ausgewählt, da sich deren Einsatz bereits in literaturbekannten Komplexen zur Oxidation organischer Substrate bewährt hat. Dabei zeigt sich, daß der Makrozyklus mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe problemlos stabile Komplexe bildet. Generelle Schwierigkeiten treten dagegen bei den Metallionen der zweiten und dritten Übergangsreihe auf. Erst durch die Wahl geeigneter Vorstufen und Reaktionsführungen gelang der Einstieg in die Komplexchemie der höheren homologen Metalle.

Die durchgeführten Untersuchungen an den Komplexen zeigen, daß mit den Diazapyridinophan-Makrozyklen die Koordinationsumgebungen an den Metallionen eindeutig festgelegt werden. Dadurch wird bei vierzähliger Chelatisierung des Liganden in den resultierenden oktaedrischen Komplexen eine gezielt vorherbestimmte Reaktionschemie an den noch verbleibenden cis-ständigen Koordinationsstellen ermöglicht.

Im Fall der Vanadiumkomplexe gelingt die Überführung des bereits bekannten cis-Dioxovanadium(V)-Komplex in einen cis-Oxoperoxovanadium(V)-Komplex mit Wasserstoffperoxid. Neben der Haloperoxidase-Aktivität zeigt  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](ClO_4)$  eine sehr interessante elektrochemische Eigenschaft. So läßt sich bei tiefen Temperaturen der Komplex reversibel zu einer Oxosuperoxovanadium(V)-Spezies oxidieren. Die thermische Instabilität von  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)]^{2+}$  führt unter Abspaltung von einem Sauerstoffmolekül zu  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$ . In Verbindung mit Tetrahydrofuran und Sauerstoff läßt sich aus  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$  wiederum  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](ClO_4)$  herstellen. Somit stellt der Oxosuperoxovanadium(V)-Komplex erstmals ein Bindeglied zwischen der Sauerstoff- und der Peroxidchemie des Vanadiums dar. Der Komplex  $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$  eignet sich zur radikalisch induzierten Oxidation von Tetrahydrofuran. Dabei entstehen auch

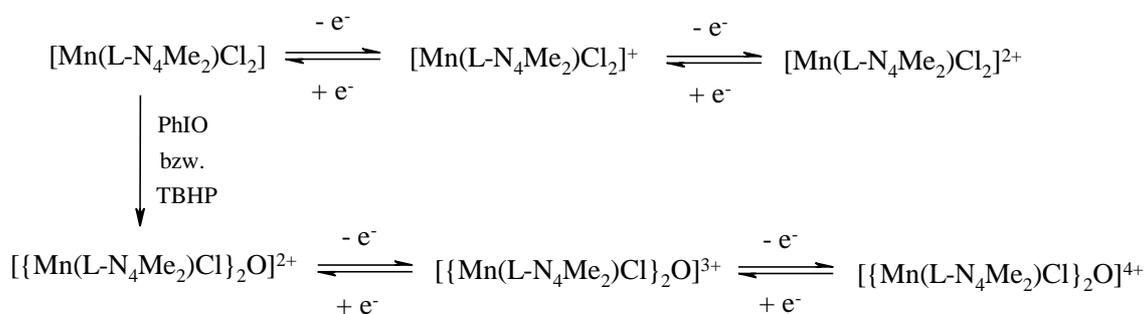
neue, bisher noch nicht beschriebene Oxidationsprodukte. Ob diese Aktivität auf andere Substrate übertragbar ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Das Oxidationsvermögen des cis-Dioxo- als auch des cis-Oxoperoxo-Komplexes ist enttäuschend. Lediglich  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}_2](\text{ClO}_4)$  vermag Triphenylphosphan zu oxidieren. Dabei entsteht ein vierkerniger Vanadiumkomplex mit einer einzigartigen Struktur. In diesem Komplex sind an einer tetraedrischen ortho-Vanadat-Einheit drei sechsfach koordinierte Vanadium(IV)-Zentren gebunden. Dieser Komplex kann alternativ auch aus ortho-Vanadat und dem Komplex  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  erhalten werden. Mit ortho-Arsenat- und ortho-Phosphat-Einheiten können über diesem Reaktionsweg die entsprechenden Analoga synthetisiert werden.



**Abb. 64:** Synthese der Vanadiumkomplexe

Zur Synthese von einkernigen Mangan(II)-Komplexe mit  $\text{L-N}_4\text{R}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$  und  $t\text{-Bu}$ ) eignet sich besonders gut  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Durch die vielfältige Redoxchemie des Mangans sind auch die entsprechenden einkernigen Mangan(III)-Komplexe zugänglich. Bisher sind nur sehr wenige einkernige Mangan(III)-Komplexe mit einer  $\text{X}_2\text{N}_4$ -Koordinationsumgebung in der Literatur beschrieben. Die Stabilität der Mangan(III)-Komplexe spiegelt auch die guten Komplexeigenschaften der Diazapyridinophan-Liganden wider. Die noch selteneren einkernigen Mangan(IV)-Komplexe konnten bislang noch nicht isoliert werden.

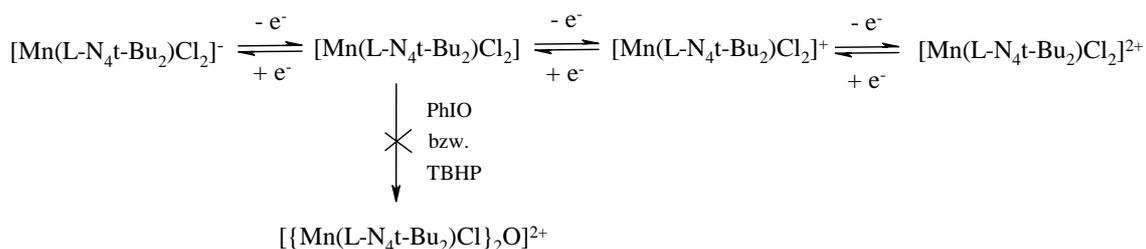


**Abb. 65:** Redoxreaktionen der  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -haltigen Mangankomplexe

Die Erniedrigung der Manganredoxpotentiale durch Substitution der cis-ständigen Chloro-Liganden sollte die Synthese der einkernigen Mangan(IV)-Komplexe ermöglichen.

Mit den Oxidationsmitteln Iodosobenzol bzw. t-Butylhydroperoxid wurden Untersuchungen zur katalytischen Oxidation ausgewählter organischer Substrate in Gegenwart der Mangankomplexe durchgeführt. Von einer katalytischen Aktivität im eigentlichen Sinne kann aber nicht gesprochen werden. In stöchiometrischen Maßstab, bezogen auf die eingesetzte Komplexmenge, können allerdings Styrol, Cyclohexen und Cyclohexan in die entsprechenden Oxidationsprodukten überführt werden. Im Fall der L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>-haltigen Mangankomplexe läßt sich als Oxidationsprodukt ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung [{Mn(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl}<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> isolieren. Das besondere Merkmal dieses Komplexes ist die lineare μ-Oxo-Brücke. Bisher existiert in der Literatur nur ein vergleichbarer Komplex, der strukturell beschrieben ist. Elektrochemisch läßt sich [{Mn(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl}<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nacheinander reversibel in den gemischtvalenten Dimangan(III/IV)- und den Dimangan(IV/IV)-Komplex überführen.

Mit L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub> als Ligand läßt sich die Dimerisierung der einkernigen Mangankomplexe durch die sterisch anspruchsvollen t-Butylgruppen erfolgreich verhindern.

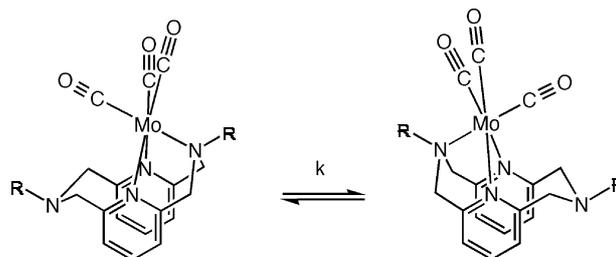


**Abb. 66:** Redoxreaktionen der L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>-haltigen Mangankomplexe

Die Synthese von Oxo-Molybdänkomplexen, ein ursprüngliches Ziel bei den Molybdänkomplexen, konnte bislang noch nicht erreicht werden. Allerdings ist mit der dreizähligen Koordinationsweise der L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Liganden (R = H, Me und t-Bu) an einem Tricarbonylmolybdän(0)-Fragment eine neue Bindungsart des Makrozyklus gefunden worden. Mit den bereits strukturell belegten zwei- und vierzähligen Koordinationsweisen läßt sich nun die sukzessive Komplexierung von Metall-atomen bzw. -ionen an Diazapyridinophan-Liganden verstehen.

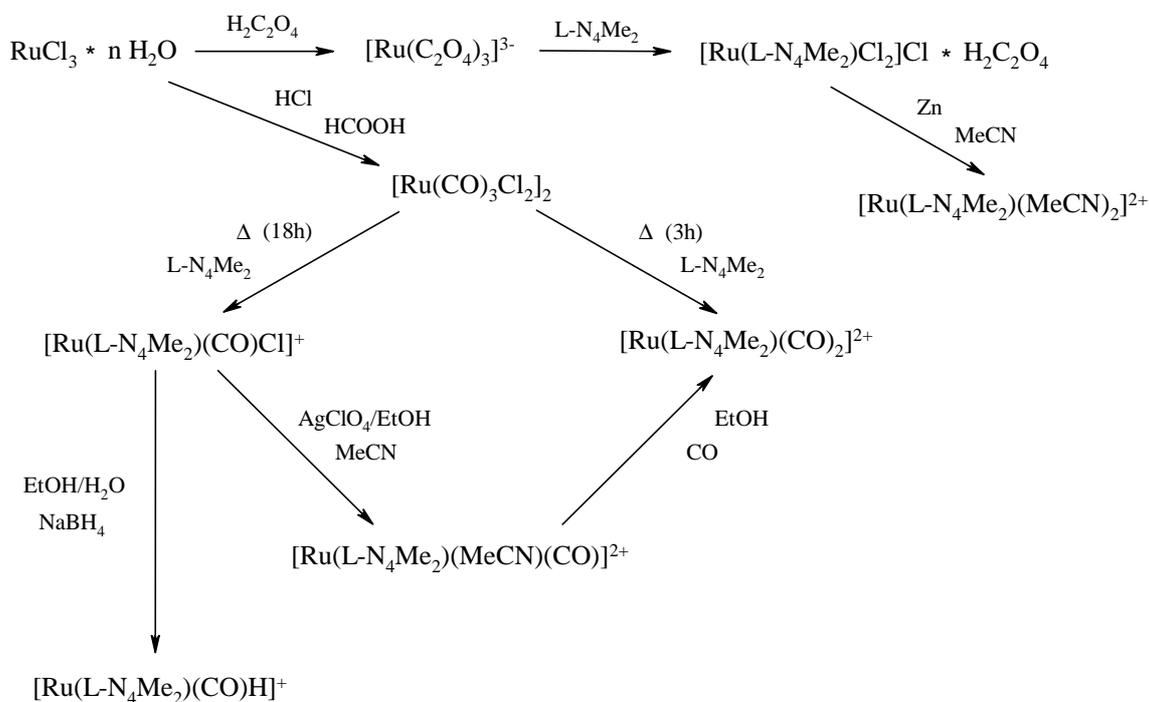
Die Tricarbonylmolybdän(0)-Komplexe weisen in Lösungen ein dynamisches Verhalten auf. Es kommt bei höheren Temperaturen zu einer sich abwechselnden Koordination der Amin-Stickstoffatome. Auch die entsprechenden Chrom- und Wolframkomplexe zeigen dieses Verhalten. Dabei üben die Größen der Metallatome und der Substituenten an den

makrozyklischen Amin-Stickstoffatomen einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung aus. Anhand der durchgeführten kinetischen Experimente wird ein assoziativer Austauschmechanismus ( $I_a$ ) angenommen.



**Abb. 67:** Intramolekulare Umlagerung von  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Die synthetisierten Rutheniumkomplexe stellen erstmals die erfolgreiche vierzählige Komplexierung von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  an einem Metallion der dritten Übergangsmetallreihe dar. Von entscheidender Bedeutung ist hier die Wahl der metallhaltigen Vorstufe. So gelingt die Synthese des Ruthenium(III)-Komplexes erst über einen intermediär gebildeten Trisoxalato-rutheniumkomplex. Im Fall der Ruthenium(II)-Komplexe eignet sich besonders gut zur Komplexierung die Vorstufe  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ . Dabei läßt sich das Produktverhältnis zwischen  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}]^+$  und  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2]^{2+}$  über die Parameter Temperatur, Reaktionsdauer und Wahl des Gegenanions steuern. Die hier beschriebenen Arbeiten eröffnen einen Einstieg in die vielfältige Komplexchemie des Rutheniums. Mit den zum Teil substitutionslabilen cis-ständigen Liganden steht nun eine Reihe von einsetzbaren Ruthenium(II)- bzw. (III)-Komplexe für weitere Reaktivitätsuntersuchungen zur Verfügung.



**Abb. 68:** Synthese der Rutheniumkomplexe

## 6.2. Summary

The objective of this work was to synthesize new complexes with the rarely used 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophane ligands L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub> (R = H, Me and t-Bu). The behavior of these complexes in oxygen atom transfer reactions and in metal-induced oxidation reactions was also investigated. Furthermore, some of these complexes were used as models for the investigation of active sites in metalloproteins.

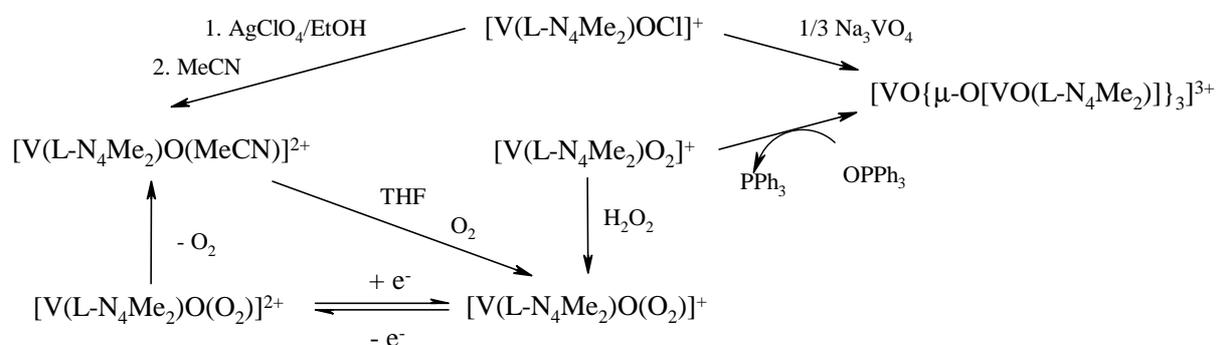
The following transition metals, vanadium, manganese, chromium, molybdenum, tungsten and ruthenium, were used because of their previous successful employment as reagents for oxidizing organic substrates. The diazapyridinophane ligands form stable complexes with metal ions of the first transition metal row easily. General problems arise, however, with the complexation of metal ions of the second and third transition metal rows. Here it is important to discern the appropriate precursors and reaction conditions.

Previous experiments demonstrate that the macrocyclic diazapyridinophane ligand determines the type of coordination geometry around the metal ion. Upon coordination as a tetradentate ligand in six-coordinate octahedral metal complexes, the reaction chemistry occurs only at the two residual cis-oriented coordination sites.

In the case of the vanadium complexes, the dioxovanadium(V) complex reacts with hydrogen peroxide to form an oxoperoxovanadium(V) complex. In addition to its haloperoxidase activity, [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O(O<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>) displays a very interesting electrochemical property. The complex can be reversibly oxidized to an oxosuperoxovanadium(V) species at low temperatures. At higher temperatures, [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> loses a dioxygen molecule, resulting in the formation of the vanadyl(IV) complex [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(MeCN)O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. With tetrahydrofuran and oxygen, [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(MeCN)O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> can be converted to [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O(O<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>). Thus, the oxosuperoxovanadium(V) complex represents an important link between the dioxygen and peroxide chemistry of vanadium. Moreover, [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(MeCN)O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is suitable for the radical-induced oxidation of tetrahydrofuran by oxygen. This reaction yields novel oxidation products. The question of whether this type of oxidation reaction can occur with other substrates remains, to be investigated in the future.

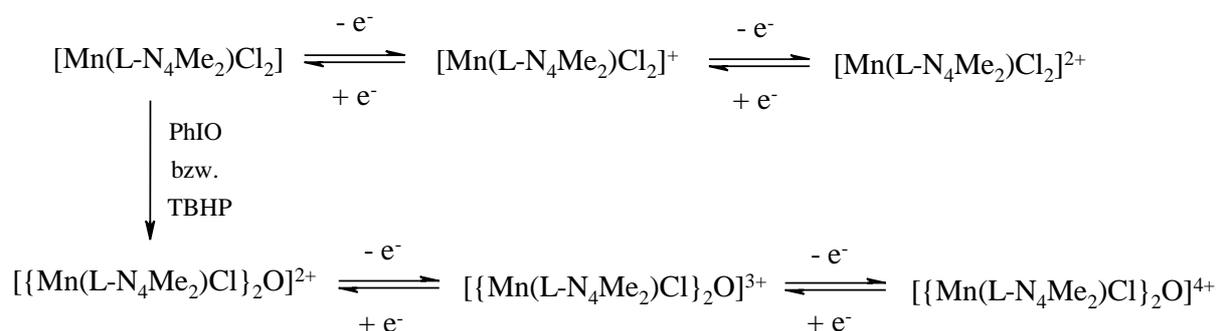
The application of the cis dioxovanadium(V) and the cis oxoperoxovanadium(V) complex as oxygen atom transfer reagents was disappointing. Only with [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(O<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>) was an oxidative reaction of triphenylphosphane observed. A tetranuclear vanadium complex with a

unique structure can be isolated from this reaction mixture. In this complex three six-coordinate vanadium(IV) units are bound to a tetrahedral ortho-vanadate unit. Alternatively, this complex can be obtained by reacting ortho-vanadate with  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$ . Using ortho-arsenate or ortho-phosphate units it is possible to synthesize the analogous compounds by the same method.



**Fig. 69:** Synthesis of the vanadium complexes

$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is an excellent precursor for synthesizing mononuclear manganese(II) complexes. Because of the rich redox chemistry of manganese ions, the mononuclear manganese(III) complexes are also accessible. Hitherto only a few mononuclear manganese(III) complexes with an  $\text{X}_2\text{N}_4$ -coordination sphere have been described in the literature. The stability of these complexes reflects the excellent complexation properties of the diazapyridinophane ligands. The respective manganese(IV) complexes which belong to the very rare type of mononuclear manganese(IV) complexes have not yet been isolated. These complexes may be more easily accessible by replacing the cis-coordinated chloro-ligands with other ligands that enforce a lowering of the redox potential of the manganese ions.

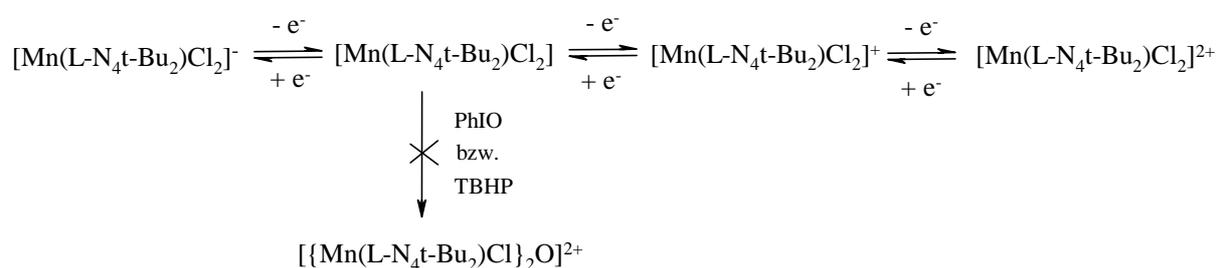


**Fig. 70:** Redox reactions of the  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -containing manganese complexes

The oxidation of some selected organic substrates was investigated with iodosobenzene and *t*-butylhydroperoxide respectively in the presence of the mononuclear manganese complexes.

Only an extremely small amount of catalytic reactivity was observed. Nevertheless, stoichiometric oxidation of styrene, cyclohexene, and cyclohexane can be achieved. The oxidation reactions with the L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>-containing manganese complexes yielded the dinuclear complex [{Mn(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl}<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. A special feature of this complex is the linear μ-oxo-bridge. Only one structurally comparable complex has previously been described. Through electrochemical oxidation it is possible to generate the mixed-valence dimanganese(III/IV) and the dimanganese(IV/IV) complexes.

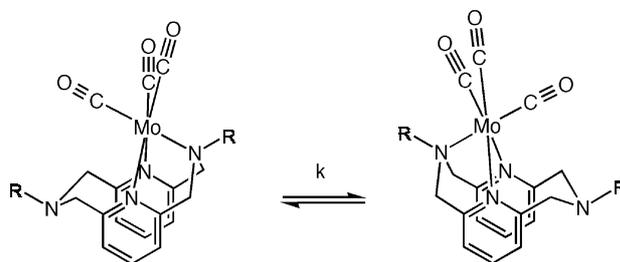
In contrast, employment of the ligand L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub> successfully suppresses the formation of dinuclear manganese complexes.



**Fig. 71:** Redox reactions of the L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>-containing manganese complexes

The synthesis of dioxomolybdenum complexes, the original objective, has not yet been accomplished. Nevertheless, with the tridentate coordination of the ligands L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub> in the [Mo(L-N<sub>4</sub>R<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] complexes, a new type of coordination mode of the potentially tetradentate macrocyclic ligand was discovered. Together with the already structurally established bi- and tetradentate coordination modes, a possible reaction mechanism for the complexation of metal atoms or ions by diazapyridinophane ligands can be envisaged.

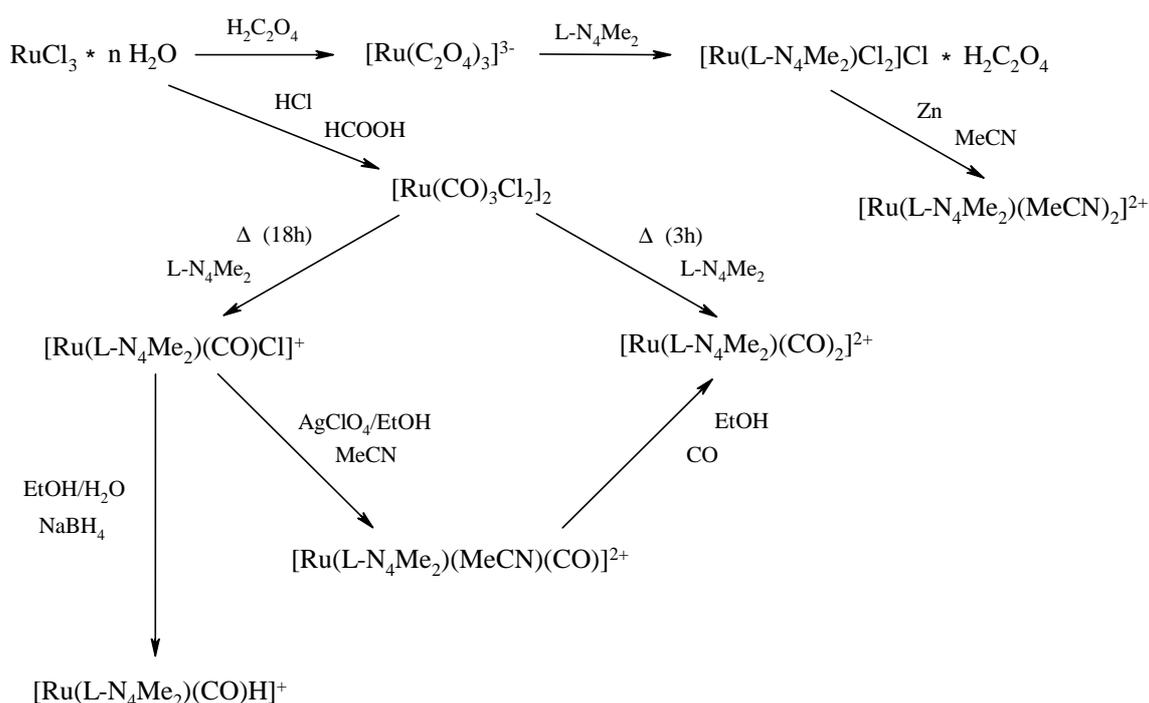
In solution, fluxional behavior is observed for the coordinated macrocyclic ligand. At higher temperatures the uncoordinated amine nitrogen atom replaces the coordinated one. The corresponding tricarbonylchromium(0) and tricarbonyltungsten(0) complexes show the same dynamic behavior. The sizes of the metal atoms and the substituents at the amine nitrogen atoms determine the reaction velocity of the intramolecular



**Fig. 72:** Intramolecular substitution reaction of [Mo(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]

rearrangement. The results of the kinetic study suggest that the reaction proceeds by an associative interchange mechanism ( $I_a$ ).

Tetradentate coordination of a diazapyridinophane ligand to a metal ion of the third transition metal row has been demonstrated for the first time. A correct choice of precursor is very essential. For example, an intermediary trisoxalatoruthenium(III) complex is necessary for the successful formation of the ruthenium(III) complex  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . In the case of ruthenium(II) complexes,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  proved to be a very good precursor. The ratio of products,  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}]^+$  to  $[\text{Ru}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2]^{2+}$ , resulting from the reaction of  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  with  $\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2$ , can be controlled by the temperature, the reaction time and the choice of the counteranion. The complexation of ruthenium ions by a diazapyridinophane ligand represents the foundation for further work in this field of coordination chemistry. Due to the partially labile cis-coordinated ligands, there are now a few ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes available for further studying the reactivity of the  $\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2$ -containing ruthenium complexes.



**Fig. 73:** Synthesis of the ruthenium complexes

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Allgemeines

Die Verbindungen  $L-N_4R_2$  ( $R = H, Me, t-Bu$ ),<sup>8,34</sup>  $[Cr(CO)_3(MeCN)_3]$ ,<sup>83</sup>  $[W(CO)_3(EtCN)_3]$ ,<sup>84</sup>  $[V(L-N_4Me_2)O_2](BPh_4)$ ,<sup>8</sup>  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$ ,<sup>8</sup>  $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$ <sup>68</sup> und  $PhIO$ <sup>85</sup> wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt. Die sonst verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Fluka, Heraeus und Promochem bezogen.

Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden mittels Septen- und Kanülentechnik unter einer Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die hierbei eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>86</sup> getrocknet, vom gelösten Sauerstoff befreit und unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert. In allen anderen Fällen erfolgte die Synthese unter einer Luftatmosphäre und mit handelsüblichen Lösungsmitteln.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Variangerät Gemini 200 oder dem Gerät AM 360 der Firma Bruker gemessen. Als Referenz diente Tetramethylsilan bzw. das verwendete Lösungsmittel. Die Simulation einzelner Spektren erfolgte mit den Programmen genMR 3.42 und gNMR 4.0.<sup>87</sup>

Die Messung der IR-Spektren erfolgte an den Geräten FT-IR 1720 und FT-IR 1700X der Firma Perkin Elmer, während die elektronischen Anregungsspektren mittels eines Variangerätes Cary 5E aufgezeichnet wurden. Die Resonanz-Raman-Spektren von Substanzen wurden in einer Natriumsulfat-Matrix an einem Jobin Yvon Gerät Ramanon U 1000 aufgenommen; die Spektren wurden mit der Bande des Natriumsulfats ( $992\text{ cm}^{-1}$ ) geeicht.

Die ESR-Spektren wurden an einem Bruker ESR-Spektrometer ESP 300E gemessen und mit den Programmen Win-Simfonia bzw. EPR simuliert.<sup>88</sup>

Das magnetische Moment wurde mit einer magnetischen Suszeptibilitätswaage der Firma Johnson Matthey bestimmt. Die Daten für die diamagnetische Korrektur wurden der Literatur<sup>89</sup> entnommen.

Elektrochemische Messungen wurden mit dem Potentiostat/Galvanostat Modell 273A der Firma Princeton Applied Research durchgeführt, wobei eine Drei-Elektrodenanordnung benutzt wurde. Als interne Potentialreferenz wurde den Lösungen Ferrocen zugesetzt und als Leitsalz diente  $(Bu_4N)ClO_4$  (0.2 M). Mit Hilfe eines Ultra-Kryomaten (RUK 90) der Firma Lauda und einer doppelwandigen Meßzelle wurden Tieftemperaturmessungen an einzelnen Verbindungen vorgenommen. Eine cyclovoltammetrisch untersuchte Redoxreaktion wurde nur dann als

elektrochemisch reversibel angegeben, wenn die Peakseparierungen und die Stromstärkenverhältnisse bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten nicht wesentlich von denjenigen des analog gemessenen Redoxsystems Ferrocen/Ferrocenium abwichen. Das Verhältnis  $i_{\text{ox}}/i_{\text{red}}$  wurde nach der Nicholson-Methode<sup>90</sup> bestimmt.

Die Daten für die Einkristallstrukturanalysen wurden mit den Vierkreisdiffraktometern Siemens P2<sub>1</sub>, Hilger & Watts und Enraf Nonius CAD4 gesammelt. Für Raumtemperaturmessungen wurden die Kristalle mit Schellack auf einem Glasfaden fixiert, während bei Tieftemperaturmessungen (-120°C) die Fixierung nach der "magic-oil"-Methode erfolgte. Die Lösungen der Strukturen erfolgte mit den Programmen SHELXS86<sup>91</sup> und die Verfeinerung mit den Programmen SHELXL93 bzw. SHELXL97.<sup>92</sup> Absorptionskorrekturen wurden mit dem Unterprogramm Difabs des Programms Platon<sup>93</sup> durchgeführt.

Die CHN-Analysen wurden von der Abteilung für Analytische Chemie des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg bzw. vom Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Kolbe in Mühlheim bestimmt.

Die Produktanalyse der Oxidationsreaktionen mit PhIO und t-BuOOH erfolgte mit einem Gaschromatographen Star 3400CX der Firma Varian. Als Trennsäulen dienten eine DB-5 und eine DB-WAX (beide jeweils 30m lang) und als interner Standard wurde den Proben Isopropylphenylketon zugesetzt.

## 7.2. Synthese der Vanadiumkomplexe

### 7.2.1. Synthese von $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden  $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$  (107 mg, 0.228 mmol) und  $AgClO_4 \cdot H_2O$  (52 mg, 0.230 mmol) in abs. Ethanol (120 mL) gelöst. Danach wurde die Lösung 3 Tage im Dunkel gerührt, wobei  $AgCl$  ausfiel. Die Suspension wurde durch Zeolith filtriert und das Ethanol im Vakuum abgezogen. Anschließend wurde der Rückstand in abs. Acetonitril (20 mL) aufgenommen und der Komplex durch Diffusion von abs. Diethylether in die Lösung kristallin erhalten. Die violetten Blöcke wurden abfiltriert, mit abs. Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 102.0 mg (0.177 mmol, 77.8 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $C_{18}H_{23}N_5Cl_2O_9V$ : berechnet 37.58 % C, 4.03 % H, 12.17 % N  
gefunden 37.27 % C, 4.21 % H, 12.02 % N

IR (KBr): 3105, 3086, 2983, 2316, 2288, 1612, 1582, 1483, 1454, 1382, 1169, 1094, 982, 880, 867, 809, 796, 624, 540  $cm^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{max} (\epsilon_M) = 652 (30), 541 (27), 279 (1765) [sh], 266 (9480), 261 (7932) [sh] nm$

## 7.2.2. Synthese von $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](BPh_4)$

Methode A:

$[V(L-N_4Me_2)O_2](BPh_4)$  (150.0 mg, 0.224 mmol) wurde in Acetonitril (6 mL) gelöst und mit Wasserstoffperoxid (30 %ig, 2 mL) versetzt. Die gelbe Lösung wurde nun für 4 Stunden bei 65°C gerührt, wobei langsam ein Farbwechsel nach rot stattfand. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit dest. Wasser (5 mL) versetzt und im Vakuum soweit eingengt, bis das Produkt anfangt, als roter Feststoff auszukristallisieren. Zur vollständigen Kristallisation wurde die Lösung für mehrere Tage auf 0°C abgekühlt.

Ausbeute: 136.0 mg (0.198 mmol, 88.4 %)

Methode B: Isolierung als  $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](ClO_4)$

$[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$  (100 mg, 0.174 mmol) wurde in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und dieser Lösung abs. Tetrahydrofuran (5 mL) zugegeben. Anschließend wurde der überstehende Gasraum gegen reinen Sauerstoff ausgetauscht und die Lösung drei Tage gerührt. Die nun rote Reaktionslösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in wenig Acetonitril (3 mL) aufgenommen. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung wurde der Komplex in Form roter Blöcke kristallin erhalten. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 67.0 mg (0.144 mmol, 82.5 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $C_{40}H_{40}N_4BO_3V$ :  
berechnet 69.98 % C, 5.87 % H, 8.16 % N  
gefunden 69.97 % C, 6.03 % H, 8.16 % N

IR (KBr): 1609, 1581, 1479, 1457, 1445, 1427, 1382, 1029, 939, 881, 735, 712, 704, 606, 566  $cm^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon_M$ ) = 443 (317), 273 (3965) [sh], 264 (10424), 257 (9613) nm

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ , 200 MHz):  $\delta$ = 3.69 (s,  $CH_3$ , 6 H), 4.37 (A-Teil,  $^2J_{AB}$ =15.9 Hz,  $CH_2$ , 2H), 4.68 (A-Teil,  $^2J_{AB}$ =16.6 Hz,  $CH_2$ , 2H), 4.86 (B-Teil,  $^2J_{AB}$ =15.9 Hz,  $CH_2$ , 2H), 5.23 (B-Teil,  $^2J_{AB}$ =16.6 Hz,  $CH_2$ , 2H), 6.79-7.02 und 7.23-7.33 (m, Ph-H, 20H und 2\*B-Teil, 3,5-Py-H, 4H), 7.56 (A-Teil,  $^3J_{AB_2}$ = 8.0 Hz, 4-Py-H, 1H), 7.81 (A-Teil,  $^3J_{AB_2}$ = 8.0 Hz, 4-Py-H, 1H) ppm

### 7.2.3. Synthese von $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

Methode A:

$\text{Na}_3\text{VO}_4$  (13.3 mg, 0.072 mmol) wurde in Wasser (10 mL) gelöst und zu einer Lösung von  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  (102.0 mg, 0.217 mmol) in Ethanol (10 mL) gegeben. Danach wurde die Reaktionslösung 1.5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Zu der nun braunen Lösung wurde eine Lösung von  $\text{NaBPh}_4$  (75.0 mg, 0.219 mmol) in Ethanol (5 mL) zugetropft. Die resultierende Lösung wurde weitere 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und die Lösung filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung des Komplexes wurde das Produkt in Form grünbrauner Nadeln kristallin erhalten.

Ausbeute: 105.0 mg (0.051 mmol, 70.2%)

Methode B:

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}_2](\text{BPh}_4)$  (210.0 mg, 0.313 mmol) und  $\text{PPh}_3$  (41.0 mg, 0.156 mmol) in abs. Acetonitril (50 mL) gelöst. Danach wurde die Reaktionslösung 10 Minuten unter Rückfluß gekocht, wobei ein Farbwechsel von gelb nach braun stattfand. Nach Einengen der Lösung auf ca. 30 mL wurde durch Diffusion von Diethylether in die Lösung der Komplex erhalten. Dabei ölte das Produkt zunächst aus und kristallisierte dann über mehrere Wochen als grünbraune Nadeln aus.

Ausbeute: 94.0 mg (0.045 mmol, 58.0 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für $\text{C}_{120}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{B}_3\text{O}_7\text{V}_4$ :	berechnet	69.34 % C, 5.82 % H, 8.09 % N
	gefunden	69.24 % C, 5.85 % H, 8.09 % N

IR (KBr): 1608, 1580, 1479, 1446, 1426, 1166, 1080, 1027, 993, 956, 800, 767, 750, 735, 707, 612  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 843 (166), 669 (278), 424 (1866), 289 (14809) [sh], 272 (22239) [sh], 263 (44105), 256 (42358) nm

#### 7.2.4. Synthese von $[\text{PO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

Die Synthese erfolgte analog zur Darstellungsmethode A von  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ . Als Edukte wurden tri-Natriumphosphat-Dodecahydrat (53.9 mg, 0.142 mmol),  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  (200.0 mg, 0.425 mmol) und  $\text{NaBPh}_4$  (145.6 mg, 0.425 mmol) verwendet. Der Komplex kristallisierte als grüne Stäbchen aus.

Ausbeute: 197.0 mg (0.096 mmol, 67.5 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{120}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{B}_3\text{O}_7\text{PV}_3$ :  
berechnet 70.02 % C, 5.88 % H, 8.16 % N  
gefunden 69.69 % C, 5.88 % H, 8.37 % N

IR (KBr): 1608, 1580, 1479, 1446, 1425, 1166, 1145, 1134, 1027, 997, 952, 875, 799, 735, 706, 611  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 825 (123), 653 (200), 419 (762), 273 (15896) [\text{sh}], 263 (40524), 256 (38400) \text{ nm}$

#### 7.2.5. Synthese von $[\text{AsO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

Die Synthese erfolgte analog zur Darstellungsmethode A von  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ . Als Edukte wurden di-Natriumhydrogenarsenat-Heptahydrat (44.2 mg, 0.142 mmol),  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{ClO}](\text{ClO}_4)$  (200.0 mg, 0.425 mmol) und  $\text{NaBPh}_4$  (145.5 mg, 0.425 mmol) verwendet. Der Komplex kristallisierte in Form grüner Blöcke aus.

Ausbeute: 203.0 mg (0.097 mmol, 68.0 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{120}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{AsB}_3\text{O}_7\text{V}_3$ :  
berechnet 68.55 % C, 5.75 % H, 7.99 % N  
gefunden 68.27 % C, 5.86 % H, 8.04 % N

IR (KBr): 1608, 1580, 1479, 1447, 1425, 1268, 1166, 1133, 1080, 1036, 1026, 993, 958, 880, 833, 797, 735, 707, 611, 483, 475  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 799 (92), 648 (145), 401 (259), 273 (12260) [\text{sh}], 264 (37309), 257 (34325) \text{ nm}$

### 7.3. Synthese der Mangankomplexe

#### 7.3.1. Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (99.0 mg, 0.5 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134.2 mg, 0.5 mmol) wurden in Ethanol (40 mL) gelöst und 2 Minuten unter Rückfluß gekocht. Danach wurde die gelbe Lösung bis auf 15 mL eingengt. Der Komplex fiel bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form gelber Blöcke aus. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 165.0 mg (0.40 mmol, 80.1 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{MnO}$ :  
berechnet 46.62 % C, 5.38 % H, 13.59 % N  
gefunden 46.51 % C, 5.38 % H, 13.57 % N

IR (KBr): 1631, 1596, 1582, 1472, 1447, 1381, 1215, 1165, 1155, 1083, 1018, 1013, 875, 808, 797,  $760 \text{ cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Magnetisches Moment:  $\mu = 5.92 \text{ B.M.}$

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 378 (225), 260 (8021), 255 (6203) \text{ nm}$

### 7.3.2. Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$

Eine Suspension aus  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (197.9 mg, 1 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2$  (352.5 mg, 1 mmol) in Acetonitril (190 mL) wurde 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die noch heiße Lösung durch Celite filtriert und am Rotationsverdampfer auf ca. 130 mL eingengt. Durch langsames Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  kristallisierte der Komplex in Form gelber Blöcke aus, die dann abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Durch Einengen der Mutterlauge konnte weiteres Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 316.8 mg (0.662 mmol, 66.2 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Mn}$ :  
berechnet 55.24 % C, 6.74 % H, 11.71 % N  
gefunden 55.11 % C, 6.82 % H, 11.59 % N

IR (KBr): 3067, 2974, 1600, 1581, 1468, 1445, 1407, 1368, 1190, 1171, 1100, 1083, 1051, 1016, 915, 862, 811, 769, 620  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Magnetisches Moment:  $\mu = 5.92$  B.M.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 356 (229), 269 (4574) [\text{sh}], 263 (6511)$   
nm

### 7.3.3. Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.0 mg, 0.5 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134.2 mg, 0.5 mmol) in abs. Acetonitril (30 mL) gelöst und die Lösung wurde 5 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Chlorgas (8 mL) über die Lösung gegeben, die dann noch 10 Minuten gerührt wurde. Zur Metathese des Chloridions wurde  $\text{NaClO}_4$  (61.22 mg, 0.5 mmol) zugesetzt und die Suspension nochmals für 2 Minuten unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in abs. Acetonitril (20 mL) aufgenommen, unlösliches Natriumchlorid abfiltriert und das Produkt durch eine Etherdiffusion kristallin erhalten. Die roten Kristallblöcke wurden abfiltriert, mit abs. Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 240.8 mg (0.450 mmol, 90.1 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{MnO}_4$ :  
berechnet 40.43 % C, 4.34 % H, 13.10 % N  
gefunden 40.46 % C, 4.39 % H, 13.06 % N

IR (KBr): 1605, 1578, 1476, 1447, 1381, 1275, 1258, 1169, 1091, 978, 958, 795, 755, 624  $\text{cm}^{-1}$   
(nur die intensivsten Banden)

Magnetisches Moment:  $\mu = 4.78$  B.M.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 1144 (15), 539 (304), 372 (863), 289 (6664)$  [sh], 263 (14397) [sh], 243 (18586) nm

### 7.3.4. Synthese von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (200 mg, 0.418 mmol) in abs. Acetonitril (100 mL) gelöst. Danach wurde Chlorgas (8 mL) über die Lösung gegeben und die Reaktionslösung 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde  $\text{NaClO}_4$  (52 mg, 0.425 mmol) zugesetzt und die Suspension 5 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die rote Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde in abs. Acetonitril (40 mL) aufgenommen, unlösliches  $\text{NaCl}$  abfiltriert und der Komplex durch Diffusion von abs. Diethylether in die Lösung in Form roter Blöcke kristallin erhalten. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit abs. Diethylether gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 132.6 mg (0.220 mmol, 52.6 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{MnO}_4$ :  
berechnet 46.58 % C, 5.70 % H, 11.32 % N  
gefunden 46.56 % C, 5.70 % H, 11.16 % N

IR (KBr): 3087, 2981, 1608, 1578, 1471, 1436, 1406, 1381, 1369, 1261, 1228, 1193, 1171, 1090, 1030, 917, 851, 795, 781, 706, 625, 563  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 876 (13), 519 (278), 364 (810) [\text{sh}], 291 (6397) [\text{sh}], 273 (10889) [\text{sh}], 250 (20731) \text{ nm}$

### 7.3.5. Synthese von $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.0 mg, 0.5 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134.2 mg, 0.5 mmol) in abs. Ethanol (40 mL) gelöst und die Lösung wurde 5 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die nun gelbe Lösung wurde bei Raumtemperatur mit Iodosobenzol (90.0 mg, 0.4 mmol) versetzt und 3 Tage gerührt. Danach wurde  $\text{NaClO}_4$  (61.2 mg, 0.5 mmol) zu der braunen Suspension gegeben. Anschließend wurde das Ethanol im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in abs. Acetonitril (20 mL) aufgenommen, die Suspension filtriert und der Komplex durch Diffusion von Diethylether in die Lösung kristallin erhalten. Die dunkelgrünen Kristallnadeln wurden abfiltriert, mit abs. Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 192.4 mg (0.206 mmol, 82.5 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Mn}_2\text{O}_9$ :  
berechnet 41.22 % C, 4.32 % H, 12.02 % N  
gefunden 41.06 % C, 4.50 % H, 12.24 % N

IR (KBr): 1607, 1580, 1476, 1445, 1421, 1381, 1310, 1278, 1256, 1220, 1089, 1018, 866, 796, 758, 729, 624  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 898 (68), 625 (242) [\text{sh}], 586 (272), 531 (210), 507 (177), 432 (301) [\text{sh}], 322 (8506), 275 (15160) [\text{sh}], 261 (23796) \text{ nm}$

## 7.4. Synthese der Tricarbonyl-Metall(0)-Komplexe

### 7.4.1. Synthese von $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  (120 mg, 0.463 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  (112 mg, 0.463 mmol) in abs. Acetonitril (180 mL) gelöst. Danach wurde die Lösung 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei ein Farbwechsel von gelb nach rot stattfand. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel das Produkt als roter mikrokristalliner Feststoff aus. Der Komplex wurde abfiltriert, mit wenig abs. Acetonitril und abs. Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde die Mutterlauge eingengt, wobei weiteres Produkt ausfiel.

Ausbeute: 117.1 mg (0.311 mmol, 67.2 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{CrO}_3$ :  
berechnet 54.26 % C, 4.29 % H, 14.89 % N  
gefunden 53.44 % C, 4.49 % H, 14.63 % N

IR (KBr): 3350, 2941, 1887, 1745, 1604, 1570, 1446, 1319, 1162, 988, 913, 817, 760, 645  $\text{cm}^{-1}$   
(nur die intensivsten Banden)

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 1900, 1783, 1753  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 413 (4584) [\text{sh}], 378 (5198), 278 (5313) [\text{sh}]$   
nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 240 K):  $\delta = 4.16$  (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.25 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.58 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.5$  Hz,  $^3J = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 5.63 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.0$  Hz,  $^3J = 9.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 6.55 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, NH, 1H), 7.15 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.6$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.15 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.5$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.53 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.5$  Hz, 4-Py-H, 2H) ppm (Das Signal eines der beiden Amin-Protonen wurde unter diesen Meßbedingungen nicht beobachtet.)

#### 7.4.2. Synthese von $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Analog zur Synthese von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurde  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  (130 mg, 0.502 mmol) mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134.6 mg, 0.502 mmol) in 40 mL abs. Acetonitril umgesetzt.

Der Komplex wurde in Form dunkelroter Kristallblöcke erhalten.

Ausbeute: 160.1 mg (0.396 mmol, 78.9 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{CrO}_3$ :  
berechnet 56.43 % C, 4.99 % H, 13.85 % N  
gefunden 56.32 % C, 4.96 % H, 13.88 % N

IR (KBr): 2920, 2768, 1893, 1751, 1602, 1451, 1305, 1164, 1097, 1023, 818, 765, 649  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 1901, 1785, 1754  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 406 (5242) [\text{sh}]$ , 380 (5732), 278 (4545) [sh] nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 240 K):  $\delta = 2.23$  (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.29 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.96 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 14.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.22 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.55 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 5.88 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 14.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.13 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.45$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.14 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.80$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.54 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.45$  Hz,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.80$  Hz, 4-Py-H, 2H) ppm

### 7.4.3. Synthese von $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$

Analog zur Synthese von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurde  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$  (150 mg, 0.579 mmol) mit  $\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2$  (204.0 mg, 0.579 mmol) in 80 mL abs. Acetonitril umgesetzt.

Der Komplex wurde in Form roter Nadeln erhalten.

Ausbeute: 178.2 mg (0.336 mmol, 58.1 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{CrO}_3$ :  
berechnet 61.23 % C, 6.66 % H, 13.22 % N  
gefunden 61.16 % C, 6.74 % H, 13.08 % N

IR (KBr): 2971, 1894, 1775, 1765, 1602, 1460, 1402, 1369, 1181, 1087, 1012, 813, 767, 651  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 1898, 1780, 1749  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 485 (1587) [sh], 386 (5000) nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 240 K):  $\delta$  = 1.17 (s,  $\text{CH}_3$ , 9H), 1.81 (s,  $\text{CH}_3$ , 9H), 3.72 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 15.9 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.42 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 14.3 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.69 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 15.9 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 5.58 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 14.3 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.21 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.40 Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.24 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.94 Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.54 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.40 Hz,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.94 Hz, 4-Py-H, 2H) ppm

#### 7.4.4. Synthese von $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$

Analog zur Synthese von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurde  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (132.0 mg, 0.5 mmol) mit  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  (120.0 mg, 0.5 mmol) in 60 mL abs. Toluol umgesetzt.

Die Reaktionszeit betrug 12 Stunden und der Komplex fiel als oranges Pulver aus.

Ausbeute: 138.0 mg (0.329 mmol, 65.7 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{MoO}_3$ :  
berechnet 48.58 % C, 3.84 % H, 13.33 % N  
gefunden 48.11 % C, 3.87 % H, 13.15 % N

IR (KBr): 3348, 1889, 1752, 1603, 1570, 1460, 1446, 1322, 1157, 992, 818, 762, 639  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

IR (DMSO): 1897, 1774, 1756  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 401 (5273), 312 (5709) \text{ nm}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 240 K):  $\delta = 4.21$  (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.29 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.50 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 5.30 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 6.53 (t,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , NH, 1H), 7.18 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.88 \text{ Hz}$ , 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.21 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.54 \text{ Hz}$ , 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.59 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.88 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.54 \text{ Hz}$ , 4-Py-H, 2H) ppm (Das Signal eines der beiden Amin-Protonen wurde unter diesen Meßbedingungen nicht beobachtet.)

#### 7.4.5. Synthese von $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Analog zur Synthese von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurde  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (134.0 mg, 0.5 mmol) mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134.2 mg, 0.5 mmol) in 30 mL abs. Toluol umgesetzt.

Das Rohprodukt wurde in wenig abs. Dimethylformamid (ca. 40 mL) aufgenommen, filtriert und durch Diffusion von Diethylether in die Lösung wurde der Komplex als dunkelrote Kristallblöcke erhalten.

Ausbeute: 127.0 mg (0.285 mmol, 57.0 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{MoO}_3$ :	berechnet	50.90 % C, 4.50 % H, 12.50 % N
	gefunden	50.72 % C, 4.57 % H, 12.45 % N

IR (KBr): 2899, 2766, 1892, 1761, 1604, 1570, 1449, 1431, 1374, 1163, 1093, 1020, 977, 887, 820, 765  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 1905, 1787, 1767  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 407 (3086), 315 (3609) \text{ nm}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 240 K):  $\delta = 2.36$  (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.25 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 4.02 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.23 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 15.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.50 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 15.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 5.54 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.16 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.68 \text{ Hz}$ , 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.17 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.71 \text{ Hz}$ , 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.60 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.68 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.71 \text{ Hz}$ , 4-Py-H, 2H) ppm

#### 7.4.6. Synthese von $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$

Analog zur Synthese von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurde  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  (132.0 mg, 0.5 mmol) mit  $\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2$  (176.3 mg, 0.5 mmol) in 40 mL abs. Toluol umgesetzt.

Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Durch Umkristallisation aus circa 180 mL abs. Acetonitril wurde der Komplex in Form roter Nadeln analysenrein erhalten.

Ausbeute: 197.9 mg (0.345 mmol, 69.0 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{MoO}_3$ :  
berechnet 56.54 % C, 6.15 % H, 12.21 % N  
gefunden 56.15 % C, 6.28 % H, 12.08 % N

IR (KBr): 2970, 1901, 1765, 1603, 1572, 1460, 1396, 1369, 1194, 1181, 1167, 986, 920, 885, 813, 765, 641, 535  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 1904, 1784, 1761  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 399 (3676), 305 (5377) nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 310 K):  $\delta$  = 1.39 (s,  $\text{CH}_3$ , 9H), 1.72 (s,  $\text{CH}_3$ , 9H), 4.01 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 15.2 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.34 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 12.9 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.73 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 15.2 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 5.33 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}}$  = 12.9 Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.08 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.78 Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.09 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.56 Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.49 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.78 Hz,  $^3J_{\text{AB}_2}$  = 7.56 Hz, 4-Py-H, 2H) ppm

#### 7.4.7. Synthese von $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$

Analog zur Synthese von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurde  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$  (240.0 mg, 0.554 mmol) mit  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  (133.0 mg, 0.554 mmol) in 80 mL abs. Acetonitril umgesetzt.

Der Komplex fiel als roter mikrokristalliner Feststoff aus.

Ausbeute: 246.0 mg (0.484 mmol, 87.4 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{W}$ :  
berechnet 40.18 % C, 3.17 % H, 11.02 % N  
gefunden 39.99 % C, 3.20 % H, 11.18 % N

IR (KBr): 3341, 3074, 2939, 1878, 1745, 1604, 1568, 1461, 1447, 1435, 1416, 1163, 1158, 1046, 1016, 998, 819, 764, 649  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

IR (DMSO): 1887, 1766, 1745  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 494 (1224) [\text{sh}]$ , 421 (6037), 312 (4729) [sh], 299 (4939) nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 240 K):  $\delta = 4.20$  (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.7$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.51 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H), 5.38 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.7$  Hz,  $^3J = 9.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 6.95 (t, NH, 1H), 7.26 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.68$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.27 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.65$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.65 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.68$  Hz,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.65$  Hz, 4-Py-H, 2H) ppm (Das Signal eines der beiden Amin-Protonen wurde unter diesen Meßbedingungen nicht beobachtet.)

#### 7.4.8. Synthese von $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

Analog zur Synthese von  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3]$  wurde  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$  (220.0 mg, 0.509 mmol) mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (136.3 mg, 0.509 mmol) in 50 mL abs. Acetonitril umgesetzt.

Durch Umkristallisation aus Acetonitril wurde der Komplex als hellrote Nadeln analysenrein erhalten.

Ausbeute: 170.4 mg (0.318 mmol, 62.4 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{W}$ :  
berechnet 42.56 % C, 3.76 % H, 10.45 % N  
gefunden 42.48 % C, 3.79 % H, 10.40 % N

IR (KBr): 2903, 2768, 1880, 1744, 1605, 1568, 1450, 1374, 1164, 1091, 1018, 975, 888, 819, 766, 628  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 1895, 1779, 1757  $\text{cm}^{-1}$  (CO-Banden)

Elektronenanregungsspektrum (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) 491 (1549) [sh], 425 (6872), 321 (5102) nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_7$ -DMF, 360 MHz, 240 K):  $\delta$  = 2.30 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.40 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 4.00 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.49 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H), 5.64 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 13.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.22 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.68$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.26 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.80$  Hz, 3 oder 5-Py-H, 2H), 7.67 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.68$  Hz,  $^3J_{\text{AB}_2} = 7.80$  Hz, 4-Py-H, 2H) ppm



## 7.5. Synthese der Rutheniumkomplexe

### 7.5.1. Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Wasserhaltiges Rutheniumtrichlorid (369.9 mg, 1.5 mmol) und Oxalsäure (567.3 mg, 4.5 mmol) wurden in Wasser (10 mL) gelöst und 2.5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Zu der hellbraunen Lösung wurden danach portionsweise Kaliumcarbonat (621 mg, 4.5 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung eine weitere halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Dabei fand ein Farbwechsel von hellbraun nach dunkelgrün statt. Nun wurde eine Lösung von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (402.6 mg, 1.5 mmol) in Wasser (15 mL) zur Rutheniumoxalatlösung zugetropft und die resultierende Lösung nochmals 1 Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbte. Danach wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in heißer konz. Salzsäure (15 mL) gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte der Komplex als dunkelrote Stäbchen zusammen mit freier Oxalsäure aus. Durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Ethanol/Diethylether und Diethylether wurde das Produkt gereinigt und danach getrocknet. Zur Erhöhung der Ausbeute wurden die Mutterlauge und die Waschlösungen vereinigt, zur Trockene eingengt und der Rückstand erneut in wenig heißer konz. Salzsäure aufgenommen, wodurch beim Abkühlen weiteres Produkt erhalten wurde.

Ausbeute: 485.5 mg (0.858 mmol, 57.2 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\text{Ru}$ :  
berechnet 38.21 % C, 3.92 % H, 9.90 % N  
gefunden 38.12 % C, 3.90 % H, 9.82 % N

IR (KBr): 3070, 2947, 2920, 2710, 2518, 2380, 1723, 1608, 1576, 1483, 1446, 1434, 1160, 1049, 947, 928, 868, 857, 810, 676  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Magnetisches Moment:  $\mu = 2.02$  B.M.

Elektronenanregungsspektrum (1 M HCl):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 333 (4250), 287 (3885) [sh], 256 (5239) [sh], 245 (7623) nm

### 7.5.2. Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$

Zu einer orangefarbenen Lösung von  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (100 mg, 0.178 mmol) in Wasser (30 mL) wurden Natriumperchlorat (120 mg, 0.98 mmol) und Acetonitril (2 mL) gegeben. Danach wurde noch Natriumhydroxid (16 mg, 0.4 mmol) zugesetzt und die Lösung für 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nun wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen. Unlösliches Natriumchlorid und -oxalat wurden abfiltriert und das Lösungsmittel wurde erneut abgezogen. Danach wurde der Rückstand in Wasser (20 mL) gelöst. Eine Spatelspitze Zink (ca. 80 mg) und Acetonitril (2 mL) wurden zugegeben und die Suspension 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde das Wasser abgezogen, der Rückstand wiederholt in Acetonitril aufgenommen, die Lösung nochmals filtriert und anschließend einer Etherdiffusion unterworfen, um den Komplex in Form gelbbrauner Blöcke zu erhalten. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 77.4 mg (0.118 mmol, 67.3 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ru}$ :      berechnet      36.93 % C, 4.03 % H, 12.92 % N  
   gefunden      36.85 % C, 4.11 % H, 12.80 % N

IR (KBr): 3084, 2932, 2276, 1610, 1575, 1481, 1454, 1437, 1378, 1302, 1168, 1094, 987, 948, 871, 855, 794, 763, 624  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 363 (12128), 282 (1896) [sh], 250 (13989) nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200 MHz):  $\delta$  = 2.48 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 6H), 3.01 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H), 4.25 (A-Teil,  $^2\text{J}_{\text{AB}}=16.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 4H), 4.35 (B-Teil,  $^2\text{J}_{\text{AB}}=16.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 4H), 7.16 (B-Teil,  $^3\text{J}_{\text{AB}_2}=7.73$  Hz, 3,5-Py-H, 4H), 7.56 (A-Teil,  $^3\text{J}_{\text{AB}_2}=7.92$  Hz, 4-Py-H, 2H) ppm

### 7.5.3. Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  (128.0 mg, 0.25 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134.2 mg, 0.5 mmol) wurden 3 h in Acetonitril (40 mL) unter Rückfluß gekocht. Danach wurde Natriumperchlorat (122.4 mg, 1 mmol) zugegeben und die Lösung weitere 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und aus der Lösung wurde nach fraktionierter Kristallisation durch Diffusion von Diethylether in die Lösung das Produkt erhalten. Dabei kristallisiert zunächst  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$  in Form gelber Rauten und anschließend der gewünschte Komplex als farblose Stäbchen aus.

Ausbeute: 95.0 mg (0.152 mmol, 30.4 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{Ru}$ :  
berechnet 34.63 % C, 3.23 % H, 8.97 % N  
gefunden 34.68 % C, 3.29 % H, 8.94 % N

IR (KBr): 3087, 2935, 2084, 2027, 1609, 1583, 1484, 1469, 1456, 1268, 1102, 983, 939, 872, 802, 794, 626, 530  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 306 (309) [sh], 272 (4814) [sh], 266 (7975), 261 (6760) [sh], 233 (10053) [sh] nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200 MHz):  $\delta$  = 3.34 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H), 4.62 (A-Teil,  $^2\text{J}_{\text{AB}}=16.27$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 4H), 4.90 (B-Teil,  $^2\text{J}_{\text{AB}}=16.27$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 4H), 7.42 (B-Teil,  $^3\text{J}_{\text{AB}_2}=7.96$  Hz, 3,5-Py-H, 4H), 7.92 (A-Teil,  $^3\text{J}_{\text{AB}_2}=7.96$  Hz, 4-Py-H, 2H) ppm

#### 7.5.4. Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{BPh}_4)$

$[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  (128.0 mg, 0.25 mmol) und Natriumtetraphenylborat (342.2 mg, 1 mmol) wurden in Acetonitril (120 mL) in der Siedehitze gelöst. Danach wurde  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134.2 mg, 0.5 mmol) zugesetzt und die Lösung weitere 18 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde bei Raumtemperatur das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und das Volumen der Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. 20 mL eingengt. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung wurde der Komplex als gelbe Blöcke erhalten. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 198.0 mg (0.263 mmol, 52.6 %)

Charakterisierung:

CHN-Analyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{BClORu}$ :	berechnet	65.47 % C, 5.36 % H, 7.45 % N
	gefunden	65.34 % C, 5.35 % H, 7.55 % N

IR (KBr): 3052, 2984, 2248, 1950, 1608, 1579, 1478, 1440, 1294, 1267, 1183, 1031, 955, 869, 747, 733, 713, 606  $\text{cm}^{-1}$  (nur die intensivsten Banden)

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon_{\text{M}}$ ) = 415 (163) [sh], 332 (5157), 274 (6117), 266 (6838), 237 (22397) [sh] nm

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200 MHz):  $\delta$  = 3.12 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H), 4.25 (A-Teil,  $^2\text{J}_{\text{AB}}=16.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.39 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H), 4.61 (B-Teil,  $^2\text{J}_{\text{AB}}=16.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 6.79-7.02 und 7.23-7.33 (m, Ph-H, 20H), 7.16 (B-Teil,  $^3\text{J}_{\text{AB}_2}=7.73$  Hz, 3,5-Py-H, 4H), 7.56 (A-Teil,  $^3\text{J}_{\text{AB}_2}=7.92$  Hz, 4-Py-H, 2H) ppm

## 8. Literatur

1. a) Ho, T.; Sugimoto, M.; Toriumi, K.; Ho, H. *Chem. Lett.*, **1981**, 1477; b) House, D.A.; McKee, V. *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 4237; c) Bencini, A.; Caneshi, A.; Die, A.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; Kahu, O. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1374; d) Flores-Velez, L.M.; Sosa-Rivadeneira, J.; Sosa-Torres, M.E.; Rosales-Hoz, M.J.; Toscano, R.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 3243; e) Creaser, I.I.; Komorita, T.; Sargeson, A.M.; Willis, A.C.; Yamanari, K. *Aust. J. Chem.*, **1994**, *47*, 529; f) Tahirov, T.H.; Lu, T.-H.; Chen, B.-H.; Chi, T.-Y.; Chung, C.-S. *Acta Cryst. Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1994**, *50*, 1686; g) Guilard, R.; Siri, O.; Tabard, A.; Broeker, G.; Richard, P.; Nurco, D.J.; Smith, K.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3459
2. a) Sakurai, T.; Kobayashi, K.; Masuda, H.; Tsuboyama, S.; Tsuboyama, K. *Acta Cryst. Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1983**, *39*, 334; b) Ciampolini, M.; Micheloni, M.; Nardi, N.; Paoletti, P.; Dapparto, P.; Zanobini, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1357; c) Bencini, A.; Bianchi, A.; Borselli, A.; Chimichi, S.; Ciampolini, M.; Dapporto, P.; Micheloni, M.; Nardi, N.; Paoli, P.; Valtancoli, B. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3282; d) Schrodt, A.; Neubrand, A.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4579; e) De Sousa, A.S.; Hancock, D.; Reibenspier, J.H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 939
3. a) Karlin, K.D.; Hayes, J.C.; Juen, S.; Hutchinson, J.P. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 4106; b) Gafford, B.G.; Holwerda, R.A.; Schugar, H.J.; Potenza, J.A. *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1126; c) Jacobson, R.R.; Tyeklar, Z.; Farocq, A.; Karlin, K.D.; Shuncheng Liu, Zubieta, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3690; d) Norman, R.E.; Shiping Yan, Que jr., L.; Backes, G.; Jinshu Ling, Sanders-Loehr, J.; Jian H. Zhang; O'Connor, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1554; e) Godson, P.A.; Oki, A.R.; Hodgson, D.J. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *177*, 59; f) Ning Wei, Dong-Heon Lee, Musthy, N.N.; Tyeklar, Z.; Karlin, K.D.; Kaderli, S.; Jung, B.; Zuberbuhler, A.D. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4625; g) Adams, H.; Bailey, N.A.; Fenton, D.E.; Quing-Ju He *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1533
4. a) Jackson, W.G.; Sargeson, A.M.; Tucker, P.A.; Watson, A.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 533; b) Buckingham, D.A.; Edwards, J.D.; McLaughlin, G.M. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2770; c) Cummins, C.C.; Schrock, R.R.; Davis, W.M. *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1510; d) Marzotto, A.; Clemente, D.A.; Valle, G. *Acta Cryst. Sect. C (Cr. Str. Comm.)*, **1993**, *49*, 1252; e) Scott, M.J.; Lee, S.C.; Helm, R.H. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4651; f) Bernhardt, P.V.; Hayes, E.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1037
5. Rasmussen, S.C.; Ronco, S.E.; Mlsna, D.A.; Billadeau, M.A.; Pennington, W.T.; Kolis, J.W.; Petersen, J.D. *Inorg. Chem.*, **1995**, *35*, 821
6. Messerschmidt, A.; Wever, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1996**, *93*, 392
7. a) Mimoun, H.; Chaumette, P.; Mignard, M.; Saussine, L.; Fischer, J.; Weiss, R. *Nouv. J. Chim.*, **1983**, *7*, 467; b) Mimoun, H.; Mignard, M.; Brechot, P.; Saussine, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3711; c) Shul'Pin, G.B.; Attanasio, D.; Suber, L. *J. Catal.*, **1993**, *142*, 147; d) Butler, A.; Clague, M.J.; Meister, G.E. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 625 und Zitate darin; e) Bolm, C.; Bienewald, F. *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2883
8. Kelm, H. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1994** bzw. Kelm, H.; Krüger, H.-J. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3533

9. a) Zah-Letho, J.; Samuel, E.; Drmzee, Y.; Jeannin, Y. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *126*, 35; b) Kime-Hunt, E.; Spartalian, K.; DeRusha, M.; Nunn, C.M.; Carrano, C.J. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4392; c) Priebisch, W.; Rehder, D. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3013; d) Brand, S.G., Edelstein, N., Hawkins, C.J., Shalimoff, G., Snow, M.R., Tiekink, E.R.T; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 434; e) Willey, G.R.; Lakin, M.T.; Alcock, N.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1414; f) Collison, D.; Eardley, D.R.; Mabbs, F.E.; Powell, A.K.; Turner, S.S. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 664; g) Kabanos, T.A.; Keramidas, D.; Papaioannou, A.; Terzis, A. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 845
10. Chavant, C.; Daran, J.C.; Jeannin, Y.; Constant, G.; Morancho, R. *Acta Cryst. B31*, **1975**, 1833
11. Chavant, C.; Daran, J.C.; Jeannin, Y.; Constant, G.; Morancho, R. *Acta Cryst. B31*, **1975**, 1828
12. Kivelson, D.; Lee, S.-K. *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 1896
13. a) Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band 17, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1974** und Zitate darin; b) Faziur-Rahman, A.K.; Tsai, J.-C.; Nicholas, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1334; c) Shi, M. *J. Chem. Research*, **1998**, 592
14. a) Colpas, G.J.; Hamstra, B.J.; Kampf, J.W.; Pecoraro, V.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3469; b) Drew, R.E.; Einstein, F.W.B. *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 829; c) Szentivanyi, H.; Stomberg, R. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1983**, *37*, 709; d) Djordjevic, C.; Craig, S.A.; Sinn, E. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1281; e) Stomberg, R. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1986**, *40*, 168; f) Meicheng, S.; Xun, D.; Youqi, T. *Sci. Sin., Ser. B (Engl. Ed.)*, **1988**, *31*, 789; g) Lapshin, A.E.; Smolin, Y.I.; Shepelev, Y.F.; Sivak, M.; Gyepesova, D. *Acta Cryst., Sect. C. (Cr. Str. Comm)*, **1993**, *49*, 867; h) Kuchta, L.; Sivak, M.; Pavelcik, F. *J. Chem. Res.*, **1993**, 393, 2801; i) Sergienko, V.S.; Porai-Koshits, M.A.; Borzunov, V.K.; Ilyukhin, A.B. *Koord. Khim.*, **1993**, *19*, 767; j) Colpas, G.J.; Hamstra, B.J.; Kampf, J.W.; Pecoraro, V.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 3627; k) Wei, Y.-G.; Zhang, S.-W.; Huang, G.-Q.; Shao, M.-C. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1587; l) Djordjevic, C.; Wilkins, P.L.; Sinn, E.; Butcher, R.J. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *230*, 241
15. Sergienko, V.S.; Borzunov, V.K.; Porai-Koshits, M.A. *Zh. Neorg. Khim.*, **1992**, *37*, 1062
16. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5. Auflage, Wiley Verlag, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1997**
17. a) Griffith, W.P.; Wickens, T.D. *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 397; b) Mimoun, H.; Saussine, L.; Daire, E.; Postel, M.; Fischer, J.; Weiss, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3101
18. Sivak, M.; Schwendt, P. *Transition Met. Chem.*, **1989**, *14*, 273
19. a) Dinesh, C.U.; Kumar, R.; Pandey, B.; Kumar, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 611; b) Hegde, V.R.; Pais, G.C.G.; Kumar, R.; Kumar, P.; Pandey, B. *J. Chem. Research*, **1996**, 62
20. a) Setaka, M.; Kirino, Y.; Ozawa, T.; Kwan, T. *J. Catal.*, **1969**, *15*, 209; b) Bains, M.S.; Arthur, Jr., J.C.; Hinojosa, O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4673; c) Czapski, G. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1971**, *22*, 171; d) Brooks, H.B.; Sicilio, F. *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 2530

21. Wieghardt, K.; Bossek, U.; Nuber, B.; Weiss, J.; Gehring, S.; Haase, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1145
22. Koike, T.; Kajitani, S.; Nakamura, I.; Kimura, E.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1210
23. Shannon, R.D. *Acta Cryst. A* **32**, **1976**, 751
24. a) Irmeler, M.; Meyer, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, *587*, 197; b) Soghomonian, V.; Chen, Q.; Zhang, Y.; Haushalter, R.C.; O'Connor, C.J.; Tao, C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3509; c) Zhang, Y.; Haushalter, R.C.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *260*, 105
25. a) Feher, F.J.; Walzer, J.F. *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1689; b) Huan, G.; Johnson, A.J.; Merola, J.S. *J. Solid State Chem.*, **1991**, *91*, 385; c) Hillerns, F.; Olbrich, F.; Behrens, U.; Rehder, D. *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 479; d) Huang, M.; DeKock, C.W. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2287; e) Duan, C.-Y.; Tian, Y.-P.; Lu, Z.-L.; You, X.-Z.; Huang, X.-Y. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1; f) Danopoulos, A.A.; Hay-Motherwell, R.S.; Wilkinson, Sweet, T.K.N.; Hursthouse, M.B. *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1081
26. Ballhausen, C.J., Gray, H.B. *Inorg. Chem.*, **1962**, *1*, 111
27. a) Debus, R.J. *Biochim. Biophys. Acta*, **1992**, *1102*, 269; b) Wieghardt, K. *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 765
28. a) Scrivinasan, K., Michaud, P.; Kochi, J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2309; b) Dixit, P.S.; Srinivasan, K. *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4507; c) Komiya, N.; Noji, S.; Murahashi, S.-I. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 7921; d) Adam, W.; Fell, R.T.; Stegmann, V.R.; Saha-Möller, C.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 708
29. Menage, S.; Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Lambeaux, C.; Fontecave, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1885
30. Zondervan, C.; Hage, R.; Feringa, B.L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 419
31. a) Groves, J.T.; Stern, M.K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3812; b) Appleton, A.J.; Evans, S.; Smith, J.R.L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 281; c) Habibi, M.H.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V. *J. Chem. Research*, **1998**, 648
32. a) Stolz, P.; Saak, W.; Strasdeit, H.; Pohl, S. *Z. Naturforsch.*, **1990**, *44b*, 632; b) Goodson, P.A.; Oki, A.R.; Hodgson, D.J. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *177*, 59; c) Oki, A.R.; Bommarreddy, P.R.; Zhang, H.; Hosmane, N. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *231*, 109
33. Veidis, M.V.; Dockum, B.; Charron Jr, F.F.; Reiff, W.M. *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *53*, L197
34. Krüger, H.-J. *Habilitationsarbeit*, Universität Hamburg, **1997**
35. Reddy, K.R.; Rajasekharan, M.V. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 765
36. Swarnabala, G.; Reddy, K.R.; Tirunagar, J.; Rajasekharan, M.V. *Trans. Met. Chem.*, **1994**, *19*, 506

37. Carlin, R.L. *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1986**
38. a) Davis, T.S.; Fackler, J.P.; Weeks, M.J. *Inorg. Chem.*, **1965**, 7, 1994; b) Lever, A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Auflage, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1984**
39. a) Wieghardt, K.; Bossek, U.; Nuber, B.; Weiss, J.; Bonvoisin, J.; Corbella, M.; Vitols, S.E.; Girerd, J.-J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7398
40. Horner, O.; Anxolabehere-Mallart, E.; Charlot, M.-F.; Tchertanov, L.; Guilhem, J.; Mattioli, T.A.; Boussac, A.; Girerd, J.-J. *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1222
41. a) Vogt, L. H.; Zalkin, A.; Templeton, D. H. *Inorg. Chem.*, **1967**, 9, 1725; b) Geiß, A.; Keller, M.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 541, 441
42. Kitajima, N.; Osawa, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8952
43. a) Wieghardt, K.; Bossek, U.; Ventur, D.; Weiss, J. *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1985**, 347; b) Sheats, J.E.; Czernuszewicz, R.S.; Dismukes, G.C.; Rheingold, A.L.; Petrouleas, V.; Stubbe, J.; Armstrong, W.H.; Beer, R.H.; Lippard, S.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1435
44. Sanders-Loehr, J.; Wheeler, W.D.; Shiemke, A.K.; Averill, B.A.; Loehr, T.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8084
45. Schugar, H.J.; Rossmann, G.R.; Barraclough, C.G.; Gray, H.B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2683
46. Wieghardt, K. *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1179
47. a) Stebler, M.; Ludi, A.; Bürgi, H.-B. *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4743; b) Brewer, K.J.; Calvin, M.; Lumpkin, R.S.; Otvos, J.W.; Spreer, L.O. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4446; c) Goodson, P.A.; Hodgson, D.J.; Glerup, J.; Michelsen, K.; Weihe, H. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 197, 141; d) Dave, B.C.; Czernuszewicz, R.S. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 227, 33; e) Glerup, J.; Goodson, P.A.; Hazell, A.; Hazell, R.; Hodgson, D.J.; McKenzie, C.J.; Michelsen, K.; Rychlewska, U.; Toftlund, H. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4105
48. Hush, N.S. *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, 8, 391
49. a) Cooper, S.R.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6623; b) Suzuki, M.; Tokura, S.; Suhara, M.; Ubhara, A. *Chem. Lett.*, **1988**, 480, 477
50. a) Holm, R.H. *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 1401; b) Agarwal, D.D.; Shrivastava, S. *Polyhedron*, **1988**, 24, 2569; c) Bhattacharjee, S.; Bhattacharyya, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1357; d) Schultz, B.E., Holm, R.H. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4244; e) Enemark, J.H.; Young, C.G. *Adv. Inorg. Chem.*, **1993**, 40, 1; f) Oku, H., Ueyama, N.; Kondo, M.; Nakamura, A. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 209
51. Cotton, F.A.; Richardson, D.C. *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1851
52. Howie, R.A.; Izquierdo, G.; McQuillan, G.P. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 72, 165

53. Baxter, P.N.W.; Connor, J.A.; Wallis, J.D.; Povey, D.C.; Powell, A.K. *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1771
54. a) Armanasco, N.L.; Baker, M.V.; North, M.R.; Skelton, B.W.; White, A.H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1363; b) Armanasco, N.L.; Baker, M.V.; North, M.R.; Skelton, B.W.; White, A.H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1145
55. a) Cotton, F.A.; Wing, R.M. *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 314; b) Marabelle, C.P.; Enemark, J.H. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *226*, 57; c) Howie, R.A.; McQuillan, G.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 759; d) van Kouwenberg, S.P.; Wong, E.H.; Weisman, G.R.; Gabe, E.J.; Lee, F.L.; Jackson, P. *Polyhedron*, **1989**, *8*, 2333; e) Hay, R.W.; Fraser, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 2183; f) Bockman, T.M.; Kochi, J.K. *New J. Chem.*, **1992**, *16*, 39; g) Shiu, K.-B.; Lee, J.Y.; Wang, Y.; Cheng, M.-C.; Wang, S.L.; Liao, F.L. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *453*, 211; h) Haselhorst, G.; Stoetzel, S.; Strassburger, A.; Walz, W.; Wieghardt, K.; Nuber, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 83; i) Chandrasekaran, A.; Krishnamurthy, S.S.; Nethaji, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 63
56. Patinec, V.; Yaouanc, J.-J.; Clement, J.C.; Handel, H.; des Abbayes, H.; Kubicki, M.M. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *494*, 215
57. Chisholm, M.H.; Connor, J.A.; Huffman, J.C.; Kober, E.M.; Overton, C. *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2298
58. Abel, E.W.; Bennett, M.A.; Wilkonson, G. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2323
59. Houk, L.W.; Dobson, G.R. *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 317
60. a) Chaudhuri, P.; Wieghardt, K.; Tsai, Y.-H.; Krüger, C. *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 427; b) Beissel, T.; Della Vedova, B.S.P.C.; Wieghardt, K.; Boese, R. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1736; c) Crane, J.D.; Fenton, D.E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 3647
61. Kelm, H.; <sup>1</sup>H-NMR von [V(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)O(O)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>), unveröffentlichte Ergebnisse
62. Hay, R.W.; Ferguson, I.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1715
63. a) Backes-Dahmann, G.; Herrmann, W.; Wieghardt, K.; Weiss, J. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 485; b) Wieghardt, K. *Pure & Appl. Chem.*, **1988**, *60*, 509; c) Wallis, J.M.; Kochi, J.K. *Inorg. Chim. Acta.*, **1989**, *160*, 217
64. a) Griffith, W.P.; Jolliffe, J.M.; Ley, S.V.; Williams, D.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1219; b) Cundari, T.R.; Drago, R.S. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2303; c) Griffith, W.P. *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 179 und Zitate darin; d) Cheng, W.-C.; Yu, W.-Y.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1063
65. a) Che, C.-M.; Ho, C.; Lau, T.-C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1901; b) Goldstein, A.S.; Beer, R.H.; Drago, R.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2424; c) Cheng, W.-C.; Yu, W.-Y.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 57; d) Stultz, , L.K.; Binstead, R.A.; Reynolds, M.S.; Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2520; e) Cheng, W.-C.; Yu, W.-Y.; Zhu, J.; Cheung, K.-K.; Peng, S.-M.; Poon, C.-K.; Che, C.-M. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *242*, 105

66. Tanaka, K. *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, *43*, 409
67. a) Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Chem. Lett.*, **1985**, 405; b) Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. *Organometallics*, **1987**, *6*, 181; c) Ishida, H.; Fujiki, K.; Ohba, T.; Ohkubo, K.; Tanaka, K.; Terada, T.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 2155
68. Cleare, M.J.; Griffith, W.P. *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 372
69. a) Eggleston, D.S.; Goldsby, K.A.; Hodgson, D.J.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4573; b) Kojima; T. *Chem. Lett.*, **1996**, 121
70. a) Che, C.-M.; Kwong, S.-S.; Poon, C.-K.; Lai, T.-F.; Mak, T.C.W. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1359; b) Broomhead, J.A.; Pasha, N.A.; Soloff, C.A.; Steffen, W.L.; Sterns, M. *Trans. Met. Chem.*, **1987**, *12*, 361; c) Che, C.-M.; Tang, W.-T.; Wong, W.-T.; Lam, H.-W.; Lai, T.-F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 2077
71. Che, C.-M.; Tang, W.-T.; Lam, M. H.-W.; Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2885
72. Broomhead, J.A.; Kane-Maguire, L.A.P. *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 546
73. a) Marchant, J.A.; Matsubara, T.; Ford, P.C. *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2160; b) Duff, C.M.; Heath, G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2401; c) Alessio, E.; Bolle; Milani, B.; Mestroni, G.; Faleschini, P.; Geremia, S.; Calligaris, M. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4716
74. a) Clear, J.M.; Kelly, J.M.; O'Connell, C.M.; Vos, J.G.; Cardin, C.J.; Costa, S.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 750; b) Blake, A.J.; Hyde, T.I.; Smith, R.S.E.; Schröder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 334; c) Che, C.-M.; Lai, T.-F.; Leu, K.; Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 239; d) Che, C.-M.; Tang, W.-T.; Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2879; e) Forster, R.J.; Boyle, A.; Vos, J.G.; Hage, R.; Dijkhuis, A.H.J.; de Graaff, R.A.; Haasnoot, J.G.; Prins, R.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 121; f) Tanaka, H.; Nagao, H.; Peng, S.-M.; Tanaka, K. *Organometallics*, **1992**, *11*, 1450; g) Li, C.-K.; Che, C.-M.; Tong, W.-F.; Tang, W.-T.; Wong, K.-Y.; Lai, T.-F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2109; h) Tanaka, H.; Tzeng, B.-C.; Nagao, H.; Peng, S.-M.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1508; i) Nagao, H.; Mizukawa, T.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3415; j) Yu, W.-Y.; Cheng, W.-C.; Che, C.-M.; Wang, Y. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2963; k) Rasmussen, S.C.; Ronco, S.E.; Mlsna, D.A.; Billadeau, M.A.; Pennington, W.T.; Kolis, J.W.; l) Petersen, J.D. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 821; m) Nakajima, H.; Nagao, H.; Tanaka, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1405
75. Kelly, J.M.; O'Connell, C.M.; Vos, J.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 253
76. a) Cole-Hamilton, D.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 1213; b) Krause, R.A.; Krause, K. *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2600; c) Chakravarty, A.R.; Chakravorty, A.; Cotton, F.A.; Falvello, L.R.; Ghosh, B.K.; Tomas, M. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1892
77. Kelly, J.M.; Vos, J.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1045
78. Brown, G.M., Calahan, R.W., Meyer, T.M. *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1915

79. Lau, T.-C.; Che, C.-M.; Lee, W.-O.; Poon, C.-K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1406
80. D.W. Margerum et al, Kinetics and Mechanisms of Complex Formation and Ligand Exchange, *Coordination Chemistry*, Band 2, ACS Monogr. 174, Washington, D.C., **1978**, 20
81. a) Moore, D.S., Robinson, S.D. *Chem. Soc. Rev.*, **1983**, 12, 415; b) G. L. Geoffroy, J. R. Lehman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1977**, 20, 190
81. Kelly, J.M.; Vos, G. *Angew. Chem.*, **1982**, 94, 644
83. Herrmann, W.A.; Salzer, A. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 1, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**
84. Kubas, G.J. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 692
85. Baumgarten, H.E. *Organic Syntheses*, Collective Vol 5, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, **1973**
86. Perrin, D.; Armarego, W.L.F.; Perrin, D.R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon, **1983**
87. IvorySoft, *geNMR 3.42*, **1992** und *GNMR 4.0*, **1995-1997**, Cherwell Scientific Publishing
88. a) Bruker, *Programm SimFonia*, Vers. 1.2, **1995**; b) Neese, F. *Programm EPR*, Vers. 1.0, Diplomarbeit, Universität Konstanz, **1993**
89. a) Hellwege, K.-H., Hellwege, A.M. Eds. *Landolt-Börnstein* Vol II/10, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1967**; b) Hellwege, K.-H., Hellwege, A.M. Eds *Landolt-Börnstein New Series* Vol II/8 Supplement 1, Springer-Verlag, **1976**
90. Pierkarki, S.; Adams, R.W. in *Techniques of Chemistry, Part II A, Electrochemical Methods*, Weissberger, A.; Possiter, B.W.; Eds.; Wiley&Sons: New York, **1971**, 542
91. Sheldrick, G.M., *Shelxs86*, Program of Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1986**
92. Sheldrick, G.M., *Shelxl93* bzw. *Shelxl97*, Program of Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1993** bzw. **1997**
93. Spek, A.L. Platon, An Integrated Tool for the Analysis of the Results of a Single Crystal Structure Determination, *Acta Cryst., Sect. A*, **1990**, 46

## 9. Anhang

Auf den nachfolgenden Seiten sind die Kristallstrukturdaten, die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe aufgelistet. Die vollständigen Hinterlegungsdaten können bei:

Herrn Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Duesbergweg 10-14

D-55099 Mainz

angefordert werden.

Danach folgt die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe  $[\text{Ru}[\text{L-N}_4\text{Me}_2](\text{CO})\text{H}](\text{BPh}_4)$  und  $[\text{Ru}[\text{L-N}_4\text{Me}_2](\text{MeCN})(\text{CO})](\text{ClO}_4)_2$ .

Weiterhin sind die Geschwindigkeitskonstanten und die Werte der linearen Regression für die intramolekulare Umlagerungsreaktion der einzelnen Carbonylkomplexe aufgelistet.

Zuletzt sind die sicherheitsrelevanten Daten der verwendeten Chemikalien und deren Entsorgung aufgeführt.

**Tabelle 18:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen

$[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{BPh}_4)$ .....128

**Tabelle 19:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex

$[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$ .....129

**Tabelle 20:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex

$[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O}_2)](\text{BPh}_4)$ .....131

**Tabelle 21:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  $[\text{PO}\{\mu\text{-R}\}_3](\text{BPh}_4)_3$  und  $[\text{AsO}\{\mu\text{-R}\}_3](\text{BPh}_4)_3$ .....mit  $\text{R} = \text{O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]$ .....133

**Tabelle 22:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex

$[\text{PO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ .....134

**Tabelle 23:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex

$[\text{AsO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ .....136

**Tabelle 24:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindung

$[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$  .....138

<b>Tabelle 25:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [VO{ $\mu$ -O[VO(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )] <sub>3</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	139
<b>Tabelle 26:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen [Mn(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]*H <sub>2</sub> O und [Mn(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ].....	141
<b>Tabelle 27:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Mn(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]*H <sub>2</sub> O.....	142
<b>Tabelle 28:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Mn(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ].....	143
<b>Tabelle 29:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen [Mn(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> )*MeCN und [Mn(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> )*MeCN.....	144
<b>Tabelle 30:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Mn(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> )*MeCN.....	145
<b>Tabelle 31:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Mn(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> )*MeCN.....	146
<b>Tabelle 32:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindung [Mn(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O(BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 1/2 Et <sub>2</sub> O.....	147
<b>Tabelle 33:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Mn(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O(BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 1/2 Et <sub>2</sub> O.....	148
<b>Tabelle 34:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen [Cr(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]*MeCN und [Cr(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ].....	151
<b>Tabelle 35:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Cr(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]*MeCN.....	152
<b>Tabelle 36:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Cr(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ].....	153
<b>Tabelle 37:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen [Cr(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ] und [Mo(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ].....	154
<b>Tabelle 38:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Cr(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ].....	155
<b>Tabelle 39:</b> Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Mo(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ].....	156

<b>Tabelle 40:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen [Mo(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]*MeCN und [W(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]*MeCN.....	157
<b>Tabelle 41:</b> Atomkoordinaten (*10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å <sup>2</sup> *10 <sup>3</sup> ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Mo(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]*MeCN.....	158
<b>Tabelle 42:</b> Atomkoordinaten (*10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å <sup>2</sup> *10 <sup>3</sup> ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [W(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]*MeCN.....	159
<b>Tabelle 43:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]Cl*H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(MeCN) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	160
<b>Tabelle 44:</b> Atomkoordinaten (*10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å <sup>2</sup> *10 <sup>3</sup> ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]Cl*H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	161
<b>Tabelle 45:</b> Atomkoordinaten (*10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å <sup>2</sup> *10 <sup>3</sup> ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(MeCN) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	162
<b>Tabelle 46:</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> und [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO)Cl](ClO <sub>4</sub> ).....	163
<b>Tabelle 47:</b> Atomkoordinaten (*10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å <sup>2</sup> *10 <sup>3</sup> ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	164
<b>Tabelle 48:</b> Atomkoordinaten (*10 <sup>4</sup> ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å <sup>2</sup> *10 <sup>3</sup> ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex [Ru(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO)Cl](ClO <sub>4</sub> ).....	165
<b>Tabellen 49-52:</b> Geschwindigkeitskonstanten der intramolekularen Umlagerungsreaktionen und Werte der linearen Regression.....	167-170

**Tabelle 18:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
[V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(MeCN)O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und [V(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)O(O<sub>2</sub>)](BPh<sub>4</sub>)

Daten	[V(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(MeCN)O](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[V(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )O(O <sub>2</sub> )](BPh <sub>4</sub> )
Formel	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> ClO <sub>5</sub> V	C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> BO <sub>3</sub> V
Molare Masse, g mol <sup>-1</sup>	575.26	686.54
Kristallgröße, mm	0.6*0.4*0.3	0.4*0.5*0.6
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)/n	Pna2(1)
Z	4	4
a, Å	8.780(1)	23.111(24)
b, Å	17.369(2)	15.807(7)
c, Å	16.586(1)	9.275(3)
β, deg	94.46(1)	90
V, Å <sup>3</sup>	2522(12)	3388(4)
d <sub>calc</sub> , g/mol <sup>3</sup>	1.515	1.346
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4	Hilger&Watts
Temperatur, K	293	153
λ, Å	1.54178(Cu-K <sub>α</sub> )	0.71073(Mo-K <sub>α</sub> )
μ, cm <sup>-1</sup>	57.44	3.39
Absorptionskorrektur	difabs	---
F(000)	1180	1440
Scan-Methode	ω-2θ	ω-2θ
2θ-Grenzen, Grad	7.38 ≤ 2θ ≤ 153.04	5.1 ≤ 2θ ≤ 55.2
unabhängige Reflexe	5297	5120
Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )	3840	4223
Anzahl der Variablen (restraints)	376 (21)	446 (1)
Extinktionskoeffizient	0.00006(18)	---
Flack-Parameter	---	0.03(3)
GooF on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.065	1.059
R (wR <sup>2</sup> ), % <sup>a, b, c</sup>	5.90 (17.09)	4.27 (9.66)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4 σ (F<sub>o</sub>)    <sup>b</sup> R = ∑ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / ∑ |F<sub>o</sub>|

<sup>c</sup> wR<sup>2</sup> = { ∑ [w (F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>)<sup>2</sup>] / ∑ [w (F<sub>c</sub>)<sup>2</sup>] }<sup>1/2</sup>

**Tabelle 19:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})\text{O}](\text{ClO}_4)_2$

	x	y	z	U(eq)
V(1)	2243(1)	2431(1)	199(1)	66(1)
O(1)	1066(4)	2167(2)	-520(2)	95(1)
N(5)	4240(5)	2044(2)	-289(2)	85(1)
C(17)	5324(7)	1799(3)	-502(3)	86(1)
C(18)	6699(7)	1460(4)	-785(4)	111(2)
N(1)	2157(4)	1496(2)	1052(2)	72(1)
N(2)	783(4)	2876(2)	979(2)	66(1)
N(3)	2535(4)	3657(2)	5(2)	68(1)
N(4)	3833(4)	2786(2)	1202(2)	64(1)
C(1)	652(6)	1585(3)	1440(3)	82(1)
C(2)	279(5)	2408(2)	1547(3)	74(1)
C(3)	-540(6)	2710(3)	2150(3)	90(1)
C(4)	-787(6)	3490(3)	2176(3)	96(2)
C(5)	-224(6)	3963(3)	1599(3)	88(1)
C(6)	571(5)	3637(2)	1000(3)	69(1)
C(7)	1187(5)	4061(2)	314(3)	76(1)
C(8)	3984(5)	3934(3)	447(3)	76(1)
C(9)	4269(4)	3519(2)	1247(2)	66(1)
C(10)	4930(5)	3829(3)	1944(3)	79(1)
C(11)	5119(6)	3364(3)	2617(3)	90(1)
C(12)	4666(6)	2608(3)	2572(3)	82(1)
C(13)	3999(5)	2326(2)	1849(2)	69(1)
C(14)	3471(6)	1525(3)	1684(3)	80(1)
C(15)	2140(7)	714(3)	658(4)	100(2)
C(16)	2606(6)	3859(3)	-874(3)	87(1)
Cl(1)	-2163(1)	5309(1)	3481(1)	85(1)
O(2A)	-3520(2)	5036(12)	3829(16)	149(9)
O(3A)	-2121(16)	6134(7)	3586(18)	110(6)
O(4A)	-850(2)	5021(16)	3920(2)	172(11)
O(5A)	-2140(5)	5220(19)	2712(13)	203(14)
O(2B)	-2310(4)	5560(2)	2695(15)	257(16)
O(3B)	-900(2)	4859(11)	3571(16)	207(11)
O(4B)	-2032(16)	5860(15)	4041(13)	147(6)
O(5B)	-3430(2)	4894(10)	3546(15)	179(9)
Cl(2)	-2673(1)	3838(1)	-1073(1)	91(1)
O(6A)	-1298(6)	4047(4)	-1375(3)	114(3)
O(7A)	-2702(7)	4086(5)	-255(3)	122(3)
O(8A)	-3354(14)	3195(6)	-1369(8)	212(6)
O(9A)	-3738(12)	4365(6)	-1501(7)	204(5)
O(6B)	-2372(18)	3488(10)	-313(8)	111(8)

O(7B)	-3280(2)	3289(8)	-1632(10)	126(11)
O(8B)	-1310(16)	4138(11)	-1336(10)	220(3)
O(9B)	-3734(19)	4437(9)	-1010(10)	124(9)

---

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 20:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{V}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\text{O}(\text{O})_2](\text{BPh}_4)$

	x	y	z	U(eq)
V(1)	553(1)	915(1)	3(1)	23(1)
O(1)	571(1)	-74(2)	-424(3)	39(1)
O(2)	93(1)	968(2)	1634(3)	47(1)
O(3)	684(1)	961(2)	1965(3)	44(1)
N(1)	-289(1)	1239(2)	-963(4)	31(1)
N(2)	753(1)	1238(2)	-2199(3)	25(1)
N(3)	1486(1)	1238(2)	13(4)	27(1)
N(4)	563(1)	2279(2)	-86(4)	23(1)
C(1)	-266(2)	1147(3)	-2560(5)	38(1)
C(2)	317(2)	1383(2)	-3125(4)	32(1)
C(3)	424(2)	1697(3)	-4495(5)	43(1)
C(4)	986(2)	1862(3)	-4888(6)	49(1)
C(5)	1430(2)	1717(2)	-3920(5)	40(1)
C(6)	1298(2)	1393(2)	-2581(4)	27(1)
C(7)	1731(1)	1156(2)	-1473(5)	32(1)
C(8)	1551(1)	2126(2)	547(4)	30(1)
C(9)	1065(1)	2691(2)	65(4)	25(1)
C(10)	1098(2)	3555(2)	-148(5)	33(1)
C(11)	594(2)	3979(2)	-504(5)	39(1)
C(12)	79(2)	3552(2)	-665(4)	35(1)
C(13)	83(1)	2688(2)	-452(4)	28(1)
C(14)	-444(1)	2121(2)	-540(5)	38(1)
C(15)	-758(2)	661(3)	-443(6)	49(1)
C(16)	1821(2)	669(3)	988(5)	44(1)
B(1)	1444(1)	6473(2)	-157(5)	21(1)
C(17)	1597(1)	6534(2)	1576(4)	22(1)
C(18)	1548(2)	5829(2)	2491(4)	31(1)
C(19)	1623(2)	5883(3)	3981(4)	34(1)
C(20)	1773(1)	6638(2)	4621(4)	30(1)
C(21)	1850(1)	7336(2)	3754(4)	28(1)
C(22)	1760(1)	7285(2)	2267(4)	23(1)
C(23)	1703(1)	7319(2)	-965(4)	24(1)
C(24)	1376(2)	8044(2)	-1240(5)	32(1)
C(25)	1616(2)	8776(2)	-1839(5)	40(1)
C(26)	2198(2)	8818(2)	-2128(5)	40(1)
C(27)	2537(2)	8115(2)	-1846(5)	35(1)
C(28)	2289(2)	7380(2)	-1308(4)	28(1)
C(29)	1756(1)	5638(2)	-883(4)	23(1)
C(30)	1563(2)	5266(2)	-2159(4)	26(1)
C(31)	1836(2)	4581(2)	-2805(4)	34(1)

C(32)	2325(2)	4248(2)	-2194(5)	39(1)
C(33)	2542(2)	4601(2)	-947(5)	38(1)
C(34)	2262(1)	5280(2)	-310(4)	30(1)
C(35)	734(1)	6389(2)	-351(3)	22(1)
C(36)	370(2)	6091(2)	748(4)	31(1)
C(37)	-220(2)	5941(3)	547(5)	37(1)
C(38)	-474(2)	6108(3)	-771(5)	37(1)
C(39)	-137(2)	6420(3)	-1853(4)	37(1)
C(40)	449(2)	6555(2)	-1655(4)	31(1)

---

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 21:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
 $[\text{PO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$  und  $[\text{AsO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

Daten	$[\text{PO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L1})]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ <sup>d</sup>	$[\text{AsO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L1})]\}_3](\text{BPh}_4)_3$ <sup>d</sup>
Formel	$\text{C}_{120}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{B}_3\text{O}_7\text{PV}_3$	$\text{C}_{120}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{AsB}_3\text{O}_7\text{V}_3$
Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	2058.58	2102.53
Kristallgröße, mm	0.7*0.2*0.15	0.6*0.3*0.3
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	R3c	R3c
Z	6	6
a, Å	25.559(4)	25.914(3)
c, Å	27.200(5)	27.152(4)
V, Å <sup>3</sup>	15388(4)	15791(4)
$d_{\text{calc}}$ , $\text{g/mol}^3$	1.333	1.327
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4	Enraf-Nonius CAD 4
Temperatur, K	153	293
$\lambda$ , Å	1.54178(Cu-K $\alpha$ )	1.54178(Cu-K $\alpha$ )
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	29.08	30.39
F(000)	6474	6582
Scan-Methode	$\omega\text{-}2\Theta$	$\omega\text{-}2\Theta$
2 $\Theta$ -Grenzen, Grad	$6.92 \leq 2\Theta \leq 153.1$	$6.82 \leq 2\Theta \leq 152.72$
unabhängige Reflexe	7165	7362
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	4990	4157
Anzahl der Variablen (restraints)	444 (1)	444 (1)
Extinktionskoeffizient	0.000000(3)	0.000029(4)
GooF on $F^2$ <sup>a</sup>	1.061	1.124
Flack-Parameter	-0.020(10)	0.001(9)
R ( $wR^2$ ), % <sup>a, b, c</sup>	6.20 (14.63)	4.94 (11.04)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$     <sup>b</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$   
<sup>c</sup>  $wR^2 = \{ \sum [w (F_o - F_c)^2] / \sum [w (F_c)^2] \}^{1/2}$     <sup>d</sup> L1 = L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>

**Tabelle 22:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{PO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

	x	y	z	U(eq)
V(1)	10024(1)	1294(1)	10003(1)	32(1)
P	10000	0	10310(1)	24(1)
N(1)	9973(2)	1502(2)	10782(2)	37(1)
N(2)	10526(2)	2244(2)	10011(2)	36(1)
N(3)	10625(2)	1490(2)	9367(2)	38(1)
N(4)	10917(2)	1529(2)	10320(2)	34(1)
O(1)	9816(2)	469(2)	10087(2)	46(1)
O(2)	9427(2)	1232(2)	9760(2)	44(1)
O(3)	10000	0	10859(3)	61(2)
C(1)	10073(3)	2131(3)	10797(2)	40(1)
C(2)	10548(3)	2525(3)	10424(2)	37(1)
C(3)	10973(3)	3125(3)	10495(3)	48(2)
C(4)	11379(3)	3414(3)	10121(3)	59(2)
C(5)	11363(3)	3116(3)	9695(3)	53(2)
C(6)	10915(3)	2516(3)	9643(3)	42(1)
C(7)	10813(3)	2125(3)	9209(2)	45(2)
C(8)	11162(3)	1435(3)	9496(2)	40(1)
C(9)	11373(3)	1651(3)	10013(2)	37(1)
C(10)	11959(3)	1936(3)	10176(3)	49(2)
C(11)	12069(3)	2096(3)	10666(3)	51(2)
C(12)	11595(3)	1966(3)	10983(3)	49(2)
C(13)	11011(3)	1673(2)	10799(2)	35(1)
C(14)	10444(3)	1463(3)	11080(2)	39(1)
C(15)	9367(3)	1086(4)	10995(3)	54(2)
C(16)	10300(4)	1068(4)	8955(2)	56(2)
B(1)	8935(3)	3309(3)	10932(2)	33(1)
C(17)	9546(3)	3785(3)	10620(2)	35(1)
C(18)	9514(3)	4079(3)	10196(2)	43(1)
C(19)	10009(3)	4437(3)	9900(2)	46(2)
C(20)	10568(3)	4508(3)	10014(2)	44(2)
C(21)	10620(3)	4228(3)	10428(2)	42(1)
C(22)	10123(3)	3872(3)	10723(2)	41(1)
C(23)	8497(3)	3606(3)	10984(2)	39(1)
C(24)	8503(3)	3949(3)	11395(3)	46(2)
C(25)	8146(4)	4229(4)	11417(3)	62(2)
C(26)	7767(4)	4165(4)	11030(3)	62(2)
C(27)	7743(4)	3830(4)	10626(3)	56(2)
C(28)	8103(3)	3560(3)	10607(2)	48(2)
C(29)	8585(3)	2671(3)	10617(2)	36(1)
C(30)	8881(3)	2473(3)	10308(2)	40(1)

C(31)	8585(4)	1910(3)	10083(3)	52(2)
C(32)	7971(4)	1530(3)	10157(3)	55(2)
C(33)	7661(3)	1712(3)	10462(2)	52(2)
C(34)	7966(3)	2274(3)	10694(2)	39(1)
C(35)	9156(3)	3173(3)	11464(2)	37(1)
C(36)	9075(3)	2607(3)	11587(2)	40(1)
C(37)	9305(3)	2501(3)	12023(3)	49(2)
C(38)	9623(3)	2968(4)	12352(3)	55(2)
C(39)	9714(3)	3532(3)	12246(2)	52(2)
C(40)	9493(3)	3632(3)	11807(2)	48(2)

---

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 23:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{AsO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

	x	y	z	U(eq)
V(1)	10032(1)	1294(1)	9995(1)	56(1)
As	10000	0	10308(1)	58(1)
N(1)	9961(2)	1498(2)	10777(2)	63(1)
N(2)	10521(2)	2217(2)	10006(2)	65(1)
N(3)	10641(2)	1492(2)	9370(2)	71(1)
N(4)	10901(2)	1517(2)	10327(2)	57(1)
O(1)	9808(2)	478(2)	10069(2)	77(1)
O(2)	9448(2)	1235(2)	9751(2)	81(1)
O(3)	10000	0	10902(3)	98(3)
C(1)	10068(3)	2120(3)	10784(3)	76(2)
C(2)	10538(3)	2503(3)	10426(3)	71(2)
C(3)	10955(3)	3086(3)	10499(3)	90(2)
C(4)	11358(4)	3381(4)	10137(4)	111(3)
C(5)	11361(3)	3104(4)	9703(4)	101(3)
C(6)	10917(3)	2507(3)	9653(3)	80(2)
C(7)	10828(3)	2126(4)	9216(3)	92(2)
C(8)	11169(3)	1453(3)	9513(2)	73(2)
C(9)	11360(2)	1653(3)	10031(3)	64(2)
C(10)	11934(3)	1941(3)	10204(3)	88(2)
C(11)	12022(4)	2086(3)	10697(4)	100(3)
C(12)	11551(4)	1956(3)	10999(3)	87(2)
C(13)	10977(3)	1655(2)	10813(2)	65(2)
C(14)	10417(3)	1453(3)	11084(2)	75(2)
C(15)	9369(3)	1094(3)	10984(3)	92(2)
C(16)	10341(4)	1077(4)	8950(2)	104(3)
B(1)	8949(3)	3298(3)	10941(3)	66(2)
C(17)	9559(3)	3771(3)	10633(2)	66(2)
C(18)	9518(3)	4073(3)	10221(2)	82(2)
C(19)	10018(4)	4431(3)	9932(3)	91(2)
C(20)	10557(4)	4495(3)	10034(3)	84(2)
C(21)	10613(3)	4204(3)	10439(3)	85(2)
C(22)	10114(3)	3850(3)	10733(2)	76(2)
C(23)	8526(3)	3599(3)	11004(3)	77(2)
C(24)	8554(4)	3941(3)	11425(4)	119(3)
C(25)	8216(6)	4241(5)	11428(6)	154(5)
C(26)	7822(6)	4173(6)	11033(6)	151(5)
C(27)	7777(6)	3818(6)	10675(5)	150(5)
C(28)	8123(5)	3553(5)	10650(4)	127(4)
C(29)	8593(3)	2678(3)	10630(2)	66(2)
C(30)	8886(3)	2487(3)	10310(3)	83(2)

C(31)	8595(5)	1928(4)	10087(3)	107(3)
C(32)	7997(6)	1549(4)	10165(4)	112(3)
C(33)	7689(4)	1726(4)	10478(3)	109(3)
C(34)	7987(3)	2275(3)	10702(3)	82(2)
C(35)	9163(3)	3158(3)	11472(2)	70(2)
C(36)	9083(3)	2598(4)	11595(2)	82(2)
C(37)	9307(4)	2483(5)	12022(3)	113(3)
C(38)	9614(4)	2930(7)	12347(4)	130(4)
C(39)	9708(4)	3478(6)	12254(3)	126(4)
C(40)	9496(4)	3599(4)	11813(3)	116(3)

---

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 24:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindung  
 $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

Daten	$[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$
Formel	$\text{C}_{120}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{B}_3\text{O}_7\text{V}_4$
Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	2078.55
Kristallgröße, mm	0.15*0.2*0.8
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R3c
Z	6
$a$ , Å	25.632(6)
$c$ , Å	27.162(11)
$V$ , Å <sup>3</sup>	15455(8)
$d_{\text{calc}}$ , $\text{g/mol}^3$	1.340
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4
Temperatur, K	153
$\lambda$ , Å	1.54178(Cu-K $\alpha$ )
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	34.63
$F(000)$	6522
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\Theta$
2 $\Theta$ -Grenzen, Grad	$6.9 \leq 2\Theta \leq 120.0$
unabhängige Reflexe	4567
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	3822
Anzahl der Variablen (restraints)	444 (1)
Extinktionskoeffizient	0.000036(10)
Flack-Parameter	-0.029(9)
GooF on $F^2$ <sup>a</sup>	1.115
$R(wR^2)$ , % <sup>a, b, c</sup>	6.55 (12.79)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$     <sup>b</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$   
<sup>c</sup>  $wR^2 = \{ \sum [w (F_o - F_o^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2] \}^{1/2}$

**Tabelle 25:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{VO}\{\mu\text{-O}[\text{VO}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}_3](\text{BPh}_4)_3$

	x	y	z	U(eq)
V(1)	10007(1)	1322(1)	10001(1)	29(1)
V(2)	10000	0	10328(1)	31(1)
N(1)	9957(2)	1543(2)	10782(2)	35(1)
N(2)	10518(2)	2262(2)	10003(2)	35(1)
N(3)	10603(2)	1498(2)	9364(2)	39(1)
N(4)	10895(2)	1547(2)	10322(2)	31(1)
O(1)	9804(2)	514(2)	10109(2)	41(1)
O(2)	9418(2)	1257(2)	9741(2)	45(1)
O(3)	10000	0	10933(3)	58(2)
C(1)	10069(3)	2171(3)	10786(2)	39(1)
C(2)	10547(3)	2560(3)	10422(2)	37(1)
C(3)	10979(3)	3151(3)	10485(3)	50(2)
C(4)	11388(3)	3436(3)	10109(3)	61(2)
C(5)	11362(3)	3135(3)	9684(3)	53(2)
C(6)	10911(3)	2537(3)	9637(2)	43(2)
C(7)	10800(3)	2133(3)	9214(3)	51(2)
C(8)	11133(3)	1437(3)	9505(2)	40(1)
C(9)	11349(3)	1660(2)	10017(2)	35(1)
C(10)	11930(3)	1926(3)	10187(3)	46(2)
C(11)	12037(3)	2087(3)	10683(3)	50(2)
C(12)	11560(3)	1968(3)	10994(3)	45(2)
C(13)	10994(3)	1695(2)	10798(2)	33(1)
C(14)	10420(3)	1494(3)	11087(2)	40(1)
C(15)	9356(3)	1138(3)	10995(3)	48(2)
C(16)	10288(3)	1083(4)	8959(2)	58(2)
B(1)	8938(3)	3312(3)	10925(2)	36(1)
C(17)	9548(3)	3786(2)	10616(2)	34(1)
C(18)	9517(3)	4086(3)	10194(2)	41(1)
C(19)	10011(3)	4444(3)	9901(2)	45(2)
C(20)	10562(3)	4522(3)	10018(2)	41(1)
C(21)	10623(3)	4240(3)	10427(2)	43(1)
C(22)	10118(3)	3883(2)	10722(2)	38(1)
C(23)	8497(3)	3612(2)	10979(2)	39(1)
C(24)	8492(3)	3942(3)	11392(3)	46(2)
C(25)	8152(4)	4224(3)	11408(3)	61(2)
C(26)	7770(4)	4167(3)	11022(3)	63(2)
C(27)	7745(4)	3834(4)	10616(3)	59(2)
C(28)	8106(3)	3563(3)	10602(2)	49(2)
C(29)	8588(3)	2681(2)	10618(2)	35(1)
C(30)	8878(3)	2482(3)	10298(2)	44(2)

C(31)	8585(4)	1921(3)	10072(3)	54(2)
C(32)	7982(3)	1538(3)	10151(2)	51(2)
C(33)	7664(3)	1715(3)	10465(2)	50(2)
C(34)	7974(3)	2278(3)	10691(2)	39(1)
C(35)	9160(2)	3179(3)	11453(2)	36(1)
C(36)	9081(3)	2620(3)	11585(2)	39(1)
C(37)	9314(3)	2512(3)	12011(2)	47(2)
C(38)	9626(3)	2973(4)	12338(2)	54(2)
C(39)	9716(3)	3536(3)	12233(2)	47(2)
C(40)	9494(3)	3632(3)	11800(2)	44(1)

---

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 26:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
[Mn(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]\*H<sub>2</sub>O und [Mn(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]

Daten	[Mn(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]*H <sub>2</sub> O	[Mn(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]
Formel	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> MnO	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Mn
Molare Masse, g mol <sup>-1</sup>	412.22	478.37
Kristallgröße, mm	0.8*0.5*0.5	1.0*0.3*0.3
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	Cmc2(1)
Z	8	4
a, Å	13.322(4)	12.736(3)
b, Å	15.568(4)	11.898(3)
c, Å	18.166(5)	15.450(4)
V, Å <sup>3</sup>	3767.3(18)	2341.2(10)
d <sub>calc</sub> , g/mol <sup>3</sup>	1.453	1.357
Diffraktometer	Syntex P2 <sub>1</sub>	Syntex P2 <sub>1</sub>
Temperatur, K	293	293
λ, Å	0.71073(Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073(Mo-K <sub>α</sub> )
μ, cm <sup>-1</sup>	9.95	8.08
F(000)	1704	1004
Scan-Methode	ω-2θ	ω-2θ
2θ-Grenzen, Grad	4.6 ≤ 2θ ≤ 55.12	4.68 ≤ 2θ ≤ 55.12
unabhängige Reflexe	4340	1677
Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )	3047	1528
Anzahl der Variablen (restraints)	230	145 (1)
Flack-Parameter	---	- 0.01(3)
GooF on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	0.955	1.102
R (wR <sup>2</sup> ), % <sup>a, b, c</sup>	5.21 (13.28)	4.05 (10.32)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4 σ (F<sub>o</sub>)    <sup>b</sup> R = ∑ ||F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|| / ∑ |F<sub>o</sub>|  
<sup>c</sup> wR<sup>2</sup> = { ∑ [w (F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>)<sup>2</sup>] / ∑ [w (F<sub>o</sub>)<sup>2</sup>] }<sup>1/2</sup>

**Tabelle 27:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	147(1)	6679(1)	1342(1)	36(1)
Cl(1)	1576(1)	5845(1)	932(1)	73(1)
Cl(2)	-870(1)	5570(1)	1900(1)	75(1)
N(1)	-707(2)	6907(2)	222(1)	46(1)
N(2)	848(2)	7864(1)	839(1)	39(1)
N(3)	830(2)	7504(2)	2331(1)	42(1)
N(4)	-945(2)	7778(1)	1551(1)	39(1)
C(1)	-64(2)	7453(2)	-248(2)	54(1)
C(2)	511(2)	8119(2)	178(2)	44(1)
C(3)	713(3)	8943(2)	-83(2)	58(1)
C(4)	1254(3)	9494(2)	361(2)	67(1)
C(5)	1566(3)	9235(2)	1054(2)	58(1)
C(6)	1340(2)	8411(2)	1275(2)	42(1)
C(7)	1634(2)	8050(2)	2018(2)	51(1)
C(8)	8(2)	8036(2)	2651(2)	50(1)
C(9)	-722(2)	8347(2)	2085(2)	42(1)
C(10)	-1173(3)	9150(2)	2099(2)	55(1)
C(11)	-1853(3)	9362(2)	1558(2)	61(1)
C(12)	-2047(2)	8784(2)	994(2)	55(1)
C(13)	-1559(2)	7999(2)	1001(2)	44(1)
C(14)	-1676(2)	7332(2)	405(2)	55(1)
C(15)	-914(3)	6088(2)	-167(2)	68(1)
C(16)	1263(3)	6950(2)	2913(2)	60(1)
O(1)	6355(3)	1484(3)	3437(2)	105(1)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 28:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2]$

	x	y	z	U(eq)
Mn	10000	8673(1)	6637(1)	35(1)
Cl(1)	8492(1)	9117(1)	7519(1)	86(1)
N(1)	10000	6516(3)	6646(5)	38(1)
N(2)	8963(3)	8101(3)	5528(2)	44(1)
N(3)	10000	10245(4)	5569(3)	45(1)
C(1)	9056(5)	6225(4)	6137(4)	74(2)
C(2)	8819(3)	6997(4)	5393(3)	46(1)
C(3)	8460(4)	6611(4)	4597(4)	55(1)
C(4)	8262(4)	7339(4)	3938(4)	59(1)
C(5)	8468(4)	8457(5)	4068(4)	68(1)
C(6)	8817(4)	8816(4)	4872(3)	57(1)
C(7)	9046(6)	10048(5)	5041(5)	99(2)
C(8)	10000	5883(4)	7507(4)	45(1)
C(9)	10000	4606(5)	7378(6)	81(2)
C(10)	9044(5)	6217(5)	8028(4)	68(1)
C(11)	10000	11479(4)	5901(4)	47(1)
C(12)	10000	12314(6)	5130(6)	93(3)
C(13)	9045(5)	11690(4)	6435(5)	95(3)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 29:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
 $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$  und  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$

Daten	$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$	$[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$
Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{MnO}_4$	$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{Cl}_3\text{MnO}_4$
Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	534.71	618.87
Kristallgröße, mm	0.6*0.4*0.3	0.5*0.3*0.2
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma	Pbca
Z	4	8
$a$ , Å	13.812(2)	13.731(2)
$b$ , Å	9.850(2)	13.398(2)
$c$ , Å	16.933(3)	30.123(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2303.7(8)	5541.7(15)
$d_{\text{calc}}$ , $\text{g/mol}^3$	1.542	1.484
Diffraktometer	Syntex P2 <sub>1</sub>	Enraf-Nonius CAD 4
Temperatur, K	293	153
$\lambda$ , Å	0.71073(Mo-K $\alpha$ )	1.54178(Cu-K $\alpha$ )
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	9.56	68.69
Absorptionskorrektur	---	difabs
$F(000)$	1096	2576
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\Theta$	$\omega$ -2 $\Theta$
2 $\Theta$ -Grenzen, Grad	$4.78 \leq 2\Theta \leq 55.1$	$5.86 \leq 2\Theta \leq 152.80$
unabhängige Reflexe	2809	5810
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	2163	4987
Anzahl der Variablen	162	341
Extinktionskoeffizient	---	0.00008(2)
GooF on $F^2$ <sup>a</sup>	1.135	1.089
$R(wR^2)$ , % <sup>a, b, c</sup>	4.59 (10.83)	3.92 (10.60)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$     <sup>b</sup>  $R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$

<sup>c</sup>  $wR^2 = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / \sum [w(F_c)^2] \}^{1/2}$

**Tabelle 30:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	1831(1)	2500	4622(1)	32(1)
Cl(1)	1242(1)	818(1)	5354(1)	58(1)
N(1)	754(2)	2500	3581(2)	36(1)
N(2)	2473(2)	1158(2)	3853(1)	33(1)
N(3)	3393(2)	2500	5058(2)	37(1)
C(1)	968(2)	1253(3)	3127(2)	49(1)
C(2)	2016(2)	836(3)	3178(2)	39(1)
C(3)	2485(2)	116(3)	2591(2)	51(1)
C(4)	3428(2)	-283(3)	2711(2)	56(1)
C(5)	3895(2)	71(3)	3400(2)	48(1)
C(6)	3402(2)	821(2)	3963(2)	36(1)
C(7)	3838(2)	1250(3)	4738(2)	44(1)
C(8)	-281(3)	2500	3798(3)	52(1)
C(9)	3503(4)	2500	5934(2)	62(1)
Cl(2)	6557(1)	2500	4243(1)	48(1)
O(1)	6352(4)	2500	5071(2)	95(1)
O(2)	6117(2)	1329(3)	3905(2)	83(1)
O(3)	7544(3)	2500	4080(4)	117(2)
N(4)	9556(4)	2500	7246(3)	83(1)
C(10)	9167(4)	2500	6659(3)	57(1)
C(11)	8665(5)	2500	5907(3)	73(2)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 31:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{-t-Bu}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$

	x	y	z	U(eq)
Mn	5636(1)	2126(1)	6744(1)	16(1)
Cl(1)	6395(1)	706(1)	6925(1)	25(1)
Cl(2)	4317(1)	1789(1)	7158(1)	23(1)
N(1)	4945(2)	1868(2)	6020(1)	19(1)
N(2)	6762(2)	2493(2)	6347(1)	20(1)
N(3)	6603(2)	3264(2)	7168(1)	19(1)
N(4)	5071(2)	3463(2)	6566(1)	19(1)
C(1)	5658(2)	2362(2)	5721(1)	22(1)
C(2)	6677(2)	2410(2)	5906(1)	21(1)
C(3)	7493(2)	2474(2)	5636(1)	27(1)
C(4)	8389(2)	2653(2)	5828(1)	30(1)
C(5)	8448(2)	2813(2)	6283(1)	28(1)
C(6)	7615(2)	2737(2)	6538(1)	22(1)
C(7)	7595(2)	2931(2)	7031(1)	23(1)
C(8)	6392(2)	4253(2)	6967(1)	22(1)
C(9)	5412(2)	4308(2)	6747(1)	22(1)
C(10)	4926(2)	5204(2)	6682(1)	28(1)
C(11)	4117(2)	5222(2)	6408(1)	30(1)
C(12)	3824(2)	4355(2)	6196(1)	25(1)
C(13)	4309(2)	3480(2)	6281(1)	20(1)
C(14)	4064(2)	2499(2)	6062(1)	22(1)
C(15)	4694(2)	824(2)	5850(1)	23(1)
C(16)	4160(2)	855(2)	5402(1)	29(1)
C(17)	5641(2)	232(2)	5795(1)	32(1)
C(18)	4051(2)	298(2)	6188(1)	31(1)
C(19)	6501(2)	3303(2)	7674(1)	22(1)
C(20)	6556(2)	2249(2)	7864(1)	28(1)
C(21)	7301(2)	3946(2)	7884(1)	30(1)
C(22)	5500(2)	3744(2)	7786(1)	28(1)
Cl(3)	6234(1)	2569(1)	4394(1)	27(1)
O(1)	5795(2)	2294(2)	3980(1)	41(1)
O(2)	5501(2)	2949(2)	4689(1)	55(1)
O(3)	6925(2)	3353(2)	4322(1)	57(1)
O(4)	6721(3)	1738(2)	4588(1)	73(1)
N(5)	1541(3)	216(3)	4153(1)	62(1)
C(23)	1474(3)	-54(2)	4509(1)	43(1)
C(24)	1390(3)	-392(3)	4963(1)	51(1)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 32:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindung  
 $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{BPh}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$

Daten	$[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{BPh}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$
Formel	$\text{C}_{82}\text{H}_{85}\text{N}_8\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{O}_{1.5}$
Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	1408.98
Kristallgröße, mm	0.5*0.2*0.2
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
<i>Z</i>	2
<i>a</i> , Å	12.174(2)
<i>b</i> , Å	17.511(3)
<i>c</i> , Å	19.671(3)
$\alpha$ , deg	105.59(10)
$\beta$ , deg	93.70(10)
$\gamma$ , deg	104.52(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3870(11)
<i>d</i> <sub>calc</sub> , $\text{g/mol}^3$	1.209
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4
Temperatur, K	293
$\lambda$ , Å	1.54178(Cu-K $\alpha$ )
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	36.70
<i>F</i> (000)	1478
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\Theta$
2 $\Theta$ -Grenzen, Grad	$5.46 \leq 2\Theta \leq 120$
unabhängige Reflexe	11508
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	6443
Anzahl der Variablen (restraints)	909 (7)
Extinktionskoeffizient	0.00055(9)
GooF on $F^2$ <sup>a</sup>	1.194
<i>R</i> ( <i>wR</i> <sup>2</sup> ), % <sup>a, b, c</sup>	6.33 (15.66)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$     <sup>b</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

<sup>c</sup>  $wR^2 = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / \sum [w(F_c)^2] \}^{1/2}$

**Tabelle 33:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\{\text{Mn}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}\}_2\text{O}](\text{BPh}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	1161(1)	6802(1)	2285(1)	57(1)
Mn(2)	2736(1)	8872(1)	2588(1)	57(1)
O	1931(4)	7849(3)	2474(2)	60(1)
Cl(1)	4448(2)	8801(1)	3061(1)	93(1)
Cl(2)	744(2)	6484(2)	1082(1)	104(1)
N(1)	2668(5)	6289(4)	2423(4)	69(2)
N(2)	366(5)	5604(3)	2219(3)	65(2)
N(3)	-657(5)	6857(4)	2542(3)	63(2)
N(4)	1256(4)	6852(3)	3352(3)	55(1)
C(1)	2221(7)	5381(5)	2181(5)	88(3)
C(2)	999(7)	5086(5)	2271(4)	71(2)
C(3)	530(9)	4346(5)	2382(5)	92(3)
C(4)	-612(10)	4122(6)	2443(6)	114(4)
C(5)	-1266(8)	4648(5)	2391(5)	99(3)
C(6)	-764(7)	5387(5)	2280(4)	72(2)
C(7)	-1380(7)	6005(5)	2204(5)	80(2)
C(8)	-603(6)	7105(5)	3324(4)	72(2)
C(9)	342(6)	6893(4)	3695(4)	60(2)
C(10)	316(7)	6761(5)	4355(4)	73(2)
C(11)	1226(7)	6565(5)	4650(4)	79(2)
C(12)	2143(7)	6493(5)	4282(4)	73(2)
C(13)	2135(6)	6644(4)	3639(4)	59(2)
C(14)	3098(6)	6608(5)	3196(4)	73(2)
C(15)	3615(7)	6546(6)	2023(5)	94(3)
C(16)	-1110(7)	7420(5)	2240(5)	84(2)
N(5)	2229(5)	9583(4)	3639(3)	66(2)
N(6)	3436(5)	10068(4)	2631(3)	65(2)
N(7)	2948(5)	8767(4)	1430(3)	67(2)
N(8)	1319(5)	9172(3)	2237(3)	56(1)
C(17)	3119(7)	10394(5)	3853(4)	76(2)
C(18)	3400(6)	10673(5)	3216(5)	70(2)
C(19)	3646(7)	11479(5)	3210(5)	85(2)
C(20)	3966(7)	11669(6)	2605(6)	93(3)
C(21)	4008(7)	11056(6)	2007(5)	88(3)
C(22)	3722(6)	10257(5)	2029(5)	73(2)
C(23)	3748(8)	9551(5)	1417(5)	89(3)
C(24)	1786(7)	8632(5)	1059(4)	75(2)
C(25)	1059(6)	9046(4)	1542(4)	64(2)
C(26)	138(7)	9271(6)	1274(5)	87(3)

C(27)	-473(8)	9649(6)	1758(6)	97(3)
C(28)	-171(7)	9810(5)	2472(5)	82(2)
C(29)	728(6)	9564(4)	2701(4)	59(2)
C(30)	1078(7)	9662(5)	3468(4)	78(2)
C(31)	2285(8)	9184(5)	4205(4)	87(3)
C(32)	3413(8)	8070(5)	1109(4)	90(3)
B(1)	-3697(6)	6711(5)	4525(5)	56(2)
C(33)	-4632(5)	6997(4)	5045(4)	56(2)
C(34)	-5107(6)	6546(4)	5500(4)	63(2)
C(35)	-5914(6)	6764(5)	5927(4)	71(2)
C(36)	-6258(6)	7444(5)	5921(4)	74(2)
C(37)	-5830(6)	7898(5)	5482(4)	71(2)
C(38)	-5036(6)	7677(4)	5054(4)	62(2)
C(39)	-2927(6)	7543(4)	4361(4)	59(2)
C(40)	-3315(6)	7881(5)	3860(4)	73(2)
C(41)	-2728(8)	8597(5)	3742(5)	85(3)
C(42)	-1694(8)	9039(5)	4139(5)	86(3)
C(43)	-1235(7)	8756(5)	4650(5)	77(2)
C(44)	-1853(6)	8018(4)	4756(4)	66(2)
C(45)	-2845(6)	6317(4)	4932(5)	66(2)
C(46)	-2373(7)	6642(6)	5647(5)	84(2)
C(47)	-1615(7)	6332(7)	5972(6)	101(3)
C(48)	-1305(8)	5660(8)	5582(8)	117(4)
C(49)	-1750(8)	5308(6)	4889(7)	109(4)
C(50)	-2507(7)	5627(5)	4567(5)	84(2)
C(51)	-4392(6)	5982(4)	3801(4)	60(2)
C(52)	-5284(6)	5319(4)	3844(4)	65(2)
C(53)	-5796(7)	4642(5)	3263(5)	78(2)
C(54)	-5438(8)	4597(6)	2608(5)	87(3)
C(55)	-4585(7)	5230(6)	2539(5)	84(2)
C(56)	-4081(6)	5905(5)	3124(4)	75(2)
B(2)	8135(6)	11554(5)	1522(4)	54(2)
C(57)	7704(6)	10674(4)	862(4)	56(2)
C(58)	8465(6)	10325(4)	448(4)	62(2)
C(59)	8094(7)	9552(4)	-55(4)	65(2)
C(60)	6965(7)	9107(5)	-180(4)	75(2)
C(61)	6191(7)	9443(5)	191(4)	78(2)
C(62)	6566(6)	10209(5)	697(4)	72(2)
C(63)	7211(6)	12090(4)	1494(4)	57(2)
C(64)	6855(6)	12554(4)	2086(4)	64(2)
C(65)	6106(7)	13029(4)	2041(4)	70(2)
C(66)	5678(7)	13049(5)	1398(5)	81(2)
C(67)	5943(8)	12582(6)	790(5)	98(3)
C(68)	6705(7)	12122(5)	852(4)	85(3)
C(69)	8180(6)	11372(4)	2299(4)	56(2)
C(70)	7391(6)	10727(5)	2442(4)	71(2)
C(71)	7359(8)	10602(6)	3105(5)	83(2)
C(72)	8166(9)	11133(7)	3665(5)	89(3)

C(73)	8958(9)	11778(6)	3565(4)	86(3)
C(74)	8959(7)	11897(5)	2896(4)	73(2)
C(75)	9411(6)	12068(4)	1386(4)	61(2)
C(76)	9530(8)	12570(5)	950(5)	90(3)
C(77)	10583(12)	12935(7)	778(6)	120(4)
C(78)	11562(10)	12803(7)	1049(7)	119(4)
C(79)	11494(8)	12311(7)	1478(6)	103(3)
C(80)	10431(6)	11948(5)	1648(5)	80(2)
C(81)	7470(3)	4591(16)	293(13)	320(3)
C(82)	7270(3)	5359(18)	133(11)	360(5)
O(2)	6693(18)	5810(15)	634(10)	350(3)
C(83)	6670(2)	6538(18)	441(12)	270(3)
C(84)	6220(2)	7158(19)	975(14)	350(4)

---

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 34:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
[Cr(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]\*MeCN und [Cr(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]

Daten	[Cr(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]*MeCN	[Cr(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]
Formel	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> CrO <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> CrO <sub>3</sub>
Molare Masse, g mol <sup>-1</sup>	417.39	404.39
Kristallgröße, mm	0.5*0.4*0.2	0.6*0.3*0.3
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/m
Z	4	2
a, Å	12.411(8)	9.242(3)
b, Å	8.610(3)	11.822(4)
c, Å	17.633(6)	9.377(2)
β, deg	96.06(5)	119.30(2)
V, Å <sup>3</sup>	1873.7(2)	893.5(5)
d <sub>calc</sub> , g/mol <sup>3</sup>	1.480	1.503
Diffraktometer	Hilger&Watts	Hilger&Watts
Temperatur, K	153	153
λ, Å	0.71073(Mo-K <sub>α</sub> )	0.71073(Mo-K <sub>α</sub> )
μ, cm <sup>-1</sup>	6.42	6.69
F(000)	864	420
Scan-Methode	ω-2θ	ω-2θ
2θ-Grenzen, Grad	4.64 ≤ 2θ ≤ 55.12	4.98 ≤ 2θ ≤ 55.12
unabhängige Reflexe	4328	2144
Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )	3167	1845
Anzahl der Variablen	265	136
GooF on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.226	1.121
R (wR <sup>2</sup> ), % <sup>a, b, c</sup>	7.99 (19.12)	3.95 (9.07)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4 σ (F<sub>o</sub>)    <sup>b</sup> R = ∑ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / ∑ |F<sub>o</sub>|

<sup>c</sup> wR<sup>2</sup> = { ∑ [w (F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>)<sup>2</sup>] / ∑ [w (F<sub>o</sub>)<sup>2</sup>] }<sup>1/2</sup>

**Tabelle 35:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Cr}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$

	x	y	z	U(eq)
Cr	7566(1)	2559(1)	376(1)	17(1)
N(1)	7377(4)	4339(5)	-470(3)	21(1)
N(2)	6311(3)	1540(5)	-460(3)	17(1)
N(3)	7485(4)	-1986(5)	-216(3)	17(1)
N(4)	8476(3)	1571(5)	-508(3)	16(1)
C(1)	6259(5)	4248(7)	-867(4)	25(1)
C(2)	5918(4)	2600(7)	-999(3)	19(1)
C(3)	5222(5)	2168(7)	-1628(3)	24(1)
C(4)	4918(5)	631(7)	-1729(3)	26(1)
C(5)	5322(4)	-443(7)	-1191(3)	20(1)
C(6)	6031(4)	32(6)	-562(3)	17(1)
C(7)	6505(4)	-1191(6)	-9(3)	18(1)
C(8)	8539(4)	-1179(6)	-40(3)	16(1)
C(9)	8784(4)	63(6)	-603(3)	17(1)
C(10)	9295(4)	-406(7)	-1237(3)	21(1)
C(11)	9451(5)	677(7)	-1803(3)	24(1)
C(12)	9083(5)	2178(7)	-1729(3)	26(1)
C(13)	8614(4)	2605(7)	-1077(3)	20(1)
C(14)	8258(5)	4227(7)	-975(4)	27(1)
C(15)	6660(5)	3530(7)	980(4)	25(1)
O(1)	6103(4)	4078(6)	1399(3)	38(1)
C(16)	7742(4)	1205(6)	1184(3)	20(1)
O(2)	7865(4)	549(5)	1766(2)	32(1)
C(17)	8718(4)	3503(6)	907(3)	21(1)
O(3)	9464(3)	4049(5)	1281(3)	31(1)
N(5)	2922(4)	2288(7)	6976(3)	32(1)
C(18)	2567(4)	2666(7)	7516(3)	23(1)
C(19)	2110(6)	3133(8)	8204(4)	34(2)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 36:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Cr}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

	x	y	z	U(eq)
Cr	2414(1)	2500	2665(1)	13(1)
N(1)	2379(3)	2500	332(3)	14(1)
N(2)	4562(2)	1402(1)	3239(2)	14(1)
N(3)	6602(3)	2500	7096(3)	16(1)
C(1)	3245(2)	1458(2)	279(2)	16(1)
C(2)	4751(2)	1214(2)	1909(2)	15(1)
C(3)	6220(2)	830(2)	2019(2)	20(1)
C(4)	7571(3)	613(2)	3548(3)	24(1)
C(5)	7400(2)	807(2)	4916(2)	22(1)
C(6)	5899(2)	1213(2)	4732(2)	16(1)
C(7)	5777(2)	1440(2)	6254(2)	17(1)
C(8)	702(3)	2500	-1141(3)	20(1)
C(9)	6741(4)	2500	8721(3)	24(1)
C(10)	2191(4)	2500	4500(4)	23(1)
O(1)	1831(3)	2500	5542(3)	40(1)
C(11)	812(2)	1414(2)	2009(2)	18(1)
O(2)	-229(2)	726(1)	1649(2)	27(1)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 37:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
[Cr(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>] und [Mo(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]

Daten	[Cr(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[Mo(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]
Formel	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> CrO <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> MoO <sub>3</sub>
Molare Masse, g mol <sup>-1</sup>	529.60	448.33
Kristallgröße, mm	1.0*0.1*0.15	0.25*0.4*0.4
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pnma	P2(1)/m
Z	4	2
a, Å	17.015(53)	9.371(3)
b, Å	12.006(40)	11.780(3)
c, Å	12.211(99)	9.551(2)
β, deg	90	118.96(2)
V, Å <sup>3</sup>	2495(23)	922.5(4)
d <sub>calc</sub> , g/mol <sup>3</sup>	1.301	1.614
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4	Hilger&Watts
Temperatur, K	153	293
λ, Å	1.54178(Cu-K <sub>α</sub> )	0.71073(Mo-K <sub>α</sub> )
μ, cm <sup>-1</sup>	40.36	7.39
Absorptionskorrektur	difabs	keine
F(000)	1032	456
Scan-Methode	ω-2θ	ω-2θ
2θ-Grenzen, Grad	8.92 ≤ 2θ ≤ 129.98	4.9 ≤ 2θ ≤ 55.1
unabhängige Reflexe	2232	2167
Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4 σ (F <sub>o</sub> )	1353	1994
Anzahl der Variablen	166	136
GooF on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.144	1.181
R (wR <sup>2</sup> ), % <sup>a, b, c</sup>	5.51 (13.78)	3.11 (7.05)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4 σ (F<sub>o</sub>)      <sup>b</sup> R = ∑ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / ∑ |F<sub>o</sub>|  
<sup>c</sup> wR<sup>2</sup> = { ∑ [w (F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>)<sup>2</sup>] / ∑ [w (F<sub>c</sub>)<sup>2</sup>] }<sup>1/2</sup>

**Tabelle 38:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3]$

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	1385(1)	2500	668(1)	43(1)
N(1)	2396(3)	2500	-563(5)	47(1)
N(2)	891(2)	1437(3)	-616(3)	42(1)
N(3)	-943(3)	2500	-286(4)	44(1)
C(1)	2253(3)	1489(4)	-1229(4)	61(1)
C(2)	1412(3)	1212(4)	-1421(4)	46(1)
C(3)	1196(3)	732(4)	-2397(4)	59(1)
C(4)	428(3)	461(5)	-2576(5)	64(2)
C(5)	-108(3)	703(4)	-1784(4)	56(1)
C(6)	126(3)	1206(4)	-818(4)	43(1)
C(7)	-494(3)	1486(4)	14(4)	47(1)
C(8)	3279(4)	2500	-212(6)	56(2)
C(9)	3465(3)	1497(6)	489(6)	95(2)
C(10)	3825(5)	2500	-1190(8)	93(3)
C(11)	-1761(4)	2500	171(6)	48(2)
C(12)	-1762(5)	2500	1416(7)	82(3)
C(13)	-2196(3)	1487(5)	-262(5)	79(2)
C(14)	1763(3)	1421(4)	1565(4)	52(1)
C(15)	653(4)	2500	1734(6)	57(2)
O(1)	1931(2)	728(3)	2201(3)	70(1)
O(2)	279(3)	2500	2540(5)	82(2)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 39:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

	x	y	z	U(eq)
Mo	5342(1)	2500	2721(1)	25(1)
N(1)	2886(3)	2500	377(3)	28(1)
N(2)	3623(2)	1378(2)	3289(2)	27(1)
N(3)	5401(4)	2500	7056(4)	33(1)
C(1)	2010(3)	1454(2)	384(3)	34(1)
C(2)	2139(3)	1219(2)	1990(3)	29(1)
C(3)	793(3)	857(2)	2114(4)	41(1)
C(4)	962(4)	654(3)	3609(4)	51(1)
C(5)	2455(4)	833(3)	4936(4)	44(1)
C(6)	3767(3)	1210(2)	4757(3)	30(1)
C(7)	5370(3)	1436(2)	6222(3)	34(1)
C(8)	3042(5)	2500	-1100(4)	41(1)
C(9)	6864(6)	2500	8633(5)	51(1)
C(10)	7475(5)	2500	4622(5)	42(1)
C(11)	6318(3)	1360(2)	1993(3)	35(1)
O(1)	8813(4)	2500	5675(4)	78(1)
O(2)	6916(3)	664(2)	1566(3)	54(1)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$  ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 40:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
 $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$  und  $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$

Daten	$[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$	$[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$
Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{MoO}_3$	$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{WO}_3$
Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	573.55	661.46
Kristallgröße, mm	0.4*0.1*0.1	0.5*0.2*0.1
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma	Pnma
Z	4	4
a, Å	17.704(33)	17.689(17)
b, Å	11.669(18)	11.795(4)
c, Å	12.420(22)	12.372(7)
V, Å <sup>3</sup>	2566(8)	2581(3)
$d_{\text{calc}}$ , $\text{g/mol}^3$	1.477	1.702
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4	Hilger&Watts
Temperatur, K	153	153
$\lambda$ , Å	1.54178(Cu-K $\alpha$ )	0.71073(Mo-K $\alpha$ )
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	44.94	45.14
Absorptionskorrektur	difabs	difabs
F(000)	1180	1320
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\Theta$	$\omega$ -2 $\Theta$
2 $\Theta$ -Grenzen, Grad	$8.7 \leq 2\Theta \leq 152.82$	$4.6 \leq 2\Theta \leq 55.2$
unabhängige Reflexe	2836	3139
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	2360	2520
Anzahl der Variablen (restraints)	195 (0)	195 (2)
GooF on $F^2$ <sup>a</sup>	1.122	1.057
R ( $wR^2$ ), % <sup>a, b, c</sup>	5.10 (13.31)	3.49 (7.02)
Extinktionskoeffizient	0.0016(2)	---

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$     <sup>b</sup>  $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$   
<sup>c</sup>  $wR^2 = \{ \sum [w (F_o - F_o^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2] \}^{1/2}$

**Tabelle 41:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{-t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$

	x	y	z	U(eq)
Mo	1322(1)	2500	4211(1)	16(1)
N(1)	2343(3)	2500	5480(4)	18(1)
N(2)	882(2)	1376(3)	5628(3)	17(1)
N(3)	-890(3)	2500	5419(4)	6(1)
C(1)	2217(3)	1464(4)	6148(4)	27(1)
C(2)	1409(2)	1186(4)	6399(4)	21(1)
C(3)	1231(3)	716(5)	7394(4)	28(1)
C(4)	489(3)	456(5)	7632(4)	31(1)
C(5)	-60(3)	701(4)	6878(4)	24(1)
C(6)	148(2)	1172(4)	5883(3)	18(1)
C(7)	-473(2)	1461(4)	5098(3)	17(1)
C(8)	3179(4)	2500	5106(5)	24(1)
C(9)	3338(3)	1456(6)	4408(6)	54(2)
C(10)	3726(4)	2500	6057(7)	47(2)
C(11)	-1692(3)	2500	5021(5)	21(1)
C(12)	-2093(3)	1451(5)	5489(5)	36(1)
C(13)	-1745(4)	2500	3794(6)	41(2)
C(14)	506(4)	2500	3185(5)	23(1)
C(15)	1695(2)	1367(4)	3208(4)	23(1)
O(2)	1874(2)	693(3)	2555(3)	32(1)
O(1)	52(3)	2500	2501(4)	33(1)
C(16)	825(19)	2020(42)	338(30)	78(18)
C(17)	648(16)	3205(34)	324(17)	38(5)
N(4)	519(8)	4211(16)	306(9)	69(4)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 42:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{W}(\text{L-N}_4\text{t-Bu}_2)(\text{CO})_3] \cdot \text{MeCN}$

	x	y	z	U(eq)
W(1)	1314(1)	2500	793(1)	16(1)
N(1)	2333(3)	2500	-476(5)	17(1)
N(2)	872(2)	1388(3)	-617(3)	16(1)
N(3)	-905(3)	2500	-413(5)	18(1)
C(1)	2212(3)	1463(5)	-1147(5)	27(1)
C(2)	1401(3)	1187(4)	-1399(4)	20(1)
C(3)	1220(3)	703(4)	-2388(4)	28(1)
C(4)	480(3)	437(5)	-2614(4)	28(1)
C(5)	-67(3)	687(4)	-1860(4)	23(1)
C(6)	139(2)	1172(4)	-877(4)	19(1)
C(7)	-486(3)	1454(4)	-80(4)	17(1)
C(8)	3178(4)	2500	-101(6)	22(2)
C(9)	3720(5)	2500	-1054(7)	49(3)
C(10)	3334(3)	1464(7)	609(6)	55(2)
C(11)	-1710(4)	2500	-19(6)	22(2)
C(12)	-2112(3)	1461(5)	-485(6)	36(2)
C(13)	-1765(5)	2500	1215(7)	44(2)
C(14)	492(4)	2500	1814(5)	18(1)
O(1)	27(3)	2500	2499(4)	30(1)
C(15)	1693(3)	1351(4)	1792(4)	22(1)
O(2)	1880(2)	667(3)	2431(3)	32(1)
C(16)	670(2)	1749(17)	4620(3)	46(7)
C(17)	760(3)	2960(16)	4710(4)	60(8)
N(5)	541(9)	816(14)	4696(11)	66(4)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 43:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
 $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$

Daten	$[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$
Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\text{Ru}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Ru}$
Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	565.83	650.44
Kristallgröße, mm	0.6*0.4*0.4	0.4*0.4*0.3
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pnma	P2(1)/n
Z	4	4
a, Å	11.492(2)	9.713(3)
b, Å	15.114(2)	16.268(4)
c, Å	12.243(2)	17.144(9)
$\beta$ , deg	90	91.47(3)
V, Å <sup>3</sup>	2126.5(6)	2708.1(18)
$d_{\text{calc}}$ , $\text{g/mol}^3$	1.767	1.595
Diffraktometer	Syntex P2 <sub>1</sub>	Hilger&Watts
Temperatur, K	293	153
$\lambda$ , Å	0.71073(Mo-K $\alpha$ )	0.71073(Mo-K $\alpha$ )
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	11.5	8.3
F(000)	1140	1320
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\Theta$	$\omega$ -2 $\Theta$
2 $\Theta$ -Grenzen, Grad	$4.28 \leq 2\Theta \leq 60.14$	$4.76 \leq 2\Theta \leq 55.20$
unabhängige Reflexe	3172	6254
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	2672	4705
Anzahl der Variablen	152	344
GooF on $F^2$ <sup>a</sup>	1.007	1.074
R ( $wR^2$ ), % <sup>a, b, c</sup>	3.44 (8.87)	6.45 (15.25)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$     <sup>b</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$   
<sup>c</sup>  $wR^2 = \{ \sum [w (F_o - F_o^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2] \}^{1/2}$

**Tabelle 44:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

	x	y	z	U(eq)
Ru	1725(1)	2500	9570(1)	21(1)
Cl(2)	2935(1)	3643(1)	8899(1)	36(1)
N(1)	2338(2)	2500	11215(2)	28(1)
N(2)	637(2)	3398(1)	10198(1)	24(1)
N(3)	426(2)	2500	8322(2)	29(1)
C(1)	1890(2)	3326(2)	11745(2)	37(1)
C(2)	766(2)	3638(2)	11255(2)	29(1)
C(3)	-60(2)	4171(2)	11748(2)	38(1)
C(4)	-1003(2)	4451(2)	11149(2)	40(1)
C(5)	-1134(2)	4193(2)	10074(2)	35(1)
C(6)	-298(2)	3645(2)	9613(2)	28(1)
C(7)	-286(2)	3323(2)	8458(2)	38(1)
C(15)	3641(3)	2500	11330(3)	43(1)
C(16)	901(3)	2500	7179(3)	42(1)
Cl(1)	2121(1)	2500	4657(1)	37(1)
C(17)	5474(2)	4667(2)	9827(2)	32(1)
O(1)	5631(2)	4076(1)	10600(2)	42(1)
O(2)	5974(2)	4702(1)	8969(2)	46(1)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 45:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	1997(1)	1600(1)	3188(1)	22(1)
N(1)	424(5)	2513(3)	3041(3)	28(1)
N(2)	3179(5)	2577(3)	3041(3)	25(1)
N(3)	3912(5)	1082(3)	3602(3)	27(1)
N(4)	1978(5)	2006(3)	4281(3)	24(1)
C(1)	1095(7)	3227(3)	2655(4)	34(1)
C(2)	2584(6)	3306(3)	2907(3)	28(1)
C(3)	3340(8)	4028(4)	2974(4)	39(2)
C(4)	4708(8)	3984(4)	3191(5)	45(2)
C(5)	5328(7)	3231(4)	3337(4)	40(2)
C(6)	4530(6)	2524(4)	3256(4)	32(1)
C(7)	5048(6)	1653(4)	3349(4)	36(1)
C(8)	3837(7)	1065(4)	4478(4)	34(1)
C(9)	3025(6)	1785(3)	4756(3)	30(1)
C(10)	3217(8)	2182(5)	5473(4)	49(2)
C(11)	2325(8)	2827(5)	5658(4)	50(2)
C(12)	1298(8)	3053(5)	5136(4)	46(2)
C(13)	1115(6)	2628(4)	4450(3)	31(1)
C(14)	-16(6)	2748(4)	3848(3)	34(1)
C(15)	-829(7)	2278(4)	2569(4)	38(1)
C(16)	4279(7)	234(4)	3345(4)	38(2)
N(5)	2107(6)	1259(3)	2046(3)	32(1)
C(17)	2189(9)	1086(4)	1405(4)	45(2)
C(18)	2286(13)	828(6)	583(5)	76(3)
N(6)	704(5)	632(3)	3422(3)	27(1)
C(19)	-58(6)	134(4)	3583(4)	31(1)
C(20)	-1058(7)	-494(4)	3781(5)	45(2)
Cl(1)	2640(2)	3328(1)	384(1)	44(1)
O(1)	1436(8)	3493(7)	791(5)	114(3)
O(2)	3111(17)	3993(8)	24(7)	185(6)
O(3)	2217(10)	2732(6)	-179(5)	105(3)
O(4)	3577(10)	2992(7)	917(7)	141(4)
Cl(2)	1744(2)	4946(1)	6629(1)	36(1)
O(5)	1841(6)	5680(3)	7085(4)	59(2)
O(6)	2623(8)	4986(5)	5988(3)	91(3)
O(7)	362(8)	4808(6)	6389(5)	104(3)
O(8)	2165(9)	4287(4)	7118(4)	90(3)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 46:** Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindungen  
 $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$

Daten	$[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$
Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{Ru}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_5\text{Ru}$
Molare Masse, $\text{g mol}^{-1}$	624.36	532.35
Kristallgröße, mm	0.3*0.5*0.9	0.5*0.2*0.1
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	Pnma
Z	4	4
a, Å	10.064(6)	13.619(4)
b, Å	13.669(8)	9.813(5)
c, Å	16.332(10)	17.081(10)
V, Å <sup>3</sup>	2247(2)	2282.8(19)
$d_{\text{calc}}$ , $\text{g/mol}^3$	1.846	1.668
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD 4	Hilger&Watts
Temperatur, K	153	153
$\lambda$ , Å	1.54178(Cu-K $\alpha$ )	0.71073(Mo-K $\alpha$ )
$\mu$ , $\text{cm}^{-1}$	84.29	9.62
Absorptionskorrektur	difabs	difabs
F(000)	1256	1160
Scan-Methode	$\omega$ -2 $\Theta$	$\omega$ -2 $\Theta$
2 $\Theta$ -Grenzen, Grad	$8.44 \leq 2\Theta \leq 152.78$	$4.76 \leq 2\Theta \leq 55.08$
unabhängige Reflexe	2678	2786
Reflexe mit $F_o > 4 \sigma(F_o)$	2677	2206
Anzahl der Variablen (restraints)	320 (0)	199 (7)
Extinktionskoeffizient	0.00042(10)	---
Flack-Parameter	-0.005(13)	---
GooF on $F^2$ <sup>a</sup>	1.084	1.103
R ( $wR^2$ ), % <sup>a, b, c</sup>	3.30 (9.07)	7.77 (23.82)

<sup>a</sup> für alle Reflexe mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$     <sup>b</sup>  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$   
<sup>c</sup>  $wR^2 = \{ \sum [w(F_o - F_o^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$

**Tabelle 47:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$

	x	y	z	U(eq)
Ru	1607(1)	5833(1)	3135(1)	19(1)
N(1)	3509(4)	6494(3)	3312(2)	24(1)
N(2)	2716(4)	4986(3)	2363(2)	23(1)
N(3)	53(4)	5168(3)	2423(3)	24(1)
N(4)	1648(4)	6730(3)	2136(2)	21(1)
C(1)	4539(5)	5785(4)	2997(3)	26(1)
C(2)	4017(5)	5183(4)	2298(3)	25(1)
C(3)	4751(5)	4788(4)	1669(3)	29(1)
C(4)	4118(6)	4177(4)	1123(3)	32(1)
C(5)	2778(6)	3965(4)	1197(3)	31(1)
C(6)	2082(5)	4408(3)	1830(3)	24(1)
C(7)	636(5)	4257(4)	2035(3)	29(1)
C(8)	-341(5)	5898(4)	1773(3)	31(1)
C(9)	795(5)	6557(4)	1524(3)	27(1)
C(10)	947(6)	7007(4)	783(3)	31(1)
C(11)	2004(6)	7661(4)	679(3)	31(1)
C(12)	2912(6)	7805(4)	1314(3)	29(1)
C(13)	2702(5)	7317(3)	2047(3)	21(1)
C(14)	3525(5)	7419(3)	2809(3)	24(1)
C(15)	3897(5)	6767(4)	4155(3)	27(1)
C(16)	-1193(5)	4865(4)	2866(4)	33(1)
C(17)	575(5)	6724(3)	3770(3)	24(1)
O(1)	-30(4)	7264(3)	4142(3)	36(1)
C(18)	1643(6)	4950(3)	4065(3)	26(1)
O(2)	1653(6)	4513(3)	4635(2)	43(1)
Cl(1)	2740(1)	665(1)	-7(1)	29(1)
O(3)	2794(4)	917(3)	-867(2)	40(1)
O(4)	1487(5)	219(4)	162(3)	48(1)
O(5)	2885(4)	1540(4)	468(3)	48(1)
O(6)	3798(5)	1(4)	178(3)	51(1)
Cl(2)	6863(1)	7602(1)	1651(1)	30(1)
O(7)	6980(5)	7379(4)	2510(3)	47(1)
O(8)	6281(7)	6782(3)	1242(3)	57(2)
O(9)	8163(5)	7800(4)	1336(3)	55(1)
O(10)	6056(4)	8446(3)	1540(3)	48(1)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 48:** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für alle Nichtwasserstoffatome in dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$

	x	y	z	U(eq)
Ru	8133(1)	2500	4539(1)	32(1)
Cl	8849(6)	4282(6)	5315(4)	55(1)
C(10)	8713(15)	1270(2)	5266(10)	43(5)
O(1)	9069(11)	643(14)	5743(9)	62(4)
N(1)	6675(8)	2500	5048(5)	42(2)
N(2)	7469(4)	1138(5)	3815(3)	31(1)
N(3)	9197(6)	2500	3582(6)	41(2)
C(1)	6175(6)	1224(9)	4756(5)	45(2)
C(2)	6542(6)	804(8)	3952(4)	39(2)
C(3)	6021(6)	69(9)	3402(5)	47(2)
C(4)	6459(6)	-281(9)	2711(5)	49(2)
C(5)	7423(6)	121(9)	2565(5)	47(2)
C(6)	7918(6)	823(8)	3143(5)	42(2)
C(7)	8994(6)	1236(9)	3116(6)	51(2)
C(8)	6625(11)	2500	5917(7)	55(3)
C(9)	10262(8)	2500	3788(8)	49(3)
Cl(2)	3424(3)	2557(19)	4268(2)	58(2)
O(2)	3780(3)	1311(19)	3937(16)	120(13)
O(3)	3935(19)	3570(3)	3827(13)	114(12)
O(4)	3730(9)	2590(6)	5069(5)	82(7)
O(5)	2433(8)	3020(3)	4192(9)	135(17)
N(4)	591(8)	2500	7251(8)	61(3)
C(20)	914(8)	2500	6670(7)	41(2)
C(21)	1370(12)	2500	5916(9)	64(4)

Der isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) ist definiert als:  $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

## NMR-spektroskopische Charakterisierung:

### 1. $[\text{Ru}[\text{L-N}_4\text{Me}_2](\text{CO})\text{H}](\text{BPh}_4)$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200 MHz):  $\delta = -10.37$  (s, Ru-H, 1H), 2.98 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H), 4.11 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 15.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.14 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 15.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.30 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 15.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.32 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 15.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H) 6.8-7.02 und 7.23-7.33 (m, Ph-H, 20H und 2\*B-Teil, 3,5-Py-H, 4H), 7.60 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}2} = 7.6$  Hz, 4-Py-H, 1H), 7.66 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}2} = 7.6$  Hz, 4-Py-H, 1H) ppm

### 2. $[\text{Ru}[\text{L-N}_4\text{Me}_2](\text{MeCN})(\text{CO})](\text{ClO}_4)_2$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 360 MHz):  $\delta = 2.45$  (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 3H), 3.19 (s,  $\text{CH}_3$ , 6 H), 4.46 (A-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.54 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H), 4.77 (B-Teil,  $^2J_{\text{AB}} = 16.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.27 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}2} = 8.0$  Hz, 3,5-Py-H, 2H), 7.39 (B-Teil,  $^3J_{\text{AB}2} = 8.0$  Hz, 3,5-Py-H, 2H), 7.77 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}2} = 8.0$  Hz, 4-Py-H, 1H), 7.88 (A-Teil,  $^3J_{\text{AB}2} = 8.0$  Hz, 4-Py-H, 1H) ppm

**Tabellen 49-52:** Geschwindigkeitskonstanten der intramolekularen Umlagerungsreaktionen und Werte der linearen Regression

$$\ln ( k/T ) = 23.76 - ( \Delta H /RT ) + ( \Delta S /R )$$

	[Cr(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[Cr(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[Cr(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]
T [ K ]	k [s <sup>-1</sup> ]	k [s <sup>-1</sup> ]	k [s <sup>-1</sup> ]
240			
250			
260			
270			
280	18.6		
290	35.7	3.31	
300	97.5	9.17	
310	203	24.8	
320	420	58.4	
330	900	135	1.02
340	1800	265	2.94
350		500	4.39
360	7000	1100	14.8
370	13500	2500	38.1
380	26000	5100	88.3
390	48000	13000	174
400		31000	302



$y = -7547.14 (\pm 255.88) x + 23.93 (\pm 0.78)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9949



$y = -8965.12 (\pm 227.68) x + 26.29 (\pm 0.67)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9968



$y = -10692.14 (\pm 381.10) x + 26.54 (\pm 1.05)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9962

	[Mo(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[Mo(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]
T [ K ]	k [s <sup>-1</sup> ]	k [s <sup>-1</sup> ]
240		
250		
260	10	
270	16	
280	33	
290	84	
293		
300	210	
310	480	
320	1100	
330	2300	
340	4600	5.5
350	9500	13
360	18500	22
370	36000	42
380		85
390		
400		280

**[Mo(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]**

$$y = - 7147.25 (\pm 201.13) x + 23.65 (\pm 0.65)$$

Korrelationskoeffizient = -0.9961

**[Mo(L-N<sub>4</sub>t-Bu<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]**

$$y = - 8416.69 (\pm 211.58) x + 20.65 (\pm 0.58)$$

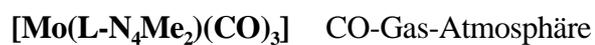
Korrelationskoeffizient = -0.9987

	[Mo(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[Mo(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>	[Mo(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>
T [ K ]	k [s <sup>-1</sup> ]	k [s <sup>-1</sup> ]	k [s <sup>-1</sup> ]
240			
250		4.82	
260	8	7	
270	15.5	19.1	22.7
280	48	46.4	
290		141	
293	185		
300	335	400	
303			266
310	810	780	529
315			762
320	1750	1900	880
330	3600	3800	2000
340	5600	7000	3900
350	11000	12500	
360	18000	21000	
370	50000	32000	
380	73000	49000	
390	79000		
400	98000	100000	

<sup>a</sup> unter CO-Gas-Atmosphäre <sup>b</sup> Anreicherung mit <sup>13</sup>C und Anpassung auf <sup>13</sup>C



$y = - 7076.86 (\pm 141.09) x + 23.66 (\pm 0.44)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9974



$y = - 7003.24 (\pm 134.18) x + 23.44 (\pm 0.42)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9978



$y = - 6411.92 (\pm 193.80) x + 21.19 (\pm 0.62)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9977

	[W(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[W(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]	[W(L-N <sub>4</sub> t-Bu <sub>2</sub> )(CO) <sub>3</sub> ]
T [ K ]	k [s <sup>-1</sup> ]	k [s <sup>-1</sup> ]	k [s <sup>-1</sup> ]
240			
250			
260			
270	18	5.6	
280	35	15.5	
290	79	40.4	
300	256	96.6	
310	660	181	
320	1480	300	
330		1180	
340	6950	3200	1
350	13800	5210	2.1
360	27000	10300	4.8
370		17600	14
380		22800	23
390		45400	60.3
400			96.8



$y = - 7875.27 (\pm 184.14) x + 26.14 (\pm 0.60)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9981



$y = - 7729.54 (\pm 184.49) x + 24.64 (\pm 0.57)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9969



$y = - 10338.23 (\pm 335.32) x + 24.51 (\pm 0.91)$   
 Korrelationskoeffizient = -0.9974

## Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien:

Aceton	R: 11	S: 9-16-23.2-33	F
Acetonitril	R: 11-23/24/25	S: 16-27-44	T; F
Ameisensäure	R: 35	S: 23.2-26-45	C
Chlor	R: 23-36/37/38-50	S: 9-45-61	T; N
Chloroform	R: 22-38-40-48/20/22	S: 36/37	Xn
Chromhexacarbonyl	R: 40		Xn
Diethylether	R: 12-19	S: 9-16-29-33	F+
Dimethylformamid	R: 61-E20/21-36	S: 53-45	T
Ethanol	R: 11	S: 7-16	F
n-Hexan	R: 11-48-20	S: 9-16-24/25-29-51	Xn; F
Mangandichlorid	R: 22		Xn
Molybdänhexacarbonyl	R: 26/28	S: 45	T+
Natriummonovanadat	R: 25-36/37/38	S: 37-45	T
Oxalsäure	R: 21/22	S: 24/25	Xn
Propionitril	R: 11-23/24/25	S: 9-16-36/37-45	F; T
Rutheniumtrichlorid		S: 24/25	C
Salzsäure	R: 34-37	S: 26-36/37/39-45	C
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37	S: 16-29-33	F; Xi
Toluol	R: 11-20	S: 16-25-29-33	Xn; F
Vanadiumtrichlorid	R: 22-36/37/38	S: 26	Xn
Wasserstoffperoxid	R: 34	S: 3-26-36/37/39-45	C
Wolframhexacarbonyl	R: 23/24/25	S: 44-36/37/39	

## Entsorgung

Die metallfreien organischen Lösungsmittel wurden getrennt nach halogenhaltig und halogenfrei in lösungsmittelbeständigen, bruchsicheren Gebinden mit einem maximalen Volumen von 5 L gesammelt. Anorganische Rückstände wurden mit Wasserstoff-peroxid/Schwefelsäure-Gemischen oxidiert und als metallhaltige wässrige Lösung gesammelt.

## Publikationsliste

1. Synthesis, Structures and Spectroscopic Characterization of a Series of N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophane Vanadium(III), -(IV) and -(V) Complexes  
Kelm, H.; Krüger, H.-J. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3533
2. Tridentate Coordination Mode of N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophane in a Tricarbonylmolybdenum(0) Complex  
Kelm, H.; Krüger, H.-J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1381

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Harald Kelm  
Geburtstag: 17.04.1964  
Geburtsort: Rotenburg in Hannover

### Schulbildung

1970-1975 Grundschule in Rotenburg  
1975-1981 Realschule in Rotenburg  
1984-1987 Gymnasiale Oberstufe Technik in Rotenburg

### Berufsausbildung

1981-1984 Ausbildung zum Chemielaboranten

### Wehrdienst

07.1987-09.1988 Grundwehrdienst in Rotenburg

### Hochschulausbildung

10.1988-11.1994 Diplomstudium Chemie, Universität Hamburg  
seit 12.1994 Promotionsstudium Chemie im Arbeitskreis Krüger an der  
Universität Hamburg

### Berufliche Tätigkeiten

12.1994-07.1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg  
11.1998-12.1998 Lehrbeauftragter im Chemischen Praktikum für Mediziner  
05.1999- Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg