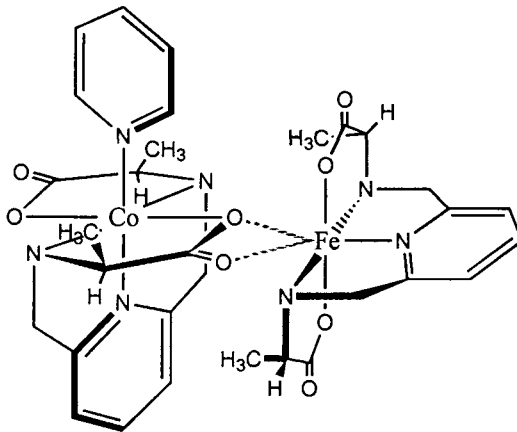


Kinetik, Stereoselektivität und Reaktionsmechanismus des  
Elektronentransfers zwischen Kobalt(III)- und Eisen (II)-Komplexen  
optisch aktiver Liganden



UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL  
FACULTE DE SCIENCES

**Kinetik, Stereoselektivität und Reaktionsmechanismus des  
Elektronentransfers zwischen Kobalt(III)- und Eisen (II)-Komplexen  
optisch aktiver Liganden**

*Thèse présentée à la Faculté des Sciences par*

**Hermann Josef Hilgers**

*Chimiste diplômé de la Ruhr-Universität Bochum  
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences*

Institut de Chimie  
de l'Université de  
Neuchâtel

Juillet 1995

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Kinetik, Stereoselektivität und Reaktionsmechanismus des  
Elektronentransfers zwischen Kobalt(III)- und Eisen(II)-  
Komplexen optisch aktiver Liganden

de M. Hermann Hilgers

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL  
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. K. Bernauer, R. Neier, A. von Zelewsky (Fribourg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 4 octobre 1995

Le doyen:



H.-H. Nägeli

Die vorliegende Arbeit ist unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Bernauer in der Zeit von Oktober 1991 bis Juli 1995 am Laboratoire de chimie inorganique de l'Université de Neuchâtel entstanden.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Klaus Bernauer sehr herzlich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe danken. Meine ganze Dankbarkeit und Hochachtung gilt seiner geduligen, persönlichen Betreuung während der gesamten Arbeit, seinen stets hilfreichen und fundierten Ratschlägen und Diskussionen und nicht zuletzt seiner Menschlichkeit. Ohne diese Unterstützung wäre die vorliegende Arbeit nicht zustande gekommen. Schließlich bedanke ich mich für sein Vertrauen, mir eine Assistentenstelle zu übertragen.

Prof. Dr. Alexander von Zelewski und Prof. Dr. Reinhard Neier danke ich für die freundliche Übernahme der Begutachtung meiner Arbeit und ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission. Prof. Dr. Neier bin ich überdies zu großem Dank verpflichtet für seine fundierten Ratschläge bei Problemen der organischen Synthese.

Frau Prof. Dr. Helen Stoeckli-Evans und Frau Dr. Antonia Neels möchte ich besonders danken für die Anfertigung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Frau Dr. Antonia Neels und Herrn Dr. Gerd Rheinwald gebührt überdies herzlichen Dank für ihre geduldige Hilfe bei chemischen Fragestellungen und in Problemen der Datenverarbeitung.

Danken möchte ich schließlich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere meinen Kolleginnen und Kollegen in der Arbeitsgruppe für eine Vielzahl wertvoller Ratschläge und ihre Hilfe in allen Lebenslagen sowie Rosemarie Kédél und Séverine Meyer für ihre Mitarbeit im Labor.

## Abkürzungsverzeichnis

bamp	N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(ethyl)]bis[N-methylglycin]
alamp	N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[alanin]
promp	N,N'-[Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[prolin]
malmp	N,N'-[Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methylalanin]
bapap	2,2'[Pyridin-2,6-diyl] bis [N-(essigsäure)pyrrolidin]
sarpmp	N,N'-[Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[sarcosin]
valmp	N,N'-[Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[valin]
MeOpromp	N,N'-[4-Methoxy-pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[prolin]
bpp	2,6-Bis (pyrrolidin-2-yl)pyridin
bnpp	2,6-Bis [1-(p-nitrobenzoyl)pyrrolidin-2-yl]pyridin
py	Pyridin
Im	Imidazol
MeIm	N-Methylimidazol
pz	Pyrazin
en	Ethylendiamin
bpy	Bipyridin
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ox	Oxalat
THF	Tetrahydrofuran
LFER	linear free energy relationship
CD	Circular Dichroismus
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode

<b>5.</b>	<b>Kinetik des Elektronentransfers - Untersuchung des Redoxsystems: <math>\text{rac-[Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']</math></b>	
5.1	Beschreibung des Redoxsystems	68
5.2	Ergebnisse	74
5.3	Diskussion der Ergebnisse	79
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	
6.1	Allgemeines / Geräte	94
6.2	Synthesevariante für den Liganden bpp	95
6.2.1	2,6-Bis (3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridin	95
6.2.2	2,6-Bis (pyrrolidin-2-yl)pyridin (bpp)	96
6.2.3	2,6-Bis [1-(p-nitrobenzoyl)pyrrolidin-2-yl]pyridin (bnpp)	96
6.2.4	Trennung von meso-bnpp und rac-bnpp	96
6.2.5	Hydrolyse von bnpp zu bpp	96
6.2.6	Isolierung von bpp über $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpp})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$	97
6.3	2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [N-(essigsäure)pyrrolidin] (bapap)	98
6.3.1	2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [rac-N-(essigsäure)pyrrolidin] (rac-bapap)	98
6.3.2	2,2'[Pyridin-2,6-diyl] bis [(S)-N-(essigsäure)pyrrolidin] (S,S)-bapap	98
6.4	Aqua{2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [rac-(essigsäure)pyrrolidin]} Kobalt (III) Perchlorat ( $\text{rac-[Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$ )	99
6.5	Aqua{2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [rac-(essigsäure)pyrrolidin]} Kobalt (III) Perchlorat ( $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4^-$ )	100
6.6	Synthese von N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(S)-alanin] Kobalt (III) Perchlorat ( $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{pz}]^+\text{ClO}_4^-$ )	100
6.7	Cyclovoltammetrische Messungen	101
6.8	Kinetische Messungen	102
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	103
<b>8.</b>	<b>Résumé</b>	106
	<b>Literaturliste</b>	109

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	
1.1	Stand der Forschung und Ziel der Arbeit	I
1.2	Allgemeine Beschreibung des untersuchten Redoxsystems	5
<b>2.</b>	<b>Synthese und Charakterisierung</b>	
2.1	Synthese und Charakterisierung von bapap	12
2.1.1	Variation der Synthese von bpp	12
2.1.2	Synthese und Charakterisierung des Liganden bapap	17
2.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$	18
2.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$	27
<b>3.</b>	<b>Bildungsgleichgewichte und Redox Eigenschaften der Co(III) - und Fe(II) - Komplexe</b>	
3.1	Die Dissoziationskonstanten einiger Liganden und die Stabilitätskonstanten ihrer Fe(II) - Komplexe	34
3.2	Reduktionspotentiale der Co(III) - und Fe(II) - Komplexe	36
3.2.1	Die Peakpotentiale der Reduktion der Co(III) - Komplexe	38
3.2.2	Die Peakpotentiale der Reduktion der Fe(III) - Komplexe	39
3.3	Diskussion und Zusammenfassung	41
<b>4.</b>	<b>Kinetik des Elektronentransfers - Untersuchung des Redoxsystems: <math>\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']</math></b>	
4.1	Beschreibung des Redoxsystems und der möglichen Meßmethoden	44
4.2	Ergebnisse	54
4.3	Diskussion der Ergebnisse	58

## 1. Einleitung

### 1.1 Stand der Forschung und Ziel der Arbeit

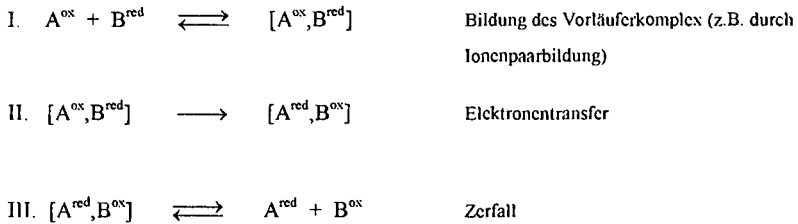
Der erste klare Beweis chiraler Erkennung und der hieraus resultierenden Stereoselektivität des Elektronentransfers zwischen optisch aktiven Metallkomplexen gelang Geselowitz und Taube vor erst 15 Jahren. In einer "Communication" schreiben sie:

"We (...) have discovered what we believe to be the first case of stereoselectivity in outer-sphere electron transfer." [1]

Eine der damals beschriebenen Reaktionen ist die Oxidation von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$  mit  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , katalysiert durch optisch aktives  $\Delta\text{-}[\text{Os}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$  in wässriger Lösung. Der beobachtete Enantiomerenüberschuß beträgt 5% an  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]$ . Seitdem sind eine ganze Reihe von stereoselektiven "outer-sphere"-Elektronentransfer Reaktionen bekannt geworden und in Übersichtsartikeln zusammengefaßt [2],[3].

In einem "outer-sphere"-Mechanismus bilden die Reaktionspartner vor der eigentlichen Redoxreaktion einen sogenannten Vorläuferkomplex, in dem aber zwischen Oxidant und Reduktant keine Brückenbindung ausgebildet wird. Die erste Koordinationssphäre der Reaktionspartner bleibt also während der Elektronentransfer Reaktion intakt. Detailliertere Angaben über den Mechanismus sind allerdings nur sehr schwer zu erhalten, da man den eigentlichen Weg des Elektronentransfers nicht kennt. Die Feststellung von Stereoselektivität in einer solchen Elektronentransfer Reaktion kann zu einem besseren Verständnis des Mechanismus beitragen. Folgendes Beispiel soll dies belegen:

Ein "outer-sphere" Elektronentransfer gliedert sich allgemein in folgende drei Reaktionsschritte:



Ob die Stereoselektivität beispielsweise bereits durch die Ionenpaarbildung induziert wird, läßt sich mit Hilfe des Studiums letzterer an isostrukturellen, stabilen Analogien zeigen. Ein Beispiel hierfür ist die Elektronentransfer Reaktion von  $rac-[Co^{II}(en)]^{2+}$  mit  $\Delta-[Co^{III}(EDTA)]$ . Hierbei reagiert das heterochirale Paar  $\Lambda, \Delta$  schneller als das homochirale Paar  $\Delta, \Delta$  [5]. Untersucht man das isostrukturelle, aber stabile Ionenpaar  $[Co^{III}(en)]^{3+}/[Co^{III}(EDTA)]$ , so ist eben schon dessen Bildung stereoselektiv; das Paar  $\Delta, \Lambda$  entsteht bevorzugt [1],[4],[6]. Allerdings ist die Ionenpaarbildung keine notwendige Voraussetzung für stereoselektive Elektronentransfer Reaktionen.

Neben dem schon erwähnten "outer-sphere"-Mechanismus spricht man in der Diskussion von Elektronentransfer Reaktionen von einem als "inner-sphere" bezeichneten Mechanismus-Typ. Hierbei wird nun vor dem eigentlichen Elektronentransfer zwischen Oxidant und Reduktant eine Brückenbindung ausgebildet, über welche das oder die Elektron(en) ausgetauscht wird (werden). Häufig, aber nicht notwendigerweise, wird auch der Brückenligand übertragen. Dieser Mechanismus wurde zum ersten Mal von Taube et al. [7] beschrieben. Der eigentliche Weg, den das Elektron in der Elektronentransfer-Reaktion nimmt, ist also wesentlich besser definiert, als in einem "outer-sphere"-Mechanismus. Im Falle von stereoselektiven Redoxreaktionen könnte sich die genauere Definition und Spezifität des Elektronenübergangs in einer größeren Stereoselektivität ausdrücken, da sich die asymmetrischen Zentren der Komplexe näher kommen. Allerdings sind nur wenige stereoselektive Elektronentransfer Reaktionen bekannt, die von einem "inner-sphere"-Mechanismus ausgehen [3]. Zudem sind die dort gefundenen Stereoselektivitäten nicht unbedingt deutlicher ausgeprägt, als in "outer-

sphere" Reaktionen. Das Studium von Stereoselektivität in "inner-sphere"-Elektronentransfer Reaktionen wird erschwert durch die Forderung, die Chiralität auch an substitutionslabilen Komplexen aufrecht zu erhalten.

In der Erforschung der Stereoselektivität von Elektronentransfer Reaktionen zwischen optisch aktiven  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen nehmen Bernauer et al. [8] einen "inner-sphere"-Elektronentransfer Mechanismus an. Dabei kommen stereospezifisch mit inerten wie mit labilen Metallzentren koordinierende fünfzählige Liganden zum Einsatz. Die sechste, noch freie Koordinationsstelle in den oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen ist dabei mit einem Wasser-Molekül besetzt. Im Vergleich mit den in der Literatur bekannten Beispielen [2],[3] weisen die gefundenen Stereoselektivitäten auf eine deutliche chirale Erkennung zwischen den Reaktionspartnern. Da zwischen diesen weder eine Ionenpaarbildung und in einigen der untersuchten Beispiele auch keine Wasserstoffbrückenbindungen möglich sind, können nur nichtbindende sterische Wechselwirkungen die chirale Erkennung zwischen den Molekülen erklären. Dazu müssen die beiden reagierenden Metallzentren allerdings genügend nahe zueinander gebracht werden. Als Brückenligand für den Elektronentransfer wird das Wasser-Molekül an der sechsten Koordinationsstelle am Kobalt(III)-Zentrum vorgeschlagen. Diese Vermutung bedarf allerdings weiterer Erforschung, da der vorgeschlagene Mechanismus des Elektronentransfers über eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Brücke sehr ungewöhnlich ist. (Untersuchungen, in denen der mutmaßliche Brückenligand variiert wurde [9], erhärten die von den Autoren in [8] angeführten Zweifel, daß der Elektronentransfer über eine Wasser-Brücke stattfinden kann.)

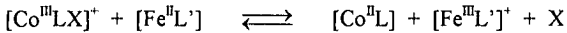
Das Ziel unserer Arbeit ist es, die ersten Untersuchung von Bernauer und Pousaz [8] fortzusetzen und zu vertiefen. Mit Hilfe der Variation der fünfzähligen Liganden an den  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentren sowie der Liganden an der sechsten Koordinationsstelle am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex soll versucht werden, den Mechanismus des in [8] zum ersten Mal beschriebenen Redox-Systems zu erhellen. Zusammengefaßt läßt sich das Thema unserer Arbeit also folgendermaßen definieren:

"Kinetik, Stereoselektivität und Reaktionsmechanismus des Elektronentransfers zwischen Kobalt(III)- und Eisen(II)-Komplexen optisch aktiver Liganden"

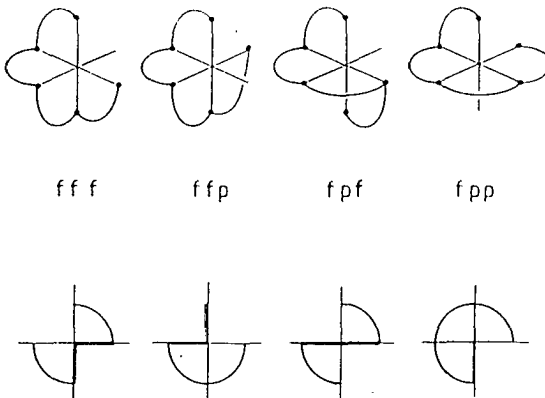
Im folgenden Kapitel sollen die genannten stereospezifisch koordinierenden Liganden und die daraus gebildeten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe vorgestellt werden. Eine weitergehende Erläuterung der Meßsysteme zur Erfassung der Kinetiken der von uns durchgeführten Elektronentransfer Reaktionen ist den jeweiligen Kapiteln als Einleitung vorangestellt.

## 1.2 Allgemeine Beschreibung des untersuchten Redoxsystems

Die in dieser Arbeit untersuchten Elektronentransfer Reaktionen lassen sich schematisch folgendermaßen ausdrücken:



Bei den Liganden L und L' handelt es sich um lineare fünfzählige Liganden. Grundsätzlich können solche mehrzähligen Liganden in der Koordination mit Metallzentren mehrere geometrische Isomere bilden [14]. Abbildung 1-1 zeigt im Überblick die geometrischen Isomere der mit linearen fünfzähligen Liganden gebildeten oktaedrischen Komplexe.



*Abb. 1-1: Geometrische Isomere oktaedrischer Komplexe mit linearen fünfzähligen Liganden*

Die vier Isomere werden durch die faciale (f) oder periphere (p) Anordnung der drei benachbarten Chelating-Paare charakterisiert und zeigen ein typisches Muster, wenn der Beobachter von der freien Koordinationstelle aus auf das Metallion sieht.

Durch die Einführung spezieller Strukturmerkmale in das Grundgerüst dieser Liganden können bestimmte Isomere bevorzugt oder ausschließlich geformt werden. Die Bildung nur eines der möglichen Komplexisomeren nennt man stereospezifisch. Die stereospezifische Bildung von einem Komplexisomeren sowohl mit inerten Metallzentren wie  $\text{Co}^{\text{III}}$  als auch mit labilen Metallzentren wie  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ist die Voraussetzung für die Beobachtung und Interpretation von Stereoselektivität in obigem Redoxsystem.

Zur Erläuterung des Begriffs "Stereoselektivität" in Elektronentransfer Reaktionen soll das untersuchte Redoxsystem in einer anderen Weise dargestellt werden (Abb. 1-2).

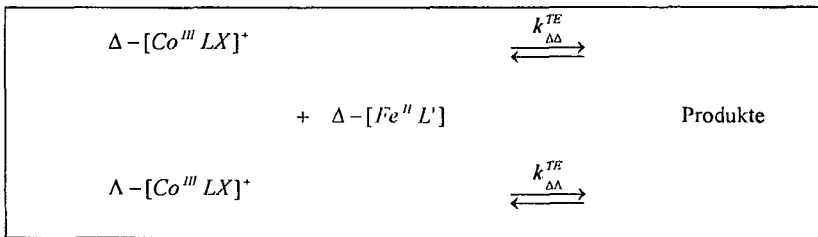


Abb. 1-2: Darstellung der Reaktionsgleichungen des untersuchten Redoxsystems;  $\text{L}, \text{L}' =$  fünfzählige, stereospezifisch koordinierende Liganden,  $\text{X} =$  einzähliger Ligand an der sechsten Koordinationsstelle des inerten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes.

Demnach kann Stereoselektivität entweder durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_{\Delta\Delta}$  und  $k_{\Lambda\Lambda}$  der jeweiligen Enantiomere definiert werden, oder als das Abweichen der Verteilung der diastereoisomeren Produkte vom statistischen Fall im Gleichgewicht. Um also eine Stereoselektivität in einer Elektronentransfer Reaktion interpretieren zu können, müssen die absoluten Konfigurationen der beteiligten Komplexe bekannt sein.

Die verwendeten fünfzähligen Liganden bilden mit dem  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Ion Komplexe, die eine  $\text{pf}_5$ -Anordnung zeigen (Abb. 1-1). Der Komplex hat somit eine  $\text{C}_2$ -Symmetrie. Die gewünschte geometrische Anordnung erhält man, indem man für die Ligandsynthese von einer in 2,6-Position substituierten Pyridin-Einheit ausgeht. Dies garantiert eine periphere

Anordnung um die Pyridin-Gruppe herum. Gesättigte N-Atome als Koordinationszentren in den angrenzenden Chelat-Fünfringen bevorzugen deutlich eine faciale Koordination. In Abbildung 1-3 wird das Grundgerüst der Liganden dargestellt:

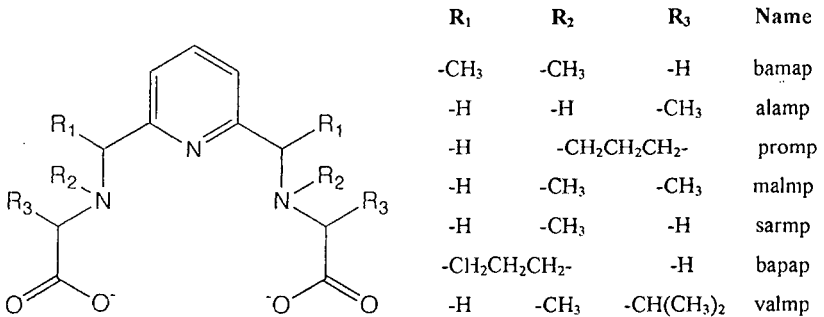


Abb. 1-3: Grundgerüst der stereospezifischen fünfzähligen Liganden

Um die Chiralität und damit die absolute Konfiguration in den Co<sup>III</sup>-Komplexen festzulegen, werden nun verschiedene Substituenten in das Grundgerüst eingefügt. Die so entstehenden asymmetrischen C-Atome fixieren als chirale Zentren die absolute Konfiguration beider im Komplex tetraedrisch koordinierten Stickstoffatome. Durch die systematische Variation dieser Substituenten (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> R<sub>3</sub>; Abb. 1-3) am Grundgerüst kann eine ganze Serie von Liganden geformt werden.

Es bleibt die Frage zu beantworten, in welcher Weise die absolute Konfiguration der genannten Komplexe bestimmt werden kann. Hierbei leistet die Struktur des Komplexes [Co<sup>III</sup>(promp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> wertvolle Dienste. Der Ligand promp wird durch die Substitution von 2,6-Bis(chloromethyl)-pyridin mit zwei Molekülen Prolin gebildet (Abb. 1-4).

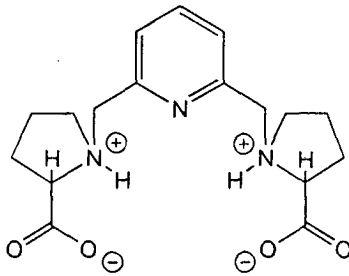


Abb. 1-4: Schematische Darstellung des Liganden promp

Die cyclische Struktur der Pyrrolidin-Einheiten bedingt, daß der Ligand promp nur dann als fünfzähliger Ligand koordinieren kann, wenn die Substituenten an den beiden  $\alpha$ -C-Atomen des Aminocarboxylat Chelat-Ringes in einer exo-Position stehen. Zusammen mit der  $C_2$ -symmetrischen Anordnung des Grundgerüsts der Liganden wird die absolute Konfiguration des  $Co^{III}$ -Komplexes durch die Chiralität der Aminosäure-Einheit festgelegt. Aus L-Prolin läßt sich nur (S,S)-promp darstellen und dieser Ligand kann mit dem Metallzentrum als fünfzähliger Ligand ausschließlich in der  $\Lambda$ -exo-Konfiguration koordinieren (Abb. 1-5).

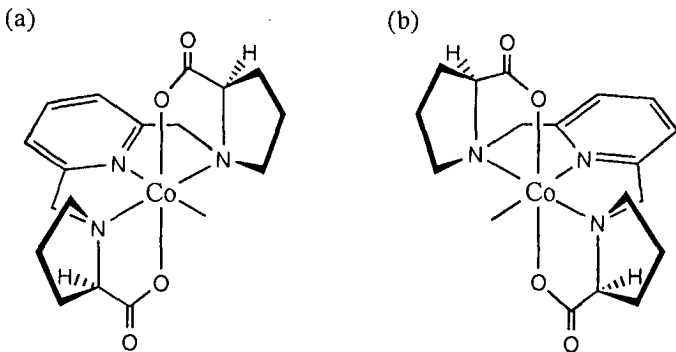


Abb. 1-5: Absolute Konfiguration von  $\Delta$ -[ $Co^{III}((R,R)\text{-promp})X]^{+}$  (a) und  $\Lambda$ -[ $Co^{III}((S,S)\text{-promp})X]^{+}$  (b)

Die Synthese und Charakterisierung des Liganden sowie des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes sind in Literatur [11] beschrieben. Hierin werden die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Komplexes durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Ähnlich wie für den Liganden *promp*, wird zur Synthese von *alamp* die Aminosäure Alanin verwendet. Ebenso erhält man für jedes der beiden Enantiomere des Alanin nur ein Enantiomeres des Liganden. L-Alanin ergibt *S,S*-*alamp* und D-Alanin *R,R*-*alamp*. Der Kobalt(III)-Komplex kann nun in zwei diastereoisomeren Formen auftreten. Dabei kann sich die Methylgruppe in der Aminosäure-Einheit des Liganden in der Koordination um das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum in *exo*- oder in *endo*-Position anordnen. Es ist bekannt, daß die (nichts substituierte) Methylengruppe in der Aminosäure-Einheit des Ligand-Grundgerüsts unterschiedliche chemische Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für das Proton in *exo*- und in *endo*-Position zeigt [12],[13] (Abb. I-6).

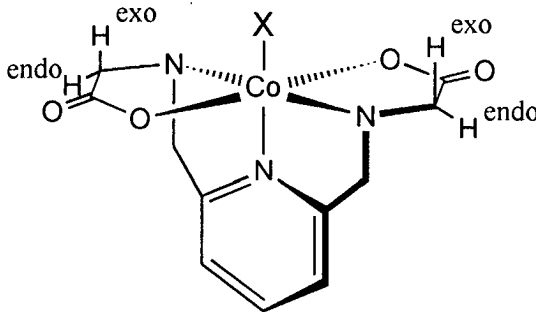


Abb. I-6: Oktaedrischer Komplex des Ligand-Grundgerüsts mit *H(endo)* und *H(exo)*

Wird nun im *alamp* eines der beiden genannten Protonen durch eine Methylgruppe ersetzt, verschwindet das Signal für das entsprechende Proton im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes.

Aber auch ein Vergleich der CD-Spektren der wäßrigen Lösungen von  $\Lambda\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]^+$  und einem der beiden Enantiomere des  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplexes

gibt Aufschluß über die absolute Konfiguration. R,R-alamp bildet einen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit der Konfiguration  $\Delta$ , S,S-alamp mit der Konfiguration  $\Lambda$ :  $\Delta$ -exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$  bzw.  $\Lambda$ -exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$ .

Anhand dieser gezeigten Beispiele wird klar, daß die absolute Konfiguration von Komplexen mit den fünfzähligen Liganden, die dem bekannten Grundgerüst (vgl. Abb. 1-3) folgen, anhand des Vergleichs ihrer CD-Spektren möglich ist. Diese Beispiele zeigen zudem, daß die Komplexbildung dieser optisch aktiven Liganden mit inerten Metallzentren diastereoselektiv verläuft. Das läßt die Annahme zu, daß diese Liganden auch mit labilen Metallzentren, wie  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oder  $\text{Co}^{\text{II}}$  nur jeweils ein einziges der möglichen Diastereoisomeren formen.

Somit ist die Hauptforderung für das zu untersuchende Redoxsystem erfüllt.

Die durch die verwendeten fünfzähligen Liganden noch freie sechste Koordinationsstelle an den oktaedrisch koordinierten Metallzentren von  $\text{Co}^{\text{III}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  hat in der Arbeit von Pousaz [10] eine besondere Bedeutung. Bei Elektronentransfer Reaktionen zwischen  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentren geht man davon aus, daß sie normalerweise über einen verbrückenden Übergangsmetallkomplex, also einem "inner-sphere"-Mechanismus folgend, ablaufen [13]. Dies ist somit ein weiterer Grund, fünfzählige Liganden zu verwenden, da sie an den beiden Metallzentren des Redoxpaares alle Koordinationsstellen besetzen, bis auf die der mutmaßlichen verbrückenden Gruppe.

Tatsächlich weisen die beobachteten Stereoselektivitäten der Kinetiken auf eine deutliche chirale Erkennung. Ionenpaarbildung oder Wasserstoffbrückenbindung sind in unserem Redox-System nur bei Liganden mit sekundären N-Atomen (z.B. alamp) möglich. Damit nun aber nicht-bindende Wechselwirkungen die beobachtete chirale Erkennung erklären können, müssen die reagierenden Metallzentren für den Elektronentransfer genügend nahe zusammengebracht werden. Bérnauer und Pousaz [8] schlagen deshalb einen Zwischenzustand vor, der den Liganden an der sechsten Koordinationsstelle im  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex als Brückenligand annimmt. Allerdings handelt es sich bei den einzigen bis dato

studierten Liganden in der "Brückenposition" um ein Wassermolekül, welches als schlechter Brückenligand bekannt ist.

Diese Erkenntnis ist eine zusätzliche Motivation, in unserer Arbeit den mutmaßlichen Brückenliganden an der sechsten Koordinationsstelle zu variieren und den Einfluß dieser Gruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Stereoselektivität zu untersuchen. Diese Daten sollten weitere Informationen über mögliche Mechanismen des Elektronenübergangs in den untersuchten Systemen liefern:

## 2. Synthese und Charakterisierung

### 2.1 Synthese und Charakterisierung von bapap

#### 2.1.1 Variation der Synthese von bpp

Die Synthese des Liganden 2,6-Bis (pyrrolidin-2-yl)pyridin ist von F. Gretilat zum ersten Mal beschrieben worden [15]. Im Laufe unserer Bemühungen, den Liganden zu synthetisieren, erwiesen sich einige Veränderungen der Versuchsvorschrift als vorteilhaft. Diese Variationen sollen hier erläutert werden.

Für den ersten Syntheseschritt, der Darstellung von 2,6-Bis (3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridin aus N-Vinylpyrrolidon-2 und Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester, lassen sich Veränderungen an der Versuchsvorschrift anhand eines detaillierten Reaktionsmechanismus aufzeigen. Im ersten Schritt handelt es sich um eine Acylierung am Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester durch das N-Vinylpyrrolidon-2-Anion. Dieses Anion wird "in situ" mit Hilfe von Natriumhydrid geformt. Die Rolle der Base spielt allerdings das hieraus gebildete Natriumhydroxid. Hierbei tritt Wasser als Katalysator auf, ist also unabdingbar in diesem Reaktionsschritt. In Abbildung 2-1 sind die einzelnen Reaktionsschritte der Substitutionsreaktion (Schritt I) erläutert.

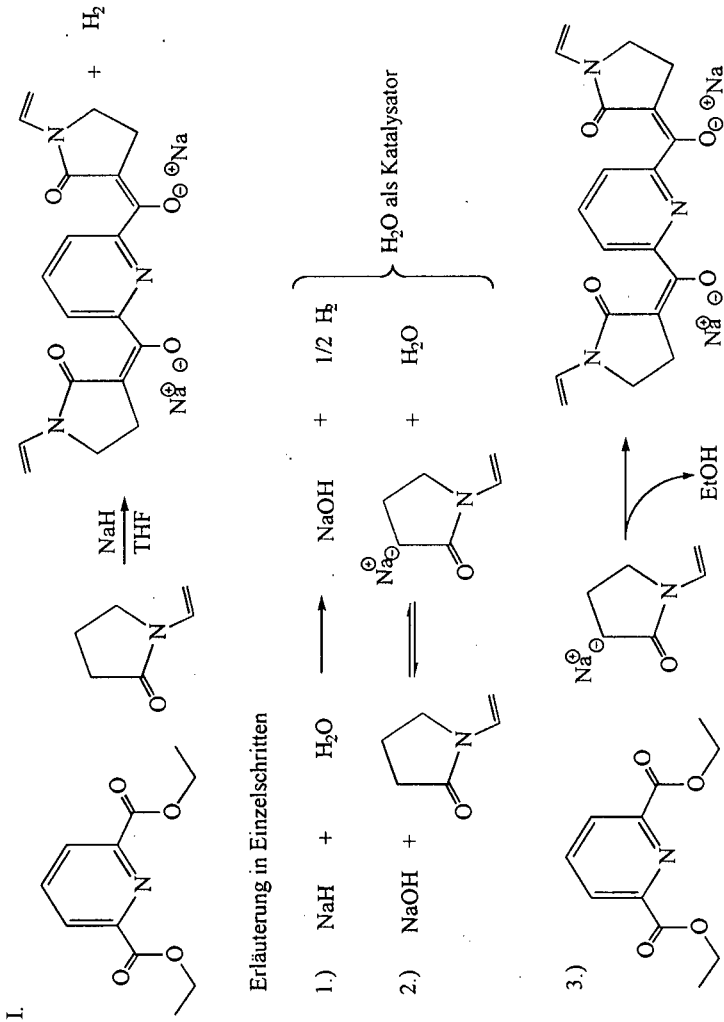


Abb. 2-1: Acylierung von Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester durch N-Vinylpyrrolidon-2 (Schritt I)

Die folgenden Abbildungen (Abb. 2-2a und b) zeigt die Vielzahl der Einzelschritte in der Synthese des Endproduktes. Schritt II kann als säurekatalysierte Ringöffnung des

Lactamrings mit nachfolgender Decarboxylierung [16] aufgefaßt werden, während Schritt III die abschließende Enaminbildung beschreibt.

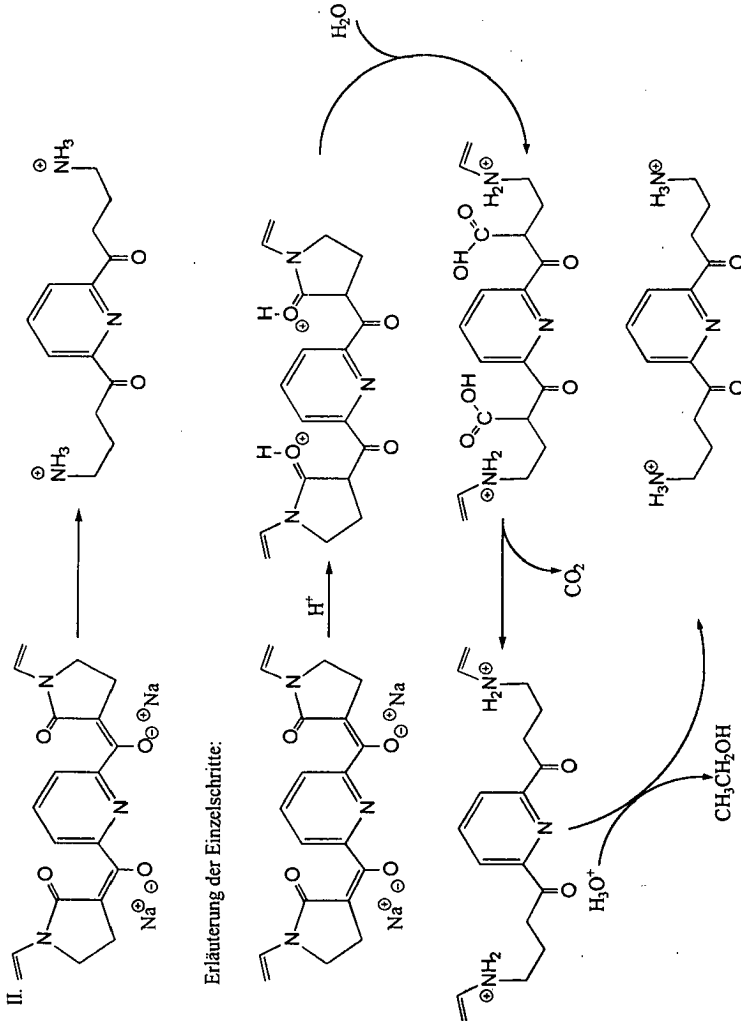


Abb. 2-2a: Darstellung von 2,6-Bis (pyrrolidin-2-yl)pyridin ausgehend von dem Zwischenprodukt aus Schritt I (Schritt II)

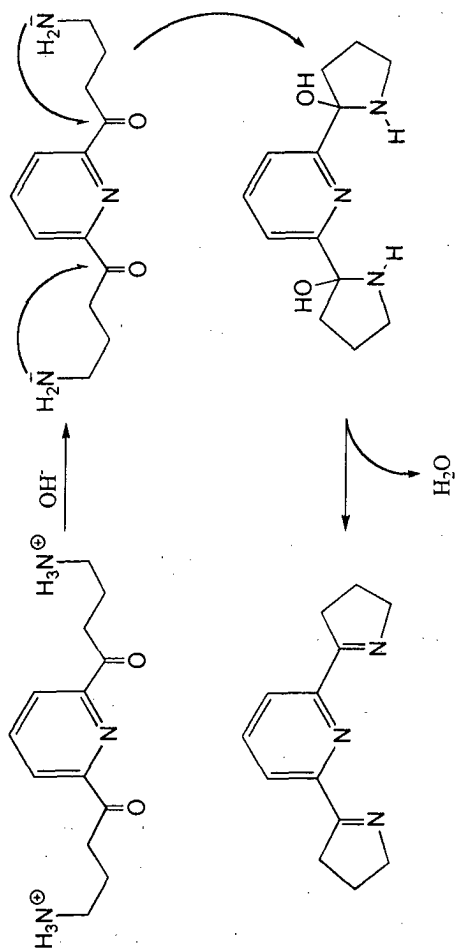


Abb. 2-2b: Darstellung von 2,6-Bis(pyrrolidin-2-yl)pyridin ausgehend von dem Zwischenprodukt aus Schritt I (Schritt III)

Wie in der Diskussion des Reaktionsmechanismus erläutert, sind geringe Mengen an Wasser im Lösungsmittel Tetrahydrofuran notwendig. Hingegen sind die durch

Lichteinwirkung in einer radikalischen Substitutionsreaktion entstehenden Peroxide des Tetrahydrofurans für den Verlauf der Reaktion schädlich. Sie werden eliminiert, indem man das Lösungsmittel über KOH (s) rührt und erst unmittelbar vor der Reaktion abfiltriert. Eine weitere Behandlung des Tetrahydrofurans ist nicht notwendig; ein weiteres Trocknen aus den oben genannten Gründen für die Synthese abträglich.

Nach beendeter Bildung des Ammoniumsalzes wird das Produkt durch die Zugabe eines Überschusses an Natronlauge gefällt. Das ausgefallene Rohprodukt wird filtriert, mit Eiswasser gewaschen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conc.) getrocknet. Es läßt es sich dann, wie von F. Gretillat beschrieben [15], über Pt/C (10%) hydrieren. Man erhält 60 % Ausbeute an 2,6-Bis(pyrrolidin-2-yl)pyridin in Form des Rohprodukts. Auch die Auftrennung der Diastereoisomeren rac-bpp und meso-bpp über die chromatographische Trennung des Paranitrobenzoyl-Derivates funktioniert problemlos.

Nach der Hydrolyse von 2,6-Bis [1-(p-nitrobenzoyl)pyrrolidin-2-yl]pyridin (bnpp) kann ein alternativer Weg zur Aufarbeitung und Reinigung des Hydrolyseproduktes bpp genutzt werden. Dabei wird das oft dunkelbraune, zähflüssige Rohprodukt mit 1 molarer HCl(aq.) aufgenommen. Durch die Zugabe eines Überschusses an  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (s) und anschließendem Einstellen des pH-Wertes auf  $\text{pH} \cong 6$  bildet sich der wasserlösliche  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpp})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ -Komplex, während überschüssiges  $\text{Cu}^{2+}$  als Hydroxid ausfällt. Der Komplex läßt sich leicht durch Kationenaustauschchromatographie (Sephadex-SP 25,  $[\text{Na}^+]$ ) und durch anschließende Kristallisation reinigen. Der freie Ligand wird isoliert, indem man den Kupferkomplex mit  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  zerstört und den Liganden mittels eines Anionenaustauschers (Sephadex-QAE A-25,  $[\text{Cl}^-]$ ) abtrennt.

Die Vollständigkeit des Ligandenaustauschs kann leicht mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie überprüft werden. Das Absorptionsmaximum des  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpp})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  befindet sich bei  $\lambda = 629 \text{ nm}$ , während der analoge EDTA-Komplex bei  $\lambda = 730 \text{ nm}$  ein Absorptionsmaximum besitzt.

## 2.1.2 Synthese und Charakterisierung des Liganden bapap

In der Synthese von 2,2'-[Pyridin-2,6-diyl]bis[*rac*-*N*-(essigsäure)pyrrolidin] (*rac*-bapap) wird racemisches 2,6-Bis(pyrrolidin-2-yl)pyridin mit zwei Äquivalenten Chloressigsäure in wäßriger Lösung umgesetzt (Abbildung 2-3). Die während dieser Substitution freigesetzten Protonen werden durch die Fixierung des pH-Wertes auf 12,5 mit Hilfe einer 2 molaren Natronlauge neutralisiert.

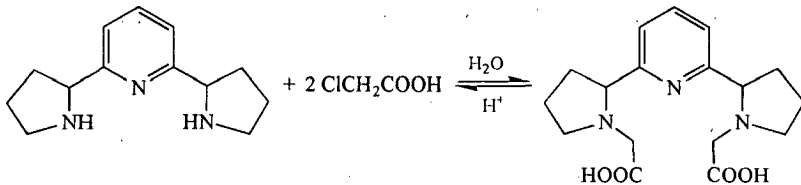


Abb. 2-3: Synthese von 2,2'-[Pyridin-2,6-diyl]bis[*rac*-*N*-(essigsäure)pyrrolidin] (*rac*-bapap)

Nach beendeter Synthese wird der gesamte Reaktionsansatz einer Kationenaustauschchromatographie (Dowex X-8, [H<sup>+</sup>]) unterzogen und das Rohprodukt von Nebenprodukten abgetrennt. Der Versuch, den Rohliganden (graufarben) durch Kristallisation weiter zu reinigen, scheiterte. Der zunächst gebildete feinkristalline Niederschlag ist stark hygroskopisch und zerfließt rasch. Reinigungsversuche unter Zuhilfenahme verschiedener chromatographischer Verfahren erbrachten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Eine weitere Reinigung und die nachfolgende Charakterisierung erfolgte durch die Synthese des Co<sup>III</sup>-Komplexes (vgl. Kap.: 2.2). Die Synthese des optisch aktiven (*S,S*)-bapap erfolgt in analoger Weise mit (*S,S*)-bpp als Ausgangsprodukt. Auch in diesem Fall ist eine Reinigung des Liganden selbst nicht durchführbar, weswegen ebenfalls die Charakterisierung über den Kobalt(III)-Komplex gewählt wurde.

## 2.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$

Der Ligand basiert auf dem in der Einführung beschriebenen Grundgerüst fünfzähliger Liganden. Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, formen diese Liganden Metallkomplexe mit definierter absoluter Konfiguration. Dies gilt sowohl für labile als auch für inerte Metallionen. Die Synthese des Kobalt(III)-Komplexes dient folgenden Untersuchungen. Erstens erhalten wir in dem Komplex selbst ein Ausgangsprodukt für die in der Einleitung erläuterten Untersuchungen von Elektronentransfer Reaktionen. Zweitens dient der inerte, stabile Komplex der Charakterisierung des Liganden bapap, welche mit dem Liganden selbst nicht möglich war (vgl. Kap. 2.1.2).

Die Synthese des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes mit dem (S,S)-Enantiomeren und dem Racemat des Liganden bapap erfolgt in analoger Weise zu den schon beschriebenen Kobalt(III)-Komplexen mit Liganden gleichen Grundgerüsts [11]. Eine Mischung des Liganden und  $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$  in Methanol wird unter Zugabe von Aktivkohle während etwa 24 Stunden auf 50 °C erwärmt. Den pH-Wert fixiert man mit Hilfe von Eisessig auf 6,5. Die nach beendeter Reaktion erhaltene Produktlösung wird zur Trockene eingeengt, mit Wasser aufgenommen und auf einen Kationenaustauscher (Sephadex-SP 25,  $[\text{Na}^+]$ ) aufgebracht. Nach der Abtrennung von Nebenprodukten erhält man den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex durch Eluieren mit wässriger Natriumperchlorat-Lösung. Der racemische  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex konnte als Perchlorat-Salz aus einem Ethanol/Wasser Gemisch in kristalliner Form isoliert werden, während dies mit dem optisch aktiven Komplex des (S,S)-Enantiomeren von bapap nicht gelang.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes beider Enantiomere des Liganden bapap dient ein Vergleich mit dem Liganden bamap [12]. Bamap kann als cyclisches Derivat von bapap aufgefaßt werden, wie in Abbildung 2-4 gezeigt wird.

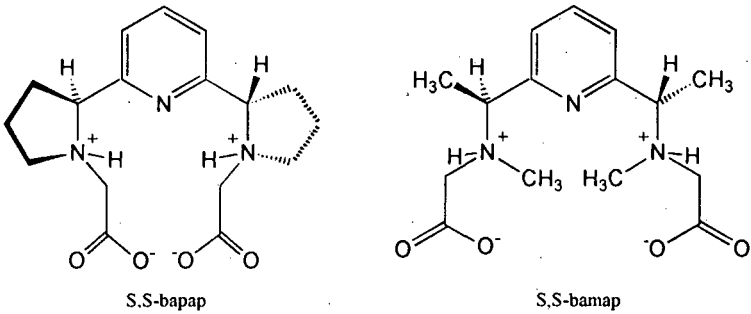


Abb. 2-4: Schematische Darstellung der Liganden (*S,S*)-bapap und (*S,S*)-bamap

Der Ringschluß im bapap bewirkt, daß die Protonen der Methylengruppen im Pyrrolidin-Ring *eclipsed* zueinander stehen. Dagegen nehmen im bamap die Methylgruppen am tetraedrischen Stickstoffatom und am asymmetrischen Kohlenstoffatom die energetisch günstigere *staggered*-Anordnung zueinander ein (Abb. 2-4). Um also  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit gleicher absoluten Konfiguration zu erhalten, müssen die Liganden mit entgegengesetzter Chiralität eingesetzt werden.

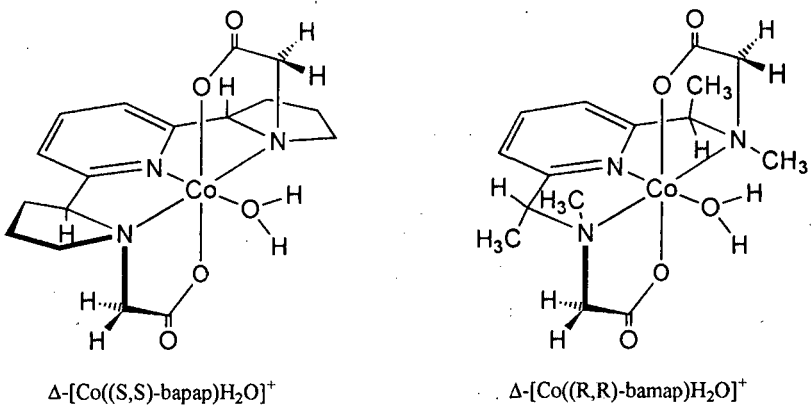


Abb. 2-5:  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{(S,S)-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{(R,R)-bamap})\text{H}_2\text{O}]^+$

Wie Abbildung 2-5 zeigt, koordiniert das (S,S)-Enantiomere des Liganden bapap ein oktaedrisches Koordinationszentrum wie das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Ion mit einer  $\Delta$ -Konfiguration. Die übrigen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe der (S,S)-Enantiomere der Liganden gleichen Grundgerüsts - bis auf den Liganden malmp - hingegen haben die absolute Konfiguration  $\Lambda$ . Die oben beschriebene Änderung der absoluten Konfiguration belegt auch ein Vergleich der CD-Spektren von  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $\Lambda\text{-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bamap})\text{H}_2\text{O}]^+$ . Dabei ist das Spektrum vom (S,S)-bapap-Komplex - bei unterschiedlicher Intensität der Banden - praktisch ein Spiegelbild des (S,S)-bamap-Komplexes (Abbildung 2-6).

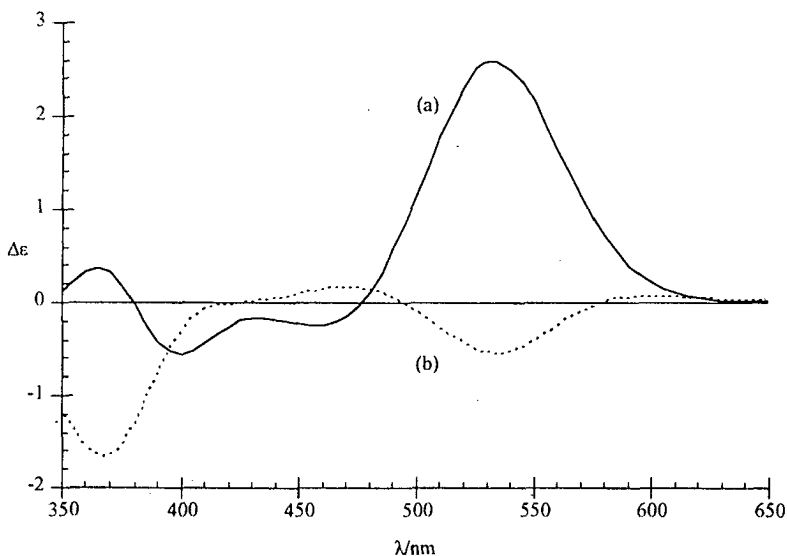


Abb. 2-6: CD-Spektren von  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  (a) und  $\Lambda\text{-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bamap})\text{H}_2\text{O}]^+$  (b)

Die isolierten Kristalle des  $\text{rac-[Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$  konnten erfolgreich einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. Sie bestätigt, daß das (S,S)-bapap einen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex mit der absoluten Konfiguration  $\Delta$  bildet, wie es aus der Darstellung der Röntgenstruktur in Abbildung 2-7 ersichtlich ist.

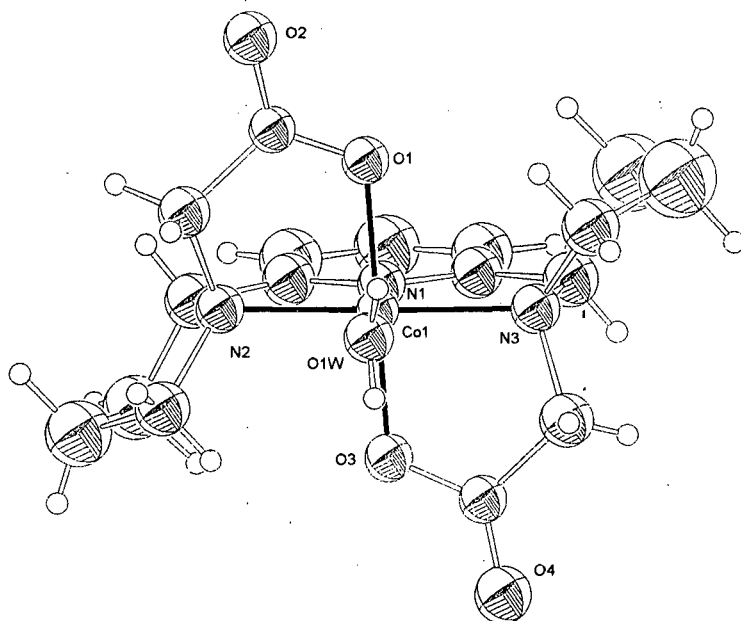


Abb. 2-7: Darstellung der Struktur von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+ \text{ClO}_4^- \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  anhand der Daten der Röntgenstrukturanalyse

Ein wichtiges strukturelles Merkmal des Komplexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  ist der Winkel um die sechste Koordinationsstelle. Der  $\text{N}_2 - \text{Co} - \text{N}_3$  - Winkel ist mit  $172,55^\circ$  und der  $\text{O}_1 - \text{Co} - \text{O}_3$  - Winkel mit  $179,56^\circ$  größer als in irgendeiner anderen Struktur gleichen Grundgerüsts. Damit ist die sechste Koordinationsstelle weniger gut zugänglich als in anderen Kobalt-Komplexen. Weiterhin zeigen die Röntgenstrukturdaten, daß die Carbonyl-Sauerstoffatome  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_4$  der beiden Carboxylat-Gruppen offen liegen (und damit gut zugänglich sind). Wie im  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplex sind die Methylengruppen der Pyrrol-Ringe im  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  in einer "envelope"-Konfiguration. Allerdings beobachtet man im  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  kein Umklappen einer der Pyrrol-Ringe zwischen zwei Positionen wie im  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$ . Die Tabellen 1 und 2 fassen

ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den Röntgenstrukturdaten von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^- \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammen.

Tabelle 2-1: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] des Komplexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$

Atome	Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]
Co-N(1)	1.836(3)
Co-N(2)	1.980(3)
Co-N(3)	1.978(3)
Co-O(1)	1.900(2)
Co-O(3)	1.879(2)
Co-O(W)	1.919(3)

Tabelle 2-2: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] des Komplexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$

Atome	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	Atome	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]
N(1)-Co-N(2)	86,31(13)	O(1)-Co-O(W)	89,22(11)
N(1)-Co-N(3)	86,24(12)	O(3)-Co-O(W)	91,17(11)
N(1)-Co-O(1)	90,75(11)	N(2)-Co-O(3)	93,97(10)
N(1)-Co-O(3)	88,85(11)	N(3)-Co-O(1)	94,42(10)
N(1)-Co-O(W)	178,20(12)	N(2)-Co-O(W)	91,89(12)
N(2)-Co-N(3)	172,56(12)	N(3)-Co-O(W)	95,55(12)
N(2)-Co-O(1)	85,76(10)	O(1)-Co-O(3)	179,54(10)
N(3)-Co-O(3)	85,80(11)		

**Beschreibung des Kristalls und wichtige experimentelle Parameter für  
[Co<sup>III</sup>(bapap)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>**

Empirische Summenformel: C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Co·H<sub>2</sub>O·ClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

Molmasse: 571,9 g/mol

<b>Kristall:</b>	Kristallsystem	triklin
	Raumgruppe	$P\bar{1}$
	Aussehen	rote Plättchen
	Ausmaße	0,46 mm · 0,21 mm · 0,13 mm
	Dichte	1.555 g/cm <sup>3</sup>

**Elementarzelle:** Anzahl der Moleküle pro Zelle: Z = 2

$$a = 8,376(1) \quad \alpha = 107,05(1)^\circ$$

$$b = 10,449(2) \quad \beta = 99,12(1)^\circ$$

$$c = 14,876(2) \quad \gamma = 93,25(1)^\circ$$

$$V = 1221,6(3) \text{ \AA}^3$$

<b>Meßparameter:</b>	Anzahl der gemessenen Reflexe:	4314
	Anzahl der unabhängigen Reflexe:	4304
	Anzahl der für die Verfeinerung genutzten Reflexe:	3098
	R = 0,038	

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse werden durch andere Analysemethoden bestätigt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes in D<sub>2</sub>O zeigt den an das diamagnetische Co<sup>III</sup>-Zentrum gebundenen Liganden. Die beiden Signale bei  $\delta = 8,1$  ppm und  $\delta = 7,5$  ppm können den drei aromatischen Protonen der Pyridin-Einheit zugeordnet werden, mit einer vicinalen Kopplungskonstante von  $J = 8,0$  Hz. Die Integration beider Signale entspricht 3 Protonen. Die Zuordnung der übrigen Signale wurde mit Hilfe eines korrelierten zwei-dimensionalen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums nach dem COSY-Verfahren vorgenommen (Abb. 2-9). Abbildung 2-8 zeigt die schematische Struktur des

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplexes mit einer Nummerierung der verschiedenen Protonengruppen. Tabelle 2-3 faßt die Zuordnungen der Protonensignale zusammen:

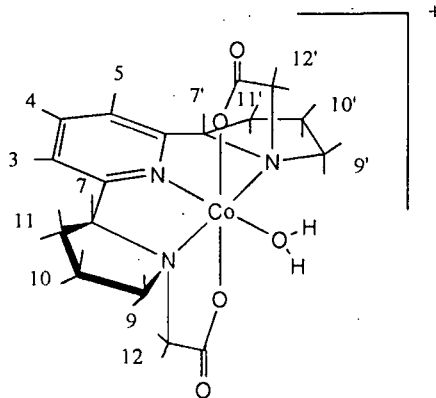


Abb. 2-8: Schematische Struktur von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit Nummerierung der verschiedenen Protonengruppen (vgl. Tab. 3)

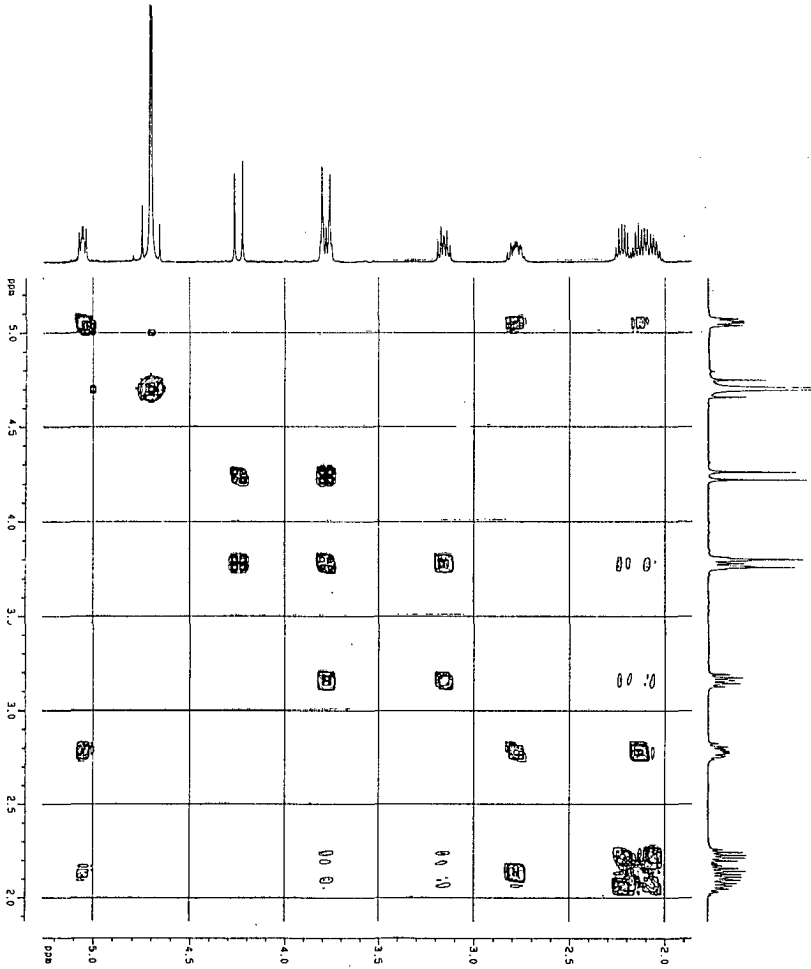


Abb. 2-9: Korreliertes zwei-dimensionales  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  (in  $\text{D}_2\text{O}$ ) nach dem COSY-Verfahren

Tabelle 2-3: Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale in  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  (Nummerierung der verschiedenen Protonengruppen entspricht derjenigen in Abb. 2-8)

Verschiebung	Koppl.	Protonenart	Anz.	Kopplungskonstante / Hz
2,10-2,18 ppm	m	$10_1 + 10'_1$	2H	$^3J_{\text{HH}} = 6,3$
2,20-2,26 ppm	m	$11_1 + 11'_1$	2H	$^3J_{\text{HH}} = 6,0$
2,27-2,36 ppm	m	$10_2 + 10'_2$	2H	$^3J_{\text{HH}} = 6,0$
2,8 ppm	m	$11_2 + 11'_2$	2H	nicht best.
3,2 ppm	dt	$9_1 + 9'_1$	2H	$^3J_{\text{HH}} = 7,2$ $^3J_{\text{HH}} = 12$
3,8 ppm	m	$12_1 + 12'_1 + 9_2 + 9'_2$	4H	$^2J_{\text{HH}} = 16,6$
4,25 ppm	d	$12_2 + 12'_2$	2H	$^2J_{\text{HH}} = 16,7$
5,1 ppm	dd	$7 + 7'$	2H	$^3J_{\text{HH}} = 9,2$ $^3J_{\text{HH}} = 8,8$
7,5 ppm	d	$3 + 5$	2H	$^3J_{\text{HH}} = 8,0$
8,05 ppm	t	4	1H	$^3J_{\text{HH}} = 8,0$

### 2.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$

Die Synthese der beiden Enantiomere des Pyrazino-Komplexes geht aus von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$  bzw. von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$ . In der Synthese wird der aqua-Komplex in methanolischer Lösung mit einem 10-fachen Überschuß an Pyrazin während 24 Stunden auf 50 °C erwärmt. Der aqua-Ligand am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex wird hierbei gegen einen Pyrazin-Liganden ausgetauscht. Die Reaktion verläuft also analog zu der Darstellung der entsprechenden  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit Imidazol oder N-Methylimidazol ( $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{Im}]^+$  oder  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{MeIm}]^+$ ) [17],[18]. Nach Beendigung der Synthese wird das gelbe Produkt mit Hilfe der Kationenauschromatographie (Sephadex-SP 25,  $[\text{Na}^+]$ ) von Nebenprodukten und nichtsubstituierten Ausgangsprodukt abgetrennt, indem mit einer wäßrigen 1%  $\text{NaClO}_4$  - Lösung eluiert wird. Beide Enantiomere konnten kristallisiert werden, ebenso wie das Racemat.

Abbildung 2-10 zeigt die CD-Spektren wäßriger Lösungen von  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-alamp})\text{py}]^+$  und  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-alamp})\text{pz}]^+$ . Die Unterschiede sind nur gering. Der Pyrazino-Komplex zeigt ein Maximum bei  $\lambda = 521,5 \text{ nm}$  ( $\Delta\epsilon = 3,28$ ), während das Spektrum des Pyridino-Komplexes ein Maximum bei  $\lambda = 525 \text{ nm}$  ( $\Delta\epsilon = 3,15$ ) aufweist. Ähnlich gering sind die Unterschiede für das zweite Maximum ( $\lambda = 451 \text{ nm}$  für  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-alamp})\text{pz}]^+$  und  $\lambda = 455 \text{ nm}$  für  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-alamp})\text{py}]^+$ ). Durch den Wechsel des Liganden an der sechsten Koordinationsstelle hat sich die Koordinationssphäre des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrums nur unwesentlich geändert ( $\text{CoO}_2\text{N}_4$ ). Damit ist die gute Übereinstimmung beider Spektren ein Indiz für das Gelingen der Synthese von  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-alamp})\text{pz}]^+$  aus  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$ .

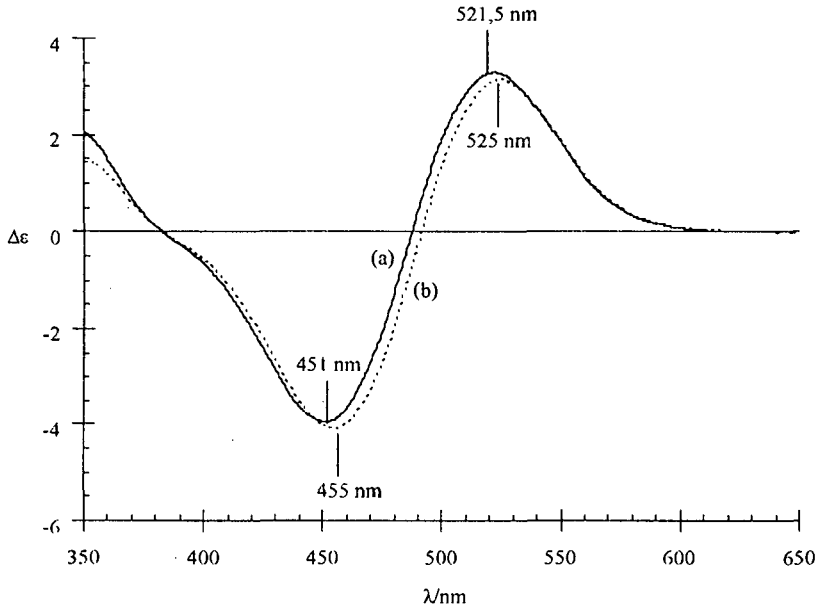


Abb. 2-10: CD-Spektren von  $\Delta$ -[Co<sup>III</sup>((R,R)-alamp)pz]<sup>+</sup> (a) und  $\Delta$ -[Co<sup>III</sup>((R,R)-alamp)py]<sup>+</sup> (b)

Von Kristallen des Enantiomeren  $\Lambda$ -[Co<sup>III</sup>((S,S)-alamp)pz]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Sie zeigt, daß der Pyrazin-Ligand in einem annähernd 45°-Winkel zur N,N,N-Bindungsebene des fünfzähligen Liganden alamp steht. Die thermischen Parameter der Kohlenstoffatome des Pyrazin-Liganden deuten darauf hin, daß der Ligand um die Bindung zum Co<sup>III</sup>-Zentrum zu pendeln versucht. Durch die Methyl-Substituenten der Aminocarboxylat-Gruppe des Liganden alamp ist allerdings die freie Drehbarkeit blockiert.

Abbildung 2-11 zeigt die Röntgenstruktur des  $\Lambda$ -[Co((S,S)-alamp)pz]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> · H<sub>2</sub>O. Die Tabellen 4 und 5 fassen ausgewählte Bindungslängen und -winkel aus den Röntgenstrukturdaten von [Co<sup>III</sup>(alamp)pz]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> zusammen.

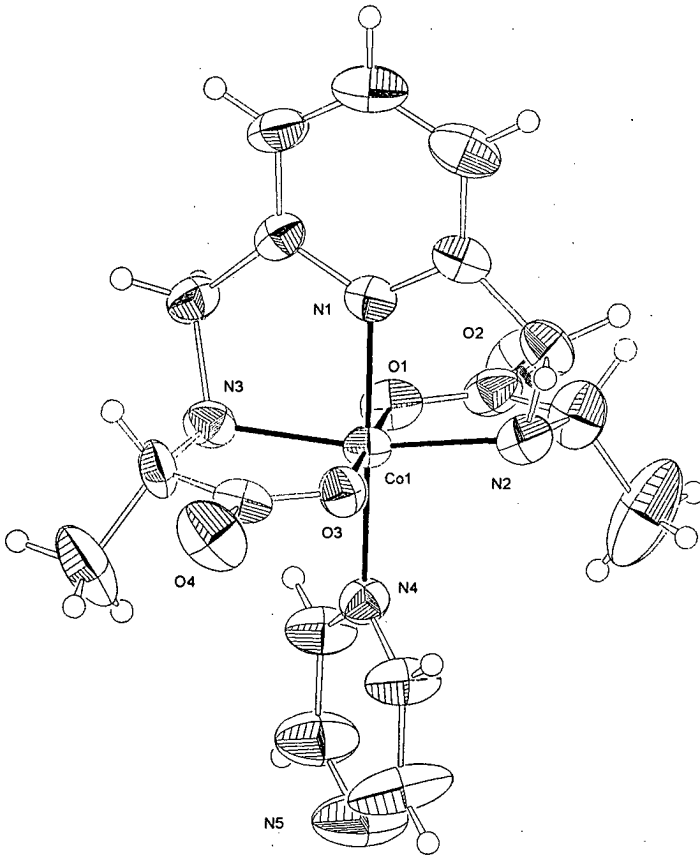


Abb. 2-11: Darstellung der Struktur von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+ \text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  anhand der Daten der Röntgenstrukturanalyse

Tabelle 2-4: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] des Komplexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+ \text{ClO}_4^-$

Atome	Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]
Co-N(1)	1.870(6)
Co-N(2)	1.945(10)
Co-N(3)	1.968(9)
Co-N(4)	1.967(6)
Co-O(1)	1.883(6)
Co-O(3)	1.897(6)

Tabelle 2-5: Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] des Komplexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+ \text{ClO}_4^-$

Atome	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	Atome	Bindungswinkel [ $^\circ$ ]
N(1)-Co-O(1)	91,2(3)	O(3)-Co-N(4)	88,9(3)
N(1)-Co-O(3)	89,9(3)	N(2)-Co-N(4)	95,9(4)
O(1)-Co-O(3)	178,8(3)	N(1)-Co-N(3)	84,6(4)
N(1)-Co-N(2)	84,2(4)	O(1)-Co-N(3)	92,1(3)
O(1)-Co-N(2)	87,6(3)	O(3)-Co-N(3)	87,3(3)
O(3)-Co-N(2)	93,2(3)	N(2)-Co-N(3)	168,7(3)
N(1)-Co-N(4)	178,8(3)	N(4)-Co-N(3)	95,4(4)
O(1)-Co-N(4)	90,1(3)		

**Beschreibung des Kristalls und wichtige experimentelle Parameter für  
[Co<sup>III</sup>(alamp)pz]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O**

Empirische Summenformel: C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Co·ClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O

Molmasse: 535,8 g/mol

<b>Kristall:</b>	Kristallsystem	monoklin
	Raumgruppe	P21
	Aussehen	gelb-orange Blocks
	Ausmaße	0,53 mm · 0,30 mm · 0,27 mm
	Dichte	1.571 g/cm <sup>3</sup>

**Elementarzelle:** Anzahl der Moleküle pro Zelle: Z = 2

a = 8,558(4)	α = 90°
b = 10,660(13)	β = 99,50(6)°
c = 12,541(8)	γ = 90°
V = 1128,6(2) Å <sup>3</sup>	

<b>Meßparameter:</b> Anzahl der gemessenen Reflexe:	2092
Anzahl der unabhängigen Reflexe:	2092
Anzahl der für die Verfeinerung genutzten Reflexe:	1802
R = 0,0000	

<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes (gelöst in D<sub>2</sub>O) bestätigen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse auch für wäßrige Lösungen. Man findet die Signale für das Pyrazin bei etwa δ = 9,0, die im Vergleich zum freien Pyrazin (δ = 8,6) tieffeldverschoben sind. Die Koordination des Pyrazins wird ebenfalls deutlich durch die jetzt auftretenden beiden Dupletts (in erster Näherung) für die Protonen im Pyrazin-Ring. Diese zwei Dupletts (AA'BB') sind in sich nur wenig aufgespalten, was auf die hohe Symmetrie der Pyrazin-Umgebung deutet. Die Kopplungskonstante J<sup>3</sup> ist gleich 4,6 für die Pyrazin-Protonen. Abbildung 2-12 zeigt die Struktur des [Co<sup>III</sup>(alamp)pz]<sup>+</sup>-

Komplexes. Die Nummerierung der verschiedenen Wasserstoffatome dient der Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale in Tabelle 2-6.

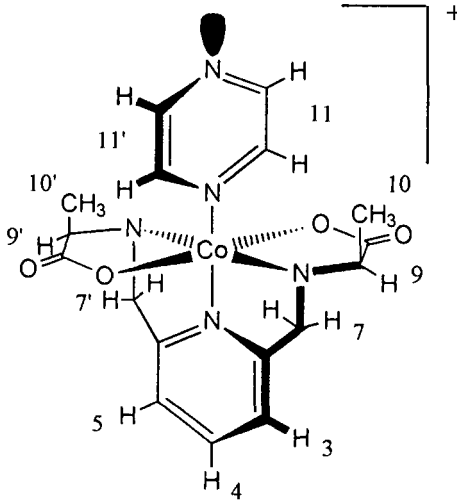


Abb. 2-12: Schematische Struktur von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  mit Nummerierung der verschiedenen Protonengruppen (vgl. Tab. 6)

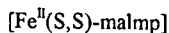
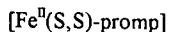
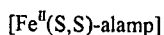
Tabelle 2-6: Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale in  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  (Nummerierung der verschiedenen Protonengruppen entspricht derjenigen in Abb. 2-11)

Verschiebung	Kopplung	Kopplungskonst./Hz	Protonenart	Anzahl H'
0,95	d	$^3J_{\text{HH}} = 7,6 \text{ Hz}$	10 + 10'	6H
3,6	q	$^3J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$	9 + 9'	2H
4,6	t	$^3J_{\text{HH}} = 16,9 \text{ Hz}$	7 <sub>1</sub> + 7' <sub>1</sub>	2H
5,2	d	$^3J_{\text{HH}} = 16,9 \text{ Hz}$	7 <sub>2</sub> + 7' <sub>2</sub>	2H
7,75	d	$^2J_{\text{HH}} = 7,9 \text{ Hz}$	3 + 5	2H
8,2	d	$^2J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$	4	1H
8,85	d	$^3J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$	11 <sub>1</sub> + 11' <sub>1</sub>	2H
9,05	d	$^3J_{\text{HH}} = 4,6 \text{ Hz}$	11 <sub>2</sub> + 11' <sub>2</sub>	2H

### 3. Bildungsgleichgewichte und Redoxeigenschaften der Co(III) - und Fe(II) - Komplexe

#### 3.1 Die Dissoziationskonstanten einiger Liganden und die Stabilitätskonstanten ihrer Fe(II) - Komplexe

Die optisch aktiven, inerten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe lassen sich, wie am Beispiel des  $\text{rac-}[\text{Co}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  gezeigt (Kap. 2), in analysenreiner, kristalliner Form isolieren. Die entsprechenden, labilen Komplexe von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mit den in Kapitel 1 diskutierten, stereoselektiv reagierenden, fünfzähligen Liganden  $\text{L}'$  werden hingegen vor einer kinetischen Messung der Elektronentransfer Reaktion "in situ" dargestellt. Dazu werden vor der Präparation der Reaktionsmischung eine  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und eine Ligand-Lösung bekannter Konzentration hergestellt. Als  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salz eignet sich das relativ stabile Mohr'sche Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Zur Bestimmung der tatsächlichen Konzentration an  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}']$  in der Reaktionsmischung müssen die Dissoziationskonstanten der verwendeten Liganden  $\text{L}'$  und die Stabilitätskonstanten der von ihnen gebildeten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe bestimmt werden. In dieser Arbeit sind die folgenden drei  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe zur Anwendung gekommen:



Zur Determination der Dissoziationskonstanten der Liganden titriert man typischerweise eine  $10^{-3}$  M [11] oder höher konzentrierte Lösung in 0,1 M  $\text{KNO}_3$  mit  $10^{-2}$  M  $\text{NaOH}$ -Lösung. Die Stabilitätskonstanten der  $\text{Co}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe lassen sich durch Titration einer 1:1 Mischung des entsprechenden Liganden und  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bestimmen. Die mathematische Angleichung der gefundenen Titrationskurven wurde mit dem Programm SCOGS [19] durchgeführt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zu den Titrationen der Liganden und der entsprechenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe zusammengefaßt.

Tabelle 3-1: Säuredissoziationskonstanten der Liganden (S,S)-alamp, (S,S)-promp und (S,S)-malmp, sowie ihre Fe<sup>II</sup>- und Co<sup>II</sup>-Komplexbildungskonstanten (T = 25°C;  $\mu = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>)).

L	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	log k <sub>FeL</sub>	log k <sub>CoL</sub>	Lit.
alamp	8,23(2)	9,02(2)	9,62(7)	10,84(3)	[11]
promp	9,33(2)	10,02(4)	12,68(3)	15,01(7)	[20]
malmp	8,60(2)	9,28(2)	10,84(3)	12,34(3)	[20]

### 3.2 Reduktionspotentiale der Co(III) - und Fe(II) - Komplexe

Für die Untersuchung der Mechanismen von Elektronentransfer Reaktionen kommen den Redoxpotentialen der beteiligten Redoxpartner eine große Bedeutung zu. In der Analyse von "outer-sphere"-Elektronentransfer Reaktionen werden in linearen freien Energiebeziehungen (LFER) die Geschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstanten, die in den elektrochemischen Potentialen der beteiligten Redoxpaare ausgedrückt sind, miteinander in Beziehung gebracht. Für die Diskussion des Mechanismus einer "inner-sphere" Reaktion hingegen werden die Differenzen der Redoxpotentiale der jeweiligen Reaktionspartner in einer LFER nur unter besonderen Bedingungen anwendbar (vgl. Kapitel 5). Um dies also studieren zu können, sollen in diesem Kapitel die in den untersuchten Redoxsystemen eingesetzten  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe cyclovoltammetrisch untersucht werden.

Bereits Sauvain [20] und Wermeille [21] haben die Reduktionspotentiale einiger der in dieser Arbeit verwendeten Komplexe cyclovoltammetrisch bestimmt. Diese Messungen wurden bei  $\text{pH} = 7$  (Phosphatpuffer in 0,1 M wäßriger  $\text{KNO}_3$  - beziehungsweise  $\text{NaNO}_3$ -Lösung) durchgeführt. Diese Bedingungen entsprechen denjenigen der von Sauvain durchgeführten kinetischen Messungen [20]. Zum Vergleich in einer späteren Diskussion sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen von Sauvain und Wermeille hier nochmals aufgeführt (Tabelle 3-2a und b).

*Tabelle 3-2a: Cyclovoltammetrisch bestimmte Potentiale der Reduktionspeaks der Komplexe  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{LX}]^+$  bei  $\text{pH} = 7$  (0,1 M  $\text{KNO}_3$  /  $\text{NaNO}_3$ ).*

L	X	$E_{\text{pic}}/\text{V}$	Lit.
alamp	py	-0,09	[20]
promp	$\text{H}_2\text{O}$	-0,06	[20]
promp	py	+0,03	[20]
promp	Im	-0,09	[21]
promp	MeIm	-0,15	[21]

*Tabelle 3-2b: Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale der Komplexe  $[Fe^II L']$  bei  $pH = 7$  (0,1 M  $KNO_3$ )*

L'	X	E/V	Lit.
alamp	H <sub>2</sub> O	+0,08	[20]
promp	H <sub>2</sub> O	+0,17	[20]

Da die von Sauvain und Wermeille gewählten Meßbedingungen nicht denen entsprechen, die in unseren kinetischen Messungen vorliegen (vgl. Kapitel 4.1), sind die Messungen unter folgenden Bedingungen wiederholt worden. Um die erhaltenen Werte untereinander vergleichen zu können, wurden diese Bedingungen für alle Messungen strikt konstant gehalten. Statt in einem Phosphatpuffer bei  $pH = 7$  werden alle Messungen in einem Acetatpuffer (0,1 M) bei  $pH = 4,5$  durchgeführt. Der Puffer dient gleichzeitig als Leitsalz, so daß eine Zugabe von  $KNO_3$  oder  $NaNO_3$  nicht notwendig ist. Die Komplexkonzentration beträgt  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, außer im Falle des  $[Co^{III}(alamp)H_2O]^+$ -Komplexes, der erst in einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l gut auswertbare Cyclovoltammogramme lieferte. Eine Platin-Scheibenelektrode wurde als Arbeitselektrode verwendet, als Gegenelektrode diente eine großflächige Platin-Elektrode. Die Referenzelektrode ist eine Ag/AgCl (3M KCl) - Elektrode. Das Potential wird während der Messung mit einer Geschwindigkeit von 25 mV/s verändert. Der Meßbereich wird dabei zwischen für die  $Co^{III}$ -Komplexe +0,10 V und -0,43 V und für die  $Fe^{II}$ -Komplexe zwischen +0,25 V und -0,25 V (vs. Ag/AgCl) gewählt. Gemessen wird bei einer Temperatur von  $25,0 \pm 0,2$  °C. Zum Entgasen der Lösungen wird Stickstoff verwendet.

### 3.2.1 Die Peakpotentiale der Reduktion der Co(III) - Komplexe

Bestimmt wurden die Peakpotentiale nahezu aller Co<sup>III</sup>-Komplexe, mit denen kinetische Messungen durchgeführt wurden. Damit sollen eventuelle Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Potentialdifferenz zwischen den Reaktionspartnern überprüft werden (vgl. Kapitel 5). In Übereinstimmung mit den Messung von Sauvain und Wermeille zeigen die Cyclovoltammogramme lediglich einen Reduktionspeak  $[Co^{III}LX]^+ \longrightarrow [Co^{II}L] + X$ . Diese Reduktion ist also irreversibel, und somit können die formalen Redoxpotentiale der Co<sup>III</sup>-Komplexe nicht bestimmt werden. Für einen Vergleich werden die Peakpotentiale der Kathodenreaktion herangezogen. Die Messungen werden im Potentialbereich zwischen +0,10 V und -0,40 V (vs. Ag/AgCl) durchgeführt. Tabelle 3-3 faßt die bestimmten Peakpotentiale der Reduktion zusammen.

Tabelle 3-3: Cyclovoltammetrisch bestimmte Peakpotentiale der Reduktion der Komplexe  $[Co^{III}LX]^+$

L	X	E'(pic)/V	E(pic)/V (+Ag <sup>+</sup> /Ag)(+207 mV)	Fehler/V
alamp	aquo	-0.20	+0.01	0.005
	py	-0.19	+0.02	0.005
	Im	-0.26	-0.05	0.005
	MeIm	-0.28	-0.07	0.005
	pz	-0.125	+0.08	0.005
promp	aquo	-0.14	+0.07	0.005
	py	-0.07	+0.14	0.005
	Im	-0.17	+0.04	0.01
	MeIm	-0.17	+0.04	0.005
bapap	H <sub>2</sub> O	-0,13	+0,08	0,005

Am Beispiel der Komplexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{X}]^+$  (mit  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ , py, Im, Melm und pz) zeigt Abbildung 3-1 die Cyclovoltammogramme im Überblick.

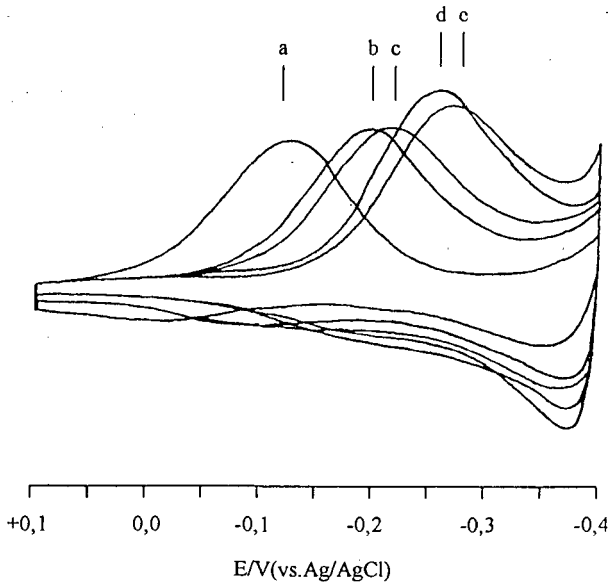


Abb. 3-1: Cyclovoltammogramme wäßriger Lösungen (Acetatpuffer 0,1 M,  $\text{pH} = 4,5$ )  
 von (a)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  ( $c = 10^{-3} \text{ M}$ ), (b)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{py}]^+$  ( $c = 10^{-3} \text{ M}$ )  
 (c)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{H}_2\text{O}]^+$  ( $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), (d)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{Im}]^+$  ( $c = 10^{-3} \text{ M}$ )  
 (e)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{Melm}]^+$  ( $c = 10^{-3} \text{ M}$ )

### 3.2.2 Die Peakpotentiale der Reduktion der $\text{Fe}^{\text{III}}$ - Komplexe

Die cyclovoltammetrische Bestimmung der Peakpotentiale der Reduktion der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe erfolgt in ähnlicher Weise wie bei den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen (vgl. Kapitel 3.2.1). Für die Messung wird in einem 0,1 molaren Acetatpuffer ( $\text{pH} = 4,5$ ) eine an Ligand und an  $\text{Fe}^{\text{II}}$  -  $1 \cdot 10^{-3}$  molare Lösung hergestellt. Wiederum dient der Puffer gleichzeitig als Leitsalz. Der zu reduzierende  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}']^+$ -Komplex wird durch Anlegen des Startpotentials

von +0,25 V (vs. Ag/AgCl) an die Meßlösung (während fünf Sekunden vor der Messung) aus dem  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}']$  erhalten. Der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex bildet sich dabei unmittelbar an der Oberfläche der Platin-Arbeits Elektrode. In dem darauffolgenden "Scan" wird dieser "in situ" gebildete  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}']^+$ -Komplex reduziert. Die Messungen werden im Potentialbereich zwischen +0,25 V und -0,25 V (vs. Ag/AgCl) durchgeführt. Tabelle 3-4 zeigt die Ergebnisse im Überblick. Die entsprechenden Cyclovoltammogramme zeigt Abbildung 3-2.

Tabelle 3-4: Cyclovoltammetrisch bestimmte Peakpotentiale der Reduktion von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}']^+$  - Komplexen.

L	$E'(\text{pic})/\text{V}$	$E(\text{pic})/\text{V}$ (+Ag <sup>+</sup> /AgX+207 mV)	Fehler
alamp	+0.02	+0.23	0.005
promp	+0.12	+0.33	0.005

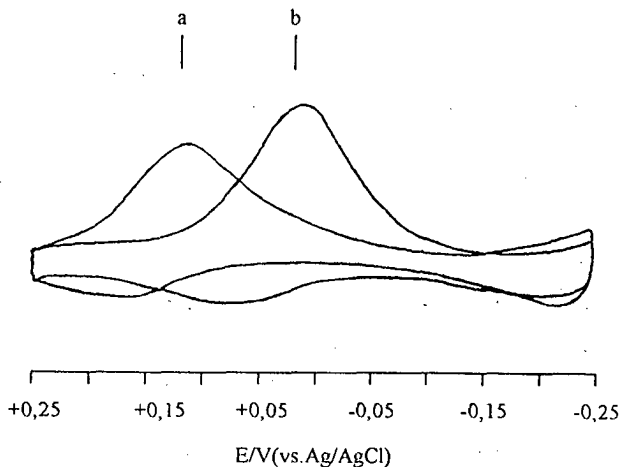


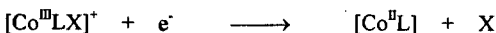
Abb. 3-2: Cyclovoltammogramme wäßriger Lösungen (Acetatpuffer 0,1 M, pH = 4,5) von (a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{promp})]^+$  ( $c = 10^{-3} \text{ M}$ ), (b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{alamp})]^+$  ( $c = 10^{-3} \text{ M}$ )

### 3.3 Diskussion und Zusammenfassung

Ein Vergleich der Dissoziationskonstanten der Liganden *alamp* und *promp* zeigt, daß *promp* der basischere Ligand ist. Erwartungsgemäß bildet *promp* mit den Koordinationszentren  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  stabilere Komplexe als der Ligand *alamp*. Der Unterschied in den Stabilitätskonstanten zwischen den beiden Metallionen beträgt etwa 100. Dies ist in Übereinstimmung mit der Irwin - Williams - Stabilitätsreihe [22].

Eine vergleichende Diskussion der Reduktionspotentiale der verschiedenen Komplexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{X}]^+$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{X}]^+$  in wäßrigen sauren Lösungen (pH = 4,5; Acetatpuffer) erscheint schwierig. Generell sind die  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{X}]^+$ -Komplexe stärkere Oxidationsmittel als die entsprechenden  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit dem Liganden *alamp*. (Erwartet wurde, daß der basischere Ligand *promp* in der Lage ist, die Reduktionsneigung des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrums stärker zu verringern, als der Ligand *alamp*.) Allerdings könnte in der größeren Stabilität der  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{promp})]$ -Komplexe im Vergleich zu  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{alamp})]$  eine Erklärung für die höhere Reduktionsbereitschaft der  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{X}]^+$ -Komplexe liegen. Das gleiche Phänomen wird für die  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}']$ -Komplexe beobachtet. Auch hier ist  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{promp})]^+$  ein stärkeres Reduktionsmittel als  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{alamp})]^+$  und der resultierende  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{promp})]$ -Komplex stabiler als das  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{alamp})]$ .

Betrachtet man den Einfluß des Liganden X an der sechsten Koordinationsstelle in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen, so ergibt sich für  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{X}]^+$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{X}]^+$  der gleiche Zusammenhang. Die basischeren Liganden Imidazol und Methylimidazol formen in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen die am wenigsten stark ausgeprägten Oxidationsmittel. Die  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe mit X = Pyridin oder Pyrazin zeigen deutlich positivere Reduktionspotentiale. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß sie aufgrund ihrer geringeren Basizität dem  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum weniger Elektronendichte bereitstellen. Auf die Stabilität des aus der Reduktion resultierenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex haben sie keinen Einfluß, da sie der Reaktion

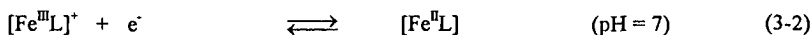
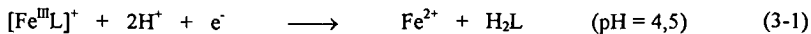


folgend abgespalten werden.

Die Differenz in den Peakpotentialen der Reduktion zwischen den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen mit *alamp* und *promp* und dem gleichen Ligand X ist etwa genauso groß, wie die Potentialdifferenz innerhalb der Komplexgruppe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{X}]^+$  oder  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{X}]^+$ . So beträgt beispielsweise die Potentialdifferenz der Reduktionspeaks zwischen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{py}]^+$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{py}]^+$  0,12 V. Aber bereits innerhalb der Gruppe von  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen mit *promp* als fünfzähligen Liganden beträgt die Potentialdifferenz zwischen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{py}]^+$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{Melm}]^+$  0,10 V. Dies zeigt eindrücklich den Einfluß des Liganden an der sechsten Koordinationsstelle in den vorgestellten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen auf deren Redoxverhalten.

Wie in Kapitel 3.2 bereits erwähnt, haben Sauvain [20] und Wermeille [21] die Reduktionspotentiale eines Teil der hier diskutierten Komplexe bei  $\text{pH} = 7$  bestimmt. Hierbei handelt es sich im Falle der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe um quasireversible Redoxsysteme. Bei  $\text{pH} = 4,5$  im Acetatpuffer hingegen ist die Reduktion des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexes nahezu irreversibel. Auch die gefundenen Redoxpotentiale weichen erheblich von denen bei höherer Protonenkonzentration gefundenen ab.

Dieses Verhalten läßt auf deutlich unterschiedliche Stabilitätskonstanten der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe schließen, wie sie beispielsweise auch von den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen mit EDTA und dem Cyanid-Ion bekannt sind. So ist der  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}]$ -Komplex ( $K = 10^{25} \text{ l/mol}$ )  $5 \cdot 10^{10}$  mal stabiler als der analoge  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex ( $K = 10^{14,3} \text{ l/mol}$ ) [23]. Ähnliches gilt für die Komplexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\beta_6 = 10^{43,6} \text{ l}^6/\text{mol}^6$ ) und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $\beta_6 = 10^{36} \text{ l}^6/\text{mol}^6$ ) [24]. Unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten der Liganden *alamp* und *promp* lassen sich daher im Grenzfall für  $\text{pH} = 4,5$  (Gl. 3-1) und  $\text{pH} = 7$  (Gl. 3-2) folgende Redoxgleichungen formulieren.



Bei  $\text{pH} = 4,5$  wird der  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]$ -Komplex nur noch in geringer Konzentration gebildet, die Reduktion von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]^+$  also nahezu irreversibel. Im Gegensatz hierzu sind bei  $\text{pH} = 7$  sowohl der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - als auch der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex mit den Liganden *alamp* und *promp* praktisch vollständig gebildet. Nach der Reduktion des  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]^+$ -Komplexes wird also der  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]$ -Komplex während des Oxidationsscans oxidiert. Das Redoxpaar zeigt also nahezu reversibles Verhalten[20].

Legt man die Redoxgleichung für  $\text{pH} = 4,5$  (Gl. 3-1) zugrunde, lassen sich die Stabilitätskonstanten der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe von *alamp* und *promp* in der Annahme, daß die Redoxpotentiale ungefähr gleich den gemessenen Potentialen der Reduktionspeaks  $+0,03$  V sind, und daß die Liganden *alamp* bzw. *promp* in 10-fachem Überschuß vorliegen, näherungsweise berechnen. Man findet für  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{alamp})]^+$  eine Stabilitätskonstante  $K = 4,5 \cdot 10^{19}$  l/mol und für  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{promp})]^+$   $K = 4,8 \cdot 10^{19}$  l/mol.

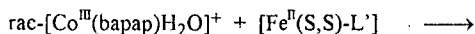
Der  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{alamp})]^+$ -Komplex ist also etwa  $10^{10}$  mal stabiler als der entsprechende  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex (vgl. Tab. 3-1), während der  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{promp})]^+$ -Komplex etwa  $10^7$  mal stabiler ist als  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{promp})]$ . Im Vergleich zu dem Verhältnis der Stabilitätskonstanten von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}]^- / [\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}]^{2-}$  bzw.  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  erscheinen die gefundenen Werte, trotz der zugrundegelegten Vereinfachungen, vernünftig.

Generell sind die Potentiale der Reduktionspeaks der  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe im sauren Milieu zu positiveren Werten hin verschoben. Im Vergleich zu den gefundenen Potentialen bei  $\text{pH} = 7$  sind die  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe im sauren Milieu also stärkere Oxidationsmittel.

#### 4. Kinetik des Elektronentransfers -

Untersuchung des Redoxsystems:  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$

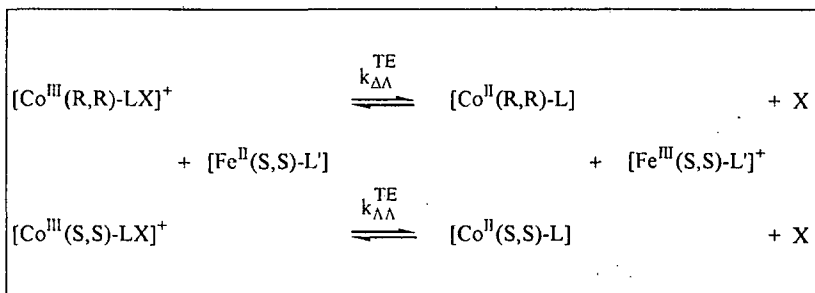
In diesem Kapitel soll die Kinetik und die Stereoselektivität des Elektronentransfers in dem Redoxsystem



(mit  $\text{L}' = \text{alamp, promp, malmp}$ ) untersucht werden. Diese Kinetik vervollständigt die Serie von Redoxreaktionen optisch aktiver  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe, in denen ein aqua-Ligand an der sechsten Koordinationsstelle am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex gebunden ist. Besondere Aufmerksamkeit kommt in diesem Kapitel der Diskussion des Mechanismus zu. Zunächst jedoch soll in allgemeiner Form das Redoxsystem sowie die möglichen Meßmethoden und Berechnungen vorgestellt werden.

##### 4.1 Beschreibung des Redoxsystems und der möglichen Meßmethoden

Die Reaktionen des Elektronentransfers zwischen den beiden Enantiomeren des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes und einem Enantiomeren des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes lassen sich in folgendem Schema (Gleichung 4-1) zusammenfassen:



Gleichung 4-1

Hierbei bezeichnen L und L' die in Kapitel 1 und 2 vorgestellten stereospezifisch koordinierenden Liganden wie bapap, alamp oder promp. Der Ligand X an der sechsten Koordinationsstelle im  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex kann dabei vielfältig variiert werden. Als Stereoselektivität bezeichnet man den Quotienten aus den beiden beobachteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\Delta\Delta}^{\text{TE}}$  und  $k_{\Lambda\Lambda}^{\text{TE}}$ .

$$S = \frac{k_{\Delta\Delta}^{\text{TE}}}{k_{\Lambda\Lambda}^{\text{TE}}} = \frac{K_{\Delta\Delta} \cdot k_{\Delta\Delta}^{\text{TE}}}{K_{\Lambda\Lambda} \cdot k_{\Lambda\Lambda}^{\text{TE}}}$$

$k^{\text{TE}}$  und  $k^{\text{TE}}$  sind hierbei die beobachteten und die reellen Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransfer Reaktion des heterochiralen Redoxpaares.  $K_{\Delta\Delta}$  und  $K_{\Lambda\Lambda}$  sind die Bildungskonstanten der entsprechenden Vorläuferkomplexe. Die obige Beziehung ist allerdings nur solange gültig, wie eine lineare Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten von der Reagenzkonzentration besteht.

Zur Bestimmung der Stereoselektivität der Elektronentransfer Kinetik in dem oben beschriebenen Redoxsystem können folgende zwei experimentelle Methoden angewendet werden.

1. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion eines jeden der beiden Enantiomere des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes mit einem Enantiomeren des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes werden einzeln bestimmt. Dazu kann sowohl die Absorptionsspektroskopie als auch die Spektropolarimetrie verwendet werden.
2. Beide Geschwindigkeitskonstanten werden aus einer einzigen kinetischen Messung, dieses Mal der Reaktion des racemischen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  mit einem Enantiomeren des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes, bestimmt. Diese Technik ist für unser System nur mit dem Spektropolarimeter möglich. Man verfolgt dabei die Entwicklung des CD-Signals bei einer Wellenlänge, bei welcher der optisch aktive  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S/R,R})\text{-L})\text{X}]^+$ -Komplex eine möglichst hohe CD-Intensität zeigt. Die Messung selbst zeigt das

Signal desjenigen Enantiomeren des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes, welches langsamer mit dem optisch aktiven  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex reagiert.

Abbildung 4-1 verdeutlicht die Kinetik einer solchen Redoxreaktion, bei der die beiden beschriebenen Meßmethoden unter Verwendung der Spektropolarimetrie angewendet werden. Die beiden Kurven a) entsprechen den Messungen eines jeden der beiden Enantiomeren des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes. Die Kurve b) dagegen ist das Ergebnis der Kinetik einer Messung, in der der racemische  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex verwendet wurde. Man kann hierbei zeigen, daß die Kurve b) als eine Kombination der beiden Kurven a) erhalten wird.

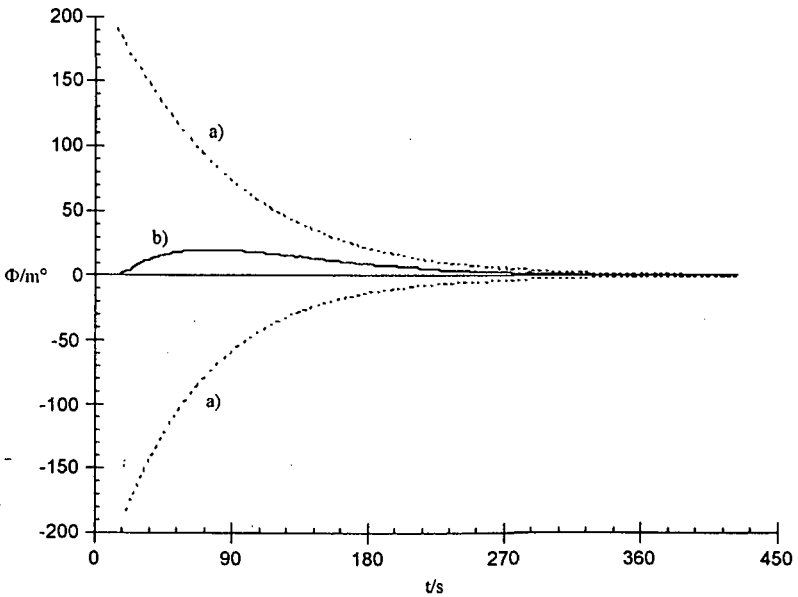
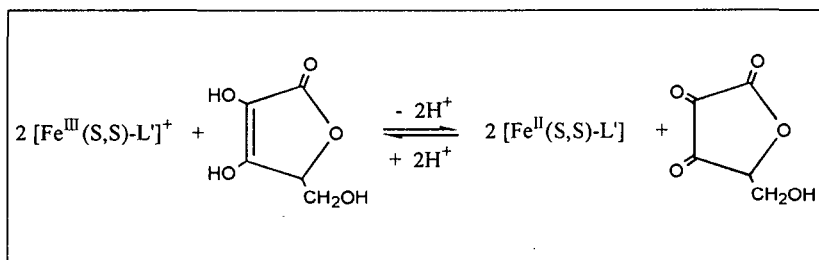


Abb. 4-1: Kinetik der Redoxreaktion von a)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-LX}]^+$  bzw.  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{R,R})\text{-LX}]^+$  +  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}]$  und von b)  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}\text{LX}]^+$  +  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}]$

Die cyclovoltammetrisch bestimmten Potentiale des Reduktionspeaks (vgl. Kap. 3.2), beispielsweise des  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und einiger  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}']^+$ -Komplexe, zeigen, daß das Gleichgewicht der Redoxreaktionen deutlich auf der Seite der Edukte liegt.

$$\begin{aligned} E_{\text{pic}} \text{ (vs. NHE)} ([\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+) &= +0,08 \text{ V} \\ E_{\text{pic}} \text{ (vs. NHE)} ([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{alamp})]^+) &= +0,23 \text{ V} \\ E_{\text{pic}} \text{ (vs. NHE)} ([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{promp})]^+) &= +0,33 \text{ V} \end{aligned}$$

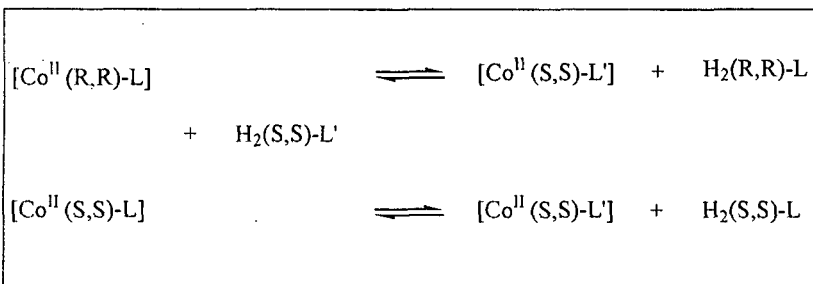
Um zudem Bedingungen pseudo-erster Ordnung zu erhalten, muß die Konzentration an  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}']$ -Komplex während der Reaktion konstant gehalten werden. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn man Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zugibt. Die Ascorbinsäure reduziert in einer raschen Reaktion den  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-L}']^+$ -Komplex und ermöglicht so die Verschiebung der in Gleichung 4-1 angeführten Reaktion auf die rechte Seite. Überdies garantiert sie Bedingungen pseudo-erster Ordnung, weil die  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$ -Konzentration während der Reaktion konstant bleibt.



Gleichung 4-2

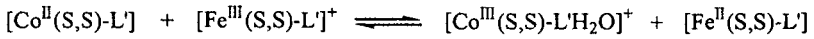
Der Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$  kann damit als stereoselektiver Elektronentransfer Katalysator der Reduktion des substitutionsinerten Komplexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  durch Ascorbinsäure angesehen werden. Ohne Zugabe von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$  ist die Reduktion des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes mittels der Ascorbinsäure sehr langsam. Bernauer et al. [23] zeigen, daß unter den vorherrschenden Bedingungen in dem diskutierten System innerhalb einer Zeitspanne von 8 Stunden keine meßbare Reduktion aufgetreten ist.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus den während der Reaktion möglichen Ligandenaustauschreaktionen, da von den in der untersuchten Reaktion eingesetzten bzw. gebildeten Komplexen nur das  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  substitutionsinert ist. Am "in situ" gebildeten, optisch aktiven  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$ -Komplex verhindert man einen Ligandenaustausch mit während der Redoxreaktion freigesetztem racemischen Ligand L, indem der optisch aktive Ligand (S,S)-L' in großem Überschuß im Vergleich zur ursprünglichen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$ -Konzentration zugegeben wird. Der racemische Ligand L wird frei während des Ligandenaustauschs am Reduktionsprodukt  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}]$ . Dieser Komplex tauscht den Liganden L gegen den im Überschuß in der Lösung befindlichen optisch aktiven Liganden (S,S)-L' aus.



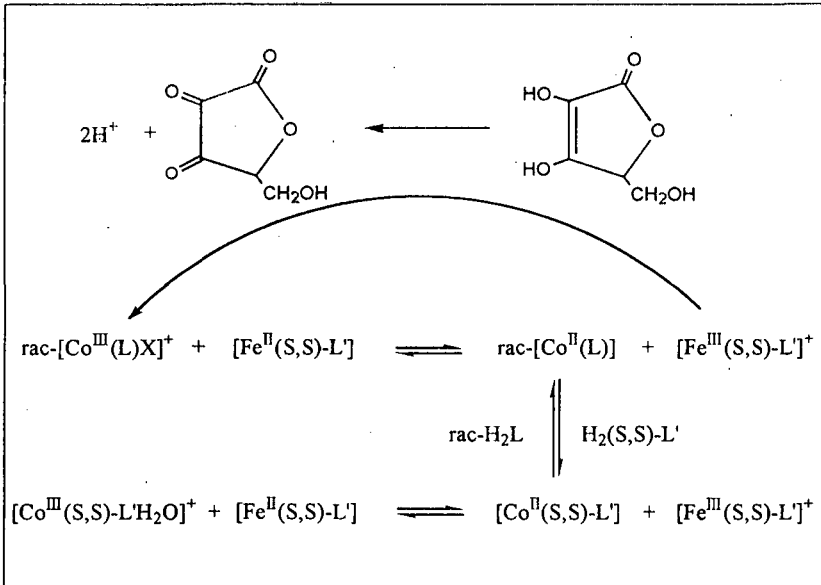
Gleichung 4-3

Die thermodynamisch bevorzugte Rückreaktion des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes mit dem gebildeten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex führt zu optisch aktiven  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-L}'\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplex. Die gemessene Kinetik ist dann - wenigstens zum Teil - nur scheinbar stereoselektiv, denn das gemessene bzw. beobachtete Signal stammt vom zwischenzeitlich gebildeten optisch aktiven  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-L}'\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplex und nicht von dem in der stereoselektiven Reaktion angereicherten, weniger schnell reagierenden Enantiomeren des rac- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$ -Komplexes.



Gleichung 4-4

Das für unsere kinetischen Untersuchungen gewählte Redoxsystem umfaßt also eine Reihe von Reaktionen die in dem folgenden Schema (Gleichung 4-5) zusammengefaßt sind:



Gleichung 4-5

Das Problem der Rückreaktion und damit die Verfälschung der gemessenen Kinetik kann auf zwei verschiedene Arten vermieden werden.

1. Sind die Liganden L und L' chemisch genügend unterschiedlich und formen sie  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit ausreichend unterschiedlichen CD-Spektren, so kann man eine Meßwellenlänge wählen, bei welcher der durch die Rückreaktion entstehende  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}')\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplex kein CD-Signal zeigt. Dies ist die Ideallösung.
2. Sind die CD-Spektren der entsprechenden  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{LH}_2\text{O}]^+$ -Komplexe nicht genügend unterschiedlich, so bleibt die von Bernauer et al. [23] beschriebene Methode der Variation der Ascorbinsäurekonzentration. Die tatsächliche Stereoselektivität wird dabei durch Extrapolation auf ein System mit unendlich hoher Ascorbinsäurekonzentration ( $1/[\text{Ascorbinsäure}] \rightarrow 0$ ) erhalten. Die Extrapolation ist allerdings nur dann annähernd linear, wenn der durch die Rückoxidation vom  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}]$  durch den  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-L}']^+$ -Komplex erhaltenen Anteil an  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}]^+$  weniger als 10% beträgt. Ist die in Gleichung 4-2 gezeigte Reaktion mehr als  $10^4$  mal schneller als die Reaktion in Gleichung 4-4, so kann deren Beitrag zum gemessenen CD-Signal vernachlässigt werden.

Aufgrund der vorangegangenen Beschreibung des Meßsystems und der beteiligten Reaktionen wurden folgende Meßbedingungen gewählt:

$c([\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+)$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
$c(\text{Fe}^{2+})$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
$c(\text{Ascorbinsäure})$	0,1 mol/l
$c(\text{L}')$	0,01 mol/l
Acetat-Puffer	0,1 mol/l
pH	3,8 - 4,5
T	25 °C +/- 0,1 °C

### Mathematische Beschreibung der Kinetik

Die Entwicklung der Konzentrationen beider Enantiomere des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes als Funktion der Zeit kann mit Hilfe ihrer jeweiligen Zeitgesetze erster Ordnung beschrieben werden. Hierbei steht  $c_0$  für die Anfangskonzentration an  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$ -Komplex,  $k'_{\Delta\Delta}$  ( $= k'_{\Lambda\Lambda}$ ) für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung des heterochiralen Redoxpaares und  $k'_{\Delta\Lambda}$  ( $= k'_{\Lambda\Delta}$ ) für die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung des homochiralen Redoxpaares.

$$[\Delta] = \frac{c_0}{2} \exp(-k'_{\Delta\Lambda} * t) \quad (4-6a)$$

$$[\Lambda] = \frac{c_0}{2} \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} * t) \quad (4-6b)$$

Der Zusammenhang zwischen dem beobachteten CD-Signal - der Elliptizität ( $\Phi$ ) - in Milligrad ( $m^\circ$ ) und der Konzentration der Enantiomeren der Kobalt(III)-Komplexe  $\Delta$  und  $\Lambda$  ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$m^\circ = \Delta\varepsilon_{\Delta} * l * 33000 * [\Delta] + \Delta\varepsilon_{\Lambda} * l * 33000 * [\Lambda] \quad (4-7)$$

Hierbei sind  $\Delta\varepsilon_{\Delta}$  und  $\Delta\varepsilon_{\Lambda}$  die Differenzen der molaren Extinktionskoeffizienten der (jeweiligen) Enantiomeren. Da  $[\Delta]$  und  $[\Lambda]$  bereits in Gleichung 4-6 definiert sind und  $\Delta\varepsilon_{\Delta} = -\Delta\varepsilon_{\Lambda}$  gilt, ergibt sich hieraus folgende Beziehung:

$$m^\circ = \Delta\varepsilon_{\Delta} * l * 33000 * \frac{c_0}{2} \left\{ \exp(-k'_{\Delta\Lambda} * t) - \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} * t) \right\} \quad (4-8)$$

In diese Gleichung müssen nun noch die Korrekturen der Anteile am CD-Signal, verursacht durch optisch aktive Spezies, die während der Reaktion auftreten, eingebracht werden. Zum einen entsteht im Laufe der der Reaktion der optisch aktive Komplex

[Co<sup>II</sup>(S,S)-L']. Sein Signal ist verantwortlich dafür, daß der Endwert der Kinetik ungleich 0 sein kann. Zum anderen kann die Tatsache, daß der Anfangswert ungleich 0 ist, dem Vorliegen der, während der Reaktion in konstanten, Konzentration an optisch aktiven [Fe<sup>II</sup>(S,S)-L']-Komplex zugeschrieben werden. Der Anteil am CD-Signal, verursacht durch den [Co<sup>II</sup>(S,S)-L']-Komplex wird mit dem folgenden Term beschrieben, wobei  $m_{\infty}^{\circ}$  den Endwert der Kinetik und  $m_0^{\circ}$  den Anfangswert bezeichnen.

$$\left\{ m_{\infty}^{\circ} - m_0^{\circ} \right\} * \frac{c_0 - [\Delta] - [\Lambda]}{c_0} \quad (4-9)$$

Der gleichbleibende Anteil am CD-Signal, beispielsweise durch den optisch aktiven [Fe<sup>II</sup>L']-Komplex, ist mit den Anfangssignal  $m_0^{\circ}$  der Kinetik gegeben.

Der Korrekturterm hat also folgendes Aussehen:

$$\left\{ m_{\infty}^{\circ} - m_0^{\circ} \right\} * \frac{c_0 - [\Delta] - [\Lambda]}{c_0} + m_0^{\circ} \quad (4-10)$$

Eingefügt in Gleichung 4-7 ergibt sich folgende mathematische Beschreibung des kinetischen Systems:

$$m^{\circ} = \frac{\Delta \epsilon_{\Delta} * l * 33000 * c_0}{2} * \left\{ \exp(-k'_{\Delta\Lambda} * t) - \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} * t) \right\} - \frac{m_{\infty}^{\circ}}{2} * \left\{ \exp(-k'_{\Delta\Lambda} * t) + \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} * t) \right\} + \frac{m_0^{\circ}}{2} * \left\{ \exp(-k'_{\Delta\Lambda} * t) + \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} * t) \right\} + m_{\infty}^{\circ} \quad (4-11)$$

Die individuellen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung können nun mit Hilfe von Standard Fitting-Programmen bestimmt werden.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_{\Delta\Delta}$  und  $k_{\Lambda\Lambda}$  aus  $k'_{\Delta\Delta}$  und  $k'_{\Lambda\Lambda}$  gelten folgende Beziehungen.

$$k_{\Delta\Delta} = \frac{k'_{\Delta\Delta}}{[\text{FeL}']} \quad (4-12a)$$

$$k_{\Lambda\Lambda} = \frac{k'_{\Lambda\Lambda}}{[\text{FeL}']} \quad (4-12b)$$

Da die Gleichgewichtskonstanten der verwendeten  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}']$  - Komplexe bekannt sind (vgl. Kapitel 3.1), kann die für den jeweiligen pH-Wert vorliegende  $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ -Konzentration berechnet werden.

## 4.2 Ergebnisse

Das kinetische Verhalten des Komplexes  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit den optisch aktiven  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen der Liganden S,S-alamp, S,S-promp und S,S-malmp wurde mit Hilfe der Spektropolarimetrie untersucht. Die Meßwellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  entspricht hierbei einem Maximum im CD-Spektrum des  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplexes, mit einem  $\Delta\epsilon$  von +2,6 .

Die Kinetik der Reaktion von  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  zeigt ein Signal in der negativen Hälfte des CD-Spektrums entsprechend dem  $\Lambda$ -Enantiomeren des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes. Das heterochirale Redoxpaar  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+/\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  reagiert also schneller als das homochirale Paar. Die Stereoselektivität beträgt  $S = k_{\Delta\Lambda}/k_{\Lambda\Lambda} = 1,7$  .

Die Kinetik der Reaktion von  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  hingegen zeigt ein Signal in der positiven Hälfte des CD-Spektrums und damit für das  $\Delta$ -Enantiomere. Damit reagiert in diesem Fall das homochirale Reaktionspaar  $\Lambda\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+/\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  schneller als das heterochirale Paar. Die Stereoselektivität beträgt  $S = k_{\Delta\Lambda}/k_{\Lambda\Lambda} = 0,7$ . Von allen bisher untersuchten Elektronentransfer Reaktionen dieser Art ist dies die einzige, bei der das homochirale Reaktionspaar schneller reagiert als das heterochirale.

Die erhaltenen Meßkurven der Reaktionen zwischen den racemischen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und a)  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  oder b)  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  zeigt Abbildung 4-2.

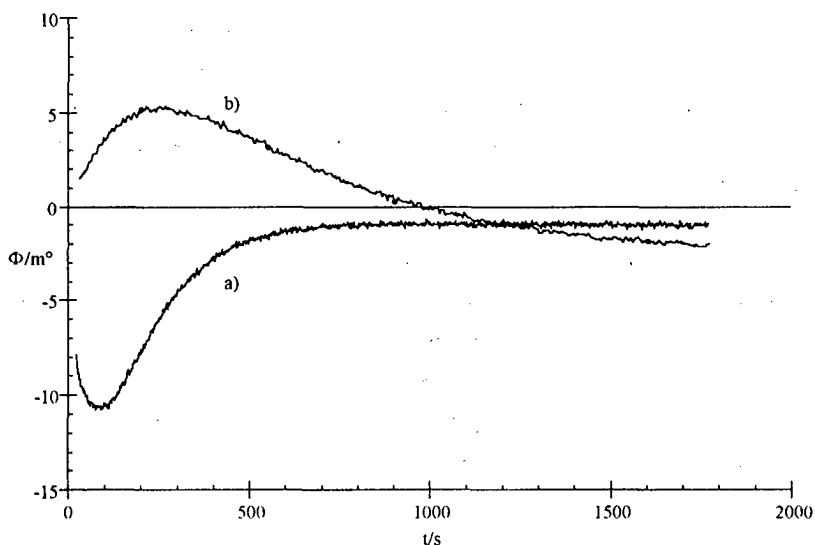


Abb. 4-2: Meßkurven der Elektronentransferreaktionen zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und a)  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  und b)  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$

Für die Betrachtung der kinetischen Studie der Reaktion  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+ + \Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-malmp}]$  ist es notwendig zu wissen, daß bei malmp als einzigem der untersuchten Liganden der inerte  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex in mehr als nur einer diastereoisomeren Form isoliert werden konnte. Von den zwei erhaltenen Komplexen zeigt einer die gleiche Konfiguration wie die bei den übrigen Liganden gefundene. Der zweite Komplex hat eine unsymmetrische Struktur des Liganden um das Metallzentrum, was auf eine peripherische Anordnung einer der beiden Amino-Carboxylat-Gruppen schließen läßt [11].

Die Kinetik zeigt ein Signal im negativen Teil des CD-Spektrums, erzeugt durch das  $\Lambda$ -Enantiomere des  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplexes. Nimmt man an, daß nur ein Komplex zwischen S,S-malmp und dem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum gebildet wird - und zwar der symmetrische - dann zeigt die Kinetik, daß das heterochirale Reaktionspaar  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})]^+ / \Lambda\text{-}$

[Fe<sup>II</sup>(S,S)-malmp)] schneller reagiert als das homochirale. Die Steroselektivität beträgt  $S = k_{\Delta\Delta}/k_{\Lambda\Lambda} = 1,7$ .

Die obige Annahme läßt sich durch einen Vergleich der Endspektren der diskutierten kinetischen Messungen prüfen. Abbildung 4-3 zeigt die Endspektren der Reaktionen von  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit a)  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$ , b)  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  und c)  $\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-malmp}]$ . Die Endspektren der beiden erstgenannten Kinetiken entsprechen den stereospezifisch gebildeten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen der entsprechenden Liganden S,S-alamp und S,S-promp. Das Endspektrum der Kinetik mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-malmp}]$  hingegen ist deutlich unterschiedlich. Dies führt zu der Annahme, daß malmp auch mit labilen Metallzentren nicht nur eine, sondern zwei oder mehrere der möglichen Komplexkonfigurationen bildet, ähnlich wie im Falle des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes, die sich während der Reaktion in einem thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

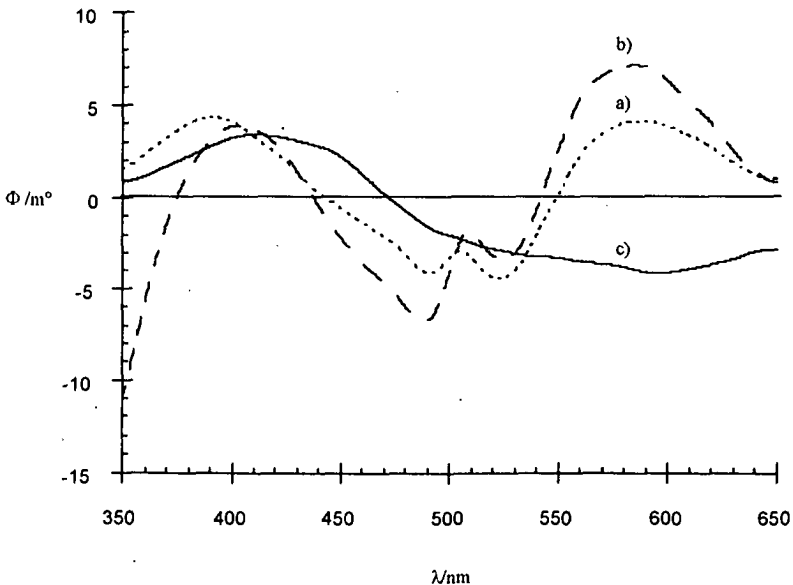


Abb. 4-3: Endspektren der Elektronentransferreaktionen von  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit a)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$ , b)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  und c)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-malmp}]$

Um auszuschließen, daß in den gezeigten Kinetiken das CD-Signal von einem Ligandenaustausch am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex stammt (siehe Kapitel 4.1) wurde der Weg der Variation der Ascorbinsäurekonzentration gewählt, da bei der gewählten Meßwellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  die Endspektren ein CD Signal zeigen. Allerdings trat in keinem der drei Fälle eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten oder der Stereoselektivität von der Ascorbinsäurekonzentration auf.

Die Tabelle 4-1 faßt die Ergebnisse der drei diskutierten Kinetiken zusammen.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Redoxkinetik von  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}]$

L'	$k_{\Delta\Delta}$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\Lambda\Lambda}$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$S = k_{\Delta\Delta}/k_{\Lambda\Lambda}$
S,S-alamp	160	95	1,7
S,S-promp	4,4	6,5	0,7
S,S-malmp	74	44	1,7

### 4.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus kinetischen Messungen allein ist ein Rückschluß auf den Mechanismus der untersuchten Reaktion nicht ohne weiteres möglich. Daher sollen in diesem Kapitel zunächst die möglichen Mechanismen kurz erörtert und im folgenden dann aus dem Vergleich der Mechanismen und der kinetischen Ergebnisse der wahrscheinlichste Weg des Elektronentransfers aufzuzeigen versucht werden.

Bei der Diskussion von Elektronentransfer Reaktionen in anorganischen Redoxsystemen geht man von zwei unterschiedlichen Mechanismen aus.

1. Beim "outer-sphere"-Elektronentransfer Mechanismus bilden Reduktant und Oxidant einen Begegnungskomplex vor dem eigentlichen Elektronentransfer, den sogenannten "Precursor". Dabei werden weder Bindungen gebildet, noch gebrochen; die erste Koordinationssphäre an den Metallzentren bleibt also erhalten. Der nachfolgende Elektronentransfer ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dabei geht man davon aus, daß in einem "outer-sphere"-Mechanismus der Elektronentransfer schneller abläuft als die Substitution eines Liganden an den beiden, miteinander reagierenden Komplexen. Das Fehlen von geeigneten Brückenliganden ist ein weiteres Kriterium für die Annahme eines "outer-sphere"-Mechanismus.
2. Man spricht von einem "inner-sphere"-Elektronentransfer Mechanismus, wenn ein durch Bindungsbildung zwischen Reduktant und Oxidant geforderter Übergangsmetallkomplex gebildet wird. Dieser Zwischenzustand hat eine gewisse Lebensdauer und entspricht einem partiellen Minimum auf der Energie-Zeit-Funktion der Redoxreaktion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann die Bindungsbildung zum "Precursor"-Komplex, der Elektronentransfer oder der Zerfall des "Postcursor"-Komplex sein. In einem "inner-sphere"-Mechanismus ist der Elektronentransfer meist langsamer oder gleich der Substitutionsgeschwindigkeit eines oder mehrerer Liganden. Außerdem muß einer der beiden miteinander reagierenden Komplexe einen geeigneten Brückenliganden besitzen.

Geeignet als Brückenliganden sind Gruppen, die über wenigstens ein frei zugängliches Elektronenpaar genügender Basizität verfügen.

Es bleibt darauf hinzuweisen, daß die beiden möglichen Mechanismen nicht streng voneinander zu trennen sind. Die Kriterien, die den einen oder anderen der beiden Mechanismen begünstigen, sind keine Ausschlußkriterien. Es wird angenommen, daß ein und dieselbe Redoxreaktion sehr wohl beide mechanistischen Wege nutzen kann. Daher bleiben in den meisten Fällen die vorgeschlagene Mechanismen für eine bestimmte Redoxreaktion letztlich schwer beweisbar.

Die ersten kinetischen Messungen mit dem beschriebenen Redoxsystem (Kap. 4.1) sind von Pousaz durchgeführt worden [10]. Bei der Interpretation geht er von einem "inner-sphere"-Elektronentransfer Mechanismus aus. Begründet wird diese Annahme zum einen damit, daß Haim [26] und Huchital [27] die Bildung eines binuclearen Übergangszustandes für das Redoxsystem  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  in verschiedenen Fällen zeigen konnten. Zum anderen weist die beobachtete Stereoselektivität auf deutliche chirale Erkennung zwischen den beiden Reaktionsteilnehmern hin. Diese ist nur zu erklären, wenn sich die chiralen Zentren beider Reaktionspartner genügend nahe kommen. Da aber in unserem Redoxsystem eine Ionenpaarbindung ausgeschlossen werden kann und ein Begegnungskomplex, gebildet durch H-Brückenbindung, unwahrscheinlich ist, liegen für einen "outer-sphere"-Mechanismus keine günstigen Bedingungen vor. Ein "inner-sphere"-Elektronentransfer Mechanismus hingegen erklärt die beobachteten Stereoselektivitäten am besten, wenn man davon ausgeht, daß die chirale Erkennung das Ergebnis nicht bindender Wechselwirkungen im Zwischenzustand ist. Außerdem spricht für den "inner-sphere"-Mechanismus, daß drei der vier Reaktionsteilnehmer (im Gleichgewicht) substitutionslabil sind und an den Liganden Gruppen mit genügend basischen freien Elektronenpaaren für die Brückenbildung im Übergangszustand zur Verfügung stehen.

Seit dem Beginn der Stereoselektivitätsmessungen mit den hier beschriebenen Systemen wurde für deren Interpretation stets von der Idee eines "inner-sphere"-Mechanismus ausgegangen. Im folgenden soll die Frage des geeigneten Brückenliganden und damit

auch diejenige nach der Struktur des Übergangszustandes diskutiert werden. Dabei soll aber die Möglichkeit eines "outer-sphere"-Mechanismus grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. Drei mögliche Wege für den Elektronentransfer zwischen  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen mit den gezeigten optisch aktiven fünfzähligen Liganden sind zu erörtern. In Abbildung 4-4 sind sie der größeren Übersicht wegen illustriert.

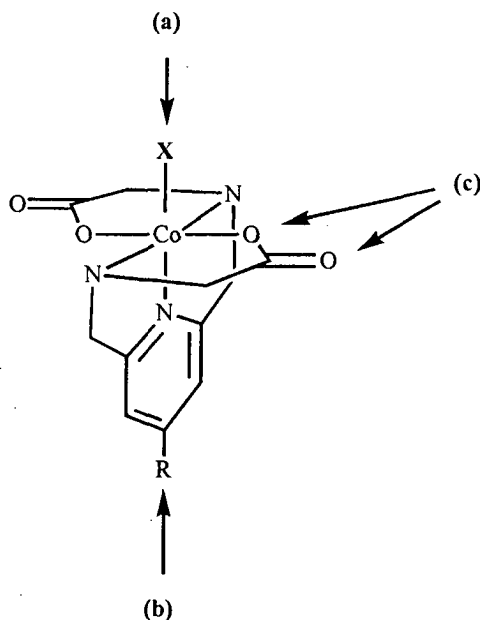


Abb. 4-4: Mögliche Wege des Elektronentransfers zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}]$  über: (a) die sechste Koordinationsstelle; (b) das aromatische (Pyridin-) System; (c) die Carboxylatgruppe

Bernauer und Pousaz diskutieren die Möglichkeit [8], daß der aquo-Ligand an der sechsten Koordinationsstelle am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex (Abb. 4-4 (a)) als Brückenligand im Übergangszustand fungiert. Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse und Modellbetrachtungen läßt sich zeigen, daß es beim fiktiven Rotieren der Koordinationssphäre eines Metallzentrums um die Brückenbindung im Übergangszustand zu sterischen

Wechselwirkungen zwischen den Substituenten der Komplexliganden kommt. Dagegen scheint weder ein "outer-sphere"-Mechanismus, noch eine Brücke über das Carbonyl-Sauerstoffatom einer der beiden Carboxylato-Gruppen der fünfzähligen Liganden die beobachteten Stereoselektivitäten erklären zu können. Allerdings wird angemerkt, daß das Wassermolekül an der sechsten Koordinationsstelle am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex sicherlich eine schwache Brückenbindungsgruppe ist. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß die meisten Elektronentransferreaktionen von Komplexen mit aquo-Liganden nach einem "outer-sphere"-Mechanismus ablaufen [29]. Abbildung 4-5 zeigt den Strukturvorschlag für den binuclearen Übergangskomplex in der Redoxreaktion zwischen  $\Lambda\text{-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-bamap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $\Delta\text{-[Fe}^{\text{II}}((R,R)\text{-alamp})]$  [8].

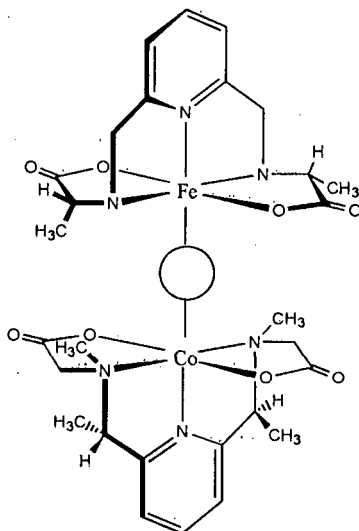


Abb. 4-5: Strukturvorschlag für den binuclearen Übergangskomplex in der Redoxreaktion von  $\Lambda\text{-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-bamap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $\Delta\text{-[Fe}^{\text{II}}((R,R)\text{-alamp})]$  [8]

Ein Wechsel des Liganden an der sechsten Koordinationsstelle des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes von einer aquo-Gruppe zu einer chloro-Gruppe sollte zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit in der Reaktion mit optisch aktiven  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]$ -Komplexen führen. Der

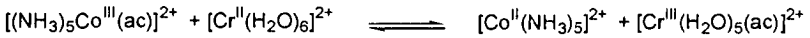
chloro-Ligand ist eine bessere Brückengruppe als der aqua-Ligand, da der Elektronentransfer durch die mögliche Schalenenergieerweiterung unter Einbeziehung von unbesetzten d-Orbitalen sicherlich erleichtert wird. (Im Sauerstoffatom der H<sub>2</sub>O-Gruppe besteht diese Möglichkeit normalerweise nicht. Die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom sind also stark gerichtet. Daher sind an der linearen Bindungsbildung Co-X-Fe im Übergangszustand Zweifel angebracht.)

Tatsächlich aber zeigen die Kinetiken der Redoxpaare [Co<sup>III</sup>((R,R)-promp)X]<sup>+</sup> / [Fe<sup>II</sup>((S,S)-promp)] [25] für X=Cl<sup>-</sup> eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{Cl} = 14 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und für X=Br<sup>-</sup> ein  $k_{Br} = 44 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Diese Geschwindigkeitskonstanten sind nur wenig größer, als die des aquo-Komplexes ( $k_{\text{aquo}} = 3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [28]. Ein wohl entscheidendes Argument aber gegen einen Mechanismus, welcher das koordinierte H<sub>2</sub>O-Molekül als Brücke für den Elektronentransfer vorsieht, liefert die Kinetik der Reaktion zwischen rac-[Co<sup>III</sup>(bapap)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> und [Fe<sup>II</sup>((S,S)-promp)]. Als einzige aller bisher beschriebenen Reaktionen zwischen Co<sup>III</sup>- und Fe<sup>II</sup>-Komplexen mit den verschiedenen fünfzähligen, optisch aktiven Liganden zeigt dieses Redoxpaar eine schnellere Reaktion für das homochirale und nicht für das heterochirale Paar. Da in diesem Fall die Änderung in den sterischen Wechselwirkungen auf der dem H<sub>2</sub>O-Liganden entgegengesetzten Hälfte des Co<sup>III</sup>-Komplexes stattfindet, läßt sich dieser Wechsel in der Präferenz nicht durch einen Übergangszustand über eine H<sub>2</sub>O-Brücke erklären. Selbst noch in der Reaktion von rac-[Co<sup>III</sup>(bapap)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> mit Fe<sup>II</sup>((S,S)-alamp)] reagiert das heterochirale Paar schneller.

Die in Abbildung 4-4 (b) aufgezeigte Möglichkeit des Elektronentransfers am Co<sup>III</sup>-Komplex entspricht einem "outer-sphere"-Elektronentransfer Mechanismus mit einer "über-Eck" Wechselwirkung der Pyridin-Einheiten der Liganden am Co<sup>III</sup>- und am Fe<sup>II</sup>-Zentrum. Durch die Substitution in der 4-Position am Pyridin-Rest des Liganden im Co<sup>III</sup>-Komplex sollte im Falle eines solchen Mechanismus die Reaktionsgeschwindigkeit des Elektronentransfers und die Stereoselektivität nachhaltig beeinflusst werden. Zur Untersuchung dieser Frage wurden bei promp die Methoxy-Gruppe [25] beziehungsweise die Chloro-Gruppe [28] als Substituenten eingefügt. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten und der Stereoselektivitäten der Reaktionen mit rac-[Co<sup>III</sup>(promp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> und rac-[Co<sup>III</sup>(MeOpromp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> mit mehreren optisch aktiven Fe<sup>II</sup>-

Komplexen zeigen zwar einen Einfluß der Methoxy-Gruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber auf die Stereoselektivität der Reaktion. Ähnliches gilt auch für den chloro-substituierten Liganden.

Die dritte Möglichkeit (Abb. 4-4 (c)) repräsentiert wiederum einen "inner-sphere"-Mechanismus; dieses Mal über eine am  $\text{Co}^{\text{III}}$  koordinierte Carboxylat-Gruppe als möglicher Brückenligand. Eine derartige verbrückende Gruppe im Übergangszustand ist nicht ungewöhnlich. Taube et al. [30] diskutieren die Reduktion von Carboxylato-pentammincobalt(III)-Komplexen mit  $\text{Cr}(\text{II})$  als eine "inner-sphere"-Reaktion mit einem Elektronentransfer über die Carboxylato-Gruppe im  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex.



Gleichung 4-13

Theoretisch können zwei Reaktionswege zum gebildeten Carboxylato- $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplex führen: Durch einen "remote"-Angriff über das ungebundene Carbonyl-Sauerstoffatom oder durch einen "adjacent"-Angriff über das gebundene Carboxylat-Sauerstoffatom (Abbildung 4-6).

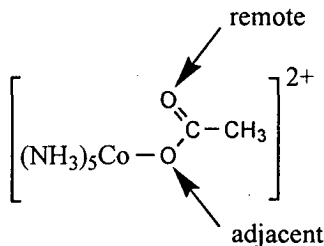


Abb. 4-6: Mögliche Wege des Elektronentransfers am  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}(\text{ac})]^{2+}$  (vgl.

Gleichung 4-13)

Über welches der beiden Sauerstoffatome der Elektronentransfer (letztlich) abläuft, konnte nicht geklärt werden. In der ausführlichen Diskussion [30] wird von diesen Autoren allerdings ein "adjacent"-Angriff bevorzugt.

Im Gegensatz dazu wird bei der Reduktion von Carboxylato-verbrückten binuclearen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen [31][32] (Abb. 4-7) mit  $\text{Cr}^{2+}$  ein "outer-sphere"-Mechanismus postuliert. Ein "inner-sphere"-Mechanismus über die Carboxylatgruppe des Brückenliganden, also ein "adjacent"-Angriff, wurde nicht gefunden. Das läßt vermuten, daß bei einem "inner-sphere" Elektronentransfer über eine einfach gebundene Carboxylatgruppe (vgl. Abb. 4-6) ein "remote"-Angriff wahrscheinlicher ist

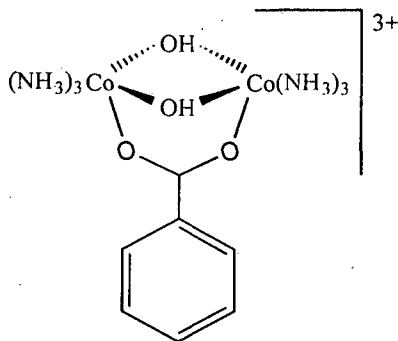


Abb. 4-7:  $\mu$ -benzoato-di- $\mu$ -hydroxo-bis(tri-ammincobalt(III)), Ausgangsprodukt des als "outer-sphere" in [31], [32] postulierten Elektronentransfers mit  $\text{Cr}^{2+}$

Besondere Erwähnung verdient die von Lappin et al. [33] beschriebene Stereoselektivität in der Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3-}$  mit  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{2+}$ . Sie zeigt sowohl über einen "outer-sphere"-Mechanismus als auch über einen "inner-sphere"-Mechanismus chirale Erkennung. Für den Übergangszustand des bevorzugten homochiralen Reaktionspaares im "inner-sphere"-Mechanismus zeigt Abbildung 4-8 die vorgeschlagene Struktur.

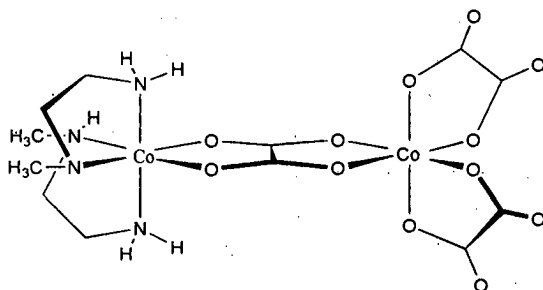
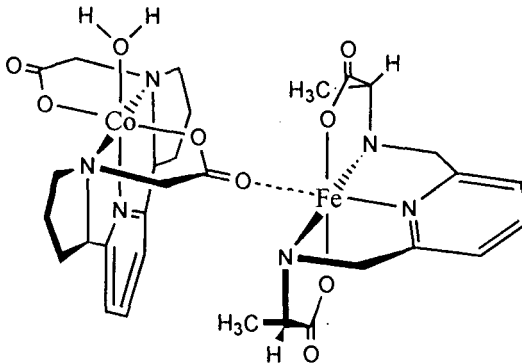


Abb. 4-8: Angenommener Zwischenzustand des homochiralen Reaktionspaares im "inner-sphere" Elektronentransfer zwischen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^{3+}$  und  $[\text{Co}((\text{CH}_3)_2\text{en})_3]^{2+}$  [33]

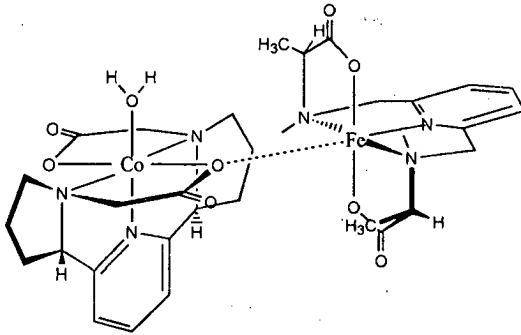
Für die in dieser Arbeit diskutierten Redoxreaktionen zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$  beschreibt von den möglichen Zwischen- bzw. Übergangszuständen derjenige mit der Carboxylatgruppe am inerten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex als Brücke (Abb. 4-4 (c) und Abb. 4-9) zwischen den  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentren am besten die experimentellen Befunde. Dabei können prinzipiell eines oder beide Sauerstoffatome der Carboxylat-Gruppe als Brücke fungieren (vgl. Abb. 4-9). Somit scheint es einleuchtend, daß in einem derartigen Übergangszustand die Natur des Liganden an der sechsten Koordinationsstelle am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Das zeigen nicht nur die Ergebnisse mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}^-$  als Liganden an der sechsten Koordinationsstelle (vgl. Kap. 5). Dieser Übergangszustand ist der einzige von den vorgeschlagenen, der erklären kann, warum im Falle des Redoxpaares  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-promp})]$  das homochirale Paar schneller reagiert als das heterochirale. Raumfüllende Molekülmodelle (Kalottenmodelle), die von bekannten Röntgenstrukturdaten [11] ausgehen, wurden genutzt, um mögliche Strukturen der Zwischenzustände zu untersuchen. Beim Redoxpaar  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-promp})]$  favorisieren sterische Wechselwirkungen zwischen den Fünfringen der Liganden bapap und promp das homochirale Paar gegenüber dem heterochiralen. In allen anderen Reaktionspaaren des Typs  $\text{Co}^{\text{III}}\text{LX} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{L}'$  erscheint dagegen das heterochirale Paar bevorzugt.

Die Molekülmodell-Untersuchungen zeigen auch, daß in dem von uns vorgeschlagenen Übergangszustand der Elektronentransfer über beide Sauerstoffatome der Carboxylat-Gruppe ablaufen könnte (vgl. Abb. 4-9 (c)). So kommen sich die chiralen Zentren beider Reaktionspartner genügend nahe, um die beobachtete Stereoselektivität zu erklären. Die deutliche chirale Erkennung wäre bei einem ausschließlichen "remote"-Angriff über den Carbonyl-Sauerstoff der Carboxylatgruppe nicht ohne weiteres zu erwarten, da die sterischen Wechselwirkungen zwischen den asymmetrischen Zentren der Komplexe nicht groß genug zu sein scheinen (vgl. Abb. 4-9 (a)). Ein exklusiver Elektronenübergang durch das am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum gebundene Carboxylat-Sauerstoffatom ist aus sterischen Gründen nicht möglich. Die Substituenten an den Ligand-Grundgerüsten des  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen behindern einen ausschließlichen "adjacent"-Angriff (Abb. 4-9 (b)). Ein kombinierter "remote-adjacent"-Angriff (Abb. 4-9 (c)) steht unseres Erachtens auch nicht im Gegensatz zu der in der Literatur geführten Diskussion, da ein ausschließlicher Weg für den Elektronentransfer über eines der beiden Sauerstoffatome nicht bewiesen werden konnte.

(a)



(b)



(c)

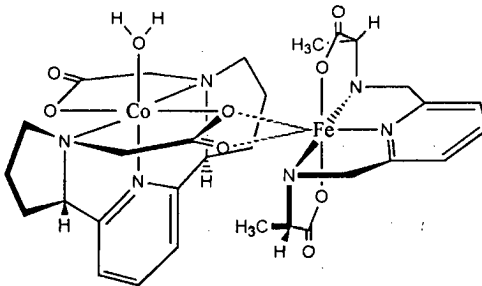


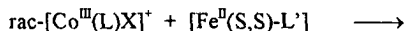
Abb. 4-9: Mögliche Zwischenzustände über die Carboxylatgruppe am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum für den "inner-sphere"-Elektronentransfer zwischen optisch aktiven  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen (am Beispiel des heterochiralen Redoxpaares  $\Delta\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+/\Lambda\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}((S,S)\text{-alamp})]$ ): (a) "remote"-Angriff; (b) "adjacent"-Angriff; (c) kombinierter "remote-adjacent"-Angriff

Um diese Frage genauer zu überprüfen, wurden eine Reihe von  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen mit unterschiedlichen einzähnigen Liganden an der sechsten Koordinationsstelle untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind im folgenden Kapitel beschrieben.

## 5. Kinetik des Elektronentransfers -

### Untersuchung des Redoxsystems: $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$

Das in Kapitel 4.1 beschriebene Redoxsystem zur Messung der Kinetik und der Stereoselektivität des Elektronentransfers wird nun folgendermaßen variiert.



mit  $\text{L}, \text{L}' = \text{alamp, promp}$  und  $\text{X} = \text{Pyridin, Imidazol, N-Methylimidazol, Pyrazin}$

Hierbei soll der Einfluß des Liganden X an der sechsten Koordinationsstelle des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrums auf die Stereoselektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit in dem beschriebenen Redoxsystem untersucht werden.

### 5.1 Beschreibung des Redoxsystems

Mit  $\text{X} = \text{Pyridin}$  blockiert man den Weg für einen "inner-sphere"-Elektronentransfer über den Liganden an der sechsten Koordinationsstelle, da am Pyridin kein freies Elektronenpaar für die Brückenbindung im Zwischenzustand zur Verfügung steht. In Anbetracht der in Kapitel 4 beschriebenen Ergebnisse bleibt also nur noch der Weg über eine der beiden Carboxylatgruppen des fünfzähligen Liganden oder aber ein "outer-sphere"-Mechanismus. Aus der Kinetik und Daten der Stereoselektivität sollten dabei Anhaltspunkte für oder gegen den vorgeschlagenen Mechanismus erhalten werden können.

Wie im Pyridin befindet sich am Imidazol-Liganden im Grundzustand kein freies Elektronenpaar. Messungen mit Verbindungen, die diesen Liganden an der sechsten Koordinationsstelle tragen, bieten dennoch die Möglichkeit eines Wechsels der verbrückenden Gruppe im Zwischenzustand der Elektronentransfer Reaktion, da in einer der möglichen (wenn auch unvorteilhaften) Resonanzstrukturen des Imidazols ein freies Elektronenpaar am nichtgebundenen Stickstoffatom zu Verfügung steht. Dies sollte an

Veränderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit und der Stereoselektivität erkennbar sein.

Im Vergleich zu Imidazol ist das N-Methylimidazol sterisch noch anspruchsvoller. Durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe an dem möglichen Brücken-Stickstoffatom des Methylimidazol-Liganden im  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex wird das in einer Resonanzstruktur mögliche freie Elektronenpaar schlechter zugänglich. Außerdem kann die Methylgruppe auch Elektronentransfer-Reaktionen über die Carboxylat-Gruppen am Liganden des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex behindern.

Der Ligand Pyrazin schließlich hat mit dem Pyridin das aromatische System und in etwa die Größe gemeinsam. Im Unterschied zum Pyridin besitzt das als Ligand gebundene Pyrazin ein freies Elektronenpaar am nicht gebundenen Stickstoffatom. Dieses Elektronenpaar liegt in Folge der  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Stickstoffatoms im Pyrazin auf der  $\text{C}_2$ -Achse des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes. Damit ist es in der Elektronentransfer Reaktion für einen Angriff des  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}'$ -Komplexes besser zugänglich. Außerdem ist zu vermuten, daß ein Elektronentransfer durch ein freies Elektronenpaar im Grundzustand im Gegensatz zu einem freien Elektronenpaar in einer wenig vorteilhaften Resonanzstruktur, wie zum Beispiel im Imidazol oder N-Methylimidazol, bevorzugt ist. Ein Wechsel der Brücke im Übergangszustand eines "inner-sphere"-Elektronentransfers scheint also erleichtert zu sein.

Abbildung 5-1 zeigt auf der Basis von Röntgenstrukturdaten [17],[18],[20] die Strukturen der in diesem Kapitel verwendeten  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{LX}]^+$ -Komplexe mit  $\text{L} = \text{alamp}$ . Mit  $\text{L} = \text{promp}$  ergeben sich analoge Strukturen. Es sei darauf hingewiesen, daß die freie Drehbarkeit des einzähnigen Liganden durch die Substituenten am  $\alpha$ -C-Atom der Aminocarboxylateinheit des fünfzähnigen Liganden stark behindert ist.

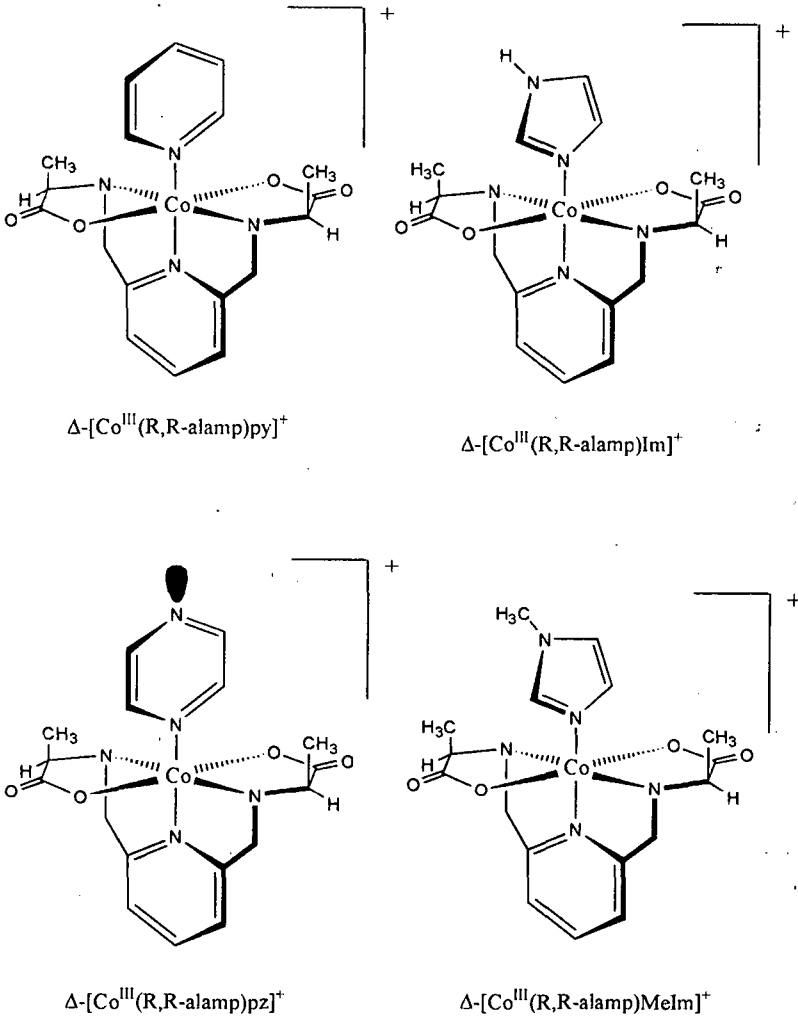
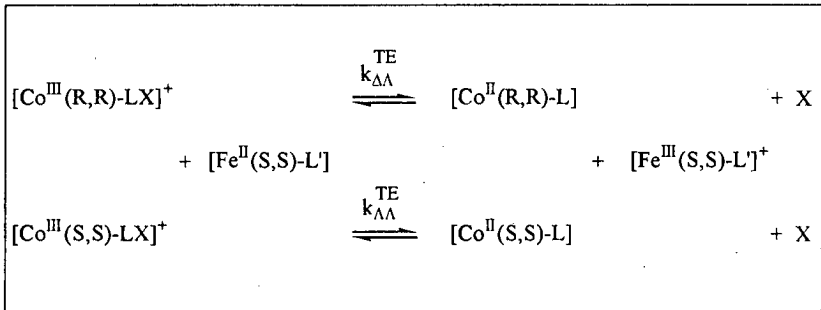


Abb. 5-1: Abbildung der Komplexe von  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{R,R-alamp})\text{X}]$  mit  $\text{X} = \text{py}$  [20],  
 $\text{Im}$  [18],  $\text{Melm}$  [17] und  $\text{pz}$  [vgl. Kap. 2.2] nach Röntgenstrukturdaten

Die Reaktionen des Elektronentransfers lassen sich vereinfacht durch folgendes Gleichungssystem beschreiben:



Gleichung 5-1

Die verwendete Meßtechnik ist dabei die Gleiche wie für die Elektronentransfer-Reaktionen zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$ . Damit können die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet werden. Allerdings kann die Wahl der Meßwellenlänge von entscheidender Bedeutung sein, weil durch die in Kap. 4.1 beschriebene Rückreaktion des  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}']$  mit  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}'\text{H}_2\text{O}]^+$  optisch aktives  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}'\text{H}_2\text{O}]^+$  entstehen kann. Die Messung einer scheinbaren Stereoselektivität durch das Signal des entstehenden  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{S,S})\text{-L}'\text{H}_2\text{O}]^+$ -Komplex wäre die Folge.



Gleichung 5-2

Die Wahl einer geeigneten Meßwellenlänge zeigt das Beispiel der Reaktion zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{py}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$

Abbildung 5-2 zeigt eine Zusammenstellung der CD-Spektren des  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{py}]^+$ , des möglichen Hydrolyseproduktes und des optisch aktiven  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$ -Komplexes.

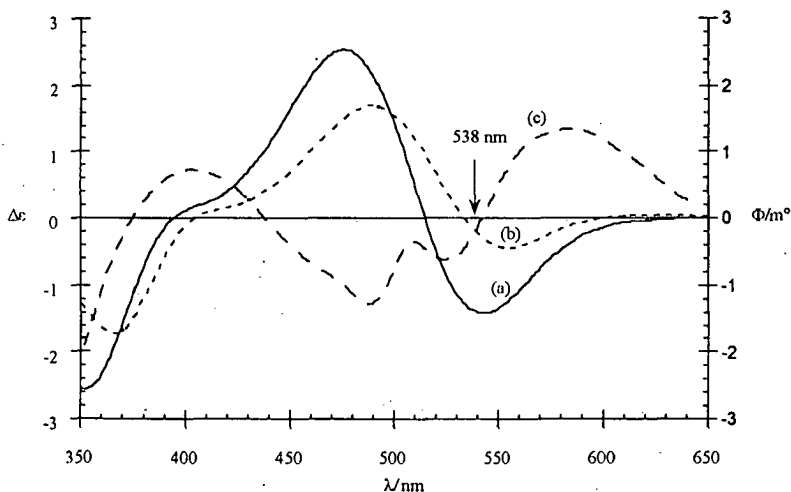
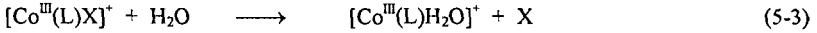


Abb. 5-2: CD-Spektren von (a)  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{py}]^+$ , (b)  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]^+$  und (c)  $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-promp})]$  (die linke Ordinate gilt für (a) und (b), die rechte Ordinate für (c))

Ein Vergleich der Spektren zeigt, daß  $\lambda = 538 \text{ nm}$  eine geeignete Meßwellenlänge für die Bestimmung der Stereoselektivität und der Reaktionsgeschwindigkeit der obigen Reaktion ist. Weder das Endprodukt  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$ , noch das Produkt einer möglichen Rückreaktion  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]^+$  zeigen bei dieser Wellenlänge nennenswerte Signale. Zur zusätzlichen Verifikation der Reaktionsgeschwindigkeit kann die gleiche Messung auch bei  $\lambda = 610 \text{ nm}$  durchgeführt werden. Die Geschwindigkeit des Auftretens eines  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$ -Signals ist dann gleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (Gleichung 5-1). Ebenso kann auch hier die Variation der Ascorbinsäurekonzentration, wie sie in Kap. 4.1 beschrieben wird, angewendet werden, da das Ausmaß der Rückreaktion (vgl. Gleichung 5-2) durch eine schnellere Reduktion

des entstehenden  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}']^+$ -Komplexes vermindert wird. Die ebenfalls mögliche Hydrolyse der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe nach der Reaktion



konnte innerhalb der Meßzeit und unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegebenem pH-Wert nicht beobachtet werden.

In Tabelle 5-1 sind die verwendeten  $\text{rac}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$ -Komplexe mit den jeweiligen Meßwellenlängen und den entsprechenden  $\Delta\epsilon$ -Werten zusammengestellt. Dabei handelt es sich bei den Meßwellenlängen um Maximas der CD-Spektren, bis auf die zusätzliche Meßwellenlänge  $\lambda = 538 \text{ nm}$  für Reaktionen mit  $\text{rac}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{py}]^+$ .

*Tabelle 5-1: Zusammenstellung der Meßwellenlängen für die Elektronentransfer Kinetiken von  $\text{rac}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$*

Komplex	$\lambda/\text{nm}$	$\Delta\epsilon$	Literatur
$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{py}]^+$	450	+4,02	[20]
$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{py}]^+$	478	+2,44	[20]
	538	-1,37	
$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{Im}]^+$	450	+4,12	[17]
$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{Im}]^+$	485	+2,47	[17]
$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{MeIm}]^+$	460	+3,42	[17]
$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{MeIm}]^+$	489	+2,05	[18]
$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{pz}]^+$	451	+3,94	diese Arbeit

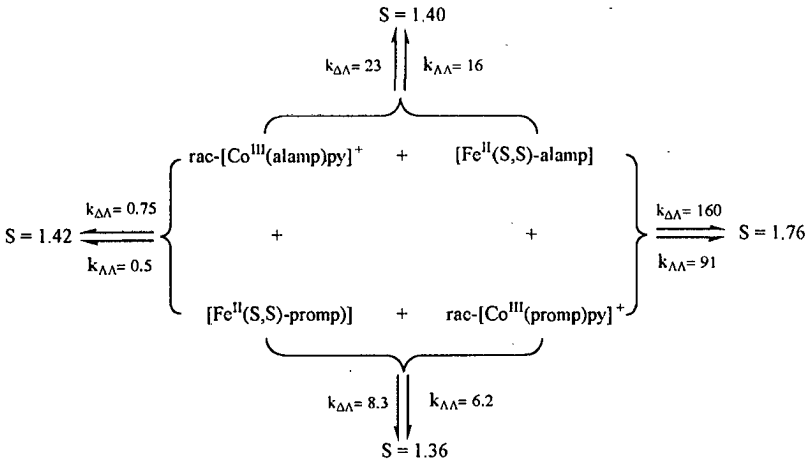
## 5.2 Ergebnisse

In diesem Abschnitt sind die erzielten Ergebnisse in Hinblick auf die nachfolgende Diskussion zusammengestellt. Dabei sollte die Vielzahl vergleichbarer Ergebnisse zu einem besseren Verständnis des diskutierten "inner-sphere"-Mechanismus beitragen. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind in Tabelle 5-2 wiedergegeben (für die Reaktionen der aqua-Komplexe: vgl. Kapitel 4.1).

Tabelle 5-2: Geschwindigkeitskonstanten und Stereoselektivität (S) der Reaktionen zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^{\text{a}}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}']$

X	L	L'	$k_{\Delta\Delta}$ ( $\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ )	$k_{\Lambda\Lambda}$ ( $\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$ )	S
py	alamp	alamp	23	16	1,40
py	alamp	promp	0,75	0,5	1,42
py	promp	alamp	160	91	1,76
py	promp	promp	8,3	6,2	1,36
Im	alamp	alamp	2,4	2,0	1,22
Im	alamp	promp	0,04	0,04	1,0
Im	promp	alamp	17,6	9,8	1,81
Im	promp	promp	0,22	0,22	1,0
MeIm	alamp	alamp	2,1	1,7	1,24
MeIm	alamp	promp	0,023	0,023	1,0
MeIm	promp	alamp	20,0	9,2	2,30
MeIm	promp	promp	0,15	0,15	1,0
pz	alamp	alamp	108	82	1,32
pz	alamp	promp	16,4	9,5	1,78

Die ersten Kinetiken wurden für das Redoxsystem  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{py}]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-L}']$  gemessen. Obwohl die sechste Koordinationsstelle am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex durch das Pyridin blockiert ist, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten verhältnismäßig hoch, und alle vier Systeme zeigen Stereoselektivität. Im Vergleich zu den entsprechenden Reaktionspaaren der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -aqua Komplexe scheinen die Stereoselektivitäten bei den Verbindungen mit einem Pyridin-Liganden an der sechsten Koordinationsstelle allerdings etwas geringer. Der besseren Übersicht wegen sind die Ergebnisse der Reaktionen mit Pyridin als Liganden an der sechsten Koordinationsstelle des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes in Schema 5-3 zusammengefaßt.



Schema 5-3

Ersetzt man in dem Redoxsystem  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-L}']$  nun den Liganden Pyridin durch Imidazol, so zeigen sich deutliche Veränderungen in den Stereoselektivitäten und den Geschwindigkeitskonstanten. Die Reaktionen, durchgeführt mit dem Reduktionsmittel  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-alamp}]$ , zeigen Stereoselektivität. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind ebenfalls relativ hoch. Dagegen sind die Reaktionen mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-promp}]$  als Reduktionsmittel nicht nur deutlich langsamer, sie zeigen vor allen







### 5.3 Diskussion der Ergebnisse

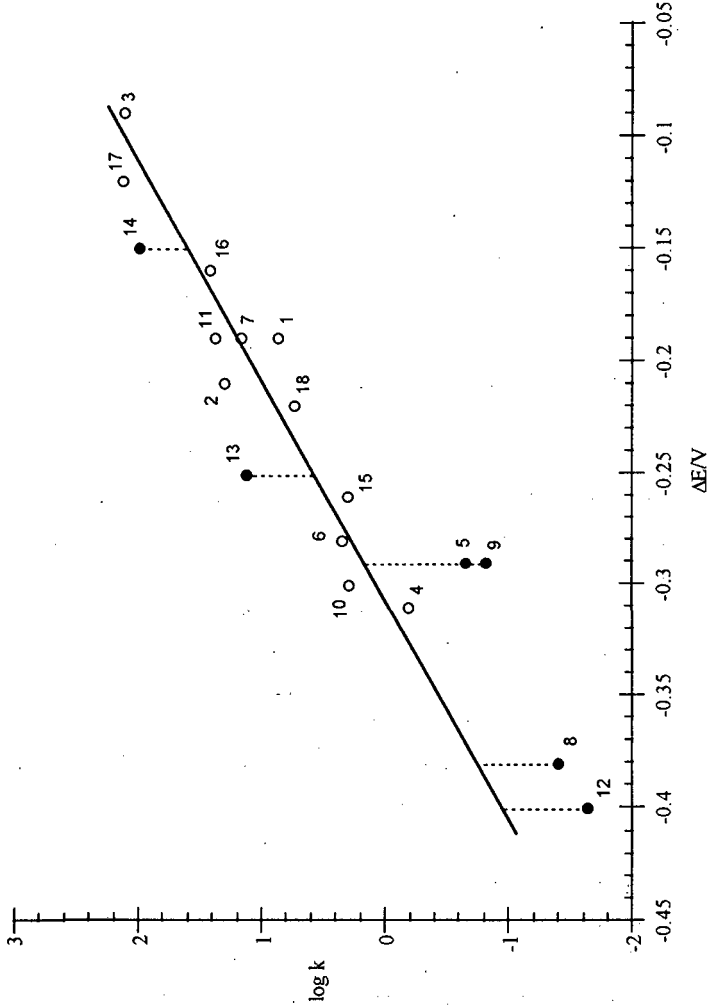
Als Grundlage für die Diskussion der Ergebnisse soll unter anderem die Zusammenstellung in Tabelle 5-3 dienen. Sie gibt eine Übersicht aller von uns untersuchten Redoxsysteme mit den Ergebnissen der homochiralen und der heterochiralen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. Zum besseren Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zwischen stereoselektiven und nicht-stereoselektiven Reaktionen wurden bei ersteren die Mittelwerte aus  $k_{AA}$  und  $k_{AA}$  berechnet. Sie finden sich als globale Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in der Tabelle wieder. Außerdem wurden die Resultate der cyclovoltammetrischen Bestimmung der Peak-Potentiale der Reduktion der in den kinetischen Messungen verwendeten  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe in die Tabelle aufgenommen. Sie stammen aus den Tabellen 3-3 und 3-4 (Kap. 3.2).

Die Kolonnen 7 ( $\log k$ ) und 10 ( $\Delta E$ ) in Tabelle 5-3 liefern die Wertetabelle für die folgende graphische Auftragung (Abbildung 5-3). Die Nummern der Punkte entsprechen der Nummerierung in der Tabelle 5-3. Die abgebildete Bestgerade wurde nur unter Einbeziehung der Wertepaare der stereoselektiven Reaktionen mit Ausnahme der Reaktionen von  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  berechnet (Punkte O). Die Punkte 5, 8, 9 und 12 entsprechen den Werten für die nicht-stereoselektiven Reaktionen, die Punkte 15 und 16 den Wertepaaren aus den Reaktionen von  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  bzw.  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$ . Eine weitere Erläuterung dieser Auftragung befindet sich im Verlauf dieses Kapitels.

Tabella 5-3: Relation zwischen der globalen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Kinetiken und den Reduktionspotentialen der beteiligten Komplexe des Elektronentransfers zwischen  $\text{rac-[Co(L)X]}^+$  und  $[\text{Fe(S,S-L)}]$

Nr.	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]$	X	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$	$k_{\text{NA}}$	$k_{\text{DA}}$	k	log k	$E_{\text{pic}}(\text{Co}^{\text{III}})/V$	$E_{\text{pic}}(\text{Fe}^{\text{II}})/V$	$\Delta E$
	L		L'			$(k_{\text{DA}}+k_{\text{NA}})/2$				
1	promp	py	promp	6,2	8,3	7,25	+0,86	+0,14	+0,33	-0,19
2	alamp	py	alamp	16	23	19,5	+1,29	+0,02	+0,23	-0,21
3	promp	py	alamp	91	160	125,5	+2,10	+0,14	+0,23	-0,09
4	alamp	py	promp	0,5	0,75	0,63	-0,20	+0,02	+0,33	-0,31
5	promp	Im	promp	0,22	0,22	0,22	-0,66	+0,04	+0,33	-0,29
6	alamp	Im	alamp	2,0	2,4	2,2	+1,14	-0,05	+0,23	-0,28
7	promp	Im	alamp	9,8	17,6	13,7	+1,37	+0,04	+0,23	-0,19
8	alamp	Im	promp	0,04	0,04	0,04	-1,40	-0,05	+0,33	-0,38
9	promp	MeIm	promp	0,15	0,15	0,15	-0,82	+0,04	+0,33	-0,29
10	alamp	MeIm	alamp	1,7	2,1	1,9	+0,28	-0,07	+0,23	-0,30
11	promp	MeIm	alamp	9,2	20,0	14,6	+1,16	+0,04	+0,23	-0,19
12	alamp	MeIm	promp	0,023	0,023	0,023	-1,64	-0,07	+0,33	-0,40
13	alamp	pz	promp	9,5	16,4	12,95	+1,11	+0,08	+0,33	-0,25
14	alamp	pz	alamp	82	108	95	+1,98	+0,08	+0,23	-0,15
15	promp	aqua	promp	1,3	2,7	2,0	+0,30	+0,07	+0,33	-0,26
16	promp	aqua	alamp	17,5	34	25,75	+1,41	+0,07	+0,23	-0,16
17	bapap	aqua	alamp	95	160	127,5	+2,11	+0,11	+0,23	-0,12
18	bapap	aqua	promp	6,5	4,4	5,45	+0,73	+0,11	+0,33	-0,22

Abb. 5-3: Auftragung von  $\log k$  (vgl. Tab. 3, Kolonne 7) als Funktion der Potentialdifferenz  $\Delta E$  der Edkte der Elektronentransfer Reaktion (vgl. Tab. 3, Kolonne 10) zwischen  $\text{rac-[Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S.S.})\text{L}]$  (weitere Erläuterungen im Text)



Bei der Diskussion von Reaktionsmechanismen ist das Suchen nach linearen freien Energiebeziehungen (LFER), das heißt der Vergleich von kinetischen und thermodynamischen Daten einer Serie analoger Verbindungen ein beliebtes und häufig benutztes Vorgehen. Bei Elektronentransfer Reaktionen zwischen Übergangsmetallkomplexen ist dies vorallem bei Reaktionen vom "outer-sphere"-Typ der Fall. Dabei werden die Geschwindigkeitskonstanten und die Gleichgewichtskonstanten, die in den elektrochemischen Potentialen der beteiligten Redoxpaare ausgedrückt sind, miteinander in Beziehung gebracht.

Für die Interpretation von "inner-sphere" - Mechanismen wird dagegen die LFER eher selten herangezogen. Bei letzteren hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in ganz entscheidendem Maße von der Stabilität des Vorläuferkomplexes ab. Geht man nun aber davon aus, daß bei einer adiabatischen Reaktion die Stabilität des Vorläuferkomplexes durch die gleichen elektronischen Faktoren bedingt wird, wie der Elektronentransfer selbst, und daß andere, z.B. sterische Faktoren nur eine untergeordnete Rolle spielen, dann darf auch bei einer "inner-sphere" Reaktion für eine Reihe analoger Verbindungen eine solche LFER erwartet werden. Anders ausgedrückt, die Existenz einer LFER innerhalb einer bestimmten Gruppe analoger Verbindungen kann als Ausdruck eines gemeinsamen Reaktionsmechanismus gedeutet werden.

Betrachtet werden sollen zunächst die stereoselektiven Elektronentransferreaktionen von  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen mit Pyridin, Imidazol und N-Methylimidazol als Liganden an der sechsten Koordinationsstelle. Die Auftragung (Abb. 5-3) zeigt, daß sich die kinetischen Daten für Systeme mit diesen drei Liganden, für welche Stereoselektivität besteht, in die gleiche freie Energiebeziehung eingliedern lassen, wie für das in Kapitel 4 diskutierte Redoxsystem  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-L}']$  (mit L = promp, bapap und L' = alamp, promp). Das läßt die Annahme zu, daß alle diese Elektronentransfer Reaktionen nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. Im Übergangszustand bildet sich also ein verbrückter Komplex über eine der beiden Carboxylatgruppen des fünfzähligen Liganden am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum, wobei - wie in Kapitel 4 erwähnt - beide Sauerstoffatome in einen kombinierten "adjacent-remote"-Angriff involviert sind. Abbildung 5-4 zeigt noch einmal den vorgeschlagenen Übergangs-Komplex für stereoselektive Elektronentransfer

Reaktionen am Beispiel der Reaktion von  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-alamp})\text{py}]^+$  und  $\Lambda\text{-[Fe}^{\text{II}}((S,S)\text{-alamp})]$ .

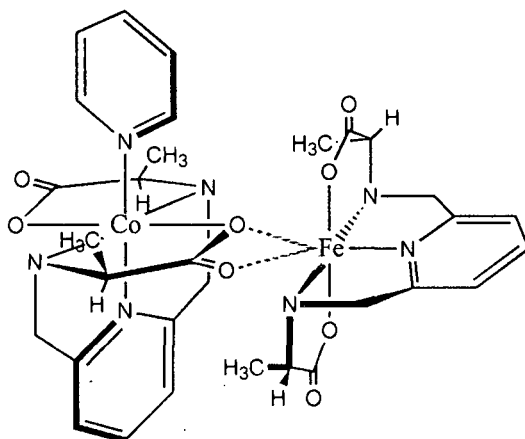


Abb. 5-4: Vorgeschlagener Vorläuferkomplex für den Elektronentransfer zwischen  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-alamp})\text{py}]^+$  und  $\Lambda\text{-[Fe}^{\text{II}}(S,S)\text{-alamp}]$

Der vorgeschlagene Reaktionsweg ist für einen "inner-sphere"-Mechanismus beim Redoxsystem  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{py}]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{L}']$  ( $\text{L}, \text{L}' = \text{alamp}, \text{promp}$ ) der einzig mögliche, da eine Brückenbildung über den Liganden an der sechsten Koordinationsstelle des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes durch den Pyridin-Liganden blockiert ist. Für einen Elektronentransfer bliebe als einzige Alternative zu dem vorgeschlagenen "inner-sphere"- nur ein "outer-sphere"-Mechanismus. Von einem solchen Mechanismus würde man aber im Vergleich zu den aqua-Komplexen deutlich unterschiedliche Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit und die Stereoselektivität erwarten. Man findet jedoch Stereoselektivitäten, die durchaus im Rahmen der bisher für ähnliche Systeme gefundenen Werte liegen [28]. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Kinetiken von  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  ( $\text{L} = \text{bapap}, \text{promp}, \text{bamap}$ ;  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{py}$ ) (Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\Delta A}$  und  $k_{AA}$  sowie der Stereoselektivität  $S$  für die Redoxsysteme  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-alamp}]$  ( $\text{L} = \text{bapap}, \text{promp}, \text{bamap}$ ;  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{py}$ )

L	X	$k_{\Delta A}$	$k_{AA}$	S	Lit.
bamap	H <sub>2</sub> O	115	61	1,9	[8]
bapap	H <sub>2</sub> O	160	95	1,7	diese Arbeit
promp	H <sub>2</sub> O	33,9	17,5	1,9	[23]
promp	py	160	91	1,76	diese Arbeit

Bei der Reduktion der  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{Im}]^+$ -Komplexe durch  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-L}']$  ( $\text{L},\text{L}' = \text{alamp}, \text{promp}$ ) sind - wie gezeigt - nur die Reaktionen mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-alamp}]$  stereoselektiv. Die Stereoselektivität ist mit  $S = 1,22$  für  $\text{L} = \text{alamp}$  schwach. Im Gegensatz hierzu liegt die Selektivität mit  $\text{promp}$  an Stelle von  $\text{alamp}$  am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum mit  $S = 1,81$  in der Größenordnung der in Tabelle 5-4 aufgeführten Systeme. Die Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen der linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstanten ( $\log k$ ) und  $\Delta E$  (Abb. 5-3). Damit kann auch in diesem Fall ein "inner-sphere"-Mechanismus vorgeschlagen werden, der über den in Abbildung 5-4 formulierten Übergangszustand verläuft. Das in einer der möglichen Resonanzstrukturen auftretende freie Elektronenpaar am Imidazol-Liganden der sechsten Koordinationsstelle öffnet somit offensichtlich keinen energetisch günstigen Reaktionsweg für den Elektronentransfer. Dies mag einerseits an der nicht axialen Orientierung des freien Elektronenpaares am nicht gebundenen Stickstoffatom und andererseits an der geringen Affinität des  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber Imidazolat liegen. Tatsächlich konnte bei der Verwendung von  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen als Reduktand ein Elektronentransfer über ein verbrücktes Imidazol nachgewiesen werden [18]. Allerdings sind nur sehr wenige Untersuchungen von Redoxsystemen bekannt, in denen man davon ausgeht, daß der Elektronentransfer in einem "inner-sphere"-Mechanismus mit Imidazol als Brückenligand stattfindet [34].

Im Vergleich zum Liganden Imidazol an der sechsten Koordinationsstelle zeigt das N-Methylimidazol sehr ähnliche Ergebnisse. Der vorgeschlagene Mechanismus für stereoselektive Elektronentransfer Reaktionen ist also ebenfalls auf die untersuchten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Methylimidazol Komplexe übertragbar. Somit hat die zusätzliche Methylgruppe am nichtgebundenen Stickstoffatom des N-Methylimidazols nur einen geringen sterischen Einfluß auf die Stereoselektivität oder die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie in Kapitel 5.2 dargestellt, sind die Elektronentransfer Reaktionen von  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{X}]^+$  ( $\text{X} = \text{Im}, \text{MeIm}$ ) mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-promp}]$  nicht stereoselektiv und weichen in der Auftragung des  $\log K$  gegen  $\Delta E$  (Abb. 5-3) deutlich von dem linearen Zusammenhang unter den stereoselektiven Reaktionen ab. Diese Resultate deuten auf einen im Vergleich zu den stereoselektiven Reaktionen abweichenden Mechanismus hin. Dabei muß es sich um einen Mechanismus handeln, der einerseits das Verschwinden der Stereoselektivität zu erklären vermag und andererseits der Tatsache Rechnung trägt, daß diese Reaktionen deutlich langsamer sind, als man dies auf Grund eines Reaktionsablaufes über einen Vorläuferkomplex der Struktur von Abbildung 5-4 erwarten würde. Ein solcher Vorläuferkomplex kann daher offensichtlich nicht mehr in genügendem Ausmaß gebildet werden.

Zwei mögliche Erklärungen lassen sich für dieses Verhalten heranziehen: eine Brückenbindung über das koordinierte Imidazol einerseits, oder ein Elektronentransfer, der auch in den nichtstereoselektiven Fällen über die koordinierte Carboxylatgruppe stattfindet andererseits, wobei das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum im Vorläuferkomplex aber nicht wie in Abbildung 5-4 dargestellt an beide, sondern nur noch an das nichtkoordinierte Carbonyl-Sauerstoffatom gebunden ist ("remote-Angriff").

Gegen einen - trotz des Nichtvorhandenseins eines freien Elektronenpaares im Grundzustand - möglichen Elektronentransfer über den Imidazol-Liganden sprechen wichtige Gründe. So ist einerseits das Verschwinden der Stereoselektivität nur schwer erklärbar, da im Falle der weiter unten diskutierten Pyrazinkomplexe, bei denen eine symmetrische Struktur des Vorläuferkomplexes wahrscheinlich ist, eine signifikante Stereoselektivität beobachtet wurde. Da bei einer Brückenbildung mit Imidazol

strukturell ähnliche Verhältnisse vorherrschen, wäre das Fehlen der Stereoselektivität in diesem Fall nur schwer verständlich.

Eine zweite Beobachtung, die gegen einen solchen Mechanismus spricht, ist die Tatsache, daß die Einführung einer Methylgruppe am Imidazolstickstoff praktisch keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Bei einer Koordination an diesem Stickstoffatom würde man aber einen starken Einfluß auf die Stabilität des Vorläuferkomplexes und damit auf die Geschwindigkeit der Reaktion erwarten.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch das unterschiedliche Verhalten, das bei einem kreuzweisen Vertauschen der Liganden (vertikale Reaktionspaare in Schema 5-4 und 5-5) beobachtet wird. Bei einem mit Imidazol verbrückten Vorläufer lassen sich für beide Kombinationen ähnliche strukturelle Wechselwirkungen zwischen den beiden Reaktanden erwarten. Dies ist offensichtlich nicht der Fall.

Demgegenüber scheint ein Mechanismus, der von demjenigen, der für die stereoselektiven Reaktionen vorgeschlagen wurde, nur wenig abweicht und bei welchem das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum im Vorläuferkomplex nur über den nicht-kordinierten Carbonylsauerstoff der Carboxylatgruppe mit dem  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum verknüpft ist das beobachtete Verhalten am besten zu erklären. Aufgrund von raumfüllenden Modellen läßt sich leicht erkennen, daß in einem Vorläuferkomplex dieser Struktur, wie sie in Abbildung 5-5 für das Redoxpaar  $\Delta[\text{Co}((\text{R},\text{R}\text{-alamp})\text{MeIm})^+]/\Delta[\text{Fe}((\text{R},\text{R})\text{-promp})]$  dargestellt ist, der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex frei drehbar ist, und daß zwischen den chiralen Strukturelementen beider Reaktanden keine nennenswerten Van-der-Waals'schen Wechselwirkungen auftreten.

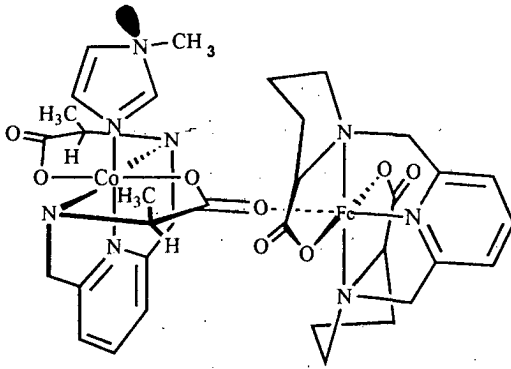


Abb. 5-5: Angenommener Vorläuferkomplex für den Elektronentransfer zwischen  $\Delta\text{-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-alamp)Melm]}^+$  und  $\Delta\text{-[Fe}^{\text{II}}((R,R)\text{-promp)]}$

Dies erklärt das Fehlen von Stereoselektivität. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit kann sowohl durch die kleinere Gleichgewichtskonzentration des Vorläuferkomplexes, als auch einen langsameren Elektronentransfer bei einem "remote"-Angriff bedingt sein. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden.

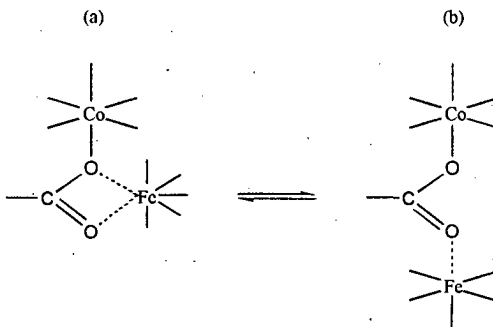


Abb. 5-6: Schematische Darstellung des Gleichgewichts zwischen kombiniertem "adjacent-remote"- (a) und ausschließlichen "remote"-Angriff (b)

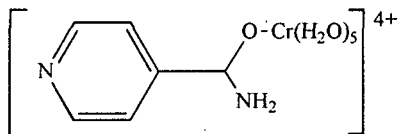
Überraschend ist nur, daß bei den Reaktionen der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit Pyridin als einzähnigen Liganden alle vier Kombinationen Stereoselektivität zeigen. Allerdings liegen die Werte tiefer, als bei den aqua-Komplexen, was darauf hindeutet, daß, je nach den sterischen Wechselwirkungen und der Raumbeanspruchung des Liganden an der sechsten Koordinationsstelle, ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Strukturen a) und b) in Abbildung 5-6 stattfinden kann, indem die Bindungslänge zum koordinierten Sauerstoffatom bis zur völligen Loslösung innerhalb bestimmter Grenzen variieren kann.

Die Elektronentransfer Reaktionen von  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-L}']$  ( $\text{L}' = \text{alamp, promp}$ ) schließlich sind beide stereoselektiv, wie in Schema 5-6 gezeigt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Kinetiken mit  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{Im}]^+$  und  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{Melm}]^+$  (vgl. Schema 5-4 und 5-5) zeigt also auch die Reaktion von  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  Stereoselektivität. Die beobachteten Stereoselektivitäten sind hierbei mit denen für die Pyridin-Komplexe erhaltenen (Schema 5-3) vergleichbar. Dieses Resultat läßt einen analogen Mechanismus für den Elektronentransfer denkbar erscheinen.

Allerdings sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Redoxreaktionen von  $\text{rac}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$ , vor allem mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$ , deutlich größer, als auf Grund der Potentialdifferenz zu erwarten ist. In der Auftragung von  $\log k$  gegen  $\Delta E$  (Abb. 5-3) liegen die Wertepaare für die Reaktionen des Pyrazin-Komplexes oberhalb der Regressionsgerade, gebildet von den Wertepaaren der stereoselektiven Reaktionen. Gegen einen kombinierten "adjacent-remote"-Angriff über die Carboxylat-Gruppe am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex, wie für die Pyridinkomplexe angenommen, spricht auch die Eigenschaft des Pyrazinmoleküls, als Brückenligand zu fungieren. In der Literatur [35] sind mehrere Beispiele zitiert, in denen Pyrazin als Brückenligand in Elektronentransfer Reaktionen zwischen Übergangsmetallkomplexen angenommen bzw. identifiziert wurde - im Gegensatz zur Imidazol-Gruppe.

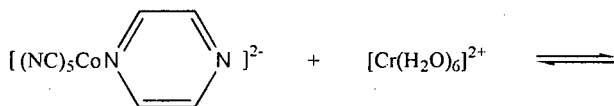
Der erste definitive Beweis für einen Elektronentransfer durch eine organische Struktureinheit als Brückenligand wurde von Nordmeyer und Taube erbracht [36]. Bei der Reduktion eines Isonicotinamid-Komplexes von  $\text{Co}^{\text{III}}$  mit  $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  entsteht als

identifiziertes Produkt ein über ein Carbonylsauerstoffatom gebundener  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{isonicotinamid}]^{4+}$ -Komplex:



In diesem Fall wird nun die Tatsache, daß der Angriff und die Brückenbildung über das Carbonylsauerstoff-Atom der Amid-Gruppe erfolgte, als ein "remote"-Angriff bezeichnet.

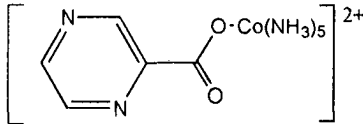
Pyrazin als Brückenbindungssystem ist beispielsweise bekannt aus der Elektronentransferreaktion [37]:



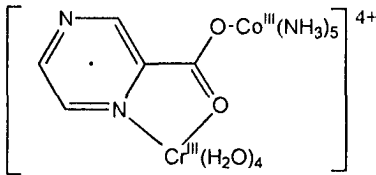
Auch die photoinduzierte Reduktion von  $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}^{\text{III}}\text{pz}]^{3+}$  durch  $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CN})_5]^{3-}$  verläuft über eine Pyrazin-Brücke [38],[39],[40]. Dabei konnte der Übergangskomplex nachgewiesen werden.

Teil der Diskussion eines "inner-sphere"-Mechanismus über eine organische Struktureinheit als Brücke ist die Frage des Ablaufs des eigentlichen Elektronentransfers. Dabei spielt die Symmetrie des Akzeptor-Orbitals eine bedeutende Rolle. Hat das Akzeptor-Orbital am zu reduzierenden Metallzentrum eine ähnliche Symmetrie wie die  $\pi$ -Symmetrie des Ligand-Orbitals, so geht man von einem "Resonanztransfer" des Elektrons aus. Hierbei kann das Elektron leicht von Donor-Orbital des zu oxidierenden Metallzentrums über das konjugierte  $\pi$ -Orbitalsystem des meist aromatischen Liganden in das Akzeptor-Orbital des zu reduzierenden Metallzentrums wandern. Für zwei

miteinander reagierende oktaedrisch koordinierte Metallkomplexe ist dies dann möglich, wenn die Metallzentren Lücken in ihren nichtbindenden  $T_{2g}$ -Orbitalen besitzen. Das ist zu Beispiel in dem System  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{isonicotinamid})]^{3+}/[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  möglich [41]. In dem vergleichbaren System  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{isonicotinamid})]^{3+}/[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  hingegen besitzt der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex keine Elektronenlücke in den nichtbindenden  $T_{2g}$ -Orbitalen, sondern einzig in den antibindenden  $e_g$ -Orbitalen. In diesem Fall geht man von einem sogenannten "chemischen Mechanismus" aus. Hierbei wird der involvierte organische Brückenligand zunächst reduziert, bevor das Elektron auf das Metallzentrum übergeht. Das Pyrazin scheint als reduzierbarer Ligand einsetzbar zu sein. In der Elektronentransfer Reaktion von



mit  $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  konnte die radikalische Natur des Vorläuferkomplexes mit Hilfe der ESR-Spektroskopie ermittelt werden [41],[43]. Die radikalische Übergangskomplexstruktur zeigt Schema 5-7.



Schema 5-7

Damit würde der für unser System vorgeschlagene "inner-sphere"-Elektronentransfer über einen sogenannten "chemischen Mechanismus" ablaufen, da im  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  das Elektronenakzeptororbital am  $\text{Co}^{\text{III}}$  - Zentrum ebenfalls  $\sigma^*$ -Symmetrie und keine  $\pi$ -Symmetrie besitzt.

---

In dem vorgeschlagenen Mechanismus für das von uns untersuchte System bleibt die Beobachtung von Stereoselektivität zu erklären. Im Gegensatz zu dem bisher angenommenen stereoselektiven Mechanismus bestehen in diesem zwischen den chiralen Gruppen im Vorläuferkomplex keine direkten Van-der-Waals'schen Wechselwirkungen. Dagegen wird durch die Substituenten der fünfzähligen Liganden des  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes der Pyrazin-Ligand in seiner Stellung blockiert. Damit ist auch die gegenseitige Orientierung der beiden Komplexe im Zwischenzustand festgelegt, d. h. die homo- und heterochiralen Paare bilden definierte diastereoisomere Vorläuferkomplexe, welche unterschiedliche Stabilität und somit unterschiedliche Reaktivität haben sollten. Für das homochirale und das heterochirale Redoxpaar lassen sich also unterschiedliche Vorläuferkomplexe annehmen (Abb. 5-7).

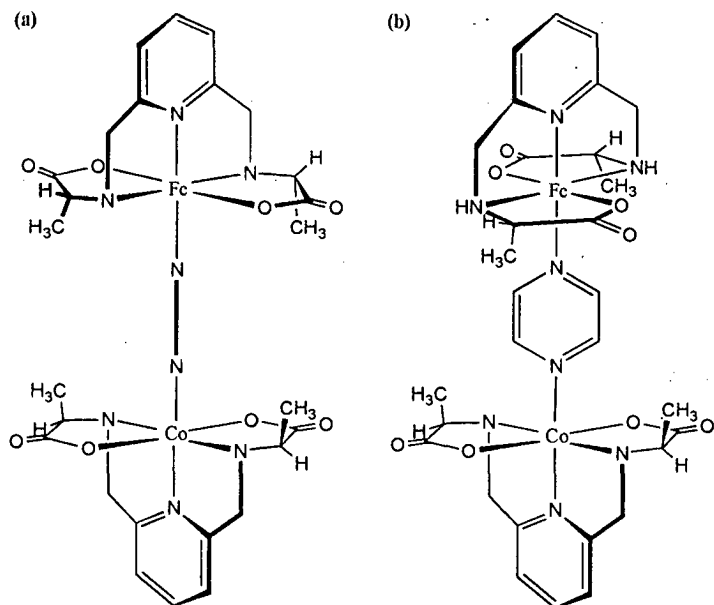


Abb. 5-7: Angenommene diastereoisomere Vorläuferkomplexe für den Elektronentransfer zwischen  $\Delta$ -[Co<sup>III</sup>((R,R)-alamp)pz]<sup>+</sup> mit (a)  $\Delta$ -[Fe<sup>II</sup>(R,R)-alamp] und (b)  $\Lambda$ -[Fe<sup>II</sup>(S,S)-alamp]

Stimmt die Annahme des "inner-sphere"-Mechanismus mit den in Abbildung 5-7 gezeigten Vorläuferkomplexen überein, handelt es sich also in diesem Fall um eine Chiralitätsübertragung über eine größere Distanz. Da aber bisher nur dieses eine Beispiel eines stereoselektiven Elektronentransfers über eine Pyrazin-Brücke bekannt ist, bedarf der hier vorgeschlagene Mechanismus weiterer Überprüfung. Dazu könnte die Synthese zusätzlicher Derivate des Pyrazino-Co<sup>III</sup>-Komplexes, wie beispielsweise dem [Co<sup>III</sup>(promp)pz]<sup>+</sup> und die anschließende Untersuchung des Elektronentransfers mit optisch aktiven Fe<sup>II</sup>-Komplexen beitragen.

Ebenso sollte die erfolgreiche Synthese und Charakterisierung von isostrukturellen, stabilen Analogon des angenommenen Vorläuferkomplexes einen weiteren Beweis für

den vorgeschlagenen Mechanismus liefern können. Ein solches Analoges sollte der Bis-Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{alamp})_2\text{pz}]^{2+}$  darstellen. Hinweise auf die Existenz dieser Verbindung gibt es schon während der Synthese beider Enantiomere des  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+\text{ClO}_4^-$ . Eindeutige Beweise konnten jedoch bisher nicht erbracht werden.

Schließlich könnte - analog zur stereoselektiven Ionenpaarbildung - die Bildung des Bis-Komplexes aus einer racemischen Synthesemischung heraus stereoselektiv verlaufen, da die verschiedenen diastereoisomeren Produkte, ebenso wie die Vorläuferkomplexe in den diskutierten Elektronentransfer Reaktionen (vgl. Abb. 5-7), unterschiedliche Stabilitäten haben und somit in unterschiedlicher Konzentration gebildet werden sollten.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines / Geräte

Kernresonanzspektroskopie:	1. Varian Gemini-200; 2. Bruker AMX 400
Polarimetrie:	Perkin-Elmer 241
Spektrophotometrie:	Cary 1E
Spektropolarimetrie:	Jasco 710 Jasco 500 C
Cyclische Voltammetrie:	Metrohm Polarecord E505 und E605 Metrohm VA Scanner E612 Hewlett-Packard X-Y Recorder 7040 A
Röntgenstrukturanalyse:	4-Kreis-Diffraktometer Siemens-Stoe AEDR2; Graphit-Monochromator ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ )
Infrarotspektroskopie:	Perkin-Elmer FT-IR Spectrophotometer 1720 X

## 6.2 Synthesevariante für den Liganden **bpp**

### 6.2.1 2,6-Bis (3,4-dihydro-2H-pyrrol-5-yl)pyridin

Zu einer Suspension von 20,55g (11,31g, rein 0,471 mol) NaH in 150 ml THF (tech.; über KOH (s) gerührt) wird eine Lösung von 34,8 g (0,33 mol) N-Vinylpyrrolidon-2 und 34,8 g (0,156 mol) Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester in 200 ml THF (tech.; über KOH (s) gerührt) gegeben. Die Reaktionsmischung wird zu Beginn auf etwa 30 °C erwärmt, bis die Reaktion anspringt, um danach sofort intensiv mit Eiswasser zu kühlen. Nach dem Abflauen der Wasserstoffentwicklung wird die Reaktionsmischung unter intensiven Rühren schnell zum Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht nach 15 bis 30 Minuten ein gelber Teig, der schließlich jedes Rühren verhindert. Das Reaktionsgemisch wird mit 60 ml HCl (conc.) in 90 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert und anschließend das THF am Rotationsverdampfer destilliert. Nach Zugabe von weiteren 90 ml HCl (conc.) in 180 ml H<sub>2</sub>O wird die hellbraune Reaktionslösung 15 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Der schließlich schwarze Reaktionsansatz wird mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0 °C abgekühlt und langsam mit konzentrierter NaOH-Lösung (75 g NaOH (s) in 200 ml H<sub>2</sub>O) unter Rühren neutralisiert. Hierbei fällt das Reaktionsprodukt (hellbraun) aus und schwimmt auf der Reaktionsmischung. Die Mischung wird mit Hilfe eines Büchnertrichters am Wasserstrahlvakuum filtriert und der braune Rückstand mit Eiswasser gewaschen. Getrocknet wird das Rohprodukt über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator und in dieser Form in den weiteren Syntheseschritten eingesetzt.

Ausbeute: 20 g (60%) Rohprodukt ( $M = 213,3$  g/mol).

### 6.2.2 2,6-Bis (pyrrolidin-2-yl)pyridin (bpp)

Die Synthese wurde wie beschrieben [15] mit dem Rohprodukt aus der Synthese unter Punkt 7.2.1 durchgeführt. Die Destillation im Hochvakuum ergibt aus 5 g eingesetzten Ausgangsprodukt 3,5 g eines schwach gelben leichtbeweglichen Öls .

Ausbeute: 3,5 g (68 %)(M = 215,3 g/mol)

### 6.2.3 2,6-Bis [1-(p-nitrobenzoyl)pyrrolidin-2-yl]pyridin (bnpp)

Die Synthese von bnpp wurde wie beschrieben [15] durchgeführt. Die Ausbeute und Analysenergebnisse entsprechen denen in [15] gefundenen (M = 515,5 g/mol).

### 6.2.4 Trennung von meso-bnpp und rac-bnpp

Die Trennung von meso-bnpp und rac-bnpp erfolgte wie beschrieben [15]. Die Ausbeuten und die Analysenergebnisse entsprechen denen in [15] gefundenen.

### 6.2.5 Hydrolyse von bnpp zu bpp

Eine Lösung von 10 g (0,019 mol) bnpp in 50 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70 %) wird auf 160 °C erhitzt. (Nach 10 Minuten beginnt die abgespaltene Para-Nitrobenzoesäure auszufallen.) Ein Vergleich der Infrarot-Spektren von Ausgangsprodukt und Endprodukt - beide gelöst in Dichlormethan - im Bereich von  $\nu = 2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  zeigt die Vollständigkeit der Reaktion nach 30 Minuten Reaktionsdauer an. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und die ausgefallene Para-Nitrobenzoesäure filtriert. Die Auswaage der Para-Nitrobenzoesäure kann ebenfalls zur Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion verwendet werden (5,8 g /89 %). Danach wird die Reaktionsmischung - in Übereinstimmung mit [15] -

unter Eis-Kochsalz-Mischung mit 45 g NaOH (s) in 200 ml H<sub>2</sub>O vorsichtig basisch gestellt und mit 5 mal je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml 0,1 M NaOH (aq.) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> (anhydr.) getrocknet. Die Destillation des Lösungsmittels ergibt schließlich das Produkt als braunes leichtbewegliches Öl. Die Destillation im Hochvakuum ergibt ein Ausbeute von 2,4 g eines schwachgelben Öls (57 %). Die Rückstände werden wie unter Punkt 7.2.6 beschrieben aufgearbeitet.

### 6.2.6 Isolierung von bpp über [Cu<sup>II</sup>(bpp)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Die Darstellung des [Cu<sup>II</sup>(bpp)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ist zum ersten Mal von F. Gretillat beschrieben worden [15]. Die nicht destillierbaren Rückstände der Hydrolysereaktion unter 7.2.5 werden mit 1 M HCl (aq) aufgenommen und mit einem Überschuß an CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (s) versetzt. Die entstehende Lösung wird vorsichtig mit 1 M NaOH (aq) neutralisiert. Dabei fällt überschüssiges Cu<sup>2+</sup> in Form von Cu(OH)<sub>2</sub> aus. Die Reaktionsmischung wird aufgekocht und filtriert. Das türkisfarbene Filtrat auf eine Kationenaustauschkolonnen (Sephadex-SP 25 [Na<sup>+</sup>]) aufgebracht und mit einer 1 % NaCl/NaClO<sub>4</sub> (aq) - Lösung eluiert. Das tiefblaue Eluat wird eingengt, das ausfallende kristalline Produkt filtriert und getrocknet. Die Charakterisierung erfolgt wie in [15] beschrieben.

Zu 5 g [Cu<sup>II</sup>(bpp)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,01 mol) in 300 ml H<sub>2</sub>O gibt man portionsweise 7,5 g Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA (s) (0,02 mol). Die nun hellblaue Lösung wird auf einer mit einem Anionenaustauscher (Sephadex-QAE 25, [Cl<sup>-</sup>]) geladene Kolonne fixiert und mit 2 l H<sub>2</sub>O eluiert. Die vereinigten Eluate werden eingengt (auf ca. 300 ml) und mit 1 M NaOH (aq) auf einen pH = 13 eingestellt. Die Extraktion erfolgt mit 5 mal 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel destilliert. Das verbleibende gelbe Öl wird im Hochvakuum destilliert und man erhält 2,0 g (9,0·10<sup>-3</sup> mol) bpp als farblose viskose Flüssigkeit.

### 6.3 2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [N-(essigsäure)pyrrolidin] (bapap)

#### 6.3.1 2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [rac-N-(essigsäure)pyrrolidin] (rac-bapap)

Zu einer Lösung von 2 g rac-bpp ( $9 \cdot 10^{-3}$  mol) in 50 ml H<sub>2</sub>O gibt man tropfenweise eine Lösung von 1,9 g Chloressigsäure (20 mmol) in 20 ml H<sub>2</sub>O. Die Reaktionslösung wird auf 50 °C erwärmt und der pH der Lösung mit 2 M NaOH (aq) auf 9,5 eingestellt. Nach 20 Stunden wird die Reaktionslösung abgekühlt und anschließend auf einem Kationenaustauscher (Dowex 50X-8, [H<sup>+</sup>]) fixiert. Die Kolonne wird dann mit H<sub>2</sub>O bis zur Neutralität gewaschen und das Produkt mit 0,1 M NaOH (aq) eluiert. Die Elutionsfraktionen werden mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; BuOH : AcOH : H<sub>2</sub>O = 12 : 6 : 6) auf rac-bapap hin überprüft und zur Trockene eingeengt. Der braune ölige Rückstand wird in einem Ethanol/Essigsäureethylester-Gemisch kristallisiert. Man erhält 2,5 g (83 %) eines grau-weißen hygroskopischen Produktes. In dieser Form wird es für die Synthese des Co<sup>III</sup>-Komplexes eingesetzt und charakterisiert.

#### 6.3.2 2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [(S)-N-(essigsäure)pyrrolidin] (S,S)-bapap

Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise, wie unter 7.3.1 beschrieben, indem man die wäßrige Lösung von 2,39 g (2,3 mmol) Bis-(-)-(Pyrrolidinyl-2)-2,6-Pyridin [(+) di-O-(p-toluy)-D-tartrat] und 0,48 g (5,1 mmol) Chloressigsäure einsetzt. Die Ausbeute beträgt 0,76 g (2,2 mmol) Rohprodukt.

**6.4 Aqua {2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [rac-(essigsäure)pyrrolidin]} Kobalt (III)  
Perchlorat (rac-[Co<sup>III</sup>(bapap)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)**

Zu einer gerührten Lösung von 2 g (6 mmol) bapap in 50 ml H<sub>2</sub>O werden 2,6 g Na<sub>3</sub>[Co<sup>III</sup>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O (7 mmol) und 1g Aktivkohle gegeben und die Reaktionsmischung auf 50 °C erwärmt. Der pH-Wert der Mischung wird mit Eisessig über 24 Stunden auf 6,5 fixiert. Nach Beendigung der Reaktion wird die Aktivkohle abfiltriert und das ziegelrote Filtrat auf einer Kationenaustauschkolonne (Sephadex-SP 25 [Na<sup>+</sup>]) fixiert. Eine braune neutrale Fraktion wird mit H<sub>2</sub>O eluiert, während der kationische Komplex mit 1 % NaClO<sub>4</sub> (aq) erhalten wird. Die Komplex-Fraktion wird schließlich auf einer Sephadex-SG 10 - Kolonne entsalzt. Die Konzentration an NaClO<sub>4</sub> wird dabei mittels konduktometrischer Messungen überprüft. Die entsalzene Lösung des Kobalt-Komplexes wird fast zur Trockene eingedampft und aus einem H<sub>2</sub>O/Ethanol-Gemisch kristallisiert.

**Elementaranalyse:** C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Co·ClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

Molmasse: 571,9 g/mol

	C / %	H / %	N / %
berechnet	39,91	5,46	7,35
gefunden	40,48	5,40	7,46

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400 MHz, D<sub>2</sub>O) 2,0 - 2,3 ppm (m, 6H); 2,8 ppm (m, 2H); 3,2 ppm (dt, 2H); 3,8 ppm (m, 4H); 4,25 ppm (d, 2H); 5,1 ppm (dd, 2H); 7,5 ppm (d, 2H); 8,05 ppm (t, 1H)

**UV/VIS:** λ<sub>max, 1</sub> = 502 nm      ε<sub>1</sub> = 206 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>  
λ<sub>max, 2</sub> = 361 nm      ε<sub>2</sub> = 154 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>

**6.5 Aqua{2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [rac-(essigsäure)pyrrolidin]} Kobalt (III)  
Perchlorat ( $\Delta$ -[Co<sup>III</sup>((S,S)-bapap)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>)**

Dargestellt wie beschrieben unter Punkt 7.4 aus 0,76 g (2,3 mmol) (S)-bapap und 0,85 (3,2 mmol) Na<sub>3</sub>[Co<sup>III</sup>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ 3 H<sub>2</sub>O. Der Komplex konnte nicht kristallin erhalten werden. Die Konzentration einer bekannten Lösung wurde mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie bestimmt.

CD:  $\lambda_{\text{max}}$  = 532 nm;  $\Delta\epsilon = +2,60$

**6.6 Synthese von N,N'-[Pyridin-2,6-diyl]bis(methylen)]bis[(S)-alanin] Kobalt  
(III) Perchlorat ( $\Lambda$ -[Co<sup>III</sup>((S,S)-alamp)pz]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)**

Zu einer Lösung aus 3 g [Co<sup>III</sup>((S,S)-alamp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (nicht stöchiometrisch, Konzentrationsbestimmung mittels Absorptionsspektroskopie) in 50 ml Methanol werden 5 g Pyrazin (s) und 0,2 g Aktivkohle gegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden auf 75 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch gekühlt und die Aktivkohle abfiltriert. Das orange-gelbe Filtrat wird auf einer Kationenaustauschkolonne (Sephadex SP-25, [Na<sup>+</sup>]) fixiert und mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Eluiert wird mit einer 1% NaClO<sub>4</sub> - Lösung in Wasser. Das Eluat wird sofort mit 2 Tropfen Eisessig angesäuert, um eine Hydrolyse des Kobalt-Komplexes zu verhindern. Zum Entfernen von überschüssigem NaClO<sub>4</sub> wird die Komplex-Lösung auf eine Entsalzungskolonne (Sephadex-SG 10) aufgetragen und mit Wasser eluiert. Die orange-gelbe Hauptfraktion wird fast zur Trockene eingengt und bei Raumtemperatur kristallisiert. Man erhält orange-gelbe Kristalle.

**Elementaranalyse:**  $C_{17}H_{21}N_5O_4Co \cdot ClO_4, H_2O$

Molmasse: 535,8 g/mol

	C / %	H / %	N / %
berechnet	38,11	4,33	13,07
gefunden	38,07	4,18	12,86

**$^1H$ -NMR:** (200 MHz,  $D_2O$ ): 1,0 ppm (d, 6H); 3,6 ppm (quadr., 2H); 4,6 ppm (d, 2H); 5,2 ppm (d, 2H); 7,8 ppm (d, 2H); 8,2 ppm (t, 1H); 9,0 ppm (dd, 4H)

**UV/VIS:**  $\lambda_{max} = 457,5 \text{ nm}$        $\epsilon = 171 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

**CD:**  $\lambda_{min} = 521,5 \text{ nm}$        $\Delta\epsilon = -3,28$

$\lambda_{max} = 451,0 \text{ nm}$        $\Delta\epsilon = +3,94$

## 6.7 Cyclovoltammetrische Messungen

Als Lösungsmittel wird entgastest bidestilliertes Wasser verwendet. Für die Messungen werden die Lösungen mit Stickstoff gesättigt und sind somit sauerstofffrei. Die Konzentrationen beträgt in den Meßlösungen  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  an  $Co^{III}$ -Komplex sowie an  $Fe^{II}$  und Ligand bzw.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  für dem Komplex  $[Co^{III}((S,S)\text{-alamp})H_2O]^+$ . Die Messung wird in einer thermostatisierten Meßzelle bei  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die Arbeitselektrode ist eine Platin-Scheibenelektrode; bei der Gegenelektrode handelt es sich um eine großflächige Platinelektrode ( $F = 1 \text{ cm}^2$ ). Als Referenzelektrode wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode ( $c(KCl) = 3 \text{ mol/l}$ ) verwendet. Der Acetat-Puffer ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $pH = 4,5$ ) dient gleichzeitig als Elektrolyt.

**Tabellarische Zusammenfassung der übrigen Meßparameter:**

Spannungsbereich:	+0,10 V bis -0,43 V (Co <sup>III</sup> -Komplexe) +0,25 V bis -0,25 V (Fe <sup>III</sup> -Komplexe) (vs. Ag <sup>+</sup> /Ag; c(KCl) = 3 mol/l)
Stromempfindlichkeit:	4 · 10 <sup>-8</sup> A
Geschwindigkeit der Spannungsänderung:	25 mV/s
Aufnahmegeschwindigkeit:	50 mV/cm

(Ergebnisse vgl. Tab. 3-3 und 3-4)

**6.8 Kinetische Messungen**

Alle Lösungen wurden in bidestilliertem entgastem Wasser hergestellt. In Übereinstimmung mit den Angaben in Kapitel 4.1 werden folgende Ausgangslösungen hergestellt:

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1) rac-[Co <sup>III</sup> LX] <sup>+</sup>  | c = 5 · 10 <sup>-3</sup> mol/l |
| 2) Ligand L'  | c = 5 · 10 <sup>-2</sup> mol/l |
| 3) Acetat-Puffer  | c = 0,5 mol/l                  |
| 4) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sup>II</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O | c = 10 <sup>-2</sup> mol/l     |
| Ascorbinsäure   | c = 0,25 mol/l                 |

Die Ausgangslösungen werden bei T = 25 °C +/- 0,1 °C thermostatisiert und mit Argon gesättigt. Zur Herstellung des Reaktionsgemischs gibt man je 1 ml der Lösungen 1) bis 3) zusammen. Gestartet wird die Reaktion durch Zugabe von 2 ml der Lösung 4). Man vermischt sorgfältig, pipettiert die Reaktionslösung in die thermostatisierte Meßküvette und startet die Messung. (Ergebnisse vgl. Tab. 4-1 und 5-2)

## 7. Zusammenfassung

Das Ziel unserer Arbeit ist es, mit Hilfe der Variation der stereospezifisch koordinierenden, fünfzähligen Liganden an den  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentren sowie der einzähligen Liganden an der sechsten Koordinationsstelle der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe den Mechanismus des Elektronentransfers zwischen diesen Komplexen zu erhellen.

Um die Auswahl der zur Verfügung stehenden fünfzähligen Liganden zu erweitern, wurde der Ligand 2,2'-[Pyridin-2,6-diyl] bis [N-(essigsäure)pyrrolidin] (bapap) dargestellt und in Form seines  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes  $[\text{Co}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  charakterisiert. Die absolute Konfiguration des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Sie ergibt die  $\Delta$ -Konfiguration für  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$ .

In dem ersten Teil dieser Arbeit wird die Stereoselektivität des Elektronentransfers zwischen beiden Enantiomeren des  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und den optisch aktiven  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen der Liganden (S,S)-alamp, (S,S)-promp und (S,S)-malmp untersucht. Mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-alamp}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-malmp}]$  als Reduktionsmittel reagiert das heterochirale Redoxpaar schneller als das homochirale, in Übereinstimmung mit allen bis dato untersuchten Redoxreaktionen von  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen gleichen Grundgerüsts. Nur in der Elektronentransfer Reaktion zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S},\text{S})\text{-promp}]$  reagiert das homochirale Paar schneller. Dies ist der bisher einzige Fall in dieser Reaktionsreihe.

Das Ergebnis letzterer Kinetik und Modelluntersuchungen sprechen bei der Diskussion des Mechanismus gegen einen "inner-sphere"-Mechanismus unter Einbeziehung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden an der sechsten Koordinationsstelle des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes als Brücke. Zudem scheint ein "outer-sphere"-Mechanismus unter Beteiligung der Pyridin-Einheiten der fünfzähligen Liganden wenig wahrscheinlich. Als wahrscheinlichster Zwischenzustand kommt in einem "inner-sphere"-Mechanismus eine Brücke unter Beteiligung der Carboxylat-Gruppe des pentadentalen Liganden am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex in Frage. Dabei sollten beide Sauerstoffatome der Carboxylat-Gruppe beteiligt sein, da sich die chiralen

Zentren beider Reaktionspartner so genügend nahe kommen, um die beobachtete Stereoselektivität zu erklären. Man spricht von einem kombinierten "adjacent-remote"-Angriff.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einfluß des einzähnigen Liganden an der sechsten Koordinationsstelle des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes auf die Stereoselektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Dazu wurden die  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe der Liganden *alamp* und *promp* mit den einzähnigen Liganden Pyridin, Imidazol, N-Methylimidazol und Pyrazin verwendet. Der Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  wurde hierzu dargestellt und charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt eine  $\Lambda$ -Konfiguration für das Enantiomere  $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-alamp})\text{pz}]^+$ .

Die Elektronentransfer Reaktionen mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(S,S)\text{-alamp}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(S,S)\text{-promp}]$  zeigen nicht alle Stereoselektivität. Zur Diskussion der Reaktionsmechanismen wird der Vergleich kinetischer Daten ( $\log k$ ) mit thermodynamischen Daten (Potentialdifferenz  $\Delta E$  zwischen den Reaktionspartnern) herangezogen (LFER). Für "inner-sphere"-Elektronentransfer Reaktionen kann die Existenz einer LFER innerhalb einer bestimmten Gruppe analoger Verbindungen als Ausdruck eines gemeinsamen Mechanismus gedeutet werden. Für die stereoselektiv verlaufenden Reaktionen besteht eine solche Relation mit den bekannten Kinetiken der Reaktionen von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und optisch aktiven  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen. Daher scheinen die stereoselektiven Elektronentransfer Reaktionen von  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{LX}]^+$  mit  $X = \text{Pyridin, Imidazol und N-Methylimidazol}$  den vorgeschlagenen "adjacent-remote"-Weg zu wählen. Die nicht-stereoselektiven Reaktionen, d.h. die Reaktionen der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Imidazol/N-Methylimidazol-Komplexen mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(S,S)\text{-promp}]$  folgen der obigen LFER nicht; sie sind verhältnismäßig langsamer. Hier könnte aus sterischen Gründen nur der "inner-sphere"-Mechanismus über den Carbonylsauerstoff der Carboxylat-Gruppe des Liganden am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex ("remote"-Angriff) möglich sein. Dabei scheint es in entscheidendem Maße von dem "Aussehen" des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes abzuhängen, ob der kombinierte "adjacent-remote"-Angriff sterisch noch möglich ist oder aber (nur) der geräumigere "remote"-Angriff.

---

Die Elektronentransfer Reaktionen von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp/-promp}]$  zeigen **beide** Stereoselektivität. Im Vergleich zu der LFER der stereospezifisch ablaufenden Reaktionen sind diese aber schneller. Außerdem ist in der Literatur das Pyrazin als guter Brückenligand sowohl für die Synthese von Bis-Komplexen, als auch für "inner-sphere"-Elektronentransfer Reaktionen beschrieben. Daher schlagen wir für diese stereoselektiv verlaufenden Reaktionen einen Vorläuferkomplex mit dem Liganden an der sechsten Koordinationsstelle als Brücke vor.

## 8. Résumé

Lors de ce travail nous avons étudié le mécanisme du transfert d'électron entre des complexes de cobalt(III) et de fer(II). Ceux-ci sont formés à partir de différents ligands pentadentés et de ligands unidentés pour la sixième position de coordination des complexes de cobalt(III).

Les ligands pentadentés utilisés réagissent de manière stéréosélective avec les ions métalliques. Afin d'agrandir notre choix de ligands nous avons synthétisé le ligand 2,2'-[Pyridine-2,6-diyl]bis[N-(acide acétique)pyrrolidin] (bapap) caractérisé sous la forme du complexe de cobalt(III). La configuration absolue a été déterminée à l'aide d'une analyse aux rayons X qui a fourni la configuration  $\Delta$  pour l'énantiomère  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$ .

Dans la première partie de cette thèse la stéréosélectivité du transfert d'électron entre les deux énantiomères de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  et les complexes optiquement actifs de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  avec les ligands (S,S)-alamp, (S,S)-promp et (S,S)-malmp a été étudiée. En utilisant les complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-malmp}]$  comme réducteur nous constatons que la paire redox hétérochirale réagit plus vite que la paire homochirale. Ceci est conforme aux observations faites pour les réactions redox des complexes de  $\text{Co}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$  qui ont la même structure principale. Uniquement dans la réaction redox entre le rac- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  et le  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  la paire homochirale réagit plus vite que la paire hétérochirale.

Ce résultat ainsi que les réponses données par les modèles moléculaires nous permet d'exclure un transfert d'électron de type sphère interne ou le pont  $\text{H}_2\text{O}$ , ligand de la sixième position du complexe de  $\text{Co}^{\text{III}}$ , joue le rôle d'intermédiaire.

D'un autre côté un mécanisme de transfert d'électrons de type sphère externe tenant compte de la participation des unités des pyridin des ligands pentadentés ne semble pas favorable. Le complexe de transition le plus favorable résulte de la participation d'un des deux groupes carboxylates du ligand pentadenté du complexe de  $\text{Co}^{\text{III}}$  comme un pont

dans un mécanisme du type sphère interne. Ici la participation des deux atomes d'oxygènes du groupe carboxylate est possible parce que les deux centres chiraux des deux partenaires de la réaction se rapprochent suffisamment. Ceci explique aussi la stéréosélectivité observée. On appelle cette attaque combinée "adjacent-remote".

Dans la deuxième partie de la thèse nous étudions l'influence des ligands unidentés de la sixième position de coordination des complexes de  $\text{Co}^{\text{III}}$  sur la stéréosélectivité et sur la vitesse réactionnelle. Pour cette étude les complexes de  $\text{Co}^{\text{III}}$  des ligands alamp et promp ainsi que les ligands unidentés (Pyridine, Imidazol, N-Methylimidazol et Pyrazin) ont été utilisés. Le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  a été synthétisé et caractérisé. L'analyse de diffraction aux rayons X attribue la configuration  $\Lambda$  pour l'énantiomère  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-alamp})\text{pz}]^+$ . Les réactions de transfert d'électrons avec  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp}]$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-promp}]$  comme réducteur ne sont pas toutes stéréosélectives. Afin de discuter les mécanismes réactionnels une comparaison des résultats cinétiques ( $\log k$ ) et des données thermodynamiques (différence de potentiel  $\Delta E$ ) a été faite (LFER). Dans le cas des réactions stéréosélectives l'existence d'une LFER dans un groupe de produits analogues peut être interprété comme une expression d'un mécanisme commun.

Pour les réactions montrant de la stéréosélectivité une relation comparable existe pour les cinétiques connues des réactions entre  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$  ou  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  et les différents complexes optiquement actifs de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . A l'aide de tout ces résultats nous proposons que les réactions de transfert d'électrons stéréosélectives des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}\text{LX}]^+$  avec  $\text{X} = \text{Pyridine, Imidazol et N-Methylimidazol}$  choisissent l'attaque "adjacent-remote".

Les réactions de transfert d'électrons non stéréosélectives, c.à.d. les réactions des complexes de  $\text{Co}^{\text{III}}$  avec les ligands Imidazol ou N-Methylimidazol à la sixième position de coordination et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{promp}]$  ne suivent pas la LFER mentionnée auparavant. Ces réactions sont aussi plus lentes.

Pour des raisons stériques un transfert d'électrons de type "sphère interne" via uniquement l'oxygène carbonyle du groupe carboxylate du ligand près du  $\text{Co}^{\text{III}}$  (c.à.d.

une attaque "remote") pourrait être possible. A ce propos l'environnement du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  semble avoir une importance décisive sur le type d'attaque. Dans notre cas l'attaque combinée "adjacent-remote" est stériquement toujours possible mais une attaque "remote" qui est plus spacieuse nous paraît favorisée..

Dans le cas de la réaction du transfert d'électrons entre  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{alamp})\text{pz}]^+$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S,S})\text{-alamp/promp}]$  nous observons une stéréosélectivité. Mais si nous comparons avec la LFER des réactions stéréospécifiques celles-ci se déroulent plus vite. Indépendamment de cela le ligand Pyrazin est connu dans la littérature comme ligand-pont efficace pour la synthèse de Bis-Complexes et dans les réactions de transfert d'électrons de type sphère interne. Pour ces raisons nous proposons un complexe de transition où le ligand Pyrazin à la sixième position de coordination fonctionne comme un pont lors des réactions stéréosélectives.

## Literaturliste

- [1] R.A. Geselowitz, H. Taube; *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4525, (1980)
- [2] K. Bernauer, in H. Sigel (ed.), *Metall Ions in Biological Systems Vol. 27* Marcel Dekker, New York; 1991, p. 265
- [3] A.G. Lappin, R.A. Marusak; *Coord. Chem. Rev.* **109**, 125, (1991)
- [4] P. Osvath, A.G. Lappin; *Inorg. Chem.* **26**, 195, (1987)
- [5] D.P. Martone, P. Osvath, Ch. Eigenbrot, M.C.M. Laranjeira, R.P. Peakock, A.G. Lappin; *Inorg. Chem.* **24**, 4693, (1985)
- [6] U. Sahaguchi, I. Yamamoto, S. Izomoto, H. Yoneda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 153, (1983)
- [7] H. Taube, H. Myers, R.L. Rich; *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4118, (1953)
- [8] K. Bernauer, Ph. Pousaz, J. Porret, A. Jeanguenat; *Helv. Chim. Acta* **71**, 1339, (1988)
- [9] N. Brügger, travail de diplôme, Université de Neuchâtel; (1992)
- [10] Ph. Pousaz, thèse, Université de Neuchâtel (1982)
- [11] K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary, H.J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, J. Porret, J.J. Sauvain; *Helv. Chim. Acta* **75**, 2327, (1992)
- [12] K. Bernauer, Ph. Pousaz; *Helv. Chim. Acta* **67**, 796, (1984)
- [13] Ph. Benson, A. Haim; *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3826, (1965)
- [14] M. Brorson, T. Damhus, C.E. Schäffer; *Inorg. Chem.* **22**, 1569, (1983)
- [15] François Gretillat, thèse, Université de Neuchâtel, 1990
- [16] F. Korte, H.J. Schulze-Steinen; *Chem. Ber.* **95**, 2444, (1962)
- [17] Luca Verardo, thèse, Université de Neuchâtel, 1996
- [18] Abdou Thiam, thèse, Université de Neuchâtel, 1995
- [19] H.S. Stünzi, SCOGS, in "Computational Methods for the Determination of Formation Constants, Ed. D.L. Legget, Plenum Press, New York, 1985
- [20] Jean-Jaques Sauvain, thèse, Université de Neuchâtel, 1990
- [21] S. Wermeille, travail avancé de 5ème semestre, 1994
- [22] H. Irvin, R.J.P. Williams; *Nature* **162**, 746, (1948)
- [23] A.E. Martell, R.M. Smith; *Critical Stability Constants, Vol. 1* Plenum Press, New York, 1974

- [24] J. Krayten; Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solution  
Ellis Horwood, Sussex, 1978
- [25] K. Bernauer, E. Fuchs, D. Hugi-Cleary;  
Inorg. Chim. Acta **218**, 73, (1994)
- [26] A. Haim; J. Am. Chem. Soc. **104**, 3063, (1982)
- [27] D. H. Huchital; Inorg. Chem. **17**, 1134, (1978)
- [28] K. Bernauer, D. Hugi-Cleary, H.J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, N. Brügger;  
to be submitted
- [29] R.G. Wilkins; Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal  
Complexes; 2nd Ed.; VCH Weinheim, (1991), S. 257
- [30] M.B. Barrett, J.H. Swinehart, H. Taube; Inorg. Chem. **10**, 1983, (1971)
- [31] K.L. Scott, A.G. Sykes; J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2364
- [32] K. Wiegardt, A.G. Sykes; I. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 651
- [33] R.A. Marusak, P. Osvath, M. Kemper, A.G. Lappin;  
Inorg. Chem. **28**, 1542, (1989)
- [34] A.P. Szecsy, A. Haim; J. Am. Chem. Soc. **103**, 1679, (1981)
- [35] Graham Lappin; Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry;  
Ellis Horwood (New York), 1994
- [36] F. Nordmeyer, H. Taube; J. Am. Chem. Soc. **90**, 1162, (1968)
- [37] R.J. Balahura, M.J. Johnson; Inorg. Chem. **28**, 4548, (1989)
- [38] J.M. Malin, D.A. Ryan, T.V. O'Halloran;  
J. Am. Chem. Soc. **100**, 2097, (1978)
- [39] Y. Sasaki, T. Nikomiya, A. Nagasawa, K. Endo, K. Saito;  
Inorg. Chem. **26**, 2164, (1987)
- [40] R. van Eldik, P. Guardado; Inorg. Chem. **29**, 3473, (1990)
- [41] J.F. Endicott; Acc. Chem. Res. **21**, 59, (1988)
- [42] E.S. Gould; J. Am. Chem. Soc. **94**, 4360, (1972)
- [43] H. Spiecker, K. Wiegardt; Inorg. Chem. **16**, 1290, (1977)