

Zusammenfassung/Summary

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.

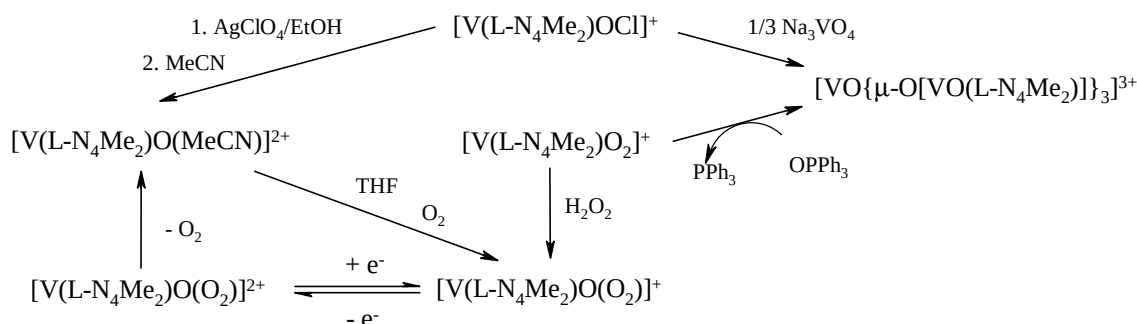


Abb. 64: Synthese der Vanadiumkomplexe

Zur Synthese von einkernigen Mangan(II)-Komplexe mit $\text{L-N}_4\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$ und t-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 X_2N_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.

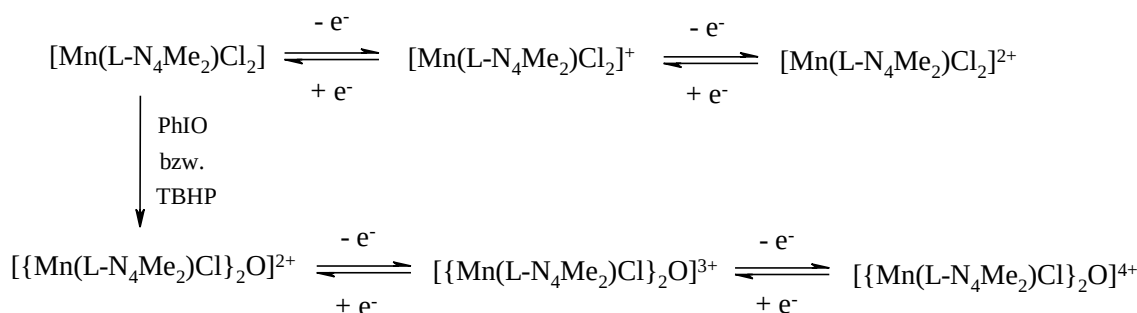


Abb. 65: Redoxreaktionen der $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -haltigen Mangankomplexe

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-N₄Me₂-haltigen Mangankomplexe lässt sich als Oxidationsprodukt ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung [{Mn(L-N₄Me₂)Cl}₂O](ClO₄)₂ 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-N₄Me₂)Cl}₂O](ClO₄)₂ nacheinander reversibel in den gemischtvalenten Dimangan(III/IV)- und den Dimangan(IV/IV)-Komplex überführen.

Mit L-N₄t-Bu₂ als Ligand lässt sich die Dimerisierung der einkernigen Mangankomplexe durch die sterisch anspruchsvollen t-Butylgruppen erfolgreich verhindern.

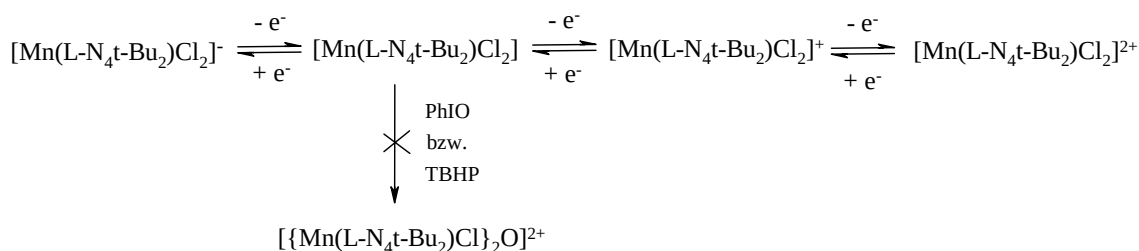


Abb. 66: Redoxreaktionen der L-N₄t-Bu₂-haltigen Mangankomplexe

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-N₄R₂-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.

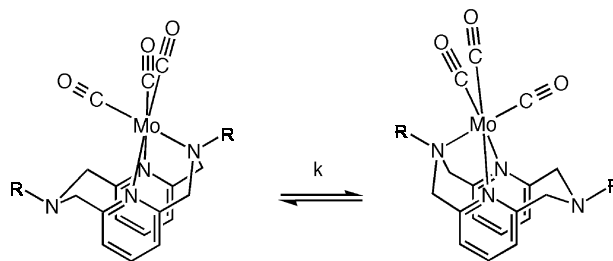


Abb. 67: Intramolekulare Umlagerung von $[\text{Mo}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_3]$

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.

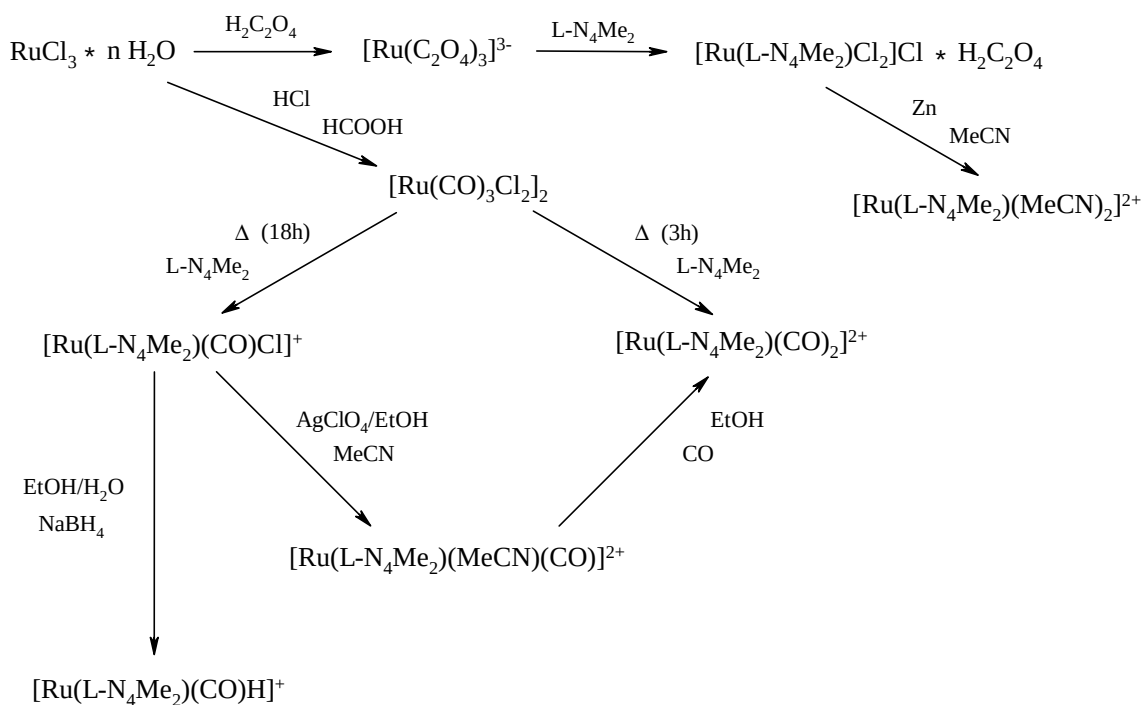


Abb. 68: Synthese der Rutheniumkomplexe

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 $L-N_4R_2$ ($R = H, Me$ 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, $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](ClO_4)$ displays a very interesting electrochemical property. The complex can be reversibly oxidized to an oxosuperoxovanadium(V) species at low temperatures. At higher temperatures, $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)]^{2+}$ loses a dioxygen molecule, resulting in the formation of the vanadyl(IV) complex $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$. With tetrahydrofuran and oxygen, $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$ can be converted to $[V(L-N_4Me_2)O(O_2)](ClO_4)$. Thus, the oxosuperoxovanadium(V) complex represents an important link between the dioxygen and peroxide chemistry of vanadium. Moreover, $[V(L-N_4Me_2)(MeCN)O](ClO_4)_2$ 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 $[V(L-N_4Me_2)(O_2)](ClO_4)$ 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 $[V(L-N_4Me_2)ClO](ClO_4)$. Using ortho-arsenate or ortho-phosphate units it is possible to synthesize the analogous compounds by the same method.

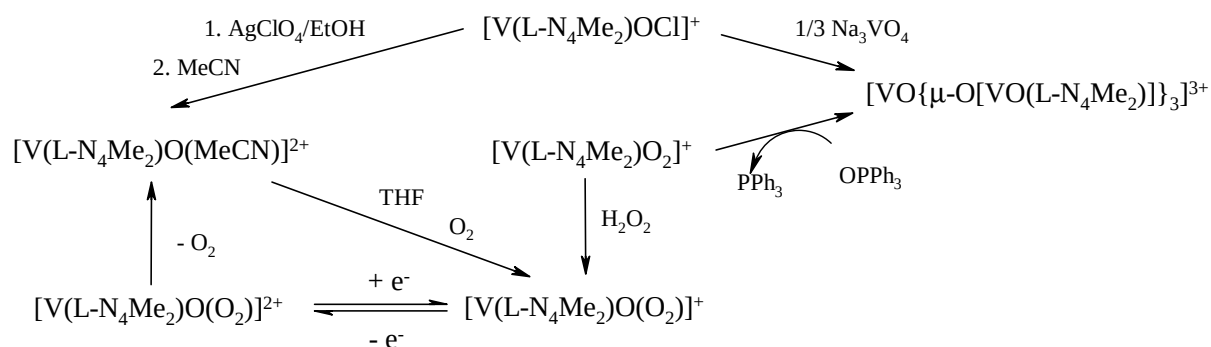


Fig. 69: Synthesis of the vanadium complexes

$MnCl_2 \cdot H_2O$ 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 X_2N_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.

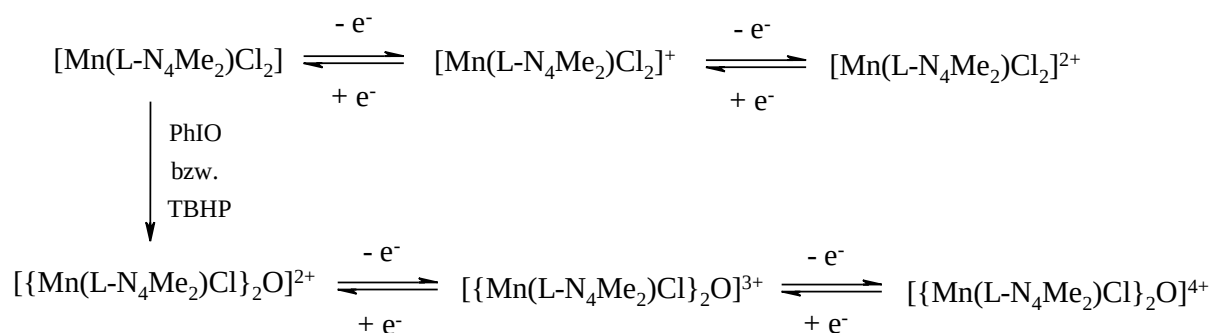


Fig. 70: Redox reactions of the $L-N_4Me_2$ -containing manganese complexes

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-N₄Me₂-containing manganese complexes yielded the dinuclear complex [$\{Mn(L-N_4Me_2)Cl\}_2O\](ClO₄)₂. 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-N₄t-Bu₂ successfully suppresses the formation of dinuclear manganese complexes.

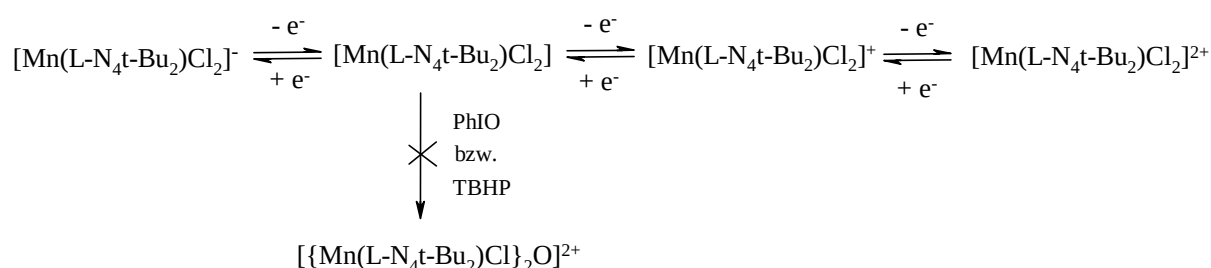


Fig. 71: Redox reactions of the L-N₄t-Bu₂-containing manganese complexes

The synthesis of dioxomolybdenum complexes, the original objective, has not yet been accomplished. Nevertheless, with the tridentate coordination of the ligands L-N₄R₂ in the [Mo(L-N₄R₂)(CO)₃] 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

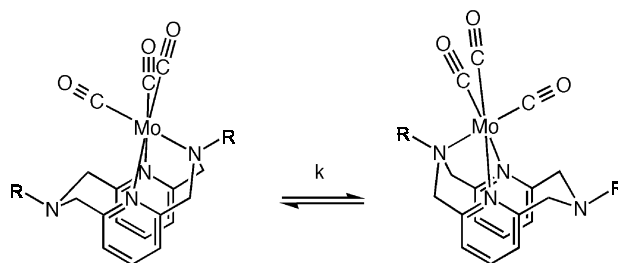


Fig. 72: Intramolecular substitution reaction of [Mo(L-N₄Me₂)(CO)₃]

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 $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. 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, $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})\text{Cl}]^+$ to $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2]^{2+}$, resulting from the reaction of $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ with $\text{L-N}_4\text{Me}_2$, 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 $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -containing ruthenium complexes.

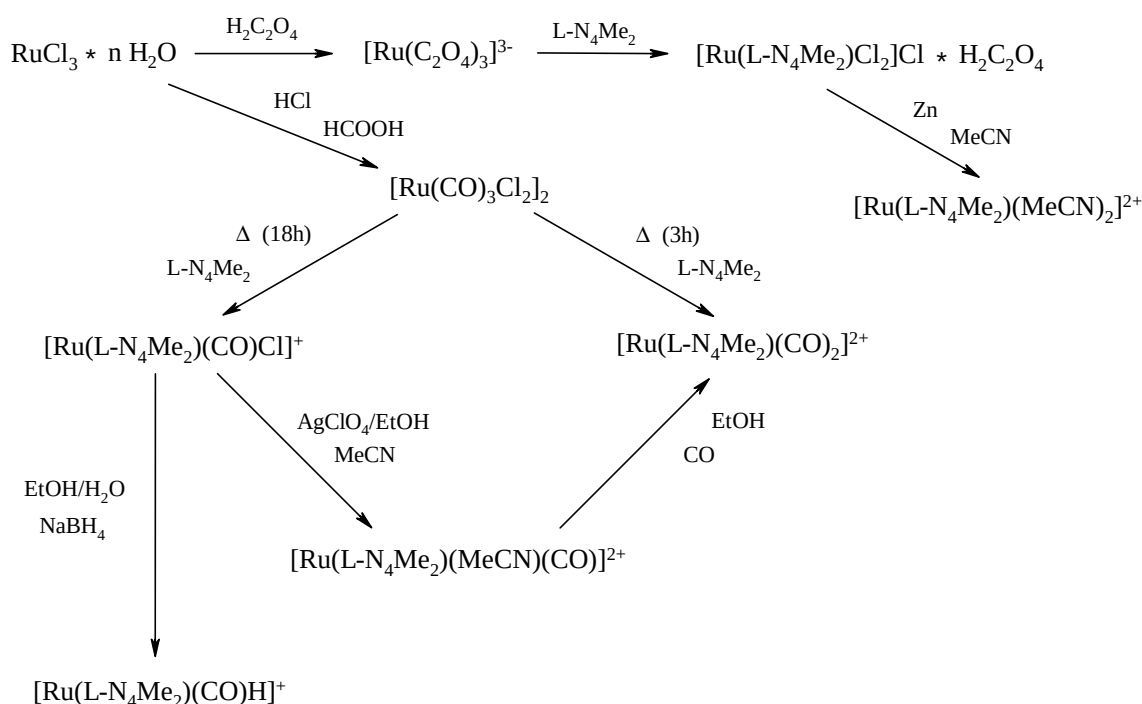


Fig. 73: Synthesis of the ruthenium complexes