

Universität de Neuchâtel  
Faculté de Sciences

1373

**Stereoselektive Reaktionen von chiralen Cobalt(III)-Komplexen;  
Kinetik und Mechanismus der Epimerisierung multidentaler,  
optisch aktiver Liganden**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

*Claudia Kressl*

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

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Réactions stéréosélectives de complexes chiraux  
de Cobalt (III); cinétique et mécanisme de  
l'épimérisation de ligands optiquement actifs**

de Mme Claudia Kressl

---

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 (directeur de thèse),  
G. Süss-Fink et C.W. Schläpfer (Université de Fribourg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 6 novembre 1997

Le doyen:

*F. Stoeckli*

F. Stoeckli

Die vorliegende Arbeit ist unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Bernauer in der Zeit von Oktober 1993 bis September 1997 am Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université de Neuchâtel entstanden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Bernauer für die freundliche und kompetente Betreuung meiner Arbeit sowie die wertvollen Ratschläge und lehrreichen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Darüber hinaus bedanke ich mich für sein Vertrauen, das er mir bezüglich meiner Assistententätigkeit entgegengebracht hat.

Herrn Prof. Dr. C. W. Schläpfer und Herrn Prof. Dr. G. Süss-Fink danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit und die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Frau Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans und Frau Dr. A. Neels danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts möchte ich ganz herzlich für die Hilfsbereitschaft sowie für die mir entgegengebrachte Freundschaft danken, insbesondere Herrn Dr. H. J. Hilgers, Herrn Dr. A. Thiam und Frau M.-F. Gilet.

## Abkürzungsverzeichnis :

### Liganden

aa	Aminosäure
alamp	N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[alanin]
bamp	2,2'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(ethyl)]bis[N-methylglycin]
bapap	2,2'-[(Pyridin-2,6-diyl)]bis[N-(essigsäure)pyrrolidin]
bpp	2,6-Bis(pyrrolidin-2-yl)pyridin
Cl-malmp	N,N'-[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methylalanin]
Cl-promp	N,N'-[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[prolin]
en	Ethylendiamin
malmp	N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methylalanin]
Meim	Methylimidazol
MeO-malmp	N,N'-[(4-Methoxypyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methylalanin]
MeO-promp	N,N'-[(4-Methoxypyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[prolin]
promp	N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[prolin]
sarmp	N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[sarcosin]
trp	Tryptophan
val	Valin

### Symbole

CD	Circular Dichroismus
LFER	Lineare freie Energiebeziehung
NWE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
R <sub>1</sub> , R <sub>w</sub>	Strukturverfeinerungs-Faktoren

## Inhaltsverzeichnis:

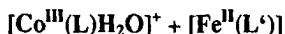
### 1. Einleitung

1.1	Elektronentransfer-Reaktionen	1
1.2	Ligandensysteme und Komplexstrukturen	2
1.3	Ziel der Arbeit	4

### 2. Synthese und Charakterisierung

2.1	Synthese und Charakterisierung der optisch aktiven, fünf-zähligen Liganden	6
2.1.1	Synthese der Liganden malmp, alamp, promp, MeO-promp	6
2.1.2	Synthese und Charakterisierung der Liganden Cl-(S,S)-promp und Cl-(R,R)-promp	6
2.1.3	Synthese von Cl-(S,S)-malmp und MeO-(S,S)-malmp	10
2.2	Synthese der chiralen Cobalt(III)-Komplexe (L = alamp, promp, MeO-promp, Cl-promp)	10
2.2.1	(L = alamp, promp, MeO-promp)	10
2.2.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl}-(\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl}-(\text{R,R})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$	11
2.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$	17
2.3.1	Stand der Forschung	17
2.3.2	Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$ mit $\text{H}_2\text{O}_2$	18
2.3.3	Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$	20
2.3.4	Relative Stabilität der diastereoisomeren Formen von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$	33
2.4	Säuredissoziationskonstanten und Komplexbildungskonstanten	36
2.5	Redoxpotentiale	37

### 3. Elektronentransfer und Stereoselektivität des Redoxsystems



3.1	Einleitung	39
-----	------------	----

3.1.1	Reaktionsmechanismen in Redoxreaktionen	39
3.1.2	Lineare freie Energiebeziehungen	42
3.1.3	Aktivierungsparameter	46
3.2	Kinetik des Redoxsystems $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-L}')]$ (L, L' = Cl-promp, MeO-promp, promp)	48
3.2.1	Einleitung	48
3.2.2	Beschreibung des Meßsystems	49
3.2.3	Messungen und Ergebnisse	54
3.2.4	Diskussion	56
3.3	Elektronentransfer-Reaktionen des Systems $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$ $+ [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')] (L = \text{malmp}, L' = \text{malmp}, \text{alamp}, \text{promp})$	62
3.3.1	Einleitung	62
3.3.2	Beschreibung des Meßsystems	63
3.3.3	Messungen des Systems $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$	65
3.3.4	Ergebnisse	66
3.3.5	Diskussion	68
<b>4. Isomerisierungsreaktionen</b>		
4.1	Einleitung	73
4.2	Elektronentransfer-induzierte Isomerisierung	76
4.2.1	Einleitung	76
4.2.2	Eine qualitative Betrachtung der elektronentransfer-induzierten Isomerisierung von $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ und $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$	77
4.2.3	Spektropolarimetrische Kinetikmessungen, Variation von $[\text{Fe}(\text{L})]$ (L = ((S,S)-malmp))	86
4.2.3.1	Reaktionen von $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ mit $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ : Ergebnisse und Interpretation	87
4.2.3.2	Reaktionen von $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ mit $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ : Ergebnisse und Interpretation	92
4.2.3.3	Diskussion	95

4.2.4	Einfluss von $[\text{Fe}(\text{L})^+]$ auf die Reaktionen von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ mit $[\text{Fe}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$	97
4.2.5	Reaktionen von $[\text{Co}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$ mit $[\text{Fe}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$	100
4.2.6	Zusammenfassung	103
4.3	Basenkatalysierte Isomerisierung	104
4.3.1	Einleitung	104
4.3.2	Reaktionen von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$	105
4.3.2.1	$^1\text{H}$ -NMR-Messungen	105
4.3.2.2	Quenching-Experimente	107
4.3.3	Reaktionen von exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$	110
4.3.3.1	$^1\text{H}$ -NMR-Messungen	110
4.3.3.2	Quenching-Experimente	112
4.3.3.3	Messungen in Anhängigkeit der $(\text{OH}^-)$ -Konzentration	116
4.3.4	Diskussion	118
<b>5. Experimenteller Teil</b>		
5.1	Synthese des Liganden $\text{N},\text{N}'\text{-}[(4\text{-Chloropyridin-2,6-diyl})\text{bis}(\text{methylen})]\text{bis}[\text{prolin}]$ dichlorohydrat ( <b>Cl-promp</b> · 2HCl)	123
5.1.1	Synthese von 2,6-Bis(carbonylchlorid)(4-chloro)pyridin	123
5.1.2	Synthese von 2,6-Bis(ethylester)(4-chloro)pyridin	123
5.1.3	2,6-Bis(hydroxymethyl)(4-chloro)pyridin	123
5.1.4	2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin	124
5.1.5.a	$\text{N},\text{N}'\text{-}[(4\text{-Chloropyridin-2,6-diyl})\text{bis}(\text{methylen})]\text{bis}[(\text{S})\text{-prolin}]$ dichlorohydrat, ( <b>Cl-(S,S)-promp</b> · 2HCl)	124
5.1.5.b	$\text{N},\text{N}'\text{-}[(4\text{-Chloropyridin-2,6-diyl})\text{bis}(\text{methylen})]\text{bis}[(\text{R})\text{-prolin}]$ dichlorohydrat, ( <b>Cl-(R,R)-promp</b> · 2HCl)	125
5.2.1.a	$\text{N},\text{N}'\text{-}[(\text{Pyridin-2,6-diyl})\text{bis}(\text{methylen})]\text{bis}[\text{N-methyl-(S)-alanin}]$ , ((S,S)-malmp)	126
5.2.1.b	$\text{N},\text{N}'\text{-}[(\text{Pyridin-2,6-diyl})\text{bis}(\text{methylen})]\text{bis}[\text{N-methyl-(R)-alanin}]$ , ((R,R)-malmp)	126

5.2.2	N,N'-[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin], (Cl-(S,S)-malmp)	127
5.2.3	N,N'-[(4-Methoxypyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin], (MeO-(S,S)-malmp)	127
5.3.1.a	[Aqua{N,N'-[(4-chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(S)-prolin]}Cobalt(III)]-perchlorat Natriumperchlorat dihydrat, ( $\Delta$ -[Co(Cl-(S,S)-promp)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub> · NaClO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	128
5.3.1b	[Aqua{N,N'-[(4-chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(R)-prolin]}Cobalt(III)]-perchlorat Natriumperchlorat dihydrat, ( $\Delta$ -[Co(Cl-(R,R)-promp)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub> · NaClO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	129
5.3.2	[Aqua{N,N'-[(pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin]}Cobalt(III)]-perchlorat, ([Co((S,S)-malmp)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub> )	129
5.3.2.a	$\Delta$ -endo-[Co((S,S)-malmp)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub>	130
5.3.2.b	$\Lambda$ -exo-[Co((S,S)-malmp)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub>	131
5.3.3	[Aqua{N,N'-[(4-chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin]}Cobalt(III)]-perchlorat ([Co(Cl-(S,S)-malmp)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub> ) [Aqua{N,N'-[(4-methoxypyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin]}Cobalt(III)]-perchlorat ([Co(MeO-(S,S)-malmp)(H <sub>2</sub> O)]ClO <sub>4</sub> )	131
5.4	Chemikalien	132
5.5	Geräte	133
6.	Zusammenfassung	134
7.	Résumé	138
	Literaturverzeichnis	140

## 1. Einleitung

### 1.1 Elektronentransfer-Reaktionen

Elektronentransfer-Reaktionen sind Schlüsselprozesse bei der Energieübertragung in lebenden Organismen. Metallhaltige Verbindungen wie Cytochrome, Eisen-Schwefel-Proteine und Kupfer-Proteine sind an diesen Abläufen beteiligt. Die Lage und die Umgebung der aktiven Zentren in diesen Metalloproteinen bestimmen die Zugänglichkeit von "angreifenden" Redoxpartnern [1]. Der Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers zwischen einem Metalloprotein und einer Serie von ähnlichen redoxaktiven Metallkomplexen, die sich lediglich in der sterischen Umgebung ihres Ligandengerüsts unterscheiden, lassen Rückschlüsse auf den Ort und den Mechanismus des Elektronentransfers zu. Zum Verständnis der Mechanismen werden häufig auch Modellkomplexe der am Elektrontransfer beteiligten Proteine dargestellt. Oft wird dabei nur die erste Koordinationssphäre des aktiven Zentrums mit Hilfe von Chelatliganden nachgebildet [2,3,4]. In vielen Fällen ist eine direkte Isolierung und Charakterisierung der Zwischenstufe nicht möglich. Hier kann die Bestimmung von Stereoselektivitäten bei der Verwendung von chiralen Komplexen als indirekte Methode zur Interpretation des Reaktionsmechanismus herangezogen werden [5-9]. Die korrekte Bestimmung von Stereoselektivitäten setzt eine isomerisierungsinerte Konfiguration der Reaktionspartner während der Reaktion voraus. Sind Komplexe von koordinationslabilen Metallzentren wie  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  als Redoxpartner beteiligt, müssen die Liganden derart zugeschnitten sein, dass die Koordination stereospezifisch zu einer einzigen Konfiguration führt [5].

### 1.2 Ligandensysteme und Komplexstrukturen

Um eine hohe Stereospezifität in der Komplexsynthese zu erreichen, ist die Wahl der Liganden ausschlaggebend. Erfolgt die Selektion zwischen zwei Enantiomeren, wird von Enantioselektivität gesprochen. Wird unter mehreren möglichen Diastereoisomeren eine Konfiguration bevorzugt gebildet, handelt es sich um eine diastereoselektive Koordination. Bei einer oktaedrischen Koordinationssphäre ( wie von  $\text{Fe}^{2+\beta+}$  und  $\text{Co}^{2+\beta+}$ ) verläuft die Koordination von zweizähligen Liganden wie z.B. von Diaminen oder Aminosäuren [10-13] im allgemeinen nicht besonders stereospezifisch. Bei sterisch anspruchsvollen Liganden wird in Abhängigkeit der sterischen Wechselwirkungen der Chelatringe eine mehr oder weniger große Selektion beobachtet. So führt die Synthese von  $[\text{Cr}(\text{S-trp})_3]$  (trp: Tryptophan) ausschliesslich zu den beiden fac-Isomeren. Es werden keine mer-Isomere gebildet [14], während mit S-Alanin alle vier möglichen Konfigurationen gefunden werden. Auch die Komplexbildung mit dreizähligen [15] und vierzähligen [16,17] Liganden führt zu isomeren Produkten. Es besteht hier jedoch die Möglichkeit, sterische Restriktionen einzufügen. Z.B. kann der planare, optisch aktive, dreizählige Ligand 2,6-(bipyrrolidin-2-yl)pyridin (bpp) ausschliesslich meridional (mer) an ein Metallzentrum koordinieren. Die Konfigurationen der chiralen C-Atome als auch der aliphatischen Aminogruppen werden durch die Konformation der Pyrrolidinringe fixiert. Die Koordination einer racemischen Mischung des Liganden an ein Ni(II)-Zentrum zeichnet sich durch hohe Stereospezifität zugunsten des binären meso-Komplexes aus, in dem ein (R,R)- und ein (S,S)-bpp koordiniert werden [18]. Basierend auf der planaren, dreizähligen Einheit des bpp entwickelten Bernauer und Mitarbeiter [19] ein Grundgerüst für eine Serie von fünfzähligen, optisch aktiven Liganden, deren Koordination an inerte wie an labile Metallzentren sich im allgemeinen durch hohe Stereospezifität auszeichnet (Abb. 1.2.1).

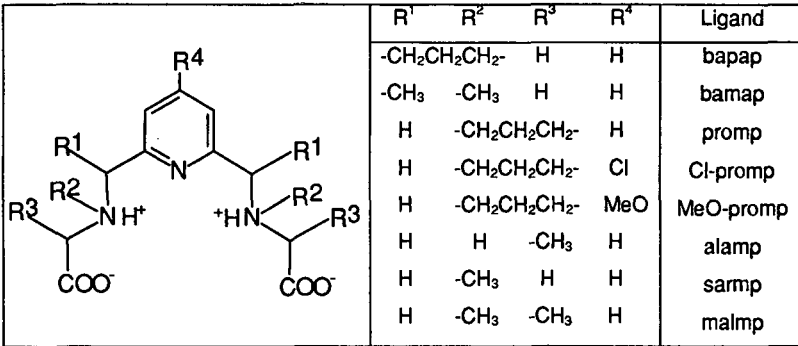


Abb. 1.2.1: Grundgerüst der optisch aktiven, fünfzähligen Liganden.

Die linearen, fünfzähligen Liganden können im Prinzip zwei geometrische Isomere bei der Koordination an ein Metallzentrum bilden (Abb. 1.2.1) [13, 14]. Die hier beschriebenen Liganden sind jedoch derart konzipiert, daß ausnahmslos die (fac, mer, fac)-Konfiguration erhalten wird (Abb. 1.2.2). Die drei Stickstoffatome müssen wie im bpp meridional koordinieren. Die faciale Koordination der Carboxylatgruppen ist durch die tetraedrische Konformation der aliphatischen Stickstoffe stark bevorzugt. Die Gesamtkonfiguration der Komplexe,  $\Lambda$ -(fac, mer, fac) oder  $\Delta$ -(fac, mer, fac), wird durch die Konfiguration der chiralen Kohlenstoffatome bestimmt.

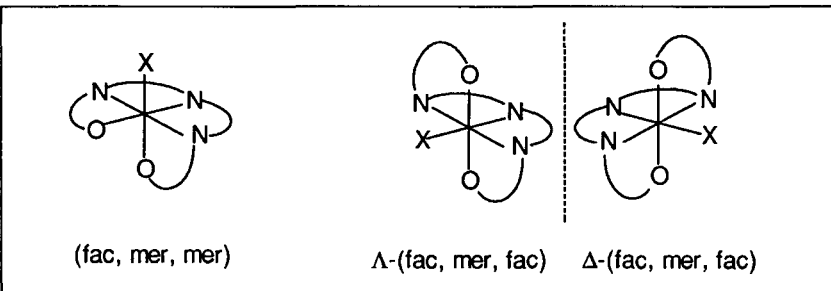


Abb. 1.2.2: Mögliche geometrische Isomere von oktaedrischen Komplexen mit den fünfzähligen Liganden (Abb. 1.2.1).

Bei Umsetzung eines Liganden mit identischer Konfiguration an beiden chiralen Zentren wird stereospezifisch ein entsprechendes (fac, mer, fac)-Enantiomer erhalten. Bei Verwendung eines racemischen Gemisches eines Liganden, wird in den Komplexen ebenfalls ein Racemat bestehend aus  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Konfiguration gebildet. Das gleiche gilt für die Synthese mit dem Liganden *sarmp*, der kein chirales Zentrum enthält. Die einzige bisher gefundene Ausnahme stellt der Ligand *malmp* ( $R^1 = R^4 = H$ ,  $R^2 = R^3 = -CH_3$ ) dar. Die Koordination dieses Liganden an ein  $Co^{III}$ -Zentrum führt zu einem Diastereoisomerengemisch [21].

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen der Elektronentransfer-Reaktionen zwischen inerten  $Co^{III}$ - und labilen  $Fe^{II}$ -Komplexen der hier besprochenen Liganden durchgeführt [22-25]. Der Reaktionsmechanismus wurde basierend auf den Stereoselektivitäten in Abhängigkeit des Substitutionsmusters der Liganden diskutiert. Im Fall der Aqua-Komplexe von  $Co^{III}$  wird ein "inner-sphere"-Mechanismus über eine Brücke zwischen einer der beiden Carboxylatgruppen des  $Co^{III}$ -Komplexes und der sechsten Koordinationsstelle des Eisenkomplexes vorgeschlagen. Bei diesem Mechanismus hat der Substituent  $R^4$  keinen sterischen Einfluss auf die Ausbildung des Vorläuferkomplexes.

### 1.3 Ziel dieser Arbeit

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Einflusses des Substituenten  $R^4$  in der 4. Position des Pyridinringes auf den Elektronentransfer von  $[Co^{III}(R^4\text{-promp})H_2O]^+$  mit  $[Fe(R^4\text{-promp})]$ . Die Liganden mit  $R^4$  und  $R^4 = H$  oder MeO [24] sind bereits bekannt. Zur Vervollständigung der Serie wird der Ligand Cl-promp dargestellt.

Wie oben erwähnt, führt die Koordination des Liganden *malmp* an ein  $Co^{III}$ -Zentrum zu einem Diastereoisomerengemisch. Die vollständige Charakterisierung der Reaktionsprodukte, sowie deren Isomerisierungsreaktionen in saurer

und basischer Lösung bilden daher einen der Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit.

## 2. Synthese und Charakterisierung

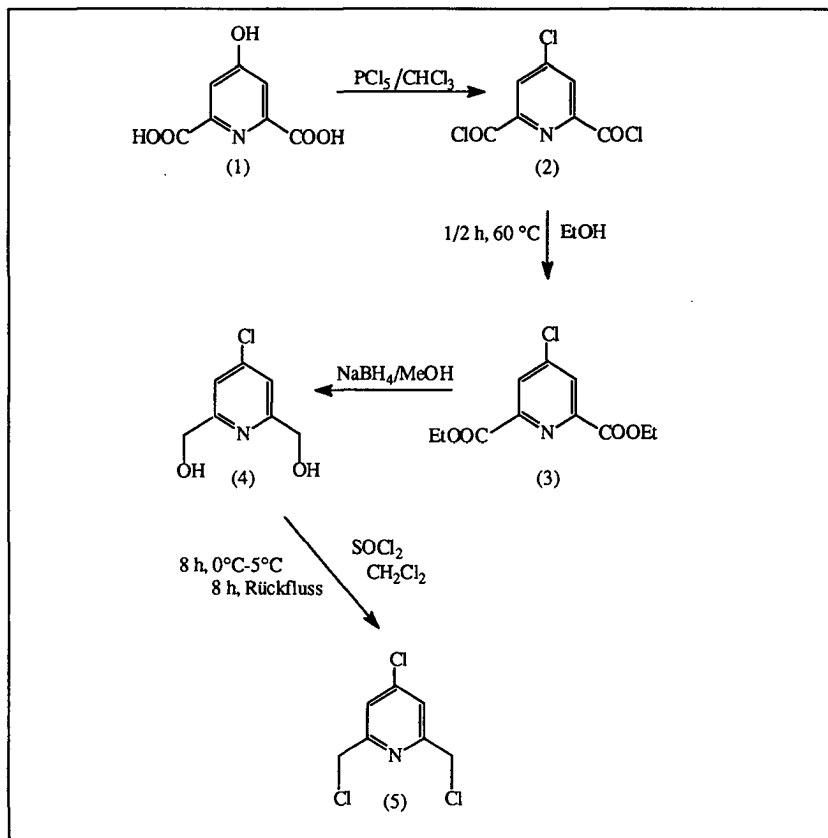
### 2.1 Synthese und Charakterisierung der optisch aktiven, fünfzähligen Liganden

#### 2.1.1 Synthese der Liganden malmp, alamp, promp, MeO-promp

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten, bereits bekannten optisch aktiven Liganden (S,S)-, (R,R)-malmp [21], (S,S)-, (R,R)-alamp [25], (S,S)-, (R,R)-promp [21] und MeO-(S,S), MeO-(R,R) -promp [24] erfolgte durch Umsetzung von 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin [8] bzw. 2,6-Bis(chloromethyl)(4-MeO)pyridin [26] mit den Natriumsalzen der optisch aktiven Aminosäuren N-Methylalanin, Alanin bzw. Prolin in methanolischer Lösung [21,25,24]. Die Liganden wurden mittels Säulenchromatographie (Dowex 50x8, 200 - 400 mesh, H<sup>+</sup>) mit NaOH (0.05 M) als Elutionsmittel von den Nebenprodukten abgetrennt und aus H<sub>2</sub>O/EtOH unter Zugabe von Aceton kristallisiert.

#### 2.1.2 Synthese und Charakterisierung der Liganden Cl-(S,S)- promp und Cl-(R,R)- promp

Die Synthese der Liganden Cl-(S,S)-promp und Cl-(R,R)-promp erfolgte der Synthese des Liganden promp entsprechend [21] durch Umsetzung von Natrium S-Prolinat bzw. R-Prolinat mit 2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin in basischer methanolischer Lösung. Die Darstellung des letztgenannten Produktes wurde in Anlehnung an die Synthese von 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin [8] durchgeführt. Der Syntheseweg wird in Schema 2.1.2.1 verdeutlicht:



Schema 2.1.2.1: Syntheseweg der Darstellung von 2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin.

In einem ersten Schritt wurde Chelidamsäure (1) mit einem Überschuss an  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CHCl}_3$  zum Säurechlorid umgesetzt [27], wobei gleichzeitig die Hydroxygruppe am Pyridinring durch ein Cl-Atom substituiert wurde. Nach Abzug des Chloroforms wurde das rohe Säurechlorid durch Zugabe von absolutem Ethanol bei  $60^\circ\text{C}$  verestert [28]. Der Ethylester (3) kristallisierte bei  $0^\circ\text{C}$  in Form weisser Nadeln aus. Nach Filtration und Trocknung wurde (3) schliesslich mit  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{MeOH}$  zum 2,6-Bis(hydroxymethyl)(4-chloro)pyridin reduziert (4) [29]. Das Produkt wurde aus Aceton umkristallisiert. Durch

Reaktion mit  $\text{SOCl}_2$  in Dichloromethan wurde schliesslich 2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin (5) erhalten. Dieses Produkt wurde durch Sublimation im Wasserstrahlvakuum gereinigt. Die Substanz ist sehr aggressiv, Augen- und Hautkontakt sollte unbedingt vermieden werden! Durch Substitution der beiden aliphatischen Chloratome durch zwei Äquivalente Natrium S- oder R-Prolinat wurden Cl-(S,S)-pomp (6S) bzw. Cl-(R,R)-pomp (6R) erhalten (Schema 2.1.2.2). Die Trennung der Liganden von überschüssigem Prolinat erfolgte über einen Kationenaustauscher (Dowex 50x8, 200-400 mesh,  $\text{H}^+$ ) mit NaOH (0.05 M) als Elutionsmittel. Die Fraktionen, die die Liganden enthielten wurden zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wurde in Wasser gelöst, mit HCl und Ethanol versetzt und durch Zugabe von Aceton kristallisiert. Es wurden feine, weisse Nadeln erhalten. Die Liganden wurden zweimal aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  unter Zugabe von Aceton umkristallisiert. Aus der Elementaranalyse von Cl-(S,S)-pomp wurde ersichtlich, dass der Ligand mit zwei Molekülen HCl kristallisiert.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) ähneln den Spektren von pomp. Der elektronegative Charakter des Substituenten hat offensichtlich keinen bedeutenden Einfluss auf die Ladungsverteilung im Liganden. Im aromatischen Bereich zeigt das Spektrum von pomp ein Triplett bei 7.95 ppm, das dem H-Atom an der vierten Position des Pyridinringes zugeordnet wird. Im Cl-pomp fehlt ein entsprechendes Signal aufgrund des Chlorosubstituenten in dieser Position. Ausserdem wird anstelle des Dubletts der H-Atome in den Positionen 3 und 5 des Pyridinringes im Liganden pomp (7.50 ppm), ein Singulett bei 7.59 ppm in Cl-pomp beobachtet (Abb. 2.1.2.1).

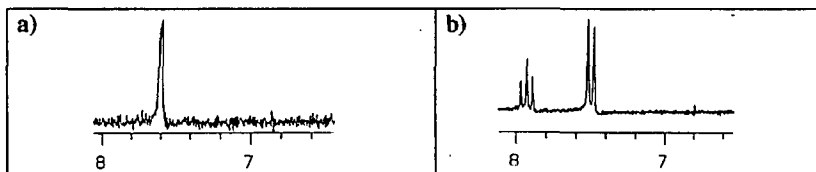
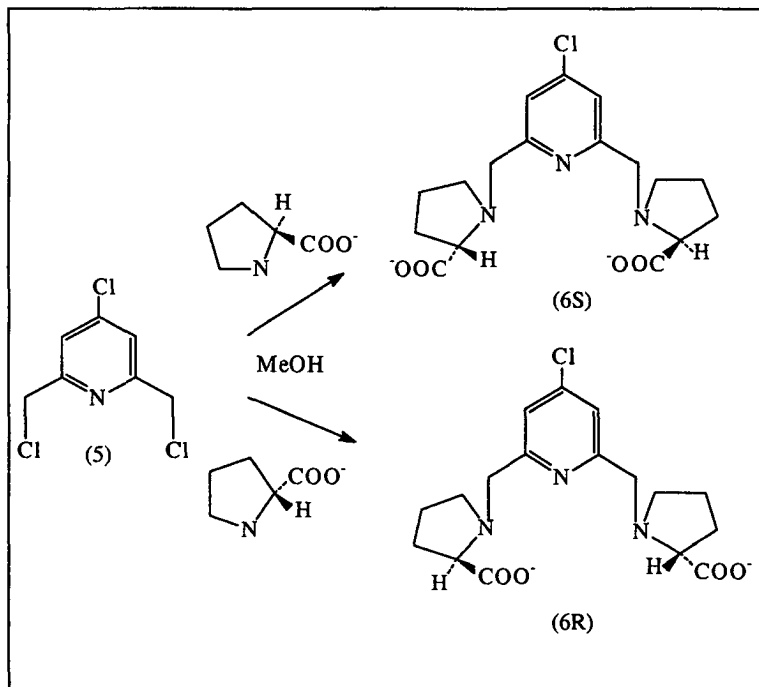


Abb. 2.1.2.1: Aromatischer Bereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) der Liganden Cl-pomp(a) und pomp(b).

Tab. 2.1.2.1: Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) der Liganden *Cl-promp* und *promp*.

$\delta(\text{Cl-promp})$ /ppm	Kopplung	$\delta(\text{promp})$ /ppm [21]	Kopplung	Zuordnung	Anzahl H
2.15	m	2.25	m	$-\text{CH}_2-$	6
2.51	m	2.60	m	$-\text{CH}_2-$	2
3.32	m	3.42	m	$-\text{CH}_2-$	2
3.83	m	3.87	m	$-\text{CH}_2-$	2
4.18, 4.24	d,d	4.47	d,d	$-\text{C}^*\text{H}-$	2
4.54, 4.66	d,d	4.69	d,d	py- $\text{CH}_2-$	4
7.59	s	7.60	d	py	2
/	/	8.00	t	py	1



Schema 2.1.2.2: Strukturen der Liganden *Cl-(S,S)-promp* (6S) und *Cl-(R,R)-promp* (6R).

### 2.1.3 Synthese von Cl-(S,S)-malmp und MeO-(S,S)-malmp

Die Synthese der Liganden Cl-(S,S)-malmp und MeO-(S,S)-malmp wurden dem unsubstituierten malmp entsprechend durchgeführt [21], wobei 2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin (vergl. 2.1.2) bzw. 2,6-Bis(chloromethyl)(4-methoxy)pyridin [24] mit S-Methylalanin umgesetzt wurde. Nach Abtrennung der Nebenprodukte durch Säulenchromatographie wurden die Liganden zur Trockene eingengt und die so erhaltenen Rohprodukte direkt zur Komplexsynthese eingesetzt. Eine vollständige Charakterisierung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgt.

## 2.2 Synthese der chiralen Cobalt(III)-Komplexe $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ und $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-L})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ (L = alamp, promp, MeO-promp, Cl-promp)

### 2.2.1 Synthese der Komplexe $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ und $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-L})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ (L = alamp, promp, MeO-promp)

Die Synthese der Komplexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  erfolgte gewöhnlich durch Reaktion des Liganden (S,S)-L oder (R,R)-L mit  $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei 50°C in Anwesenheit von Aktivkohle und einem pH-Wert von 6.5 (Cobaltcarbonat-Methode). Die Perchloratsalze wurden durch Säulenchromatographie (Sephadex SP C-25,  $\text{Na}^+$ ) durch Elution mit  $\text{NaClO}_4$ -Lösung (1%) erhalten. Die Komplexe wurden über Sephadex G-10 mit Wasser als Elutionsmittel von überschüssigem  $\text{NaClO}_4$  abgetrennt. Die so erhaltenen Komplexlösungen wurden stark konzentriert und bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank kristallisiert. In allen der hier aufgeführten Fälle wurde in Abhängigkeit von der Konfiguration des

eingesetzten Liganden ein Produkt mit charakteristischer Komplexkonfiguration erhalten [19,21,24].

### 2.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl}-(\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl}-(\text{R,R})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$

Die Synthese der Komplexe erfolgte nach der Cobaltcarbonat-Methode (2.2.1) durch Umsatz von Cl-(S,S)-promp bzw. Cl-(R,R)-promp. Durch Kristallisation bei Raumtemperatur wurden rote Kristalle erhalten.

Die CD-Spektren der Enantiomeren von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  zeigen grosse Übereinstimmung mit den Spektren der unsubstituierten Analogen. So besitzt  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl}-(\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  ein positives Maximum bei 498 nm ( $\Delta\epsilon = 1.35$ ) und ein negatives Maximum bei 369 nm ( $\Delta\epsilon = -1.36$ ), während die entsprechenden Maxima von  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  bei 490 ( $\Delta\epsilon = 1.25$ ) bzw. 365 nm ( $\Delta\epsilon = -1.54$ ) liegen. Ebenso ähneln sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{D}_2\text{O}$  sehr. Die folgende Tabelle stellt die chemischen Verschiebungen von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  vergleichend gegenüber. Die starke Übereinstimmung der Signale zeigt, dass sich der elektronegative Einfluss des Chlorosubstituenten am Pyridinring nicht besonders auf die Ladungsverteilung des koordinierten Liganden auswirkt.

Tab. 2.2.2.1: Chemische Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ .

$\delta[\text{Co}(\text{Cl-promp})\text{H}_2\text{O}]^+$ /ppm	Kopplung	$\delta[\text{Co}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]^+$ / ppm [21]	Kopplung	Zuordnung	Anzahl H
2.02	m	2.07	m	$-\text{CH}_2-$	6
2.21	m	2.29	m	$-\text{CH}_2-$	4
2.53	m	2.62	m	$-\text{CH}_2-$	2
3.14	m	3.24	m	$-\text{CH}_2-$	2
3.90, 3.95	d,d	4.00, 4.05	d,d	$-\text{C}^*\text{H}-$	2
4.61, 4.99	d,d	4.72, 5.19	d,d	py- $\text{CH}_2-$	4
7.76	s	7.77	d	py	2
/	/	8.22	t	Py	1

Es gelang, von den beiden Enantiomeren  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  Kristallstrukturen zu bestimmen, aus denen sich die Konfigurationen zu  $\Lambda$ -exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl}(\text{S,S})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  und  $\Delta$ -exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cl}(\text{R,R})\text{-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  ergeben. Abbildung 2.2.2.1 zeigt repräsentativ die Struktur des  $\Delta$ -(R,R)-Enantiomeren. In Tab. 2.2.2.2 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengefasst. Ein interessantes Merkmal dieser Struktur im Vergleich zum Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  ist das zusätzliche Molekül  $\text{NaClO}_4$ . Die Koordinationssphäre des Natriumkations besteht aus zwei über ein Sauerstoffatom gebundene Perchlorationen, zwei Wassermolekülen und dem Carbonylsauerstoff einer der beiden Carboxylatgruppen des Liganden Cl-promp. Ein ähnliches Phänomen ist bereits in den Strukturen der Komplexe  $\text{rac-}\{[\text{Co}(\text{promp})\text{Meim}]\text{ClO}_4 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  und  $\Delta$ - $\{[\text{Co}(\text{R,R})\text{-promp})\text{Meim}]\text{ClO}_4 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (Meim = Methylimidazol) beobachtet worden, in denen die Koordination des Natriumkations zur Kettenbildung führt [22]. In diesen Fällen ist das Natriumkation sechsfach koordiniert: Im optisch aktiven Komplex sind beide Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen des Liganden an der Koordinationssphäre von  $\text{Na}^+$  beteiligt. Im racemischen Komplex werden neben dieser Bindungsart auch Bindungen, die nur über das Carbonylsauerstoffatom allein erfolgen beobachtet. Der Abstand zwischen den Carbonylsauerstoffatomen und dem Natriumion beträgt in diesen Strukturen 2.249 Å und ist damit kleiner

als die entsprechende Bindungslänge von 2.365 Å im  $[\text{Co}(\text{Cl-promp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ . Dieser Bindungsabstand entspricht eher den entsprechenden Abständen von 2.354 Å, die in den Polymeren bei der Koordination beider Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen gefunden werden. Die Koordinationsgeometrie des  $\text{Na}^+$  ist verzerrt trigonal bipyramidal. Eine schwache Koordination zu einem sechsten Liganden, z.B. eines zweiten Sauerstoffatoms einer der beiden koordinierten Perchlorationen, zur Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationssphäre wäre denkbar. Möglicherweise ist sowohl der längere Abstand zwischen  $\text{Na}^+$  und dem Carbonylsauerstoff als auch das Fehlen der Koordination zum zweiten Sauerstoff der Carboxylatgruppe auf den elektronegativen Charakter des Chlorosubstituenten auf das Ligandensystem zurückzuführen. Der Einfluss des Chlorosubstituenten macht sich durch kleinere pKa-Werte des Liganden im Vergleich zum promp (Vergl. Tab. 2.4.1), als auch in den Cobalt(III)-Komplexen durch den kürzeren Bindungsabstand zwischen dem Cobaltzentrum und dem Wassersauerstoff im Chlorokomplex bemerkbar.

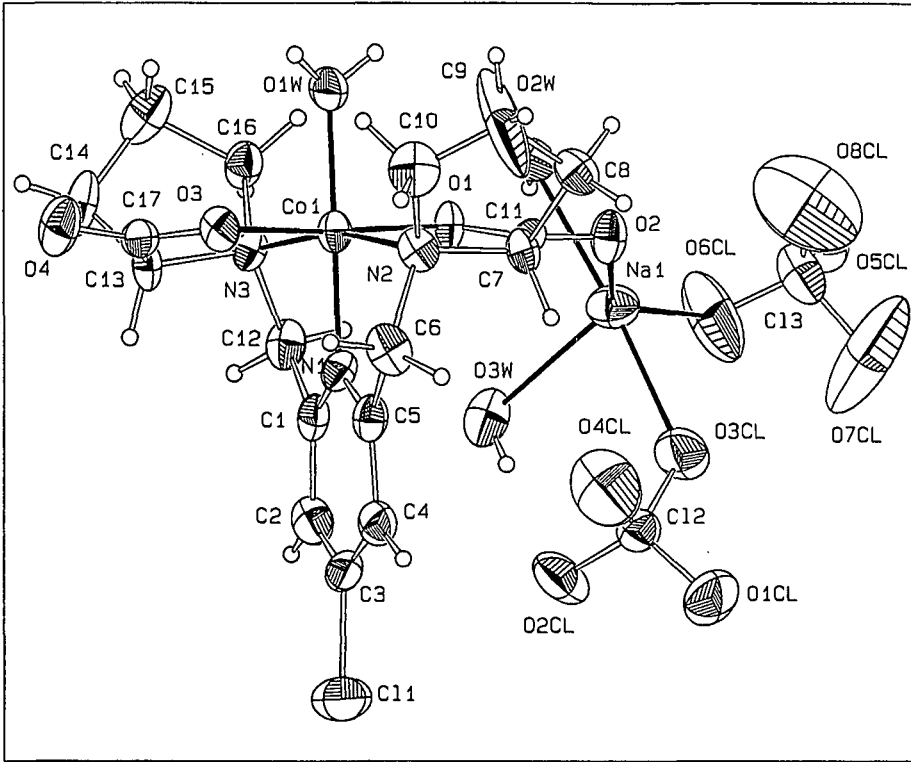


Abb. 2.2.2.1: Molekülstruktur von  $\Delta$ -[[Co(Cl-(R,R)-promp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O · NaClO<sub>4</sub>].

Tab. 2.2.2.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel(°) der Komplexstrukturen von  $\{[Co(Cl-(R,R)\text{-promp})H_2O]ClO_4 \cdot 2H_2O \cdot NaClO_4\}$  und  $[Co((S,S)\text{-promp})H_2O]ClO_4$ .

Bindungslängen/Å		
$[Co(L)(H_2O)]ClO_4$	L = (Cl-(R,R)-promp)	L = ((S,S)-promp) [21]
Co-N1	1.851(7)	1.843(3)
Co-N2	1.981(7)	1.983(3)
Co-N3	1.968(6)	1.971(3)
Co-O1	1.876(5)	1.886(3)
Co-O3	1.880(5)	1.868(3)
Co-O(1W)	1.917(6)	1.969(3)
Na1-O2	2.365(8)	/
Na1-O(2W)	2.345(8)	/
Na1-O(3W)	2.347(9)	/
Na1-O(3Cl)	2.389(8)	/
Na1-O(6Cl)	2.315(9)	/
Bindungswinkel/°		
$[Co(L)(H_2O)]ClO_4$	L = (Cl-(R,R)-promp)	L = ((S,S)-promp) [21]
N1-Co-N2	83.2(3)	82.24(14)
N1-Co-N3	82.6(3)	82.77(14)
N1-Co-O1	90.2(3)	89.90(13)
N1-Co-O3	93.3(3)	95.19(13)
N1-Co-O(1W)	176.7(3)	176.54(14)
N2-Co-N3	165.7(3)	165.01(13)
N2-Co-O1	87.5(3)	87.41(12)
N2-Co-O3	92.1(3)	93.82(12)
N2-Co-O(1W)	100.0(3)	98.94(13)
N3-Co-O1	93.4(3)	92.32(13)
N3-Co-O3	87.8(3)	87.78(13)
N3-Co-O(1W)	94.3(3)	96.01(13)
O1-Co-O(1W)	88.9(3)	86.92(13)
O1-Co-O3	176.4(3)	174.88(12)
O3-Co-O(1W)	87.6(3)	87.98(13)

Tab. 2.2.2.3: Kristalldaten und experimentelle Parameter von  $\{[Co(Cl-(R,R)\text{-promp})H_2O]ClO_4 \cdot 2H_2O \cdot NaClO_4\}$ .

Kristallform und -Farbe	rote Blocks
Ausmasse des Kristalls	0.57 x 0.53 x 0.49 mm
Empirische Summenformel	$C_{17} H_{26} C_{13} Co N_3 Na O_{15}$
Molmasse	700.68 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 21 21 21
Ausmasse der Elementarzelle	a = 11.5750(10) Å b = 12.3300(10) Å c = 18.509(2) Å a = b = c = 90°
Volumen der Elementarzelle	2641.6(4) Å <sup>3</sup>
Dichte	1.762 g/cm <sup>3</sup>
Anzahl der Moleküle/ Zelle	4
Gemessene Reflexe	2630
Unabhängige Reflexe	2630
Verfeinerte Reflexe	2630
R <sub>1</sub>	0.0701
R <sub>w</sub>	0.1465

### 2.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$

#### 2.3.1 Stand der Forschung

Wie bereits erwähnt, konnte die Komplexkonfiguration der bisher beschriebenen Cobalt(III)-Komplexe aufgrund der Konfiguration des Liganden festgelegt werden. Eine Ausnahme stellt der Ligand malmp dar, dessen Koordination bei der Synthese nach der oben beschriebenen Cobaltcarbonat-Methode (2.2.1) zu einem Diastereoisomerengemisch führt. Das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül an der sechsten Koordinationsstelle der Komplexe kann als einbasige Säure betrachtet werden und die Bestimmung des zugehörigen  $\text{pK}_a$ -Wertes durch potentiometrische Titration erfolgen. Auf diese Weise wurde der scheinbare  $\text{pK}_a$ -Wert des Diastereoisomerengemischs zu 8.1 bestimmt.  $\log(a/(1-a))$  als Funktion des pH-Wertes aufgetragen ergibt eine Gerade mit der Steigung 0.89. Aus diesem Ergebnis wurde geschlossen, dass die Produkte verschiedene  $\text{pK}_a$ -Werte besitzen. Es zeigte sich, dass der Unterschied in der Säurestärke genügend gross ist, um die chromatographische Trennung von zwei Diastereoisomeren zu ermöglichen. Dazu wurde das Gemisch über einen Kationenaustauscher (Sephadex SP C-25,  $\text{Na}^+$ ) mit Phosphatpuffer ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; 0.05M;  $\text{pH} = 8.1$ ) eluiert. Es wurden zwei Banden vergleichbarer Breite erhalten, woraus das Diastereoisomerenverhältnis zu 1:1 abgeschätzt wurde. Die pH-Werte der resultierenden Fraktionen 1- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und 2- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  wurden mit Essigsäure auf 3-4 eingestellt und zur Abtrennung des Phosphatpuffers auf einer Sephadex SP-25 Kolonne fixiert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und mit 1%  $\text{NaClO}_4$  eluiert. Die so erhaltenen Perchloratverbindungen wurden über Sephadex G-10 durch Elution mit  $\text{H}_2\text{O}$  von überschüssigen Salzen abgetrennt und kristallisiert. Die Molekülstruktur von 1- $[\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$ , konnte zu  $\Lambda\text{-endo-}[\text{Co}((R,R)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  bestimmt werden. Aufgrund der schlechten Qualität der

rauten-förmigen Einkristalle von  $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{R,R-malmp})]^+$  war es dagegen nicht möglich, eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen [21].

Die hier beschriebene Synthese führte im allgemeinen zu unbefriedigenden Ausbeuten und ist relativ langwierig. Im folgenden wird zunächst eine Synthesevariante vorgestellt.

### 2.3.2 Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$ mit $\text{H}_2\text{O}_2$

Eine wässrige Lösung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurde mit (S,S)- oder (R,R)-malmp unter Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) in einem Temperaturbereich von 20 - 70 °C umgesetzt. Der pH-Wert wurde mit einem Acetat-Puffer (NaAc/HAc, 0.1M) auf 4-5 eingestellt. Bei der Zugabe des Puffers wurde die rosa Lösung sofort dunkelrot. Die Reaktionen wurden über 3 Tage spektropolarimetrisch verfolgt. Es wurden in allen Fällen Diastereoisomerengemische erhalten. Bei der Auftrennung durch Säulenchromatographie wie unter 2.3.1 beschrieben wurden zwei Banden erhalten. Der pH-Wert dieser Fraktionen wurde mit  $\text{HClO}_4$  auf 3-4 eingestellt. Die Lösungen wurden entsalzt und zur Trockene eingeeengt. Aus Lösungen dieser Produkte wurden die Säurekonstanten der Diastereoisomeren potentiometrisch bestimmt. Dazu wurden etwa  $10^{-3}$  M Lösungen der Komplexe mit NaOH (0.005 M) unter Stickstoffatmosphäre bei 25°C titriert. Die Ionenstärke wurde mit  $\text{KNO}_3$  (0.1 M) festgelegt. Durch Auftragung des pH als Funktion von  $\log(a/(1-a))$  wurden folgende Ergebnisse erhalten:

$$\text{pKa}(1\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+) \quad 7.87$$

$$\text{pKa}(2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+) \quad 8.97$$

Der mittlere pKa der beiden Isomeren beträgt 8.4. Die Chromatographie der Diastereoisomerengemische mit Pufferlösungen dieses pH-Wertes ergaben sehr gute Trennungen. Nach dem Entfernen des Phosphatpuffers kann die

potentiometrische Titration ebenfalls zur Bestimmung der Komplexkonzentration herangezogen werden. Die molare Konzentration  $c$  der optisch aktiven Spezies hängt mit dem gemessenen CD-Signal in  $m^\circ$  über Gleichung (2.3.2.1) zusammen. Bei bekannten  $\Delta\varepsilon$ -Werten können die Komplexkonzentrationen der Fraktionen also bestimmt werden. Abb. 2.3.2.1 zeigt die CD-Spektren der diastereoisomeren Cobalt(III)-Komplexe mit (S,S)-malmp.

$$c = m^\circ / (33000 \cdot d \cdot \Delta\varepsilon) \quad (2.3.2.1)$$

$c$ : Konzentration der optisch aktiven Substanz,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_r - \varepsilon_l$ ;  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_l$ : spezifische Absorptionskoeffizienten von rechts bzw. links circular polarisiertem Licht,  $d$ : durchstrahlte Wegstrecke in cm.

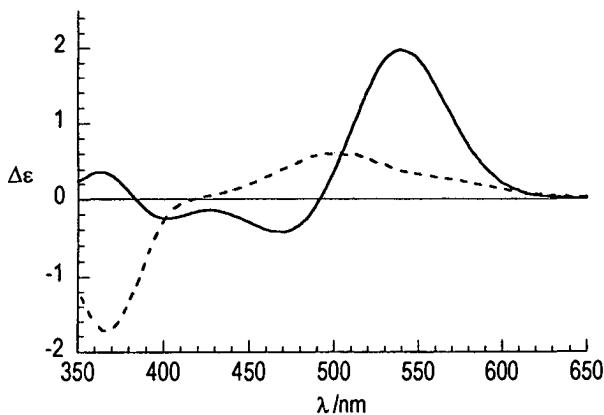


Abb. 2.3.2.1: CD-Spektren der Cobalt(III)-Komplexe mit (S,S)-malmp.  $1-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  (—) und  $2-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  (---),  $H_2O$ . (1)

(1) nach Klärung ihrer Strukturen erhalten  $1-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  und  $2-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  die Bezeichnungen endo- $[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  bzw. exo- $[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$

Mit  $\Delta\epsilon(1\text{-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+) = 1.97$  bei  $\lambda = 540$  nm und  $\Delta\epsilon(2\text{-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+) = -1.72$  bei  $\lambda = 376$  nm wurden in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur die Diastereoisomerenverhältnisse und Gesamtausbeuten berechnet (Tab. 2.3.2.1). Es fällt auf, dass das Diastereoisomerenverhältnis relativ unabhängig von der Temperatur ist. Allerdings wurde bei längeren Reaktionszeiten bei 50°C und 70°C Dissoziation der bereits gebildeten Produkte beobachtet, wobei das Verhältnis von  $1\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  zu  $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  abnahm. Die in Tab. 2.3.2.1 angegebenen Reaktionszeiten entsprechen der Reaktionszeit, für die die Ausbeute maximal ist. Die Diastereoisomerenverhältnisse stimmen mit den bereits dokumentierten Ergebnissen überein [21].

Tab. 2.3.2.1: Diastereoisomerenverhältnis der Cobalt(III)-Komplexe bei der Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{II}}((S,S)\text{-malmp})]$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{pH} = 4\text{-}5$ ,  $T = 20^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ .

T/°C	1-[Co <sup>III</sup> (malmp)] <sup>+</sup> /% (+/-) 5%	2-[Co <sup>III</sup> (malmp)] <sup>+</sup> /% (+/-) 5%	Reaktions- zeit (Tage)	Ausbeute /%
20	35	65	4	56
50	40	60	2	51
70	40	60	1	55

### 2.3.3 Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ ( $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]$ )

Aufgrund der sehr unterschiedlichen CD-Spektren der beiden Diastereoisomeren  $1\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und  $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und der Verdopplung der Signale im Protonen-NMR-Spektrum von  $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  wurde zunächst eine unsymmetrische Struktur für letzteres in Betracht gezogen, in der eine der beiden Carboxylatgruppen in der Transposition zum Pyridinliganden koordiniert ist und auf diese Weise eine (fac, mer, mer)-Koordination (Abb. 1.2.2) erhalten wird [21]. Allerdings unterscheiden sich sowohl CD- als auch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von

dem nach 2.3.1 oder 2.3.2 synthetisierten Produkt. So zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  von reinem  $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  keine aufgespaltenen Signale. Aus dem Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Diastereoisomeren wird deutlich, dass auch  $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  wie  $1\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$   $\text{C}_2$ -Symmetrie besitzt (Abb. 2.3.3.1). Daraus folgt, dass die beiden Diastereoisomeren entgegengesetzte Komplexkonfigurationen besitzen müssen. Abb. 2.3.3.2 zeigt den Strukturvorschlag für  $2\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  -  $\Lambda\text{-exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  - im Vergleich zu der bekannten Struktur von  $1\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  -  $\Delta\text{-endo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$ . In Tabelle Tab. 2.3.3.1 werden die chemischen Verschiebungen den entsprechenden Protonen zugeordnet. Besonders auffällig ist der Unterschied in der Lage der Signale, die zu den H-Atomen an den chiralen Kohlenstoffen der beiden Diastereoisomeren gehören.

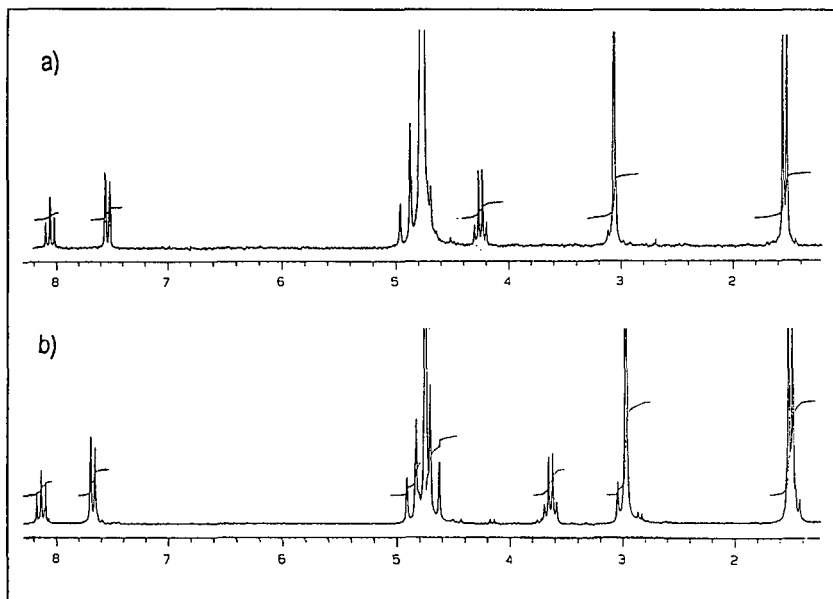


Abb. 2.3.3.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $\Delta\text{-endo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (a),  $\Lambda\text{-exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (b).

Tab. 2.3.3.1: Zuordnung der chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $\Delta\text{-endo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  und  $\Lambda\text{-exo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ .

$\delta$ (endo-[Co <sup>III</sup> (malmp)] <sup>+</sup> ) / ppm	$\delta$ (exo-[Co <sup>III</sup> (malmp)] <sup>+</sup> ) / ppm	Kopplung	Zuordnung	Anzahl H
1.52	1.51	d	C*-CH <sub>3</sub>	6
3.04	2.97	s	N-CH <sub>3</sub>	6
4.23	3.64	q	C*-H	2
4.81	4.77	d,d	py-CH <sub>2</sub> -	4
7.51	7.68	d	Py	2
8.03	8.14	t	Py	1

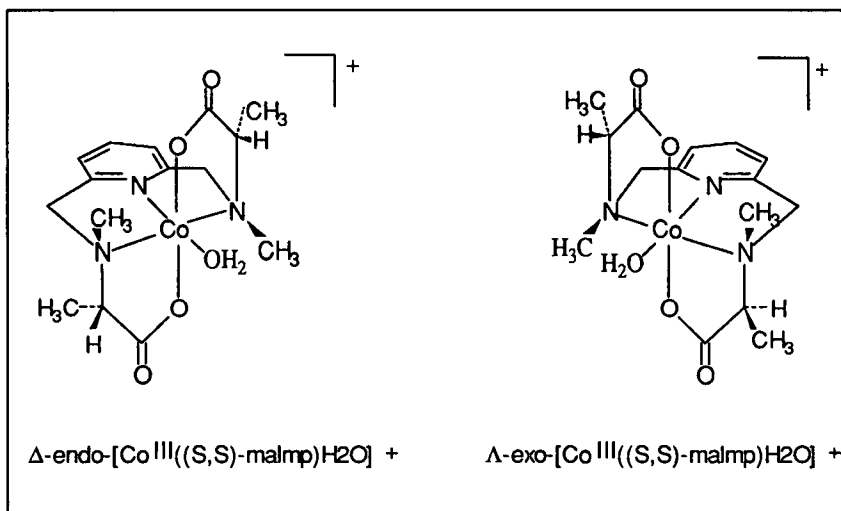


Abb. 2.3.3.2: Struktur von  $\Delta\text{-endo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  und Strukturvorschlag für  $\Lambda\text{-exo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ .

Douglas [30] konnte zeigen, dass sich die CD-Spektren von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{aa})_3]$ -Komplexen (aa = Alanin, Glycin) additiv aus Beiträgen der Gesamtkonfiguration am Metallzentrum (konfiguraler Effekt  $\text{CD}_\Lambda$  bzw.  $\text{CD}_\Delta$ ) und den Beiträgen der chiralen Zentren der Liganden (vicinaler Effekt  $\text{CD}_S$  bzw.  $\text{CD}_R$ ) zusammensetzt, vorausgesetzt, die beiden Effekte sind unabhängig voneinander. Auf die Diastereoisomeren  $\Delta$ -endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  und  $\Lambda$ -exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  bezogen erhält man:  $\text{CD}(\Delta\text{-endo}) = \text{CD}_\Delta + \text{CD}_S$  und  $\text{CD}(\Lambda\text{-exo}) = \text{CD}_\Lambda + \text{CD}_S$ . Unter der Voraussetzung, dass sich die Signale der konfiguralen Effekte der Diastereoisomeren nur in ihren Vorzeichen unterscheiden, ergibt sich aus der Addition der beiden CD-Spektren:  $\text{CD}(\Delta\text{-endo}) + \text{CD}(\Lambda\text{-exo}) = 2\text{CD}_S$  (Abb. 2.3.3.3). Durch Subtraktion des  $\text{CD}_S$  von den CD-Spektren der Diastereoisomeren werden  $\text{CD}_\Lambda$  bzw.  $\text{CD}_\Delta$  (Abb. 2.3.3.4) erhalten. Die Spektren entsprechen qualitativ denen von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{sarmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  (sarmp: vergl. Abb. 1.2.1). In diesen Komplexen ist kein chirales Kohlenstoffatom vorhanden [22].

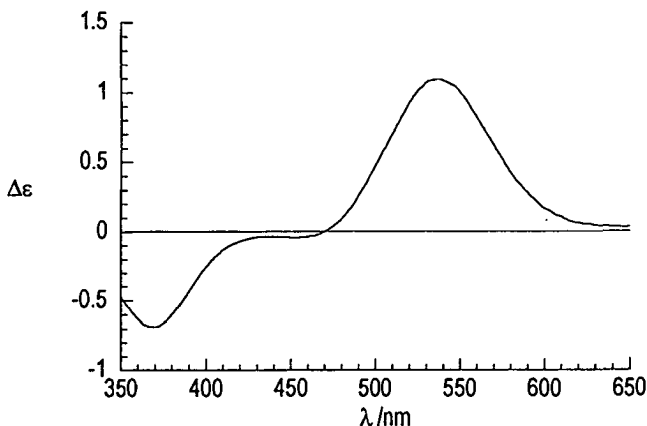


Abb. 2.3.3.3: Beitrag  $\text{CD}_S$  des vicinalen Effektes von  $(S,S)\text{-malmp}$  zum CD der Komplexe  $\Delta$ -endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  und  $\Lambda$ -exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ .  $\text{CD}_S = 0.5 \cdot \{ \text{CD}(\Delta\text{-endo}) + \text{CD}(\Lambda\text{-exo}) \}$ .

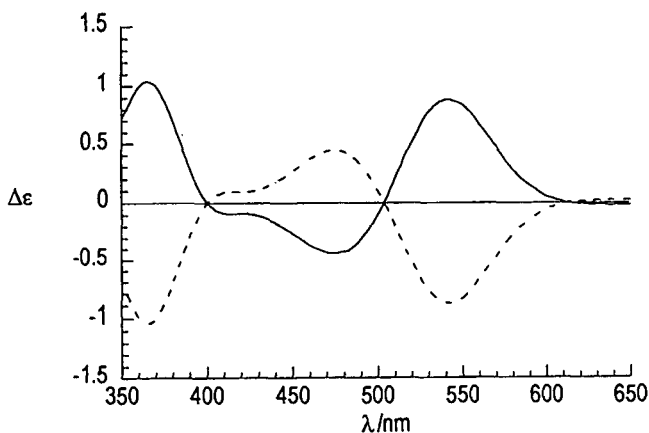


Abb. 2.3.3.4: Beiträge des konfiguralen Effektes  $CD_{\Delta}$  (—) und  $CD_{\Lambda}$  (---) von  $\Delta$ -endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> bzw.  $\Lambda$ -exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> zum CD der Komplexe.  $CD_{\Delta} = CD(\Delta\text{-endo}) - CD_S$ ,  $CD_{\Lambda} = CD(\Lambda\text{-exo}) - CD_S$ .

Um eine unsymmetrische Struktur vollständig ausschliessen zu können, wurde der Einfluss von Substituenten an der 4. Position des Pyridinringes auf das Diastereoisomerenverhältnis untersucht. Wie im Falle des Cl-promp bestätigt, entzieht der elektronegative Chloro-Substituent der dem Pyridinstickstoff gegenüberliegenden Position Elektronendichte und kann so die Ausbildung einer Koordinationsbindung eines elektronenliefernden Liganden an dieser Position unterstützen. Es wird angenommen, dass im Falle einer (fac, mer, mer)-Koordination der meridionale, über eine Carboxylatgruppe koordinierende Chelatring erheblichen Ringspannungen unterliegt und dass der bindungsstärkende Einfluss der Cl-Gruppe die Koordination an dieser Stelle begünstigt. Die Einführung eines MeO-Liganden hingegen sollte die Elektronendichte an der Koordinationsstelle transständig zum Pyridinring erhöhen und so die Bildungswahrscheinlichkeit des unsymmetrischen Produktes herabsetzen.

Die Synthesen von  $[\text{Co}(\text{Cl}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Co}(\text{MeO}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  nach der unter 2.3.2 beschriebenen Methode führten ebenfalls in beiden Fällen zu Diastereoisomergemischen. Durch Auftrennen unter den gleichen Bedingungen wie für das unsubstituierte Produkt konnten jeweils zwei Fraktionen erhalten werden: *endo*- $[\text{Co}(\text{Cl}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  (1. Fraktion) und *exo*- $[\text{Co}(\text{Cl}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  (2. Fraktion) bzw. *endo*- $[\text{Co}(\text{MeO}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  (1. Fraktion) und *exo*- $[\text{Co}(\text{MeO}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  (2. Fraktion).  $^1\text{H-NMR}$ - und  $\text{CD}$ -Spektren der entsprechenden Perchloratverbindungen stimmen gut mit denen der unsubstituierten Produkte überein (Abb. 2.3.3.5 und 2.3.3.6), woraus geschlossen wurde, dass die substituierten Diastereoisomere in den entsprechenden Konfigurationen vorliegen. Es wurden rautenförmige Kristalle von *exo*- $[\text{Co}(\text{Cl}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  erhalten. Es war zwar möglich, eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2.3.3.7) dieses Produktes durchzuführen, doch sind die Fehler in den Bindungslängen und -winkeln relativ hoch. Von *exo*- $[\text{Co}(\text{MeO}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  wurden nadelförmige Kristalle erhalten, deren Molekülstruktur zufriedenstellend verfeinert werden konnte (Abb. 2.3.3.8). Zum Vergleich wird die Struktur von *endo*- $[\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  in Abb. 2.3.3.9 abgebildet.

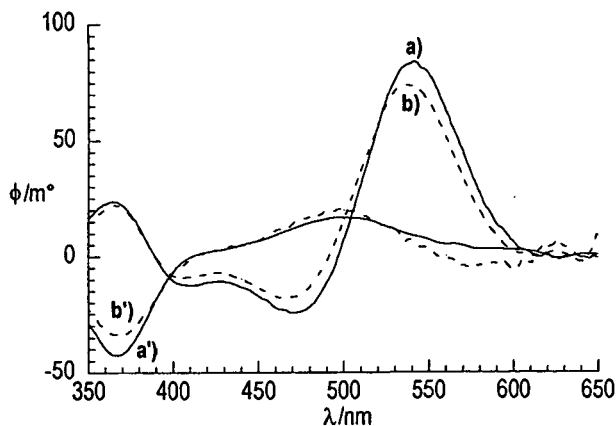


Abb. 2.3.3.5:  $\text{CD}$ -Spektren in  $\text{H}_2\text{O}$  von *endo*- $[\text{Co}(\text{Cl}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (a), *exo*- $[\text{Co}(\text{Cl}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (a'): (—); *endo*- $[\text{Co}(\text{MeO}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (b), *exo*- $[\text{Co}(\text{MeO}-(S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (b'): (- - -).

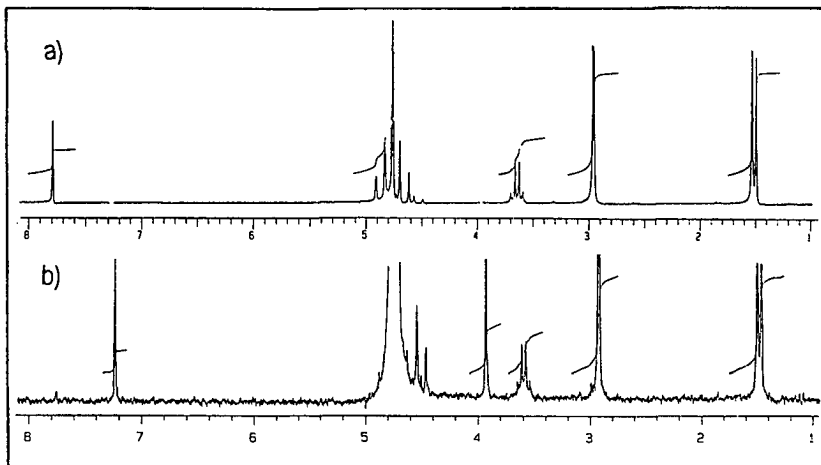


Abb. 2.3.3.6:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) von  $\text{exo-}[\text{Co}(\text{Cl-}(\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (a) und  $\text{exo-}[\text{Co}(\text{MeO-}(\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (b) in  $\text{D}_2\text{O}$ .

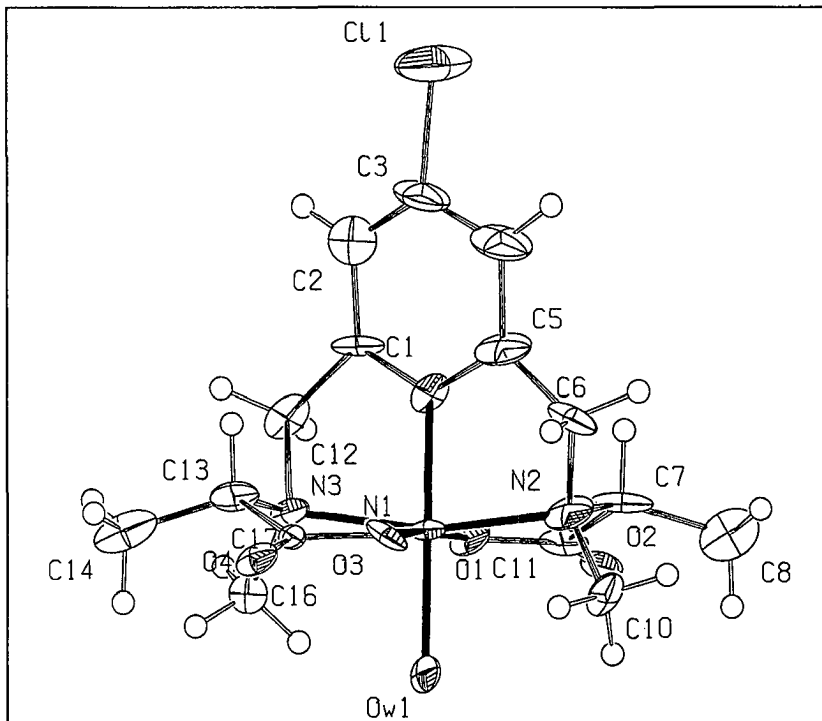


Abb. 2.3.3.7: Molekülstruktur von  $\Lambda\text{-exo-}[\text{Co}(\text{Cl-}(\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ .

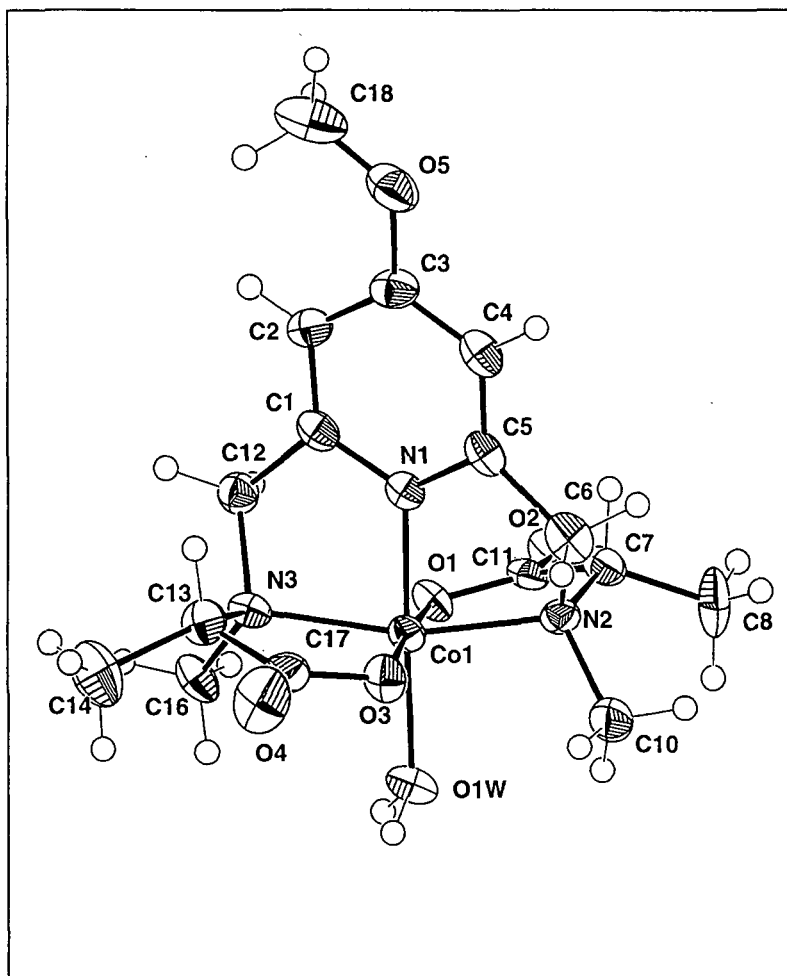


Abb. 2.3.3.8: Molekülstruktur von  $\Lambda$ -exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>.

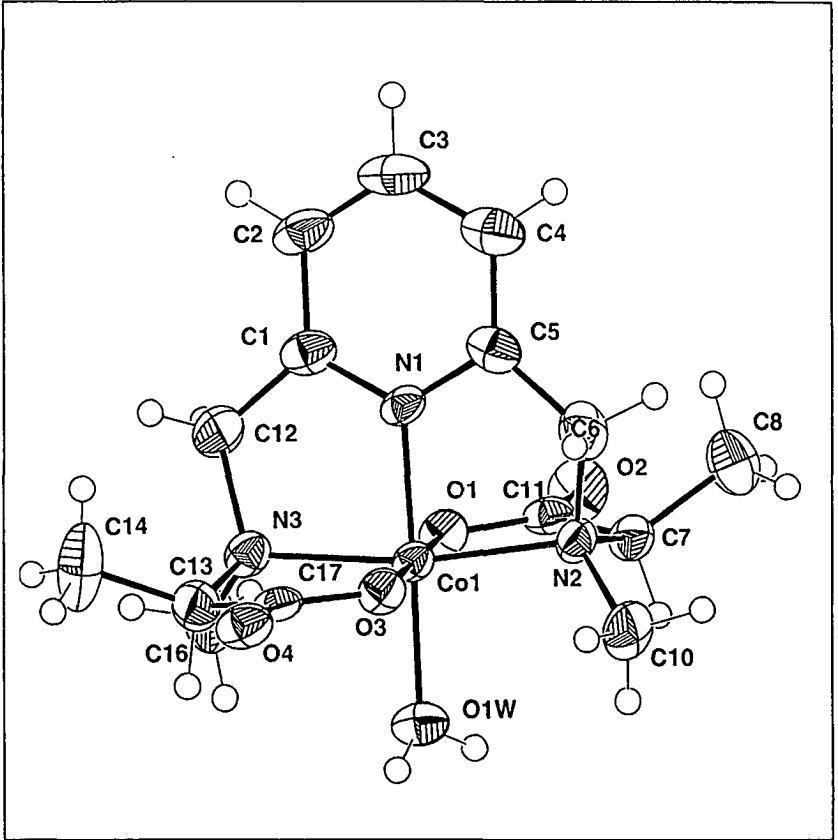


Abb. 2.3.3.9: Molekülstruktur von  $\Lambda$ -endo-[Co((R,R)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>.

In den Komplexen  $\Lambda$ -exo-[Co(Cl-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und  $\Lambda$ -exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> schliessen die benachbarten Methylgruppen einen relativ kleinen Winkel ein. Basierend auf der starken Analogie der CD-Spektren und der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von  $\Lambda$ -exo-[Co((S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und  $\Lambda$ -exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> sowie  $\Lambda$ -exo-[Co(Cl-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> wird geschlossen, dass die Strukturen dieser Verbindungen analog sind. Tab. 2.3.3.2.a,b,c stellt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel von endo-[Co((R,R)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> gegenüber. Durch die entgegengesetzte absolute Konfiguration der Komplexe bei gleicher Konfiguration der chiralen Kohlenstoffatome ergeben sich Unterschiede in der Anordnung der benachbarten Methylgruppen in den beiden Diastereoisomeren. In der endo-Konfiguration nehmen diese Methylgruppen eine versetzte (staggered) Konformation (Torsionswinkel: 85°-88°) ein, wobei die am chiralen Kohlenstoff befindlichen Methylgruppen endo zum Pyridinring stehen. In exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> ist der Torsionswinkel zwischen den beiden Methylgruppen mit Werten zwischen 17° und 22° relativ klein. Hier sind die Methylgruppen an den chiralen Kohlenstoffatomen exo zum Pyridin orientiert. Bei der Synthese von [Co(alamp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> wird ausschliesslich die exo-Konfiguration erhalten [25]. Die Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen an den chiralen Kohlenstoffatomen und dem Pyridinring ist demnach stark genug, um das Gleichgewicht der beiden möglichen Diastereoisomeren vollständig auf die Seite der exo-Konfiguration zu verschieben. In [Co(promp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> wird eine ekliptische Konformation durch die Pyrrolidinringe erzwungen. In exo-[Co(malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> hat die Bildung der exo-Konfiguration eine starke Wechselwirkung zwischen den benachbarten Methylgruppen zur Folge. Diese Wechselwirkung ist in der versetzten Konformation im endo-Komplex erheblich geringer. Hier müssen jedoch die Wechselwirkungen zwischen den endo-stehenden Methylgruppen und dem Pyridinring beachtet werden. In beiden Diastereoisomeren wird also ein destabilisierender Parameter (endo oder

ekliptisch) mit einem stabilisierenden (staggered oder exo) ausgeglichen. In beiden Strukturen sind die über die Aminosäurefunktionen koordinierten Chelatringe nicht planar: die Spitzen der fünfgliedrigen Ringe (C<sub>7</sub> und C<sub>13</sub> in Abb. 2.3.3.8, 2.3.3.9) sind im endo-[Co(malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> zum Wassermolekül an der 6. Position des Komplexes gerichtet, während sie im exo-Komplex zum Pyridinring zeigen. Auf diese Weise erhalten die Methylsubstituenten an den chiralen Kohlenstoffatomen einen partiellen äquatorialen Charakter und die Wasserstoffatome an den gleichen C-Atomen partiellen axialen Charakter. Die Besetzung der äquatorialen Positionen in mehrgliedrigen, nicht planaren Chelatringen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten ist energetisch günstiger als die Besetzung von axialen Positionen [11].

Tab. 2.3.3.2.a: Auswahl der Bindungslängen (Å) der Molekülstrukturen von endo-[Co((R,R)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>.

Bindungslängen /Å	endo -[Co((R,R)-malmp)H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>	exo -[Co(MeO-(S,S)-malmp)H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>
Co-N1	1.858(5)	1.850(6)
Co-N2	1.997(5)	1.994(6)
Co-N3	1.993(5)	1.981(6)
Co-O1	1.858(4)	1.885(5)
Co-O3	1.886(4)	1.870(5)
Co-O(1W)	1.949(4)	1.951(6)

Tab. 2.3.3.2.b: Auswahl der Bindungswinkel(°) der Molekülstrukturen von *endo*-[Co((R,R)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und *exo*-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>.

Bindungswinkel /°	endo	exo
	-[Co((R,R)-malmp)H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>	-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>
N1-Co-N2	85.0(2)	82.1(3)
N1-Co-N3	85.1(2)	82.7(3)
N1-Co-O1	88.2(2)	93.8(3)
N1-Co-O3	92.6(2)	90.8(3)
N1-Co-O(1W)	176.7(2)	177.7(3)
N2-Co-N3	170.0(2)	164.7(2)
N2-Co-O1	88.1(2)	87.4(2)
N2-Co-O3	92.3(2)	91.7(2)
N2-Co-O(1W)	97.0(2)	96.3(3)
N3-Co-O1	91.9(2)	94.1(2)
N3-Co-O3	87.8(2)	88.1(3)
N3-Co-O(1W)	93.0(2)	98.9(2)
O1-Co-O(1W)	89.3(2)	87.8(2)
O1-Co-O3	179.2(2)	175.1(3)
O3-Co-O(1W)	90.0(2)	87.6(3)

Tab. 2.3.3.2.c: Auswahl der Torsionswinkel (°) der Molekülstrukturen von *endo*-[Co((R,R)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und *exo*-[Co(MeO-(S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>.

Torsionswinkel/°	endo-[Co((R,R)-malmp)	exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)
	H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>
N(1)-Co-N(3)-C(13)	-99.08(0.37)	-83.00(0.48)
N(1)-Co-N(2)-C(7)	-107.32(0.41)	-81.93(0.49)
O(1)-C(11)-C(7)-N(2)	-18.65(0.71)	13.43(1.05)
O(3)-C(17)-C(13)-N(3)	-18.64(0.74)	13.39(0.39)
O(1)-Co-N(2)-C(7)	-10.76(0.35)	11.22(0.46)
O(3)-Co-N(3)-C(13)	-14.56 (0.39)	9.14(0.48)
C(10)-N(2)-C(7)-C(8)	-88.19(0.66)	-21.77(1.01)
C(16)-N(3)-C(13)-C(14)	-85.33(0.77)	-17.19(1.08)
O(1)-C(11)-C(7)-N(2)	-18.65(0.71)	13.43(1.05)
O(3)-C(17)-C(13)-N(3)	-18.64(0.74)	13.39(0.39)

Tab. 2.3.3.3: Kristalldaten und experimentelle Parameter der Molekülstrukturen von *endo*-[Co((*R,R*)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und *exo*-[Co(MeO-(*S,S*)-malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>.

	endo-[Co(( <i>R,R</i> )-malmp)H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>	exo-[Co(MeO-( <i>S,S</i> )-malmp)H <sub>2</sub> O]ClO <sub>4</sub>
Kristallform und Farbe	rote Platten	rote Nadeln
Ausmasse des Kristalls	0.53 x 0.49 x 0.10 mm	0.68 x 0.15 x 0.12 mm
Empirische Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClCoN <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> ClCoN <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
Molmasse	483.74	513.77 g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	C 2 2 21	P 21 21 21
Ausmasse der Elementarzelle	a = 7.1213(7) Å b = 19.574(2) Å c = 28.181(3) Å a = b = c = 90°	a = 7.311(1) Å b = 12.026(2) Å c = 23.667(5) Å a = b = c = 90°
Volumen der Elementarzelle	3928.3(7) Å <sup>3</sup>	2080.8(6) Å <sup>3</sup>
Dichte	1.636 g/cm <sup>3</sup>	1.640 g/cm <sup>3</sup>
Anzahl der Moleküle/ Zelle	8	4
Gemessene Reflexe	4454	3156
Unabhängige Reflexe	3857	2774
Verfeinerte Reflexe	3138	2530
R <sub>1</sub>	0.0618	0.0970
R <sub>w</sub>	0.1429	0.1627

### 2.3.4 Relative Stabilität der diastereoisomeren Formen von [Co(malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>

Eine Reihe von Faktoren, wie pH-Wert, Solvation und Temperatur können die relative Stabilität von geometrischen Isomeren von Metallkomplexen beeinflussen [15]. Ist das Gleichgewichtsverhältnis der Isomere unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bekannt, kann deren relative Stabilität anhand der Differenzen der freien Bildungsenergien berechnet werden. Auf das Gleichgewicht von von endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> und exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)H<sub>2</sub>O] ClO<sub>4</sub> bezogen gilt:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_{is}); \quad (2.3.4.1)$$

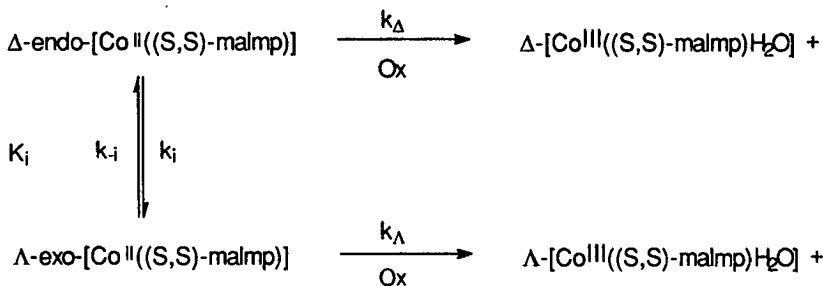
$$K_{is} = [\text{endo-Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}^+] / [\text{exo-Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}^+]$$

Es ist jedoch fraglich, ob die Diastereoisomerenverhältnisse, in der unter 2.3.2 beschriebenen Synthese von [Co(malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> tatsächlich ein thermodynamisches Gleichgewicht widerspiegeln. Die Oxidation von [Co<sup>II</sup>(malmp)] mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erfolgt rasch, und bei längerer Reaktionszeit nimmt die Ausbeute unter Veränderung des Isomerenverhältnisses ab. Die Oxidation von [Co<sup>II</sup>(malmp)] wird im Reaktionsschema 2.3.4.1 verdeutlicht. Das Produktverhältnis endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> zu exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> hängt sowohl von der Gleichgewichtskonstanten (K<sub>i</sub>) ab, die sich aus dem Verhältnis der Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten (k<sub>i</sub>/k<sub>i</sub>) zusammensetzt, als auch von den relativen Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von Δ-endo-[Co<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] und Λ-exo-[Co<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] (k<sub>Δ</sub> bzw. k<sub>Λ</sub>). Zwei Grenzfälle können diskutiert werden:

(i) die Gleichgewichtseinstellung in [Co<sup>II</sup>(malmp)] erfolgt rascher als die Oxidation, d.h. k<sub>i</sub>, k<sub>i</sub> >> k<sub>Δ</sub>, k<sub>Λ</sub>. In diesem Fall gilt für das Produktverhältnis:

$$[\text{endo-Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}^+] / [\text{exo-Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}^+] = K_i^{-1} \cdot (k_\Delta/k_\Lambda).$$

(ii) die Oxidationen erfolgen bedeutend rascher als die Gleichgewichtseinstellung in  $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ , d.h.  $k_{\Delta}, k_{\Lambda} \gg k_i, k_{-i}$ . Es gilt für das Isomerenverhältnis der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe  $[\text{endo-Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}^+] / [\text{exo-Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}^+] = K_i^{-1}$ .



Schema 2.3.4.1: Reaktionsschema der Oxidation von  $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  mit einem Oxidationsmittel Ox.

Zum Vergleich wurde unter den Reaktionsbedingungen von 2.3.2 Cer(IV) anstelle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Oxidation des  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  benutzt. Die Reaktion wurde über 18.5h spektropolarimetrisch verfolgt. Abb. 2.3.4.1 zeigt die Oxidation einer Mischung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-3}$  M) und  $\text{H}_2((\text{S,S})\text{-malmp})$  ( $10^{-3}$  M) mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$  ( $10^{-3}$  M) bei einem pH-Wert von 4 und einer Reaktionstemperatur von  $25^\circ\text{C}$  in einem Wellenlängenbereich von 350 - 650 nm. Es wird deutlich, dass in diesem Fall das Signal des endo- $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes im Endspektrum dominiert. Da die Cerverbindungen nicht aus den Lösungen entfernt werden konnten, war die Auftrennung der Reaktionslösung in die Diastereoisomere endo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  nicht möglich. Bei der langsamen (mehrere Tage) Luftoxidation von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  werden jedoch vergleichbare Ergebnisse erhalten. Eine Auftrennung dieser Reaktionsmischung ergibt ein Verhältnis von rund 85-90% endo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  zu 15-10% exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$ .

Aus den Unterschieden in den Isomerenverhältnissen in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel wird deutlich, dass sich die Synthesen in ihren Mechanismen

unterscheiden müssen. Deshalb kann zunächst keine Aussage über die relative Stabilität der Diastereoisomeren gemacht werden. Möglicherweise wird während der Oxidation mit Sauerstoff oder Cer(IV) das thermodynamische Gleichgewicht der beiden Diastereoisomeren sowohl in den  $\text{Co}^{\text{II}}$ - als auch in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen aufrechterhalten. Denn es ist anzunehmen, dass sich auch in den labilen Komplexen von malmp mit  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Diastereoisomere bilden, deren Gleichgewichtsverhältnis nicht bekannt ist. Das CD-Spektrum von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  unterscheidet sich zumindest von den Spektren von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{promp})]$  und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{alamp})]$ , was auf das Vorliegen von mehr als einer Form hinweist (Abb. 2.3.4.2) [22].

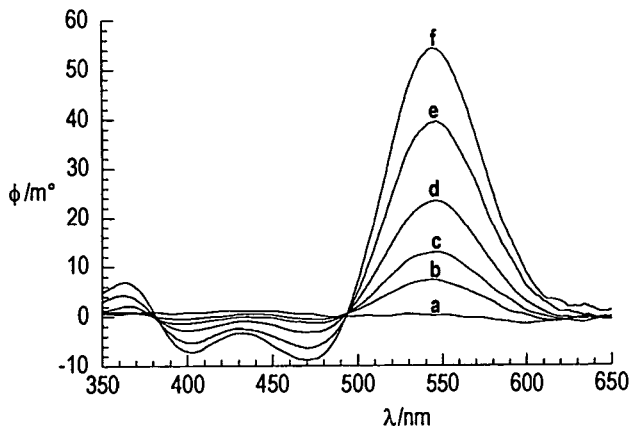


Abb.2.3.4.1: Oxidation von  $[\text{Co}((S,S)\text{-malmp})]$  mit  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  (pH 4, 25 °C).  
t/min: 1 (a), 10 (b); 20 (c), 60 (d), 160 (e), 1100 (f).

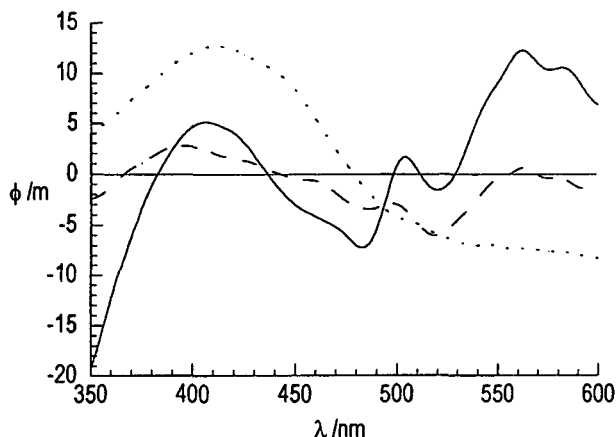


Abb.2.3.4.2: CD-Spektren der Komplexe  $[Co^{II}((S,S)-L)]$ .  $L = promp$  (—),  $L = alamp$  (---),  $L = malmp$  (···).

## 2.4 Säuredissoziationskonstanten und Komplexbildungskonstanten

Bei den in dieser Arbeit besprochenen Redoxreaktionen werden die Eisen(II)-Komplexe der fünfzähligen Liganden als Reduktionsmittel eingesetzt. Zur Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten muss die Konzentration dieser Komplexe im Reaktionsmilieu bekannt sein. Die Liganden sind schwache zweibasische Säuren, deren  $pK_a$ -Werte in die Berechnung der Komplexbildungskonstanten eingehen. Die  $pK_a$ -Werte der Liganden wurden durch potentiometrische Titration unter  $N_2$ -Atmosphäre erhalten (wobei  $c(\text{Ligand}) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ M}$ ,  $\mu = 0.1 \text{ M (KNO}_3)$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Die

Komplexbildungskonstanten wurden unter den gleichen Bedingungen durch Zugabe einer äquimolaren Menge an  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bzw.  $\text{Co}^{\text{II}}$  bestimmt. Die Titrationskurven wurden mit Hilfe eines Computer-Programmes ausgewertet. Tabelle (2.4.1) fasst die Ergebnisse für die in dieser Arbeit verwendeten Liganden zusammen.

Tab.2.4.1: Säuredissoziationskonstanten von Cl-promp, MeO-promp, promp, malmp und alamp, sowie Komplexbildungskonstanten dieser Liganden mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Co}^{\text{II}}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.1 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ ); [\*] :diese Arbeit.

L	Cl-promp [*]	MeO-promp [24]	promp [21]	malmp [21]	alamp [25]
$\text{pK}_{\text{a}1}$	8.85	8.97	9.33	8.60	8.23
$\text{pK}_{\text{a}2}$	9.31	9.81	10.02	9.28	9.02
$\beta([\text{Fe}(\text{L})])$	11.64	12.66	12.68	10.84	9.62
$\beta([\text{Co}(\text{L})])$	13.06	14.60	15.01	12.34	11.70

## 2.5 Redoxpotentiale

Die Redoxpotentiale der Cobalt- und Eisenkomplexe mit den Liganden Cl-promp, MeO-promp, promp, malmp und alamp werden im folgenden Kapitel zur Diskussion der durchgeführten kinetischen Messungen der Elektronentransfer-Reaktionen zwischen  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen herangezogen und deshalb in diesem Abschnitt aufgeführt. Die Redoxpotentiale wurden cyclovoltammetrisch unter folgenden Messbedingungen bestimmt:

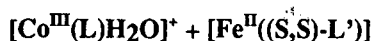
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]$	$10^{-3} \text{ M}$
bzw. $[\text{Fe}^{\text{II}}]/[\text{H}_2\text{L}]$	$10^{-3} \text{ M}/10^{-3} \text{ M}$
pH	4 (NaAc/HAc) 0.1 M
T	$25^\circ\text{C}$

Als Arbeitselektrode diente eine Pt-Scheibenelektrode, als Gegenelektrode wurde eine grossflächige Pt-Elektrode verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode gewählt. Die Aufnahmegeschwindigkeit betrug in allen Fällen 50 mV/s. Die Cyclovoltammogramme der Cobaltkomplexe zeigen ein nicht reversibles Verhalten. Deshalb konnten keine Standardpotentiale bestimmt werden [23]. Gleiches gilt für die Voltammogramme der [Fe(L)]-Komplexe. Ein Vergleich der unter identischen Messbedingungen aufgenommenen Reduktionspotentiale  $E_{pic}$  kann jedoch zur Interpretation herangezogen werden.

Tab.2.5.1: Kathodische Peakpotentiale der Cyclovoltammogramme, von  $[CoL]^{+/0}$  und  $[FeL]^{+/0}$  ( $pH = 4, T = 25^{\circ}C, \mu = 0.1 M (NaAc/HAc), (Pt/AgCl/Pt)$ ). [\*] diese Arbeit

Komplex	$E_{pic}$ vs. NWE/ V
endo- $[Co^{III}(malmp)H_2O]^{+/0}$ [*]	+0.047
exo- $[Co^{III}(malmp)H_2O]^{+/0}$ [*]	+0.017
$[Co(Cl-promp)H_2O]^{+/0}$ [*]	+0.07
$[Co(MeO-promp)H_2O]^{+/0}$ [23]	+0.0
$[Co(promp)H_2O]^{+/0}$ [23]	+0.07
$[Fe(malmp)]^{+/0}$ [*]	+0.25
$[Fe(Cl-promp)]^{+/0}$ [*]	+0.34
$[Fe(MeO-promp)]^{+/0}$ [23]	+0.07
$[Fe(promp)]^{+/0}$ [23]	+0.33

### 3. Elektronentransfer und Stereoselektivität des Redoxsystems:



#### 3.1 Einleitung

##### 3.1.1 Reaktionsmechanismen in Redoxreaktionen

Der Mechanismus des Elektronentransfers des Redoxsystems  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-L}')]$  ist bereits mit einer Anzahl fünfzähliger, optisch aktiver Liganden wie z.B. promp oder alamp ausführlich untersucht worden [22-24]. Zur Fortführung dieser Untersuchungen werden Systeme mit dem neuen Liganden Cl-promp, sowie mit dem bereits bekannten Liganden malmp diskutiert. Im folgenden werden zunächst die Grundlagen zur Beschreibung dieser Redoxsysteme näher erläutert.

Bei Elektronentransfer-Reaktionen in Lösungen werden im allgemeinen zwei Mechanismen diskutiert:

##### 1) "outer-sphere"-Mechanismus

Der "outer-sphere"-Mechanismus kann durch die folgenden Gleichungen verdeutlicht werden:



Die Reaktionspartner bilden rasch einen Begegnungskomplex wobei die erste Koordinationssphäre beider Edukte intakt bleibt (3.1.1.1.a).  $K_0$  ist die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion. Durch Elektronentransfer entsteht ein

Folgekomplex (3.1.1.1.b), der rasch in die Produkte zerfällt (3.1.1.1.c).  $k_{ET}$  ist die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers.

Das Zeitgesetz für die Abnahme der  $Co^{III}$ -Konzentration kann durch Gleichung (3.1.1.2) ausgedrückt werden, unter der Annahme, dass die Gleichgewichtseinstellung (3.1.1.1.) rasch erfolgt und der Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.  $k'$  ist die gemessene Geschwindigkeitskonstante.

$$-d[Co^{III}]/dt = k' \cdot \{[Co^{III}] + [Co^{III}Fe^{II}]\} = k_{ET} \cdot [Co^{III}Fe^{II}] \quad (3.1.1.2)$$

mit

$$K_0 = [Co^{III}Fe^{II}] / \{[Co^{III}] \cdot [Fe^{II}]\} \quad (3.1.1.3)$$

ergibt sich mit  $[Fe^{II}] = \text{konst.}$

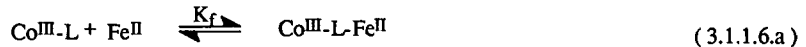
$$k' = k_{ET} \cdot K_0 \cdot \{[Fe^{II}] / (1 + K_0 \cdot [Fe^{II}])\} \quad (3.1.1.4)$$

Unter der Voraussetzung, dass  $(K_0 \cdot [Fe^{II}])$  erheblich kleiner ist als 1, gilt:

$$k' = k_{ET} \cdot K_0 \cdot [Fe^{II}] \quad (3.1.1.5)$$

## 2) "inner-sphere"-Mechanismus

Der "inner-sphere"-Mechanismus verläuft nach Reaktionsschema (3.1.1.6.a-c):



In einem ersten Schritt bilden die Edukte über eine chemische Bindung den Vorläuferkomplex. Hierzu muss ein geeigneter Brückenligand L vorhanden sein (3.1.1.6.a).  $K_f$  ist die Gleichgewichtskonstante dieses Reaktionsschrittes. Anschliessend findet der Elektronentransfer statt (3.1.1.6.b). Der so erhaltene Folgekomplex zerfällt in die Produkte (3.1.1.6.c). Eine (3.1.1.2) bis (3.1.1.5)

entsprechende Herleitung führt zu dem Ausdruck :

$$k' = k_{ET} \cdot K_f \cdot [Fe^{II}] \quad (3.1.1.7)$$

Die Diskussion des Mechanismus der bereits untersuchten Elektronentransfer-Reaktionen der Cobalt(III)-Aqua-Komplexe mit den fünfzähligen, optisch aktiven Liganden erfolgt indirekt anhand der Bestimmung von Stereoselektivitäten [22-24]. Wie von Bernauer und Mitarbeitern ausführlich diskutiert, wurden zunächst drei Reaktionswege in Betracht gezogen (Abb.3.1.1.1):

- a) "outer-sphere"-Mechanismus über die Pyridineinheiten (a)
- b) "inner-sphere"-Mechanismus über die Ausbildung einer Brücke zwischen einer Carboxylatgruppe des Cobalt(III)-Komplexes und der sechsten, freien Koordinationsstelle des Eisen(II)-Komplexes. Der Angriff des Eisenkomplexes kann dabei theoretisch über das nichtgebundene Carbonylsauerstoffatom (remote : b), über das koordinierte Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe (adjacent : b') oder über einen kombinierten Angriff (adjacent-remote : b,b') der beiden Carboxylatsauerstoffatome erfolgen.
- c) "inner-sphere"-Mechanismus über den Wasserliganden des Cobalt(III)-Komplexes und der freien Koordinationsstelle des Eisen(II)-Komplexes (c).

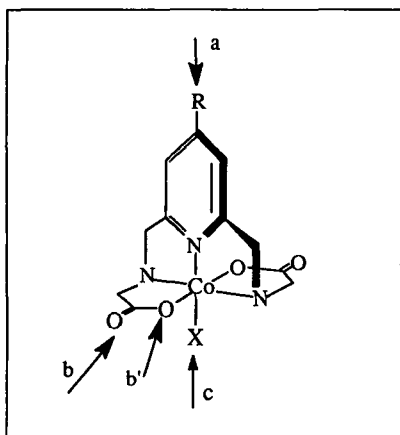


Abb.3.1.1.1: Mögliche Reaktionswege des Redoxsystems  $[Co^{III}(L)H_2O]^+ + [Fe^{II}(L')]$ .

- a): "outer-sphere"-Mechanismus über Pyridinringe;
- b) "inner-sphere"-Mechanismus über eine Carboxylatgruppe des Cobalt(III)-Komplexes;
- c) "inner-sphere"-Mechanismus über  $H_2O$ -Liganden des Cobalt(III)-Komplexes.

Umfassende Untersuchungen haben gezeigt, dass a) und c) unwahrscheinliche Reaktionswege darstellen, wenn c) auch nicht völlig ausgeschlossen werden kann [22,31,32]. Im Falle der Aqua-Komplexe kann lediglich Weg b) die gefundenen Stereoselektivitäten befriedigend erklären [22], wobei ein kombinierter adjacent-remote-Angriff über beide Sauerstoffe am besten sämtliche Ergebnisse erklärt. Abb. 3.1.1.2 zeigt den resultierenden Übergangskomplex am Beispiel von  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-alamp})]$ .

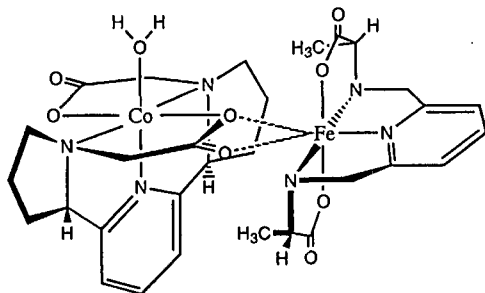


Abb. 3.1.1.2: Binuklearer Übergangskomplex der Elektronentransfer-Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-bapap})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-alamp})]$  über eine Carboxylat-gruppe des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes (adjacent-remote).

### 3.1.2 Lineare freie Energiebeziehungen

Bei der Diskussion von Reaktionsmechanismen liefert die Verknüpfung der freien Reaktionsenergie  $\Delta G^\circ$  und der freien Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  mitunter hilfreiche Informationen. Derartige Verknüpfungen werden lineare freie Energiebeziehungen (LFER) genannt. Allerdings ist bei der Aufstellung von Beziehungen zwischen thermodynamischen und kinetischen Parametern Vorsicht geboten. Z.B. kann eine Reaktion, deren Gleichgewicht vom

thermodynamischen Standpunkt aus weit auf der Seite der Produkte liegt (stark negatives  $\Delta G^\circ$ ), aufgrund kinetischer Hinderung (stark positives  $\Delta G^\ddagger$ ) nicht oder nur sehr langsam ablaufen [33]. Betrachtet man jedoch eine Serie analoger Reaktionen, die unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, ist die Aufstellung einer LFER durchaus möglich [34]. Die freie Aktivierungsenergie kann über Gleichung (3.1.2.1) durch die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktionen ausgedrückt werden. Die freie Reaktionsenergie steht mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  über Gleichung (3.1.2.2) in Beziehung.

$$\Delta G^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{k \cdot h}{k_b \cdot T} \right) = 2.3 \cdot RT \cdot \log \left( \frac{k \cdot h}{k_b \cdot T} \right) \quad (3.1.2.1)$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot 2.3 \cdot \log K \quad (3.1.2.2)$$

Der lineare Zusammenhang zwischen  $\Delta G^\ddagger$  und  $\Delta G^\circ$  kann daraus generell durch Gleichung (3.1.2.3) ausgedrückt werden.

$$\log k = A \cdot \log K + B \quad (3.1.2.3)$$

Für Redoxreaktionen des "outer-sphere"-Mechanismus wird dieser Ansatz häufig angewendet [32]. Betrachtet man z.B. die gekreuzte Reaktion (3.1.2.4.c), die sich aus den Selbstaustauschreaktionen (3.1.2.4.a) und (3.1.2.4.b) zusammensetzt, kann aus der Marcus-Theorie der Ausdruck (3.1.2.5) für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{12}$  abgeleitet werden.



$$k_{12} = \sqrt{K_{12} \cdot k_{11} \cdot k_{22} \cdot f_{12}} \quad (3.1.2.5)$$

$k_{12}$ : Geschwindigkeitskonstante der gekreuzten Reaktion,  $k_{11}$ ,  $k_{22}$ : Geschwindigkeitskonstanten der Selbstaustauschreaktionen (3.1.2.4.a) bzw (3.1.2.4.b),  $K_{12}$ : Gleichgewichtskonstante der gekreuzten Reaktion (3.1.2.4.c),  $f_{12}$ : Marcus-Faktor.

Durch Einsetzen von (3.1.2.5) in (3.1.2.3) wird die Beziehung (3.1.2.6) erhalten, die unter bestimmten Bedingung gültig ist: 1) in einer Serie von Reaktionen werden nur sehr ähnliche Reaktanden verwendet, wobei sich die Variation der Komplexsysteme z.B. nur auf leichte Veränderungen in den Ligandensystemen bei identischen Metallzentren beschränkt, so dass  $k_{11}$  und  $k_{22}$  konstant gesetzt werden können. 2) innerhalb der Serie variiert  $\Delta G^\circ$  in einem relativ engen Bereich, so dass der Faktor  $f_{12}$  als konstant angesehen werden kann bzw.  $\Delta G^\circ$  ist nicht zu gross ( $\Delta E^\circ < 250$  mV), so dass in diesem Fall  $f_{12}$  gleich 1 gesetzt werden kann. Bei Gültigkeit von (3.1.2.6) wird folglich bei Auftragung von  $\log k_{12}$  gegen  $\log K_{12}$  eine Gerade mit der Steigung 0.5 erwartet.

$$\log k_{12} = 0.5 \cdot \log K_{12} + 0.5 \cdot \log(k_{11} \cdot k_{22} \cdot f_{12}) \quad (3.1.2.6)$$

Bei einem "outer-sphere"-Mechanismus ist der Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und hängt von den gleichen Parametern ab, wie die Bildung des Begegnungskomplexes. Wie aus Gleichung (3.1.1.5) deutlich wird, ist die Bildungskonstante des Begegnungskomplexes in der gemessenen Geschwindigkeitskonstante enthalten. Bei einem "inner-sphere"-Mechanismus wird dagegen der Übergangskomplex durch eine Bindung zwischen den Redoxpartnern über einen Brückenliganden erreicht. Jeder der Reaktionsschritte (3.1.1.6.a-c) kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, so dass Gleichung (3.1.2.6) nicht in allen Fällen zutreffend ist. Unter der Annahme, dass die Bedingungen für die Gültigkeit dieser Gleichung erfüllt sind, ist auch hier die Gleichgewichtskonstante der Bildung des Übergangskomplexes

in  $k'$  enthalten. Lediglich, wenn bei einer adiabatischen Reaktion die Stabilität des Vorläuferkomplexes durch die gleichen Faktoren bestimmt wird, wie der Elektronentransfer selbst, ist es vernünftig auch für "inner-sphere" Reaktionen einer Reihe analoger Verbindungen eine LFER aufzustellen. So besteht bei denen in dieser Arbeit diskutierten Redoxreaktionen des Typs  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$  eine Korrelation zwischen der Stabilitätskonstante der Eisen(II) Komplexe und den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. Das heisst, der Wert der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung fällt mit steigender Bildungskonstante [24]. Dieser Zusammenhang ist im Rahmen eines "inner-sphere"-Mechanismus auf die Veränderung der Bindungsstärke der Reaktionspartner im Übergangskomplex in Abhängigkeit von den Stabilitätskonstanten interpretiert worden [22]. Darüberhinaus stellte Hilgers für das gleiche System eine freie Energiebeziehung zwischen den globalen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und der Differenz der Kathodenpotentiale der Reaktionspartner auf [23]. Die globalen Geschwindigkeitskonstanten entsprechen den Mittelwerten der Konstanten für das homochirale und das heterochirale Redoxpaar. Die Standardpotentiale der Cobalt(III)- und Eisen(II)-Komplexe wurden unter den den Kinetiken entsprechenden Bedingungen cyclovoltammetrisch bestimmt. Die Standardpotentiale hängen über Gleichungen (3.1.2.7) und (3.1.2.8) mit der Gleichgewichtskonstante bzw. der freien Reaktionsenthalpie zusammen.

$$\Delta E^\circ = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln K \quad (3.1.2.7)$$

$$\Delta G^\circ = z \cdot F \cdot \Delta E^\circ \quad (3.1.2.8)$$

Da die Cyclovoltammogramme eine geringe Reversibilität zeigten, wurden in allen Fällen die den Reduktionspeaks entsprechenden Potentiale ( $E_{\text{pic}}$ ) zur Berechnung der Potentialdifferenzen der Reaktionspartner ( $\Delta E_{\text{pic}} = E_{\text{pic}}(\text{Co}^{\text{III}}) - E_{\text{pic}}(\text{Fe}^{\text{II}})$ ) herangezogen. Die von Hilgers auf diese Weise aufgestellte lineare

freie Energiebeziehung zeigt eine recht gute lineare Abhängigkeit des  $\log k$  von  $\Delta E_{pic}$ . Die Abweichungen von der Bestgeraden können durch den Einfluss sterischer Interaktionen bei der Bildung des Übergangskomplexes, das heisst auf Unterschiede in  $K_f$  zurückgeführt werden [23]. Wie Hilgers zeigen konnte, bedeuten starke Abweichungen von der Geraden mechanistische Unterschiede in den Reaktionen. Diese freie Energiebeziehung kann als Referenz in der Diskussion der im folgenden besprochenen Elektronentransfer-Reaktionen des gleichen Redoxsystems dienen.

### 3.1.3 Aktivierungsparameter

Zur Diskussion von Reaktionsmechanismen kann auch die Bestimmung von Aktivierungsparametern nützliche Informationen liefern. So können aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit Schlüsse auf den Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes gezogen werden.  $\Delta G^*$  setzt sich aus der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  und der Aktivierungsentropie  $\Delta S^*$  zusammen.  $\Delta H^*$  wird dabei zur Angleichung der Bindungsabstände in den Reaktandensystemen im Übergangszustand aufgewendet.  $\Delta S^*$  wird durch die Reorganisation der Solvathülle des Vorläuferkomplexes bestimmt. Behandelt man den Übergangskomplex als "normales" Molekül gilt:

$$\Delta G^* = -R \cdot T \cdot \ln K^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* \quad (3.1.3.1)$$

$K^*$  ist die Bildungskonstante des Übergangskomplexes. Aus Gleichung (3.1.2.1) folgt:

$$k = \left( \frac{k_b \cdot T}{h} \right) \cdot \exp\left( \frac{-\Delta G^*}{R \cdot T} \right) \quad (3.1.3.2)$$

Einsetzen von (3.1.3.1) in (3.1.3.2) und Umformung in die logarithmische Form ergibt die Eyring-Beziehung:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^*}{R \cdot T}\right) + \left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) \quad (3.1.3.3)$$

Auftragung von  $\ln(k/T)$  gegen  $(1/T)$  ergibt eine Gerade, aus deren Steigung  $m = (-\Delta H^*/RT)$  die Aktivierungenthalpie und aus deren Y-Achsenabschnitt  $b = \ln(k_b/h) + (\Delta S^*/R)$  die Aktivierungsentropie berechnet werden können.

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

(L, L' = Cl-promp, MeO-promp, promp)

#### 3.2.1 Einleitung

Der Einfluss des Substituenten an der 4. Position des Pyridinringes in den fünfzähligen, optisch aktiven Liganden wurde im Rahmen eines "outer-sphere"-Mechanismus der Elektronentransfer-Reaktionen von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})-\text{L}')] ]$  über die beiden Pyridinringe diskutiert (Abb. 3.1.1.1.a). Durch die Einführung einer MeO-Gruppe als Substituent wird dieser Reaktionsweg versperrt. Es zeigte sich, dass der Substituent im Vergleich zu den Reaktionen mit dem unsubstituierten promp keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Kinetikmessungen ausübt. Aufgrund dieser Beobachtung wurde ein "outer-sphere"-Mechanismus ausgeschlossen [24]. Dennoch ist eine nähere Betrachtung der Auswirkungen des Substituenten auf das Ligandensystem und die Komplexgleichgewichte interessant. Der Einfluss der nicht direkt an der Brückenbildung beteiligten Liganden auf die Geschwindigkeitskonstante von "inner-sphere" Reaktionen ist schon häufig Gegenstand umfangreicher Untersuchungen gewesen. So wurde z.B. die Reduzierbarkeit des Brückenliganden durch Variation seiner Substituenten studiert [35]. Aber auch die Liganden, die die übrigen Koordinationstellen besetzen, wirken sich nicht nur durch ihre Natur (z.B. Elektronegativität, Stärke des ausgeübten Ligandenfeldes), sondern auch durch ihre geometrische Anordnung auf die Reaktion aus. So unterscheiden sich bei der Reaktion von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\text{XCl}]^{n+}$  (X:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  die Auswirkungen des Liganden X in Abhängigkeit von ihrer Stellung zur Brücke, cis oder trans [36-38]. Aber auch die Liganden am  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum spielen eine Rolle. Zusammenfassend müssen demnach Faktoren des Reduktanden als auch des Oxidanden bei der Diskussion von Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers von  $\text{Co}^{\text{III}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  berücksichtigt werden [34]. Im allgemeinen ist die Diskussion der

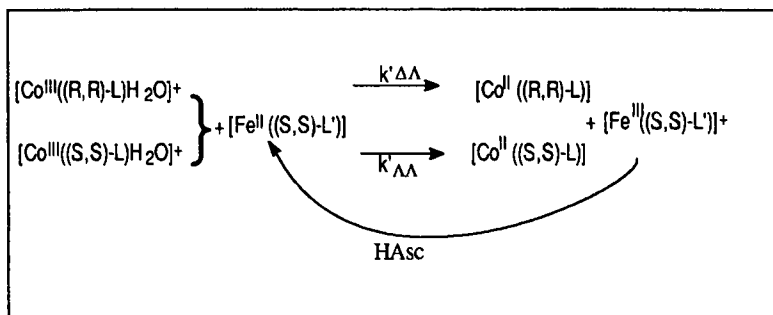
Ligandeneinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit auf eine direkte Einwirkung unterschiedlicher Anordnung und/oder Natur der Liganden fokussiert. Im folgenden Abschnitt wird unter Beibehaltung der Koordinationssphäre der Reaktionspartner der Einfluss der elektronischen Verteilung im Liganden auf das Redoxsystem untersucht. Die Substitution des Wasserstoffatoms an der vierten Position des Pyridinringes des fünfzähligen Liganden *promp* durch Gruppen unterschiedlicher Elektronegativität, ermöglicht eine kontrollierte Variation der Elektronendichteverteilung des Liganden im Komplex. Zur Vervollständigung der Serie wurde zusätzlich zu den Liganden *promp* und MeO-*promp* der Ligand Cl-*promp* synthetisiert, in dem eine Cl-Gruppe die vierte Position des Pyridinringes besetzt. Durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransfer-Reaktionen zwischen  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})-\text{L}')]^+$  mit L und L' = Cl-*promp*, MeO-*promp* und *promp* soll ein besseres Verständnis der Auswirkung der Elektronenverteilung in den Liganden auf den Reaktionsablauf erreicht werden. Durch die Wahl der Liganden ist dabei die Konstanzhaltung der geometrischen Anordnung in den Komplexen gewährleistet. Zur Überprüfung werden die Stereoselektivitäten der Redoxreaktionen bestimmt.

### 3.2.2 Beschreibung des Meßsystems

Der Reaktionsablauf des Elektronentransfers zwischen den optisch aktiven Komplexen  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})-\text{L}')]^+$  wird in Schema (3.2.2.1) verdeutlicht. In den in diesem Kapitel untersuchten Systemen besitzen die Enantiomere mit (S,S)-L oder (S,S)-L'  $\Lambda$ -Konfiguration und mit (R,R)-L oder (R,R)-L'  $\Delta$ -Konfiguration.  $k'_{\Delta\Delta}$  und  $k'_{\Lambda\Lambda}$  repräsentieren die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des heterochiralen bzw. des

homochiralen Paares. Die Stereoselektivität entspricht dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeits-konstanten  $S = k'_{\Delta\Delta}/k'_{\Lambda\Lambda}$ .

Eine Elektronentransfer-Reaktion wird als stereoselektiv bezeichnet, wenn die beiden Geschwindigkeitskonstanten verschieden sind ( $S$  ungleich 1).



Schema 3.2.2.1: Elektronentransfer-Reaktion des Systems  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-L}')]$ , L und L' = Cl-promp, MeO-promp, promp.

Die Messungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k'_{\Delta\Delta}$  und  $k'_{\Lambda\Lambda}$  erfolgen durch Reaktion einer racemischen Mischung der Cobalt(III)-Komplexe mit einem optisch aktiven Eisen(II)-Komplex (vergl. Schema (3.2.2.1)) Der Reaktionsverlauf wird spektropolarimetrisch an einer Wellenlänge verfolgt, die einem Maximum der optisch aktiven  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  entspricht. Wird ein Enantiomer rascher reduziert als das andere, wird das CD-Signal des letzteren, nun im Überschuss vorhandenen Isomeren erhalten. Abbildung (3.2.2.1) veranschaulicht die resultierenden Meßkurven am Beispiel der Reaktion der Enantiomeren von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-alamp})]$ .

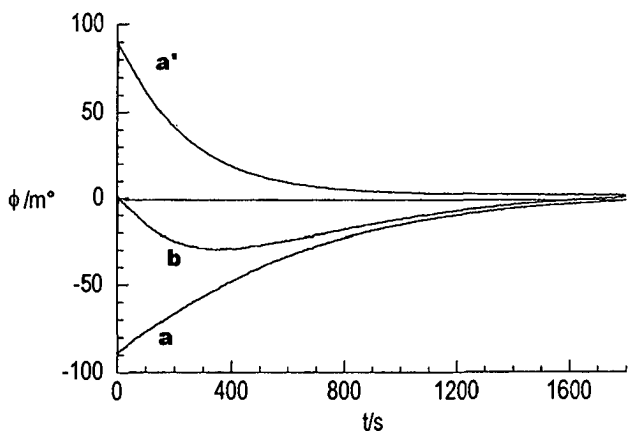


Abb. 3.2.2.1: Kinetik der Reaktion von  $\Lambda$ -endo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> bzw.  $\Delta$ -endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>(S,S)-alamp)] (a bzw. a') und rac-endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-alamp)] (b), pH = 4, T = 25°C,  $\lambda$  = 540 nm.

Thermodynamisch betrachtet liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte. Durch Zugabe von Ascorbinsäure wird [Fe<sup>III</sup>((S,S)-L')H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> schnell zu [Fe<sup>II</sup>((S,S)-L')] reduziert. Auf diese Weise wird das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben. Außerdem wird die Konzentration an [Fe<sup>II</sup>((S,S)-L')] über die gesamte Reaktionszeit konstant gehalten und es wird eine Reaktion pseudo-erster Ordnung gewährleistet. Die Reduktion des Cobalt(III)-Komplexes durch Fe<sup>2+</sup> ist ohne Zugabe des Liganden L' sehr langsam [24]. Eine Verfälschung der Messung kann durch die Rückoxidation von [Co<sup>II</sup>(L')] erfolgen, wenn der resultierende Cobalt(III)-Komplex ein Signal an der Messwellenlänge besitzt. Dabei muss auch ein Austausch des gebildeten [Co<sup>II</sup>((R,R)-L)] mit dem im Überschuss vorliegenden (S,S)-L' berücksichtigt werden. Da die Cobalt(III)-Komplexe mit den Liganden promp, MeO-promp und Cl-promp sehr ähnliche CD-Spektren besitzen, muss die Vortäuschung einer zu hohen [Co<sup>III</sup>(L)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grunde

werden die Messungen in Abhängigkeit der Ascorbinsäurekonzentration durchgeführt. Durch Extrapolieren der Geschwindigkeitskonstanten gegen unendliche Ascorbinsäurekonzentration ( $1/(\text{Hasc}) = 0$ ) werden die reellen Geschwindigkeitskonstanten erhalten. Durch Verwendung eines Überschusses an  $\text{H}_2\text{L}'$  wird die Bildung von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]$  verhindert, das durch Ligandenaustausch mit dem durch Reduktion gebildeten, labilen  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})]$  entstehen kann und die Kinetik verfälschen würde. Unter Einhaltung der hier erläuterten Messbedingungen folgen die beiden gleichzeitig stattfindenden Reduktionen einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Es gilt also für die Konzentration der Enantiomeren der Cobalt(III)-Komplexe, wenn  $c_0$  die Anfangskonzentration ist:

$$[\Lambda] = (c_0/2) \cdot \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} \cdot t) \quad (3.2.2.1.a)$$

$$[\Delta] = (c_0/2) \cdot \exp(-k'_{\Delta\Delta} \cdot t) \quad (3.2.2.1.b)$$

mit Gleichung (2.3.2.1) und  $\Delta\epsilon_{\Lambda} = \Delta\epsilon_{\Delta}$  ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem gemessenen CD-Signal in  $m^\circ$  und den Konzentrationen:

$$m^\circ = \Delta\epsilon_{\Lambda} \cdot [\Lambda] \cdot d \cdot 33000 + \Delta\epsilon_{\Delta} \cdot [\Delta] \cdot d \cdot 33000 \quad (3.2.2.2)$$

Durch Einsetzen von Gleichungen (3.2.2.1.a und b) folgt:

$$m^\circ = \Delta\epsilon_{\Lambda} \cdot d \cdot 33000 \cdot (c_0/2) \cdot \{\exp(-k'_{\Lambda\Lambda} \cdot t) - \exp(-k'_{\Delta\Delta} \cdot t)\} \quad (3.2.2.3)$$

Trotz vollständiger Reduktion der Cobalt(III)-Komplexe ist das Endsignal im allgemeinen nicht gleich Null, da der während der Reaktion gebildete und optisch aktive Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})-\text{L}')]$  ebenfalls ein Signal liefert. Die Abweichung des Anfangswertes rührt möglicherweise von dem Signal des optisch aktiven  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})-\text{L}')]$ -Komplexes her, dessen Konzentration über die

Messdauer praktisch konstant bleibt. Unter Berücksichtigung dieser beiden Anteile ergibt sich folgender Korrekturterm:

$$m^{\circ}_{(korrr)} = (m^{\circ}_{end} - m^{\circ}_0) \cdot \frac{(c_0 - [\Delta] - [\Lambda])}{c_0} + m^{\circ}_{end} \quad (3.2.2.4)$$

$m^{\circ}_{end}$ ,  $m^{\circ}_0$  sind die Messwerte am Ende der Reaktion bzw. zur Zeit  $t = 0$ .

Durch Einsetzen von Gleichung (3.2.2.4) in (3.2.2.3) ergibt sich:

$$\begin{aligned} m^{\circ} = & \Delta \epsilon_{\Lambda} \cdot d \cdot 33000 \cdot (c_0/2) \cdot \{ \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} \cdot t) - \exp(-k'_{\Delta\Lambda} \cdot t) \} \\ & - (m_{end}^{\circ}/2) \cdot \{ \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} \cdot t) + \exp(-k'_{\Delta\Lambda} \cdot t) \} \\ & + (m^{\circ}_0/2) \cdot \{ \exp(-k'_{\Lambda\Lambda} \cdot t) + \exp(-k'_{\Delta\Lambda} \cdot t) \} + m^{\circ}_{end} \end{aligned} \quad (3.2.2.5)$$

Mit Hilfe eines Fittingprogrammes werden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ( $k'$ ) bestimmt, die mit den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung über Gleichungen (3.2.2.6.a) und (3.2.2.6.b) in Beziehung stehen:

$$k'_{\Delta\Lambda} = k_{\Delta\Lambda} \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')] \quad (3.2.2.6.a)$$

$$k'_{\Lambda\Lambda} = k_{\Lambda\Lambda} \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')] \quad (3.2.2.6.b)$$

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$  wird bei bekanntem pH-Wert aus den pKa-Werten des Liganden und der Komplexstabilitätskonstante bestimmt.

### 3.2.3 Messungen und Ergebnisse

Unter Berücksichtigung der Diskussion unter 3.2.2 wurden folgende Messbedingungen gewählt:

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$	$10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{S,S})\text{-L}']$	$10^{-2} \text{ M}$
[HAsc]	0.05 M – 0.2 M
pH	4 (NaAc/HAc, 0.1M)
T	25 °C

Die Messwellenlängen werden so gewählt, dass bei relativ intensivem Signal der optisch aktiven  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]$ -Komplexe das Signal des Endproduktes der Kinetik  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}')]$  möglichst nahe der Grundlinie liegt.

Folgende Tabelle gibt die Messwellenlängen und die entsprechenden  $\Delta\epsilon$ -Werte der  $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-L})\text{H}_2\text{O}]$ -Komplexe wieder:

Tab. 3.2.3.1: Messwellenlängen (nm) und  $\Delta\epsilon$  ( $\text{m}^{\circ} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) der spektropolarimetrischen Messungen der Reaktionen von  $\text{rac-}[\text{Co}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-L}')]$ .

L/ L'	Cl-promp Cl-promp	Cl-promp/ MeO-promp	Cl-promp/ promp	MeO-promp/ Cl-promp	promp/ Cl-promp
$\lambda/\text{nm}$	510	510	496	493	510
$\Delta\epsilon$	1.42	1.42	1.55	2.12	1.13

Tabelle 3.2.3.2.a-e fasst die Ergebnisse der Kinetiken der Elektronentransfer-Reaktionen in Abhängigkeit von der Ascorbinsäurekonzentration und die extrapolierten Werte der Geschwindigkeitskonstanten und Stereoselektivitäten zusammen.

Tab. 3.2.3.2.a-e: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k$  sowie Stereoselektivitäten der Reaktion  $\text{rac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-L}')] in Abhängigkeit der Ascorbinsäurekonzentration [\text{HAsc}], sowie extrapolierte Werte für unendliche Ascorbinsäurekonzentration.$

a)  $[\text{Co}(\text{Cl}(\text{rac})\text{-promp})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 + [\text{Fe}(\text{Cl}(\text{S,S})\text{-promp})]$

$[\text{HAsc}]^{-1}/\text{M}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	S
18.519	5.300	2.326	2.28
9.259	4.900	2.326	2.11
5.682	4.733	2.278	2.08
<b>Extrapol</b>	<b>4.48</b>	<b>2.28</b>	<b>1.96</b>

b)  $[\text{Co}(\text{Cl}(\text{rac})\text{-promp})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 + [\text{Fe}(\text{MeO}(\text{S,S})\text{-promp})]$

$[\text{HAsc}]^{-1}/\text{M}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	S
0.2	4.02	1.83	2.2

Keine HAsc-Abhängigkeit

c)  $\text{Co}(\text{Cl}(\text{rac})\text{-promp})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 + [\text{Fe}((\text{S,S})\text{-promp})]$

$[\text{HAsc}]^{-1}/\text{M}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	S
20.08	5.435	2.096	2.59
9.615	5.638	2.453	2.30
6.623	5.243	2.485	2.07
5.051	4.292	2.068	2.08
<b>Extrapol</b>	<b>4.65</b>	<b>2.39</b>	<b>1.95</b>

d)  $[\text{Co}(\text{MeO}(\text{rac})\text{-promp})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 + [\text{Fe}(\text{Cl}(\text{S,S})\text{-promp})]$

$[\text{HAsc}]^{-1}/\text{M}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	S
13.45	1.324	0.622	2.13
9.845	1.324	0.634	2.09
6.757	1.174	0.636	1.85
5.013	1.135	0.632	1.80
<b>Extrapol</b>	<b>1.02</b>	<b>0.642</b>	<b>1.59</b>

e)  $[\text{Co}(\text{rac})\text{-promp})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 + [\text{Fe}(\text{Cl}(\text{S,S})\text{-promp})]$

$[\text{HAsc}]^{-1}/\text{M}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{AA}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	S
19.08	1.707	0.8797	1.94
9.259	1.640	0.8505	1.93
6.173	1.576	0.8336	1.89
4.808	1.532	0.8244	1.86
<b>Extrapol</b>	<b>1.50</b>	<b>0.81</b>	<b>1.85</b>

## 3.2.4 Diskussion

Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und die Stereoselektivitäten liegen in der Grössenordnung von bereits bekannten Systemen [24]. Abbildung 3.2.4.1 entspricht der von Hilgers aufgestellten Abhängigkeit der globalen Geschwindigkeitskonstanten  $\{(k_{\Delta\Delta} + k_{\Delta\Lambda})/2\}$  von der Differenz der kathodischen Potentiale  $\Delta E_{\text{pic}} = \{E_{\text{pic}}(\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O})^+ - E_{\text{pic}}(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}'))\}$  der bereits untersuchten Systeme (X) unter Hinzufügung der in diesem Kapitel besprochenen Ergebnisse (•). Die Punkte (•) der Messungen mit  $\text{L} = \text{L}' = \text{Cl-prompt}$ ,  $\text{MeO-prompt}$  und  $\text{prompt}$  fügen sich recht zufriedenstellend in die von Hilgers aufgestellte freie Energiebeziehung ein. Lediglich der Punkt der Messung mit  $\text{L} = \text{prompt}$  und  $\text{L}' = \text{MeO-prompt}$  zeigt eine relativ grosse Abweichung. Daraus wird geschlossen, dass der Substituent in der 4. Position des Pyridinringes keinen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus des Elektronentransfers ausübt. Es wird angenommen, dass auch hier der Elektronentransfer über einen "inner-sphere"-Mechanismus über einen kombinierten adjacent-remote-Angriff des Eisen(II)-Komplexes auf die beiden Sauerstoffatome einer Carboxylatgruppe erfolgt (3.1.1.1 b + b'). Mit diesem Mechanismus lassen sich ebenfalls die Stereoselektivitäten am besten erklären. Bei Gültigkeit der Marcus-Gleichung (3.1.2.6) wird bei Auftragung von  $\log k_{12}$  gegen  $\log K_{12}$  eine Gerade mit der Steigung 0.5 erwartet. Hier wurde die Stabilitätskonstante durch die Potentialdifferenzen über Gleichung (3.1.2.7) ausgedrückt. Die Steigung der Geraden (Abb. 3.2.4.1) wurde durch lineares Fitting berechnet und beträgt  $10.1 \text{ V}^{-1}$ . Durch Umformung in Gleichung (3.1.2.3) mit Hilfe von Gleichung (3.1.2.7) ergibt sich eine Steigung von 0.60. Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt 20 % und ist für eine grobe Relation zu vertreten. Annähernd werden die Selbstaustauschkonstanten  $k_{11}$  und  $k_{22}$  unter bestimmten Bedingungen konstant gesetzt (Vergl. 3.1.2). Für die hier diskutierten Messungen wurden die Werte für  $\log(k_{11} \cdot k_{22})$  mit Hilfe von Gleichung (3.1.2.6) berechnet (Tab. 3.2.4.1). Es wird deutlich, dass diese Werte

nicht konstant sind. Die (vertikalen) Abweichungen von der linearen Energiebeziehung können also durch die Variation der Selbstaustauschkonstanten erklärt werden. In den Serien, in denen nur  $L'$  variiert wird, bleibt  $k_{11}$  konstant und die Veränderungen in den Ausdrücken  $\log(k_{11} \cdot k_{22})$  wird durch  $k_{22}$  verursacht. Umgekehrt lassen die Messungen, in denen  $L$  bei gleichem  $L'$  verändert wird, Rückschlüsse auf den Einfluss von  $k_{11}$  zu. Bei dieser Betrachtung wird ein lineares Verhältnis zwischen den Gleichgewichtskonstanten der Reaktion und der Stabilitätskonstante des Vorläuferkomplexes vorausgesetzt, denn wie in 3.1 (3.1.1.7) erläutert, setzen sich die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der hier diskutierten Kinetiken aus dem Produkt der Komplexbildungskonstanten  $K_f$  des Vorläuferkomplexes und der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers zusammen. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in Abhängigkeit der Kombinationen von  $L$  und  $L'$  kann wichtige Hinweise auf die relative Grösse von  $K_f$  geben.

Folgende Tendenzen für die Selbstaustauschkonstanten  $k_{11}$  und  $k_{22}$  und die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_{12}$  werden deutlich:

1) Variation von  $L$ :

$L' = \text{Cl-promp, MeO-promp, promp}$ :  $k_{11}(L)$ :

$\text{Cl-promp} > \text{promp} > \text{MeO-promp}$

$k_{12}(L)$ :

$\text{Cl-promp} > \text{promp} > \text{MeO-promp}$

2) Variation von  $L'$ :

$L = \text{Cl-promp}$ :  $k_{22}(L')$ :  $\text{MeO-promp} > \text{promp} > \text{Cl-promp}$

$L = \text{MeO-promp, promp}$ :  $k_{22}(L')$ :  $\text{promp} > \text{MeO-promp} \sim \text{Cl-promp}$

$L = \text{Cl-promp, MeO-promp, promp}$ :  $k_{12}(L')$ :  $\text{promp} > \text{Cl-promp} > \text{MeO-promp}$

Die unter 1) gefundene Tendenz entspricht der Tendenz des elektronegativen Effektes, der von den Substituenten über den Pyridinring auf das Cobalt(III)-Zentrum ausgeübt wird. Die kleineren  $pK_a$ -Werte des Liganden MeO-promp

im Vergleich zu *promp* (vergl. Tab. 2.4.1) zeigen zwar, dass sich ein elektronegativer Effekt des Substituenten innerhalb des Liganden auswirkt, doch wird aus dem höheren pKa-Wert des koordinierten Wassermoleküls in  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit  $\text{L} = \text{MeO-promp}$  im Vergleich zu  $\text{L} = \text{promp}$  [24] deutlich, dass der MeO-Substituent einen induktiven Einfluss auf die Elektronendichte am Metallzentrum ausübt. Wie aus Tabelle 2.4.1 hervorgeht, besitzt der Ligand Cl-*promp* die niedrigsten pKa-Werte der hier behandelten Liganden. Darüber hinaus ist der Bindungsabstand des Sauerstoffatoms des Wassermoleküls im Cobalt(III)-Komplex kürzer als im entsprechenden *promp*-Komplex (Tab. 2.2.2.2). Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass sich der elektronegative Effekt des Chlorosubstituenten sowohl innerhalb des Liganden als auch auf die 6. Koordinationsstelle im Cobalt(III)-Komplex auswirkt. Der Chlorosubstituent sollte demnach die Fähigkeit des Cobalt(III)-Komplexes, ein Elektron aufzunehmen, erhöhen während der Methoxysubstituent diese Fähigkeit herabsetzt. Daraus folgt, dass sich der Substituenteneinfluss in erster Linie direkt auf die Elektronentransfergeschwindigkeit  $k_{\text{ET}}$  auswirkt. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus entsteht der Vorläuferkomplex durch Brückenbildung zwischen einer Carboxylatgruppe des Cobalt(III)-Komplexes und der 6. Koordinationsstelle des Eisen(II)-Komplexes. Bei gleichem  $\text{L}'$  scheint  $K_f$  relativ konstant zu sein. Im Fall 2) werden für die Austauschkonstanten keine einheitlichen Tendenzen gefunden, während die Geschwindigkeitskonstante  $k_{12}$  in der Reihenfolge  $\text{L}'$ : *promp* > Cl-*promp* > MeO-*promp* fällt. Es wird angenommen, dass hier  $K_f$  in Abhängigkeit von  $\text{L}'$  variiert. Der induktive Effekt der MeO-Gruppe auf die dem Pyridinring gegenüberliegende Koordinationsstelle erhöht die Elektronendichte an dieser Position, wodurch die Bindungsbildung zu der Carboxylatgruppe des Cobalt(III)-Komplexes erschwert wird. Allerdings sollte der elektronegative Charakter des Chlorosubstituenten die Bildung des Vorläuferkomplexes erleichtern und damit  $K_f$  erhöhen. Andererseits können die gleichen, soeben erläuterten Effekte den Elektronentransfer vom Eisen(II)- zum Cobalt(III)-Komplex im Fall des MeO-

promp erleichtern und im Fall des Cl-promp erschweren und so die Elektronentransfergeschwindigkeit  $k_{ET}$  erhöhen bzw. herabsetzen.

Zusammenfassend wird deutlich, dass die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der hier besprochenen Redoxsysteme bei konstanten sterischen Parametern recht sensibel auf Veränderungen in der Elektronenverteilung in den Reaktionspartnern reagieren.

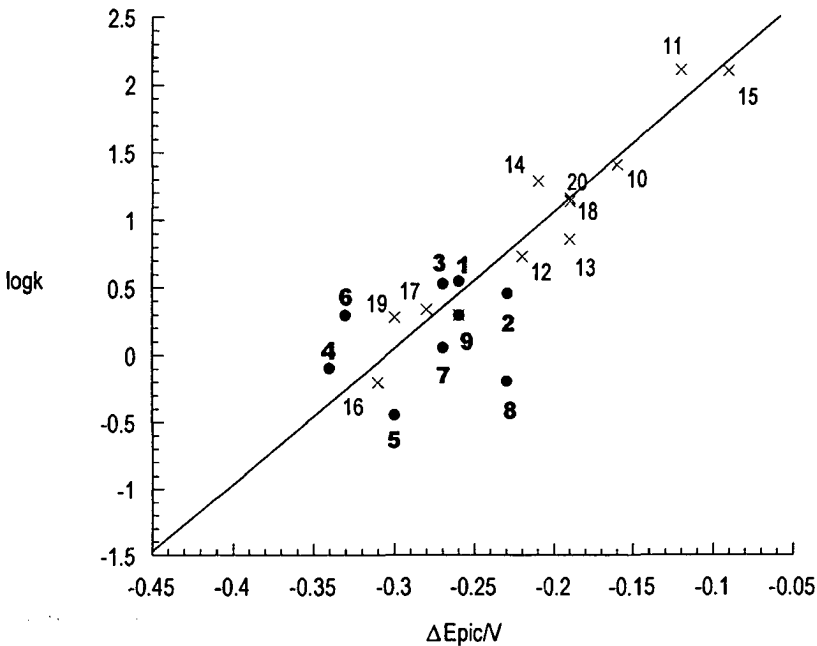


Abb. 3.2.4.1: Abhängigkeit der globalen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ( $k$ ) und der Differenz der Kathodenpotentiale ( $\Delta E_{pic}$ ) der Redoxreaktionen  $rac-[Co^{III}(L)H_2O]^+$  und  $[Fe^{II}((S,S)-L')]$ . (•): diese Arbeit, (x): [23]. Nummerierung entspricht Tab. 3.2.4.1, 3.2.4.2 und 3.2.4.3.

Tab. 3.2.4.1: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der heterochiralen Paare ( $k_{\Delta\Delta}$ ) und der homochiralen Paare ( $k_{\Lambda\Lambda}$ ) der Redoxreaktionen von  $\text{rac-[Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((S,S)\text{-L}')]$  ( $\text{pH} = 4, T = 25^\circ\text{C}$ ). Sowie logarithmische Werte des Produktes der theoretischen Selbstaustauschkonstanten  $k_{11}$  und  $k_{22}$ .

Nr.	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$ L	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$ L'	$k_{\Delta\Delta}/$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\Lambda\Lambda}/$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\log(k_{11} \cdot k_{22})$
1	Cl-promp	Cl-promp	4.48	2.28	-3.44
2	Cl-promp	MeO-promp	4.02	1.83	-2.91
3	Cl-promp	promp	4.65	2.39	-3.23
4	MeO-promp	Cl-promp	1.02	0.64	-5.85
5	MeO-promp	MeO-promp	0.46	0.26	-5.88
6	MeO-promp	promp	2.8	1.2	-4.9
7	promp	Cl-promp	1.50	0.81	-4.38
8	promp	MeO-promp	0.88	0.41	-4.21
9	promp	promp	2.7	1.3	-3.73

Tab.3.2.4.2: Globale Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ( $k$ ) und Peakpotentiale ( $\Delta E_{\text{pic}} = E_{\text{pic}}(\text{Co}^{\text{III}}) - E_{\text{pic}}(\text{Fe}^{\text{II}})$ ) der Reaktionen von  $\text{rac-[Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((S,S)\text{-L}')]$  ( $\text{pH} = 4, T = 25^\circ\text{C}$ ).

Nr.	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$ L	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$ L'	$\log k$	$E_{\text{pic}}(\text{Co}^{\text{III}})$ /V	$E_{\text{pic}}(\text{Fe}^{\text{II}})$ /V	$\Delta E_{\text{pic}}$ /V	Lit.
1	Cl-promp	Cl-promp	+0.53	+0.07	+0.34	-0.27	[*]
2	Cl-promp	MeO-promp	+0.46	+0.07	+0.30	-0.23	[*]
3	Cl-promp	promp	+0.55	+0.07	+0.33	-0.26	[*]
4	MeO-promp	Cl-promp	-0.09	0.00	+0.34	-0.34	[*]
5	MeO-promp	MeO-promp	-0.44	0.00	+0.30	-0.30	[23]
6	MeO-promp	promp	+0.30	0.00	+0.33	-0.33	[23]
7	promp	Cl-promp	+0.06	+0.07	+0.34	-0.27	[*]
8	promp	MeO-promp	-0.19	+0.07	+0.30	-0.23	[23]
9	promp	promp	+0.30	+0,07	+0.33	-0.26	[23]
10	promp	alamp	+1.41	+0,07	+0.23	-0.16	[23]
11	bapap	alamp	+2.11	+0,11	+0.23	-0.12	[23]
12	bapap	promp	+0.73	+0,11	+0.33	-0.22	[23]

Tab.3.2.4.3: Globale Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ( $k$ ) und Peakpotentiale ( $\Delta E_{pic} = E_{pic}(Co^{III}) - E_{pic}(Fe^{II})$ ) der Reaktionen von  $rac-[Co^{III}(L)X]^+$  und  $[Fe^{II}((S,S)-L')]$  ( $pH = 4, T = 25^\circ C$ ).

Nr.	[Co <sup>III</sup> (L)X]		[Fe <sup>II</sup> (L')]		log k	E <sub>pic</sub> (Co <sup>III</sup> ) /V	E <sub>pic</sub> (Fe <sup>II</sup> ) /V	ΔE <sub>pic</sub> /V
	L	X	L'					
13	promp	py	promp		<b>+0.86</b>	+0.14	+0.33	<b>-0.19</b>
14	alamp	py	alamp		<b>+1.29</b>	+0.02	+0.23	<b>-0.21</b>
15	promp	py	alamp		<b>+2.10</b>	+0.14	+0.23	<b>-0.09</b>
16	alamp	py	promp		<b>-0.20</b>	+0.02	+0.33	<b>-0.31</b>
17	alamp	Im	alamp		<b>+0.34</b>	-0.05	+0.23	<b>-0.28</b>
18	promp	Im	alamp		<b>+1.14</b>	+0.04	+0.23	<b>-0.19</b>
19	alamp	Meim	alamp		<b>+0.28</b>	-0.07	+0.23	<b>-0.30</b>
20	promp	Meim	alamp		<b>+1.16</b>	+0.04	+0.23	<b>-0.19</b>

### 3.3 Elektronentransfer-Reaktionen des Systems $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')] \text{ (L = malmp; L' = malmp, alamp, promp)}$

#### 3.3.1 Einleitung

Der Ligand malmp ergänzt die Reihe der systematisch substituierten, fünfzähligen Liganden des Grundgerüsts (Abb.1.2.1). In diesem Liganden befinden sich Methylsubstituenten an den  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatomen und an den  $\beta$ -ständigen Stickstoffatomen. Im Gegensatz zum Liganden promp, in dem die Konformation der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Substituenten zueinander durch die Pyrrolidininge fixiert ist, können die benachbarten Methylgruppen im Liganden malmp beliebige Konformationen zueinander einnehmen. In den inerten Cobalt(III)-Komplexen werden daher die beiden Diastereoisomere  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  gebildet, in denen die Methylgruppen versetzt (staggered) bzw. ekliptisch stehen. In diesem Abschnitt werden die Elektronentransfer-Reaktionen zwischen  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  bzw.  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$ -Komplexen ( $\text{L}' = \text{malmp, alamp, promp}$ ) beschrieben. Anhand von Stereoselektivitätsbestimmungen soll der Einfluss der Konformation der benachbarten Methylgruppen in malmp auf den Übergangszustand untersucht werden. Zur Bestimmung der Stereoselektivität ist die Retention der Konfigurationen sowohl der inerten als auch der labilen an der Reaktion beteiligten Komplexe während der Reaktion eine unbedingte Voraussetzung [5]. Die reinen Diastereoisomere der  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]$ -Komplexe sind in saurer und neutraler Lösung stabil. In den labilen Komplexen von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  muss jedoch Isomerenbildung in Betracht gezogen werden, da  $\text{Co}^{\text{III}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  beide  $d_6$ -Systeme sind und bei gleicher Koordinationszahl (KZ = 6) sehr ähnliche Ionenradien besitzen [39]. In diesem Fall können Konkurrenzreaktionen bei der Reduktion der Cobalt(III)-Komplexe stattfinden. Für das System  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  sind folgende Reaktionen vorstellbar:

homochiral:  $\Delta$ -endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> +  $\Delta$ -[Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)]

heterochiral:  $\Delta$ -endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> +  $\Lambda$ -[Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)]

und

heterochiral:  $\Lambda$ -exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> +  $\Delta$ -[Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)]

homochiral:  $\Lambda$ -exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> +  $\Lambda$ -[Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)]

Auskünfte über die Zusammensetzung der Fe<sup>II</sup>-Komplexe können aus der Bestimmung der Stereoselektivitäten erhalten werden, indem auch die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktionen von  $\Lambda$ -endo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)]<sup>+</sup> und  $\Delta$ -exo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] bestimmt werden. Nützliche Hinweise über den Reaktionsmechanismus des Elektronentransfers von endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> können die Reaktionen mit den strukturell stabilen [Fe<sup>II</sup>(L')] (L' = promp, alamp) mit bekannter Konfiguration geben.

#### 3.3.2 Meßsysteme

Die Elektronentransfer-Reaktionen werden für das homochirale und das heterochirale Paar einzeln durchgeführt. Die Abnahme der Cobalt(III)-Konzentration kann dabei spektropolarimetrisch oder photospektrometrisch erfolgen. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, entweder die Konfiguration des Cobalt(III)-Komplexes zu variieren und die Konfiguration des Eisen(II)-Komplexes konstant zu halten (vergl. a, a' in Abb. 3.2.2.1) oder umgekehrt (Abb. 3.3.2.1).

Die Kinetik der in diesem Kapitel behandelten Reaktionen wurden spektropolarimetrisch bestimmt.

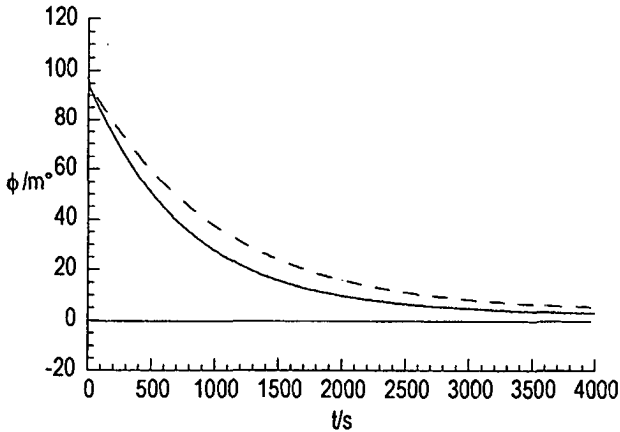


Abb. 3.3.2.1: Kinetiken der Reduktion von  $\Delta\text{-endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-promp})]$  (—) und  $[\text{Fe}((\text{R,R})\text{-promp})]$  (- - -).

Unter den in 3.2.2 diskutierten Messbedingungen werden Kinetiken pseudo-erster Ordnung erwartet. Das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für die Abnahme des Cobalt(III)-Komplexes lautet:

$$d\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+\}/dt = -k' \cdot \{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+\} \quad (3.3.2.1)$$

Durch Integration wird Gleichung (3.3.2.2) erhalten, wobei der Index t eine beliebige Zeit der Messung und 0 die Zeit  $t = 0$  angibt.

$$\ln\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+_t\} - \ln\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+_0\} = -k' \cdot t \quad (3.3.2.2)$$

Für die Beziehung zwischen der Konzentration einer optisch aktiven Substanz und der Intensität des CD-Signals gilt Gleichung 2.3.2.1. Der Endwert ist

aufgrund der Absorption des  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}')]$  von Null verschieden und wird in Gleichung (3.3.2.3) berücksichtigt.

$$\ln(m_t^\circ - m_{\text{end}}^\circ) = \ln(m_0^\circ) - k' \cdot t \quad (3.3.2.3)$$

Durch Auftragung von  $\ln(m_t^\circ - m_{\text{end}}^\circ)$  gegen die Zeit  $t$  ergibt sich bei Gültigkeit des Zeitgesetzes erster Ordnung eine Gerade mit der Steigung  $k'$ . Die reellen Geschwindigkeitskonstanten werden nach

$$k' = k \cdot [\text{Fe}(\text{L}')] \quad (3.3.2.4)$$

berechnet.  $[\text{Fe}(\text{L}')]$  wird bei bekanntem pH-Wert aus den pKa-Werten des Liganden und der Komplexstabilitätskonstante bestimmt.

### 3.3.3 Messungen: $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}) \text{H}_2\text{O}]^+ + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}')]$

(L = malmp, L' = malmp, alamp, promp)

Die Messbedingungen wurden unter Berücksichtigung der Diskussion unter 3.2.2 gewählt. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden die Reaktionen von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  in einem Temperaturbereich von 25°C bis 50°C gemessen. Die Messwellenlängen entsprechen Maximumwerten von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  bzw. exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ .

Messbedingungen:

L = malmp	L' = malmp	L' = alamp/ promp
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$	$10^{-3} \text{ M}$	$10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
[L']	$4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$10^{-2} \text{ M}$
[HAsc]	0.1 M	0.1 M
[HAc/Ac <sup>-</sup> ]	0.1 M	0.1 M
pH	3.75	3.75/ 4
$\lambda$ (endo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ )	546 nm	546 nm
$\lambda$ (exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ )	370 nm	370 nm
T	25°C	25°C
T(SS/SS)	25 bis 50°C	/

### 3.3.4 Ergebnisse

Auftragungen von  $\ln(m_t^0 - m_{\text{end}}^0)$  gegen  $t$  ergaben in allen Fällen lineare Zusammenhänge über mindestens 3.5 Halbwertszeiten, aus denen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'$  nach Gleichung (3.3.2.3) berechnet wurden. Tab. 3.3.4.1 und Tab. 3.3.4.2 fassen die Ergebnisse für  $L' = \text{malmp}$  bzw.  $L' = \text{alamp}$ ,  $\text{promp}$  zusammen.

Tab. 3.3.4.1: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktionen von  $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  ( $k_i(\text{SS},\text{SS})$ ) bzw.  $[\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  ( $k_i(\text{RR},\text{SS})$ ) mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}((S,S)\text{-malmp})]$  sowie Stereoselektivitäten  $S_1 = k_1(\text{RR},\text{SS})/k_1(\text{SS},\text{SS})$  und  $S_2 = k_2(\text{SS},\text{SS})/k_2(\text{RR},\text{SS})$ . Index  $i = 1$  für endo,  $i = 2$  für exo. pH = 3.75; T = 25°C.

endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$	$k_1(\text{SS},\text{SS}) = 30.5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$	$k_1(\text{RR},\text{SS}) = 36.5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$S_1 = 1.2$
exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$	$k_2(\text{SS},\text{SS}) = 12.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$	$k_2(\text{RR},\text{SS}) = 9.24 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$S_2 = 1.3$

Tab. 3.3.4.2: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung und Stereoselektivitäten ( $S = k_{\Delta\Delta}/k_{\Delta\Delta}$ ) der Reaktionen  $\Delta$ -endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und  $\Delta$ -exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-L')] und [Fe<sup>II</sup>((R,R)-L')]; L' = promp (pH = 4), alamp (pH = 3.75); T = 25°C.

[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	Fe <sup>II</sup> (L')	$k_{\Delta\Delta}/$	$k_{\Delta\Delta}/$	S
	L'	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
endo-[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)] <sup>+</sup>	promp	3.63	2.56	1.4
exo-[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)] <sup>+</sup>	promp	2.14	1.14	1.9
endo-[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)] <sup>+</sup>	alamp	159	75.6	2.1
exo-[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)] <sup>+</sup>	alamp	39.1	15.2	2.6

Aus den Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden die Aktivierungsparameter der Reaktionen von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] nach Gleichung (3.1.3.3) berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind in Tab. 3.3.4.3.a und b für die Reaktionen von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] aufgelistet.

endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup>: Tab. 3.3.4.3.a: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ( $k_1$ ) der Reaktionen von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)]; pH = 3.75; T = 25°C - 50°C.

$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	T/K	$T^{-1}/10^{-3}\text{K}^{-1}$	$\ln(k_1/T)$
30.53	298.15	3.354	-2.279
54.40	303.15	3.299	-1.718
118.7	311.15	3.214	0.9637
422.0	323.15	3.095	0.2669

exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup>: Tab. 3.3.4.3.b: Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ( $k_2$ ) der Reaktionen von exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)]; pH = 3.75; T = 25°C - 50°C.

$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	T/K	$T^{-1}/10^{-3}\text{K}^{-1}$	$\ln(k_2/T)$
12.14	298.15	3.35	- 3.201
23.30	303.15	3.30	- 2.566
51.10	311.15	3.21	- 1.844
131.7	323.15	3.10	- 0.8976

Aus der Auftragung  $\ln(k/T) = f(1/T)$  (Eyring-Plot) wurden die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  berechnet (Tab. 3.3.4.4).

Tab. 3.3.4.4: Aktivierungsparameter der Reaktionen von *endo*-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und *exo*-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>((S,S)-malmp)]; pH = 3.75; T = 25°C - 50°C.

[Co <sup>III</sup> (malmp)H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
<i>endo</i> -[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)] <sup>+</sup>	81	55
<i>exo</i> -[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)] <sup>+</sup>	74	26

### 3.3.5 Diskussion

Die Elektronentransfer-Reaktionen von *endo*-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und *exo*-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe<sup>II</sup>(malmp)] folgen einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung. Liegt also in den Eisen(II)-Komplexen ein *endo*-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und *exo*-[Co<sup>III</sup>((malmp)]<sup>+</sup> entsprechendes Diastereoisomerenmisch vor, reagieren beide Isomere gleichzeitig mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Die Stereoselektivitäten der Reaktionen von [Co<sup>III</sup>(malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> und [Fe<sup>II</sup>(L')] mit L' = *promp* und *alamp* zeigen, dass in beiden Fällen die Geschwindigkeitskonstante des heterochiralen Paares grösser ist als die des homochiralen Paares. Die Konformationen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Substituenten der Liganden in *exo*-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und im [Co<sup>III</sup>(*promp*)]-Komplex sind bei gleichen Komplexkonfigurationen sehr ähnlich. Liegt [Fe<sup>II</sup>(malmp)] in der *exo*-Konfiguration vor, sollten die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten bei den Reaktionen von *endo*-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und *exo*-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> qualitativ denen entsprechen, die bei der Reaktion mit [Fe<sup>II</sup>(*promp*)] erhalten werden, d.h.  $k_1(\text{SS,SS}) > k_1(\text{RR,SS})$  und  $k_2(\text{RR,SS}) > k_2(\text{SS,SS})$ . Betrachtet man unter diesem Aspekt die Reaktionen mit L' = *malmp*, werden jedoch entgegengesetzte Verhältnisse gefunden. Es liegt also der Schluß

nahe, daß  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  überwiegend in der endo-Konfiguration vorliegt oder zumindest in dieser Konfiguration bevorzugt an der Reaktion teilnimmt. In diesem Fall repräsentieren  $k_1(\text{RR},\text{SS})$  und  $k_2(\text{SS},\text{SS})$  die Geschwindigkeitskonstanten der heterochiralen Paare und  $k_1(\text{SS},\text{SS})$  und  $k_2(\text{RR},\text{SS})$  die Geschwindigkeitskonstanten der homochiralen Paare.

Die Aktivierungsparameter der beschriebenen Kinetiken zur vollständigen Reduktion von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  bzw. exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  liegen in vergleichbarer Größenordnung. Die Aktivierungsentropie ist für beide Reaktionen positiv. Für einen verbrückenden Übergangskomplex, wie für einen "inner-sphere"-Mechanismus vorausgesetzt wird, werden eher stark negative Aktivierungsentropien erwartet, da die Anzahl der Spezies in Lösung sinkt. Allerdings sind auch Reaktionen, deren "inner-sphere"-Mechanismus durch Detektion des Übergangskomplexes gesichert ist und deren Aktivierungsentropie positiv ist, bekannt [40, 41]. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass es keine einfache Relation zwischen Aktivierungsentropie und dem Reaktionsmechanismus gibt. Sie wird eher durch die Gesamtladung des aktivierten Komplexes bestimmt, ob er verbrückt ist oder nicht [42]. So führen Reaktionen zwischen ungleich geladenen Spezies zu positiven Entropiewerten, weil die Lösungsmittelmoleküle im weniger geladenen Übergangskomplex weniger lokalisiert sind.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und die Stereoselektivitäten der hier beschriebenen Redoxsysteme, sowie deren Standardpotentiale liegen in der gleichen Größenordnung wie die Werte der bereits bekannten Reaktionen ähnlicher Systeme [22]. In Tab. 3.3.5.1 sind die Potentiale der in diesem Kapitel behandelten Komplexe sowie die globalen Geschwindigkeitskonstanten der oben diskutierten Elektronentransfer-Reaktionen zusammengefasst.

Bei Aufstellen einer linearen freien Energiebeziehung durch Auftragung von  $\log k$  gegen  $\Delta E_{\text{pic}}$  wird ein linearer Zusammenhang erhalten (Abb. 3.3.5.1). Die Steigung der Geraden beträgt  $13.6 \text{ V}^{-1}$ . Durch Umformung der Geradengleichung in Gleichung (3.1.2.3) mit Gleichung (3.1.2.7) wird eine Steigung von 0.8

bestimmt. Dieses Ergebnis weicht stark von dem theoretischen Wert von 0.5 ab. Bei einem Vergleich mit der von Hilgers aufgestellten Beziehung (X) wird deutlich, dass sich lediglich die Messpunkte der Reaktionen von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> bzw. exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe(promp)] (2) bzw. (5) sowie exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> mit [Fe(malmp)] (4) innerhalb des Fehlerbereiches in die Gerade einfügen. Die Tendenzen in den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k(L'): alamp > malmp > promp sowie k(L): endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> > exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> lassen sich dennoch anhand der Wechselwirkungen zwischen den koordinierten Liganden L und L' basierend auf einem kombinierten Angriff (adjacent-remote, Abb. 3.1.1.2.b + b') erklären. Die Annäherung von [Fe<sup>II</sup>(L')] an eine Carboxylatgruppe des [Co<sup>III</sup>(L)] wird aufgrund wachsender sterischer Ansprüche des Liganden L' in der Reihenfolge alamp < malmp < promp erschwert. Folglich nimmt die Bildungskonstante des Vorläuferkomplexes K<sub>f</sub> bei gleichem [Co<sup>III</sup>(L)] in der entsprechenden Richtung ab. In den Reaktionen mit endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> mit gleichem [Fe<sup>II</sup>(L')] bewirkt die unterschiedliche Konformation der α- und β-Substituenten des koordinierten Liganden malmp die Differenzen in den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung. Die versetzte Anordnung der benachbarten Methylgruppen in endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> lässt bei einem adjacent-remote-Angriff des Eisen(II)-Komplexes eine bessere Annäherung zu als die ekliptische Konformation der α- und β-Substituenten in exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup>. Aus der recht guten Korrelation der LFER lässt sich folgern, dass sich die Variation der sterischen Ansprüche der α- und β-Substituenten in den koordinierten Liganden direkt auf die Formationskonstante des Vorläuferkomplexes auswirkt.

Tab. 3.3.5.1: Globale Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) und Differenzen der Peakpotentiale ( $\Delta E_{pic} = E_{pic}(Co^{III}) - E_{pic}(Fe^{II})$ ) der Reaktionen von endo- $[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  und exo- $[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit  $[Fe^{II}((S,S)L')]$  und  $[Fe^{II}((R,R)L')]$  mit  $L' = \text{promp, alamp}$  und von endo- $[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  / endo- $[Co^{III}((R,R)\text{-malmp})]^+$  exo- $[Co^{III}((R,R)\text{-malmp})]^+$  / exo- $[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit  $[Fe^{II}((S,S)L')]$  mit  $L' = \text{malmp}$ , ( $pH = 4, 25^\circ C$ ). a:[23].

$[Co^{III}(\text{malmp})H_2O]^+$	Nr	$Fe^{II}(L')$ $L'$	$k$ $M^{-1} s^{-1}$	$\log k$	$E_{pic}(Co^{III})$ $V$	$E_{pic}(Fe^{II})$ $V$	$\Delta E_{pic}$ $V$
endo-	1	malmp	33.5	<b>1.53</b>	0.047	0.25	<b>- 0.20</b>
endo-	2	promp	3.10	<b>0.49</b>	0.047	0.33 <sup>a</sup>	<b>- 0.28</b>
endo-	3	alamp	117	<b>2.07</b>	0.047	0.23 <sup>a</sup>	<b>- 0.18</b>
exo-	4	malmp	10.7	<b>1.03</b>	0.017	0.25	<b>- 0.23</b>
exo-	5	promp	1.64	<b>0.22</b>	0.017	0.33 <sup>a</sup>	<b>- 0.31</b>
exo-	6	alamp	27.2	<b>1.45</b>	0.017	0.23 <sup>a</sup>	<b>- 0.21</b>

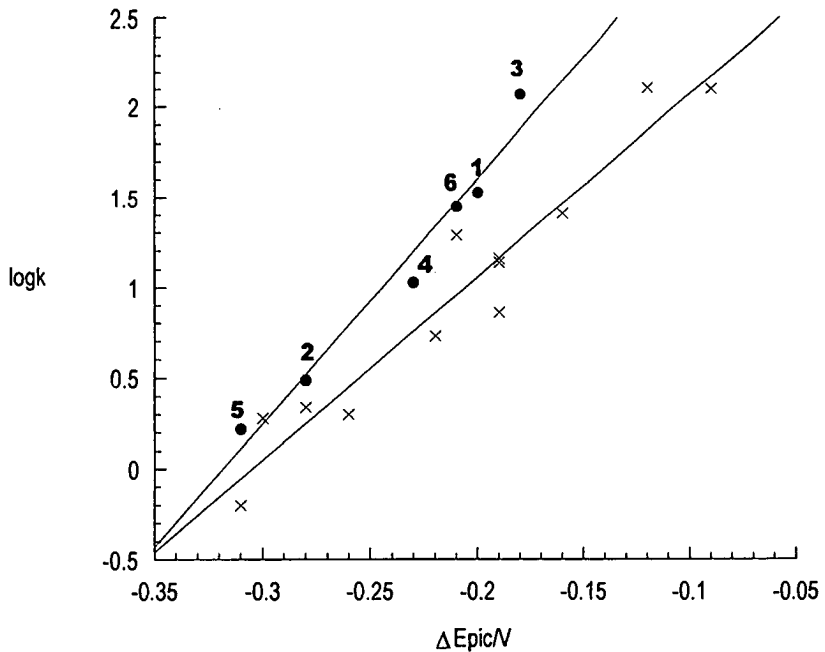


Abb. 3.3.5.1: Abhängigkeit der globalen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ( $k$ ) von der Differenz der Kathodenpotentiale ( $\Delta E_{pic}$ ) der Redoxreaktionen von  $endo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  und  $exo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit  $[Fe^{II}((S,S)\text{-L}')]^+$ . (●): diese Arbeit, (x): [23]. Die Nummerierung bezieht sich auf die Werte in Tab. 3.3.5.1.

## 4. Isomerisierungsreaktionen

### 4.1 Einleitung

Die in Kapitel 2 beschriebenen Synthesen der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit dem Liganden malmp führen zu unterschiedlichen Diastereoisomerenverhältnissen. Offensichtlich unterscheidet sich der Einfluss der kinetischen und thermodynamischen Faktoren in den einzelnen Ansätzen. Über die thermodynamische Isomerenverteilung kann, wie bereits erwähnt, zunächst keine Aussage gemacht werden. Wie ausschlaggebend die Reaktionsbedingungen für die Isomerenverteilung sein kann, zeigt z.B. die Synthese von  $[\text{Cr}(\text{S-trp})_3]$  [14]. In wässriger Lösung wird hauptsächlich das weniger stabile  $\Lambda$ -fac-Isomere gebildet, wohingegen in DMSO fast ausschliesslich das thermodynamisch stabilere  $\Delta$ -fac-Isomere erhalten wird. Durch thermische und photoinduzierte Isomerisierung wird das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt. In diesem Kapitel werden Isomerisierungsexperimente zur Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen endo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  besprochen. Folgende Isomerisierungsmöglichkeiten von oktaedrischen Komplexen werden im allgemeinen in Betracht gezogen:

#### 1) Intramolekulare Isomerisierung

##### 1.1) Twistmechanismen

Twistmechanismen wie Bailar- oder Ray-Dutt-Twist [43] sind vor allem an Komplexen der allgemeinen Struktur  $\text{ML}_3$  untersucht worden, wobei die Liganden L zweizählige Liganden wie z.B. Aminosäuren darstellen. In beiden Mechanismen wird die Konfiguration am Metallzentrum ( $\Lambda$  oder  $\Delta$ ) umgekehrt.

Die Diastereoisomerenpaare  $\Delta$ -endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und  $\Lambda$ -exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> bzw.  $\Lambda$ -endo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)]<sup>+</sup> und  $\Delta$ -exo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)]<sup>+</sup> unterscheiden sich in ihrer Komplexkonfiguration, dennoch ist eine Isomerisierung über einen Twistmechanismus aufgrund der meridionalen Koordination der drei Stickstoffatome nicht möglich.

### 1.2) Partielle Dissoziation

Die Isomerisierung von Komplexkonfigurationen über eine partielle Dissoziation wird z.B. bei Komplexen beobachtet, die einen "stereolabilen Liganden" wie CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> enthalten. So ist die saure Hydrolyse von [Co<sup>III</sup>(val)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (val: Valin) von Inversion der Konfiguration am Co<sup>III</sup>-Zentrum begleitet [44]. Bei der Isomerisierung von [Co<sup>III</sup>en(aa)CO<sub>3</sub>] (aa: Valin, Alanin, Glycin) werden Aqua- oder Di-aqua-produkte gefunden, deren Bildung auf eine Öffnung des Carbonatringes oder die vollständige Dissoziation dieses Liganden zurückgeführt werden kann [45]. Die optisch aktiven Komplexe  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -[Co<sup>III</sup>(sarpmp)H<sub>2</sub>O] (sarpmp: vergl. Abb. 1.2.1) racemisieren in basischer Lösung. Es wird ein Mechanismus beruhend auf einer sukzessiven, partiellen Dissoziation der beiden lateralen Chelatringe vorgeschlagen [45]. Die Ringöffnung erfolgt durch Substitution eines Amino-Stickstoffs durch ein OH. Durch Umkehrung der Konfiguration an den unkoordinierten Stickstoffatomen und anschließender Koordination wird die Komplexkonfiguration umgekehrt. In diesem Beispiel erfolgt keine vollständige Dissoziation des Liganden, da der geöffnete Ring Teil eines Chelat-systemes ist. Ein derartiger Mechanismus ist für die Isomerisierung der Komplexe endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> ebenfalls denkbar.

### 1.3) Epimerisierungsreaktionen

Die Epimerisierung von optisch aktiven Aminosäureliganden in Metallkomplexen über einen S<sub>N</sub>1cB-Mechanismus ist bereits beschrieben worden [10,14,16]. In einem derartigen Mechanismus erfolgt die Umkehrung der Konfiguration an den chiralen C-Atomen unter Beibehaltung der Komplex-

konfiguration. Bezogen auf die Diastereoisomeren  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ , führt eine Epimerisierung beider chiralen C-Atome eines reinen  $\Lambda$ -Isomeren zu einem Gemisch von  $\Lambda\text{-exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  und  $\Lambda\text{-endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$  und die Isomerisierungsreaktion eines reinen  $\Delta$ -Isomeren zu einer Mischung aus  $\Delta\text{-endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  und  $\Delta\text{-exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$ .

## 2) Intermolekulare Isomerisierung

In diesem Mechanismus erfolgt die Isomerisierung über das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Metallzentrum und Liganden. Die  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe mit malmp zeichnen sich jedoch durch eine hohe Stabilität aus, eine spontane Dissoziation konnte nicht beobachtet werden. Dahingegen erscheint die Isomerisierung über die labilen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe möglich.

Im folgenden werden die Isomerisierungsreaktionen von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  über einen elektronentransfer-induzierten, dissoziativen Mechanismus als auch die Epimerisierung der chiralen C-Zentren im basischen Milieu untersucht, um Rückschlüsse auf das thermodynamische Gleichgewicht der Diastereoisomeren ziehen zu können.

## 4.2 Elektronentransfer-induzierte Isomerisierung

### 4.2.1 Einleitung

In saurer und neutraler Lösung wird keine spontane Isomerisierung von endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> zu exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und umgekehrt beobachtet. Die Co<sup>III</sup>-Komplexe zeichnen sich durch hohe Stabilität aus. Die Co<sup>II</sup>-Komplexe sind jedoch labil. Isomerisierung, insbesondere über einen intermolekularen Ligandenaustausch ist daher möglich, wie beispielsweise durch den Austausch der enantiomeren Liganden in Cu<sup>2+</sup>-Komplexen gezeigt wurde [47]. In diesem Fall sollte die Reduktion eines Isomeren und die anschliessende Oxidation zur Bildung des Isomergleichgewichts zwischen den beiden Diastereoisomeren führen. Bei genügend grossen Unterschieden in den Redoxpotentialen der einzelnen Isomeren, besteht die Möglichkeit, eine Isomerisierung elektrochemisch zu untersuchen. Im Falle von geometrischen Isomeren von Metallkomplexen sind die Potentialdifferenzen jedoch häufig zu klein im Vergleich zur Auflösung der Messmethode [12,48]. So beträgt die Differenz der Peakpotentiale von endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+0</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+0</sup> nur 30 mV, eine Isomerisierung kann nicht cyclovoltammetrisch verfolgt werden. Die beiden optisch aktiven Isomere besitzen jedoch sehr unterschiedliche CD-Spektren, so dass die Entwicklung der Cobalt(III)-Komplexe bei einer derartigen Reaktion spektropolarimetrisch verfolgt werden kann. Wie in Kapitel 3.3 dargestellt, erfolgt die Reduktion von endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> mit FeL' (L' = malmp, promp, alamp) in Anwesenheit von Ascorbinsäure quantitativ. Gleichzeitig findet Ligandenaustausch in den Co<sup>II</sup>-Komplexen statt, so dass das CD-Endspektrum der Reaktion demjenigen von Co<sup>II</sup>L' entspricht. Wird z.B. L' = (S,S)-malmp verwendet, werden identische Endspektren bei der Reduktion sowohl von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup>

als auch von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})]^+$  erhalten. Es wird angenommen, dass sich bei der Reduktion in Abwesenheit von Ascorbinsäure ein Redoxgleichgewicht zwischen den  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Co}^{\text{II}}$ - Spezies sowie den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - Komplexen einstellt. Erfolgt nun Isomerisierung in den Cobalt(II)-Komplexen, stellt sich über das Redoxgleichgewicht das Diastereoisomerengleichgewicht in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $\text{Co}^{\text{II}}$  Spezies ein.

#### 4.2.2 Eine qualitative Betrachtung der elektronentransfer-induzierten

##### Isomerisierung von $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ und $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$

Da sich die CD-Spektren von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  stark unterscheiden, kann die Isomerisierung von einem Diastereoisomeren in das andere im Prinzip durch Aufnahme von CD-Intervallspektren in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet werden. Die Absorptionsspektren der Diastereoisomeren ähneln sich sehr und besitzen beide ein Maximum bei 507 nm, deshalb können UV/VIS-Messungen lediglich zur Beobachtung der Gesamtkonzentration beider  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Spezies herangezogen werden. In diesem Abschnitt werden Reaktionen von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  sowie von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$  untersucht, um zu überprüfen, ob eine Isomerisierung stattfindet. Die Experimente mit den Enantiomerenpaaren sollen Auskunft darüber geben, ob ein Ligandenaustausch während der Reaktion stattfindet. Die Messbedingungen der spektropolarimetrischen Messungen werden entsprechend 3.3 gewählt, wobei jedoch keine Ascorbinsäure zugegeben wird. Darüberhinaus werden die Reaktionen mit den (S,S)-Enantiomeren auch spektrophotometrisch verfolgt.

Messbedingungen:

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$	$10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$[\text{H}_2((\text{S,S})\text{-malmp})]$	$6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$[\text{HAc}/\text{Ac}^-]$	$0.1 \text{ M}$
pH	3.75
$\lambda(\text{CD})$	400 - 650 nm
$\lambda(\text{UV}/\text{VIS})$	507 nm
T	25°C

Ergebnisse:

**a) Reaktionen von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  ohne Ascorbinsäure**

Abb. 4.2.2.1 und 4.2.2.2 spiegeln die Reaktionsabläufe der Reaktionen von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  bzw. exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bzw. 450 nm bis 650 nm wieder. Im Bereich  $\lambda < 450 \text{ nm}$  geben die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen starke Signale. Von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  ausgehend wird die Abnahme des maximalen Signals bei 540 nm zu einem Gleichgewichtswert (60% des Anfangswertes) beobachtet. Im Endspektrum befindet sich das Maximum, möglicherweise aufgrund der Bildung von exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ , leicht zu tieferen Wellenlängen verschoben. Ein isodichroistischer Punkt ist nicht auszumachen. Bei der Reaktion von exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  hingegen wird während der Abnahme des Signals bei 500 nm gleichzeitig die Bildung von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  bis zu einem Gleichgewicht (65% der Anfangskonzentration von exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ ) beobachtet. Der isodichroistische Punkt, der nach kurzer Reaktionszeit bei einer

Wellenlänge von 502 nm zu beobachten ist, weist auf ein Gleichgewicht zwischen  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und einer weiteren Verbindung, z.B.  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ , hin. In beiden Systemen stellt sich demnach ein Gleichgewicht ein, in dem sowohl  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Spezies als auch  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies vorhanden sind. Eine quantitative Auswertung der Endspektren ist dadurch nur sehr schwer möglich, da darin auch die Beiträge der entsprechenden  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe enthalten sind. Da unter weitgehend sauerstofffreien Bedingungen gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass der erste Schritt der Reaktion die Reduktion ist. Diese Annahme wird durch die UV/VIS-Messungen bestätigt. Sowohl bei der Reaktion von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  als auch von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  wird die Abnahme der Absorption bei 507 nm bis zu einem Gleichgewichtswert beobachtet (Abb. 4.2.2.3). Es wird deutlich, dass die Reduktion von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  rascher erfolgt. Die Zunahme des Signals nach Erreichen eines Minimums kann möglicherweise auf die Bildung von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  ( $\epsilon(\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+) > \epsilon(\text{endo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+)$ ) zurückgeführt werden.

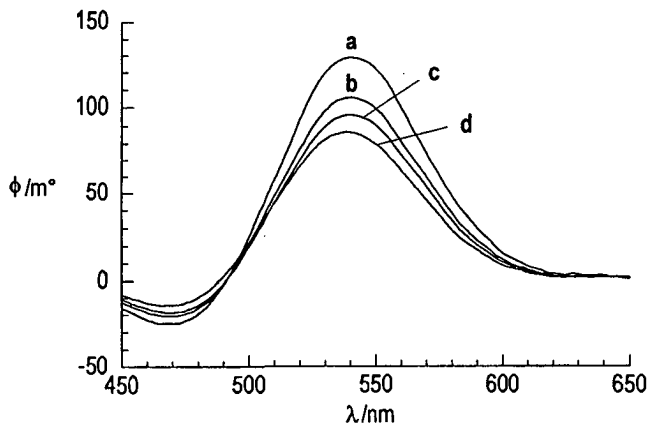


Abb. 4.2.2.1: CD-Intervalspektren der Reaktion von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.75$ .,  $t/\text{min}$ : a (0), b (2), c (4), d (115).

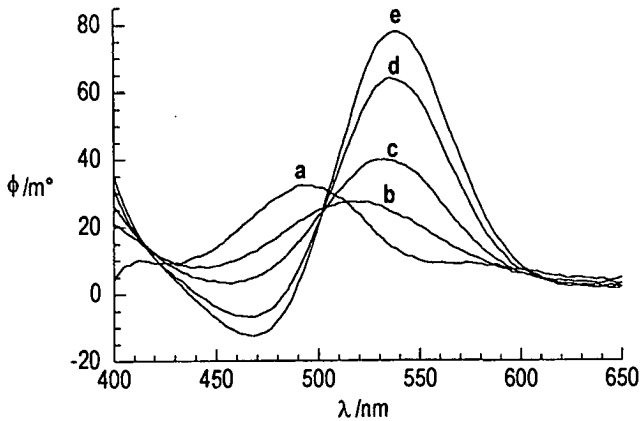


Abb. 4.2.2.2.: CD-Intervalspektren der Reaktion von  $exo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  und  $[Fe^{II}((S,S)\text{-malmp})]$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.75$ .  $t/\text{min}$ : a (0), b (6), c (12), d (30), e (89).

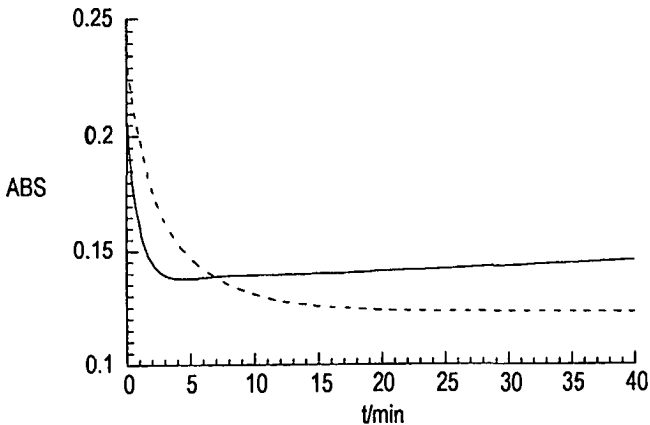


Abb. 4.2.2.3.: UV/VIS: Kinetik der Reaktionen von  $endo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  (—) und  $exo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  (- - -) mit  $[Fe^{II}((S,S)\text{-malmp})]$ ,  $\text{pH} = 3.75$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Lösungen vollständig an der Luft oxidiert. Die CD-Spektren der Gleichgewichtslösungen und der oxidierten Lösungen zeigen identische Nulldurchgänge. Daraus kann geschlossen werden, dass das Diastereoisomerenverhältnis der Cobalt(III)-Verbindungen während der Oxidation beibehalten wird.

**b) Reaktionen von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((S,S)\text{-malmp})]$  ohne Ascorbinsäure**

In Abb. 4.2.2.4 und Abb. 4.2.2.5 sind die Reaktionen von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$  bzw.  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((S,S)\text{-malmp})]$  dargestellt. In beiden Fällen ist Ligandenaustausch zu beobachten. Bei der Reaktion von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$  wird  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  gebildet, wobei sich der isodichroistische Punkt bei ca. 495 nm nahe der Null-Linie befindet.

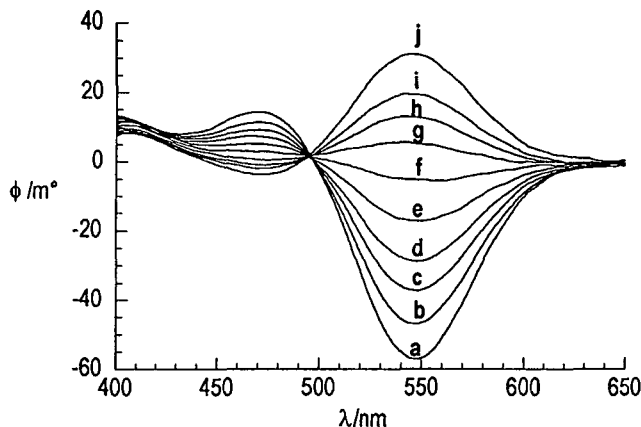


Abb. 4.2.2.4: CD-Intervalspektren der Reaktion von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((S,S)\text{-malmp})]$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.75$ ,  $t/\text{min}$ : a (0), b (2), c (4), d (6), e (9), f (13), g (18), h (29), i (51).

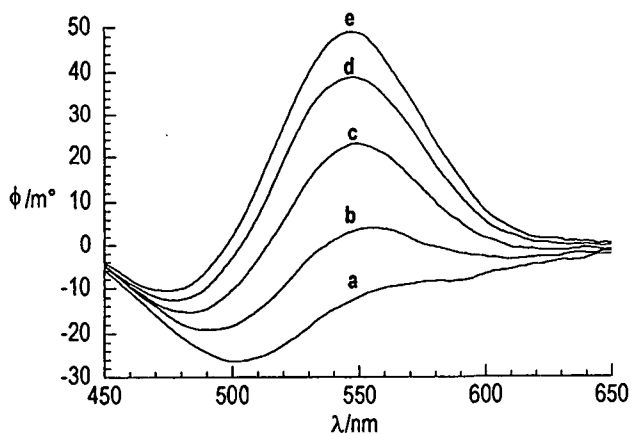


Abb. 4.2.2.5: CD-Intervalspektren der Reaktion von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-malmp})]^+$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3.75$ .,  $t/\text{min}$ : a (0), b (10), c (25), d (50), e (80).

In beiden Experimenten entspricht die berechnete Endkonzentration an  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  60% der Anfangskonzentration von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-malmp})]^+$  bzw.  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-malmp})]^+$ .

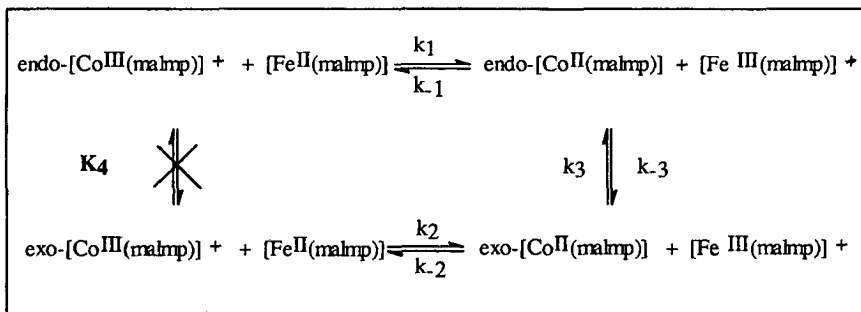
Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Isomerisierung der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe über einen Ligandenaustausch in den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen erfolgt. Es wird deutlich, dass das Gleichgewicht dieser Reaktionen auf der Seite des  $\text{endo}$ -Komplexes liegt. Reaktionsschema 4.2.2.1 verdeutlicht den Mechanismus der elektronentransfer-induzierten Isomerisierung.  $k_1$  und  $k_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktionen von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  bzw.  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ .  $k_1$  bzw.  $k_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Rückoxidationen.  $k_3$  und  $k_3$  stellen die Isomerisierungskonstanten in den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen dar. Für die Konstanten der einzelnen Gleichgewichte gilt:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{endo-Co(II)(malmp)}] \cdot [\text{Fe(III)(malmp)}^+]}{[\text{endo-Co(III)(malmp)}^+] \cdot [\text{Fe(II)(malmp)}]} \quad (4.2.2.1.a)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{exo-Co(II)(malmp)}] \cdot [\text{Fe(III)(malmp)}^+]}{[\text{exo-Co(III)(malmp)}^+] \cdot [\text{Fe(II)(malmp)}]} \quad (4.2.2.1.b)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\text{endo-Co(II)(malmp)}]}{[\text{exo-Co(II)(malmp)}]} \quad (4.2.2.1.c)$$

$$K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{[\text{endo-Co(III)(malmp)}^+]}{[\text{exo-Co(III)(malmp)}^+]} \quad (4.2.2.1.d)$$



Schema 4.2.2.1: Reaktionsmechanismus der elektronentransfer-induzierten Isomerisierung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ .



$$K_3 = K_4 \cdot \exp\left\{\Delta E^0 \cdot \left(\frac{z \cdot F}{R \cdot T}\right)\right\} \quad (4.2.2.2.c)$$

Im Prinzip können mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentrationen sämtliche Gleichgewichtskonstanten sowie die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  berechnet werden. Lediglich die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierungsreaktionen  $k_3$  und  $k_3$  können nicht bestimmt werden. Wenn  $K_3$  bekannt ist, genügt es, eine der beiden Isomerisierungskonstanten zu ermitteln, um Schema 4.2.2.1 vollständig zu beschreiben.

Basu et al. untersuchten die Isomerengleichgewichte in Ferroverdinanalogen in Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Eisenzentrums [49,50]. Die ( $N_3O_3$ )-Koordination der Liganden ermöglichen fac- und mer-Konfiguration in den oktaedrischen Komplexen, wobei fac-[Fe<sup>II</sup>(L)] und mer-[Fe<sup>III</sup>(L)] die thermodynamisch bevorzugten Isomere darstellen. Oxidation von reinem fac-[Fe<sup>II</sup>(L)] mit Fe<sup>III</sup> oder elektrochemische Reduktion von mer-[Fe<sup>III</sup>(L)] verlaufen rasch und unter Retention der Konfiguration. Die Autoren zeigten, dass die Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichte durch spontane Isomerisierung im Anschluss an die Redoxreaktionen erfolgt. Die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung von fac-[Fe<sup>III</sup>(L)] in mer-[Fe<sup>III</sup>(L)] konnte spektrophotometrisch bestimmt werden. Im Falle von endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> besteht die Möglichkeit, die Reduktion der Cobalt(III)-Komplexe mit [Fe<sup>II</sup>(malmp)], bzw. die Oxidation eines Diastereoisomerengemisches der Co<sup>II</sup>-Komplexe mit [Fe<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> durchzuführen und die Reaktionen spektropolarimetrisch zu verfolgen. Durch geschickte Wahl der Messwellenlängen können die Konzentrationsentwicklungen von endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> bzw. exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> separat beobachtet werden. Aus den auf diese Weise erhaltenen Kinetiken können wertvolle Informationen über den Reaktionsverlauf gewonnen werden. Verlaufen Redoxreaktion und Isomerisierung konsekutiv, besteht die Möglichkeit, die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung zu bestimmen.

### 4.2.3 Spektropolarimetrische Kinetikmessungen, Variation von $[\text{Fe}(\text{L})]$ ( $\text{L} = (\text{S},\text{S})\text{-malmp}$ )

Wie bereits erwähnt, sind die CD-Spektren von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  sehr unterschiedlich. Im Prinzip ist es möglich, für jedes Diastereoisomere eine Wellenlänge zu bestimmen, an der das andere einen Nulldurchgang besitzt. Allerdings geben die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen, die während der Reaktion gebildet werden, in einem Wellenlängenbereich unterhalb von 450 nm intensive Signale. Daraus ergibt sich ein recht eingeschränkter Messbereich, in dem beide Isomere positive Signale zeigen. Bei 555 nm ist  $\Delta\epsilon(\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+) = 1.69$  und  $\Delta\epsilon(\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+) = 0.15$ . Da das Reaktionsgleichgewicht offensichtlich auf der Seite des  $\text{endo-}$ Komplexes liegt, wird die Konzentrationsentwicklung von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  unter Vernachlässigung des Signalbeitrages von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  an dieser Wellenlänge verfolgt. Die Messungen mit  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  werden bei 491 nm durchgeführt, hier besitzt  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  einen Nulldurchgang ( $\Delta\epsilon = -0.01$ ).  $\Delta\epsilon(\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+)$  ist mit 0.58 jedoch relativ schwach. Dem Reaktionsschema 4.2.2.1 entsprechend, wird angenommen, dass der Isomerisierung Reduktion vorausgeht. In diesem Fall hängt die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen von der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Konzentration ab. In den folgenden Experimenten wurde die  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Konzentration zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  M und  $2 \cdot 10^{-2}$  M bei einer Anfangskonzentration der Cobalt(III)-Komplexe von  $10^{-3}$  M variiert. Durch den Überschuss an Eisen(II) wurde gewährleistet, dass die  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{malmp})]$ -Konzentration während der Reaktion praktisch konstant blieb. Unter diesen Konditionen handelt es sich bei der Reduktion um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Um eine Verfälschung der Messungen durch Luftoxidation der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Spezies zu verhindern, wurden die Reaktionslösungen mit Argon gesättigt und sämtliche Arbeitsgeräte mit Argon gespült. Die Messungen selbst wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Messbedingungen:

$[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$	$10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
$[(\text{S,S})\text{-malmp}] = [\text{L}]$	$2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
$[\text{HAc}/\text{Ac}^-]$	$0.1 \text{ M}$
pH	3.6
$\lambda(\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+)$	555 nm
$\lambda(\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+)$	491 nm
T	25°C

#### 4.2.3.1 Reaktionen von $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ mit $[\text{Fe}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ :

##### Ergebnisse und Interpretation

Wie aus Abb. 4.2.3.1.1 deutlich wird, nehmen die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen mit zunehmender Eisen(II)-Anfangskonzentration zu. Im Gegensatz zu den Messungen der Reduktion des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexes mit Ascorbinsäure verlaufen die Reduktionen nicht vollständig, sondern lediglich bis zu einem Gleichgewichtswert. Die Gleichgewichtskonzentration von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  sinkt dabei mit steigender  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]$ -Anfangskonzentration. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Reaktionen keiner Kinetik (pseudo-)erster Ordnung folgen. Semilogarithmische Auftragungen von  $\ln(m^\circ_i - m^\circ_{\text{GGW}})$  in Abhängigkeit von  $t$  (vergl. Gl. 3.3.2.3) ergeben Kurven mit linearen Anfangs- und Endbereichen.  $m^\circ_i$  und  $m^\circ_{\text{GGW}}$  entsprechen dabei den Messwerten zu einer beliebigen Zeit  $t$  bzw. dem CD im Gleichgewicht der Reaktion. Es finden demnach zwei sich überschneidende Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung statt. Eine derart kombinierte Kinetik kann durch Gleichung (4.2.3.1.1) ausgedrückt werden.  $k_1$  und  $k_{\text{II}}$  sind die Geschwindigkeitskonstanten (pseudo-)erster Ordnung

der beiden sich überschneidenden Reaktionen.  $a$  und  $b$  sind zusammengesetzte Faktoren und  $m^{\circ}_{\text{end}}$  entspricht dem Gleichgewichtswert der Kinetik. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_{II}$  lassen sich durch Anpassung der Kinetiken an diese Gleichung berechnen. Tabelle Tab. 4.2.3.1.1 stellt die Ergebnisse zusammen.

$$m^{\circ} = a \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + b \cdot \exp(-k_{II} \cdot t) + m^{\circ}_{\text{end}} \quad (4.2.3.1.1)$$

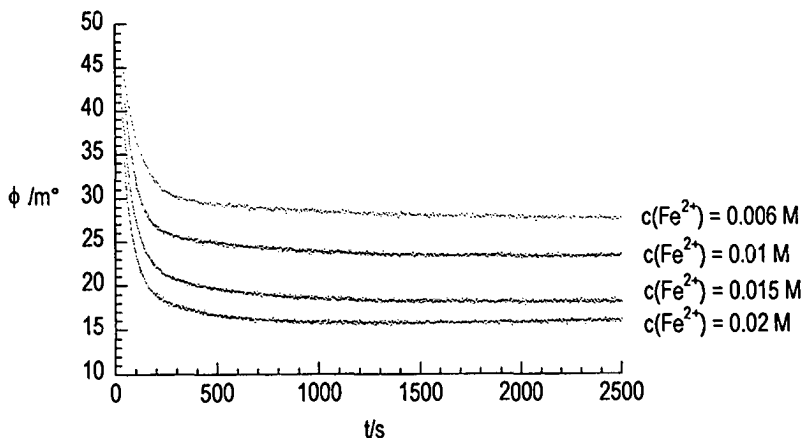
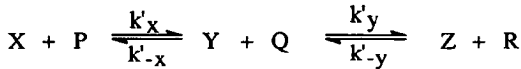


Abb. 4.2.3.1.1: Kinetiken der Reaktionen von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ .  $\text{pH} = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 4.2.3.1.1: Gleichgewichtskonzentration von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ , zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstanten (pseudo-)erster Ordnung ( $k_1$ ,  $k_{II}$ ) sowie Parameter ( $a$ ,  $b$ ) der Reaktionen von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ .

$[\text{FeL}]_0$ / $10^4$ M	$[\text{endo-Co}^{\text{III}}(\text{L})^+]_{\text{GWW}}$ /%	$a$	$k_1$ / $10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$b$	$k_{II}$ / $10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$(k_1 \cdot k_{II})$ / $10^{-5} \text{ s}^{-2}$	$(k_1 + k_{II})$ / $10^{-2} \text{ s}^{-1}$
1.391	50.3	3.30	0.904	24.8	12.7	1.15	1.36
2.646	41.2	3.68	2.23	31.6	17.5	3.84	1.95
3.507	33.7	4.89	2.33	30.4	17.3	4.04	1.97
5.506	28.7	5.22	3.65	36.1	21.0	7.67	2.49

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_I$  und  $k_{II}$  hängen nicht direkt linear von der  $[\text{Fe(L)}]$ -Konzentration ab. Bei Gültigkeit von Schema 4.2.2.1 besteht das Reaktionssystem aus einer Folge von Gleichgewichtsreaktionen. In diesem Fall sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten aus den Konstanten der einzelnen Reaktionen zusammengesetzt. Ein System mit zwei aufeinanderfolgenden Gleichgewichtsreaktionen ist in Schema 4.2.3.1.1 wiedergegeben:



Schema 4.2.3.1.1: Gleichgewichtsreaktion bestehend aus zwei reversiblen Teilschritten.

Unter der Bedingung, dass sämtliche Reaktionen einem Gesetz pseudo-erster Ordnung folgen, gilt für die kombinierten Geschwindigkeitskonstanten bei der Variation von  $[P]$ :

$$k_I + k_{II} = k_x \cdot [P] + k'_{-x} + k'_y + k'_{-y} \quad (4.2.3.1.2.a)$$

$$k_I \cdot k_{II} = k_x \cdot (k'_y + k'_{-y}) \cdot [P] + k'_{-x} \cdot k'_y \quad (4.2.3.1.2.b)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung hängen mit den Konstanten zweiter Ordnung über  $k'_x = k_x \cdot [P]$ ,  $k'_y = k_y \cdot [Q]$  usw. zusammen. Bei der Variation von  $[P]$ , ergeben die Auftragungen von  $(k_I + k_{II})$  und  $(k_I \cdot k_{II})$  gegen  $[P]$  Geraden mit den Steigungen  $(k_x)$  bzw.  $(k_x \cdot (k_y + k_{-y}))$ .  $k_x$  ist die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung. Bei der Auftragung von  $(k_I+k_{II})$  Tab. 4.2.3.1.1) gegen  $[\text{Fe(L)}]$  wurde eine Gerade mit der Steigung  $29.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  erhalten. Dieser Wert entspricht (im Fehlerbereich von 4%) der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_I$  ( $30.5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), die unter 3.3 für die Reduktion von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  aus den Messungen mit Ascorbinsäure bestimmt wurde.  $k_x$  in Gleichung (4.2.3.1.2.a und b) entspricht demnach  $k_I$ . Aus dem Ergebnis lässt sich folgern, dass die Reduktion von exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-$

malmp)]<sup>+</sup> mit  $k_2$  nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, da diese Reaktion ebenfalls von [Fe(L)] abhängt. Durch Ersetzen von  $k'_y$  durch  $k_2$  in Gleichung (4.2.3.1.2.a und b) würde bei der Auftragungen von  $(k_1 + k_{II})$  gegen [Fe(L)] eine Steigung von  $(k_1 + k_2)$  erwartet werden, während  $(k_1 \cdot k_{II})$  von  $[\text{Fe(L)}]^2$  abhängen sollte (4.2.3.1.3). Die Auftragung von  $(k_1 \cdot k_{II})$  gegen [Fe(L)] ergibt jedoch ebenfalls eine Gerade.

$$k_1 \cdot k_{II} = k_1 \cdot k_2 [\text{Fe(L)}]^2 + k_1 \cdot k'_{-2} \cdot [\text{Fe(L)}] + k'_{-1} \cdot k'_{-2} \quad (4.2.3.1.3)$$

Möglicherweise setzt sich die Kinetik aus der stereoretentiven Reduktion von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und der Isomerisierung des reduzierten endo-[Co<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] zum exo-[Co<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] zusammen, wobei das Isomerengleichgewicht über eine Reaktion pseudo-erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  und  $k_3$  eingestellt wird:

$$k_1 + k_{II} = k_1 \cdot [\text{Fe(L)}] + k'_{-1} + k_3 + k_3 \quad (4.2.3.1.4.a)$$

$$k_1 \cdot k_{II} = k_1 \cdot (k_3 + k_3) \cdot [\text{Fe(L)}] + k'_{-1} \cdot k_3 \quad (4.2.3.1.4.b)$$

Aus der Steigung der Auftragung von  $(k_1 \cdot k_{II})$  gegen [Fe(L)] und  $k_1 = 29.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wird die Summe der Isomerisierungskonstanten  $(k_3 + k_3)$  zu  $5.9 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Aufgrund der nicht bekannten [Fe(L)]<sup>+</sup>-Konzentration ist die Berechnung von  $k_1$  nicht möglich. Wegen der grossen Ungenauigkeiten der Achsenabschnitte der Geraden wurde auf eine Auswertung verzichtet.

Die Auftrennung der Reaktionslösungen durch Säulenchromatographie ergab ein mittleres Verhältnis von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> zu exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> von 86 zu 14, woraus sich  $K_4$  zu 6.14 ergibt. Mit Gleichung (4.2.2.2.c) kann mit diesem Ergebnis das Verhältnis von endo-[Co<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] zu exo-[Co<sup>II</sup>((S,S)-malmp)] berechnet werden. Mit  $T = 298.2 \text{ K}$  und  $\Delta E_{\text{pic}} = 0.03 \text{ V}$  ergibt sich:

$$K_3 = [\text{endo-[Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]] / [\text{exo-[Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]] = 16.9 = 94.4/5.6$$

Im  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$ -Komplex liegt demnach fast ausschliesslich die endo-  
Konfiguration vor. Mit

$K_3 = k_3/k_{-3} = 16.9$  und  $k_3 + k_{-3} = 5.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ergeben sich:

$k_3 = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{-3} = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Aus den Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  und den Konstanten  $K_3$  und  $K_4$  können die Konzentrationen sämtlicher im Gleichgewicht befindlichen Spezies berechnet werden (Tab. 4.2.3.1.1).

Tab. 4.2.3.1.1 : Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((S,S)\text{-malmp})]$ .  $L = (S,S)\text{-malmp}$ .  $[\text{Co}^{2+}] = [\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+]_0 - [\text{endo-}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+_{\text{end}} - [\text{exo-}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+_{\text{end}} = [\text{Fe}(\text{L})]^+$ ;  $[\text{exo-}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+ = [\text{endo-}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+ / K_4$ ;  $[\text{exo-}\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})] = [\text{endo-}\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})]^+ / K_3$ ;  $[\text{Co}(\text{L})]$  wird mit Hilfe der Säurekonstanten und der Stabilitätskonstante bei bekanntem pH berechnet.

$[\text{Fe}(\text{L})]_0$ / $10^4 \text{ M}$	$[\text{endo-}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+$ / $10^4 \text{ M}$ (% $[\text{Co}]$ )	$[\text{exo-}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+$ / $10^5 \text{ M}$	$[\text{Co}^{2+}] =$ $[\text{Fe}(\text{L})]^+$ / $10^4 \text{ M}$	$[\text{Co}(\text{L})]$ / $10^4 \text{ M}$	$[\text{endo-}\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})]$ / $10^4 \text{ M}$	$[\text{exo-}\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})]$ / $10^5 \text{ M}$	$K_1$	$K_2$
1.39	4.89 (50.4 %)	9.31	4.81	1.75	1.65	1.00	1.0	.37
2.65	3.995 (41.2 %)	7.62	5.70	2.30	2.17	1.30	1.1	.31
3.51	3.27 (33.7 %)	6.23	6.43	2.53	2.39	1.40	1.3	.41
5.51	2.78 (28.7 %)	5.30	6.92	2.70	2.55	1.50	1.1	.36

Basierend auf den Werten in Tab. 4.2.3.1.1 werden  $K_1$  und  $K_2$  mit Hilfe der Gleichungen (4.2.2.1.a und b) berechnet. Tab.4.2.3.1.2 fasst die mittleren Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten zusammen:

Tab. 4.2.3.1.2: Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((S,S)\text{-malmp})]$ .

$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{-1}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{-2}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_3/\text{s}^{-1}$	$k_{-3}/\text{s}^{-1}$	
30.5	27.7	12.1	33.6	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	
$K_1 = 1.1$		$K_2 = 0.36$		$K_3 = 16.9$		$K_4 = 6.14$

Durch Einsetzen von  $K_3$  und  $K_4$  in Gleichung (2.3.4.1) ergeben sich die Differenzen der freien Bildungsenergien der Diastereoisomeren  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  ( $\Delta G^\circ_{(\text{ox})}$ ) bzw.  $\text{endo-[Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  und  $\text{exo-[Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  ( $\Delta G^\circ_{(\text{red})}$ ).

$$\Delta G^\circ_{(\text{ox})} = -R \cdot T \cdot \ln K_4 = -4.5 \text{ kJ/mol und}$$

$$\Delta G^\circ_{(\text{red})} = -R \cdot T \cdot \ln K_3 = -7.00 \text{ kJ/mol}$$

#### 4.2.3.2 Reaktionen von $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$ mit $[\text{Fe}^{\text{II}}((S,S)\text{-malmp})]$ :

##### Ergebnisse und Interpretation

In sämtlichen Messungen fällt das CD-Signal von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  praktisch bis auf die Grundlinie. Aus den Endspektren wird deutlich, dass  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  gebildet wurde. Auch hier nimmt die Anfangsgeschwindigkeit mit steigender  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Anfangskonzentration zu und der prozentuale Anteil von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$ , der in  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  umgewandelt wird, nimmt ab. Auftragungen von  $(m^\circ_t - m^\circ_{\text{end}})$  gegen  $t$  ergeben Geraden, deren Steigungen den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'$  entsprechen (vergl. Gl. 3.3.2.3).  $k'/[\text{Fe}(\text{L})]$  fällt mit steigender

[Fe(L)]-Konzentration. Allerdings ist die Variation der Werte relativ gering. Unter der Annahme, dass sich die beobachtete Geschwindigkeitskonstante aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und der Oxidation von [Co(L)] zu  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  zusammensetzt (Gl. 4.2.3.2.1), wird deutlich, dass die Rückreaktion ( $k_2$ ) keine bedeutende Rolle spielt. Mit Ausnahme des Wertes von  $k'$  mit der niedrigsten [Fe(L)]-Konzentration stimmen die Werte in einem Fehlerbereich von etwa 10 % mit der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_2 = 12.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  überein, die durch Reduktion in Anwesenheit von Ascorbinsäure bestimmt wurde (Kap. 3.3).

$$k' = k'_{-2} + k'_{-2} = k_2 \cdot [\text{Fe(L)}] + k_2 \cdot [\text{Fe(L)}^+] \quad (4.2.3.2.1)$$

Tab. 4.2.3.2.1: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Reaktionen von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+$  mit  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]$ ,  $\text{L} = (\text{S,S})\text{-malmp}$ .

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]_0$ / $10^{-4} \text{ M}$	$[\text{endo-Co}^{\text{III}}(\text{L})^+]_{\text{Gww}}$ / $\%[\text{exo-Co}^{\text{III}}(\text{L})^+]_0$	$k'$ / $10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$k'$ / $[\text{Fe(L)}]_0$
1.97	49.8	2.86	14.5
2.88	42.3	3.87	13.6
3.36	40.8	4.56	13.6
5.20	34.1	5.77	11.3

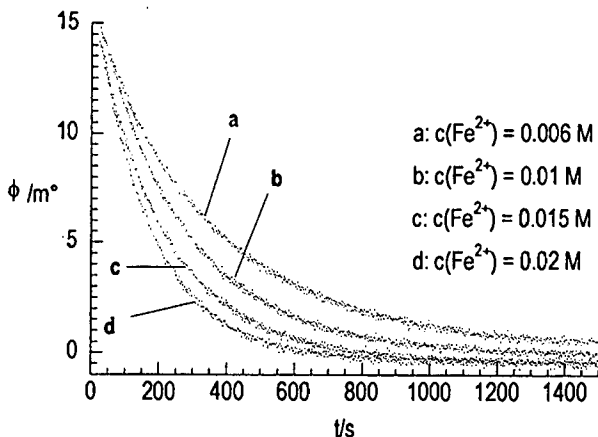


Abb. 4.2.3.2.1: Kinetiken der Reaktionen von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ .  $\text{pH} = 25^\circ\text{C}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Die Gleichgewichtswerte der Kinetiken können nicht zur Bestimmung der Endkonzentrationen von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  herangezogen werden. Zum einen liegt die Variation im Präzisionsbereich der Messung, zum zweiten besitzt  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  an der Messwellenlänge ein schwaches, negatives Signal und verfälscht damit das Ergebnis. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des endo-Komplexes wurden deshalb die Endspektren der Kinetiken herangezogen. Basierend auf diesen Werten wurden die Gleichgewichtskonzentrationen der übrigen Spezies entsprechend 4.2.3.1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2.3.2.2 und 4.2.3.2.3 aufgeführt.

Tab. 4.2.3.2.2: Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+$  mit  $[\text{Fe}(\text{L})]$ ,  $\text{L} = (\text{S,S})\text{-malmp}$ .

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})]_0$ / $10^4$ M	[endo- Co <sup>III</sup> (L) <sup>+</sup> ] / $10^4$ M (%[F-2] <sub>0</sub> )	[exo- Co <sup>III</sup> (L) <sup>+</sup> ] / $10^5$ M	$[\text{Co}^{2+}] =$ [Fe(L) <sup>+</sup> ] / $10^4$ M	[endo- Co <sup>II</sup> (L)] / $10^4$ M	[exo- Co <sup>II</sup> (L)] / $10^5$ M	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
1.97	4.38 (49.8 %)	8.35	4.42	1.69	1.00	0.87	0.27
2.88	3.72 (42.3 %)	7.09	5.08	2.05	1.20	0.97	0.30
3.36	3.59 (40.8 %)	6.84	5.21	1.81	1.10	0.78	0.25
5.12	3.00 (34.1 %)	5.71	5.80	2.36	1.40	0.89	0.28

Tab. 4.2.3.2.3: Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ .

$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
30.5	33.5	12.1	43.2
K <sub>1</sub> = 0.91		K <sub>2</sub> = 0.28	

#### 4.2.3.3 Diskussion

Ein Vergleich der Ergebnisse unter 4.2.3.1 und 4.2.3.2 zeigt, dass die elektronentransfer-induzierte Isomerisierung der Diastereoisomeren endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  über die Cobalt(II)-Komplexe zu dem gleichen Isomerenverhältnis erfolgt. Aus den Gleichgewichtskonstanten K<sub>4</sub> und K<sub>3</sub> wurden die Differenzen in den Bildungsenergien zu 4.5 kJ/mol bzw. 7.0 kJ/mol zugunsten von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  bzw. endo- $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  bestimmt. In der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  ist die Reduktion zu  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Kinetik folgt

unter den Reaktionsbedingungen einem Gesetz pseudo-erster Ordnung. Die Isomerisierung von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  zu  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  erfolgt schneller, als die Rückoxidation zu  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ . Die Kinetik der Reaktion von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  wird durch das Redoxgleichgewicht  $\text{endo-}[\text{Co}((\text{S,S})\text{-malmp})]^{+/0}$  und das Isomerisierungsgleichgewicht  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})] / \text{exo-}[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  bestimmt. Die angegebenen Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  sind als Richtwerte zu verstehen. Die relativ grossen Abweichungen in den beiden Messreihen sind auf Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  zurückzuführen.

#### 4.2.4 Einfluss von $[\text{Fe(L)}^+]$ auf die Reaktionen von $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{malmp})]^+$ und $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ mit $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$

In diesem Abschnitt werden die Reaktionen von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  bei Zugabe eines Überschusses an  $[\text{Fe(L)}^+]$  beschrieben, um den Einfluss auf das Redoxgleichgewicht zu untersuchen. Bei der Reaktion mit  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  unter diesen Bedingungen wurde deutlich, dass das Gleichgewicht stark auf die Seite der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Verbindungen verschoben wird. Daraus lässt sich schliessen, dass die  $[\text{Fe(L)}^+]$ -Konzentration einen direkten Einfluss auf die Rückoxidation ausübt. Die Kinetiken verliefen jedoch zu rasch für die gewählte Zeitskala und konnten nicht quantitativ ausgewertet werden. Bei der Reduktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe(L)}]$  bei konstanter  $[\text{Fe(L)}^+]$ -Konzentration, wurde neben der Abnahme der Konzentration des  $\text{exo-}$ Komplexes bei 491 nm die Zunahme des  $\text{endo-}$ Komplexes bei 555 nm beobachtet.  $\text{FeCl}_3$  und  $(\text{S,S})\text{-malmp}$  wurden vor der Reaktion zusammen angesetzt und thermostatisiert, um die quantitative Bildung des Komplexes  $[\text{Fe(L)}^+]$  sicherzustellen. Sämtliche Lösungen wurden mit Argon gesättigt. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Messbedingungen:

$[\text{exo-Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$	$10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$	$5 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{S,S})\text{malmp}]$	$4.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
$[\text{HAc}/\text{Ac}^-]$	$0.1 \text{ M}$
pH	3.7
$\lambda(\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+)$	491 nm $\Delta\epsilon = 0.58$
$\lambda(\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+)$	555 nm $\Delta\epsilon = 1.69$
T	$25^\circ\text{C}$

## Ergebnisse und Interpretation:

Den Messungen ohne Zusatz von  $[\text{Fe(L)}^+]$  entsprechend, befindet sich das CD-Signal von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  am Ende der Reaktion nahe  $0 \text{ m}^\circ$ . Die Gleichgewichtskonzentration von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  ist bei gleicher  $[\text{Fe(L)}]$ -Konzentration höher als ohne Zugabe von  $[\text{Fe(L)}^+]$ . Das durch Säulenchromatographie bestimmte Verhältnis der endo- und exo-Komplexe bleibt unverändert. Daraus lässt sich schliessen, dass durch Zugabe von  $[\text{Fe(L)}^+]$  das Redoxgleichgewicht auf die Seite der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe verschoben wird. Wie bereits erwähnt, ist der  $\Delta\epsilon$ -Wert von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  an der Messwellenlänge relativ klein. Darüber hinaus beträgt die Gleichgewichtskonzentration lediglich 15% der Gesamtkonzentration der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe. Aus diesem Grund liegt das resultierende CD-Signal des exo-Komplexes innerhalb der Messgenauigkeit des Gerätes auf der Grundlinie.

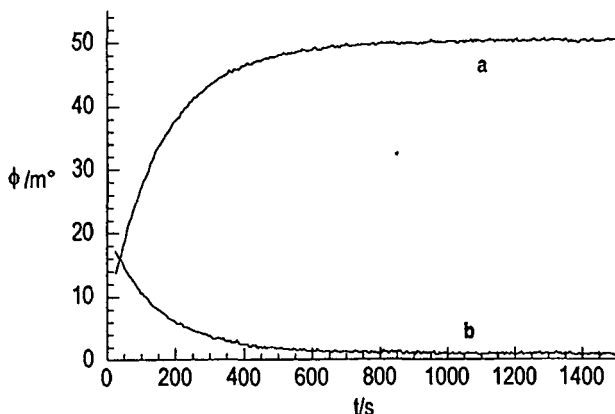


Abb. 4.3.4.1: Kinetik der Reaktionen von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}((\text{S,S})\text{-malmp})]$  bei konstanter  $[\text{Fe(L)}^+]$ -Konzentration.  $\text{pH} = 3.7$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ . a) Zunahme von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  ( $\lambda = 555 \text{ nm}$ ), b) Abnahme von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  ( $\lambda = 491 \text{ nm}$ ).

Sowohl die Abnahme von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  als auch die Zunahme von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  (Abb. 4.3.4.1) zeigen eine Kinetik pseudo-erster Ordnung, mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k'_{(491)}$  bzw.  $k'_{(555)}$ . Ein Vergleich dieser Konstanten führt zu dem Schluss, dass der endo-Komplex mit der gleichen Geschwindigkeit gebildet wird, mit der der exo-Komplex reduziert wird.

Tab. 4.2.4.1: Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung und zweiter Ordnung der Kinetiken der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+$  mit  $[\text{Fe}(\text{L})]$  bei konstanter  $[\text{Fe}(\text{L})^+]$ -Konzentration.  $\text{pH} = 3.7$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $k'_{(555)}$  bzw.  $k_{(555)}$ : Zunahme von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+$  ( $\lambda = 555 \text{ nm}$ );  $k'_{(491)}$  bzw.  $k_{(491)}$ : Abnahme von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})]^+$  ( $\lambda = 491 \text{ nm}$ ).  $\text{L} = (\text{S,S})\text{-malmp}$ .

$[\text{Fe}(\text{L})]_0$ / $10^{-4} \text{ M}$	$[\text{endo-Co}^{\text{III}}(\text{L})]_{\text{GWW}}$ / $\%[\text{exo-Co}^{\text{III}}(\text{L})]_0$	$k'_{(491)}$ / $10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$(k'_{(491)} / [\text{Fe}(\text{L})]_0)$ / $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k'_{(555)}$ / $10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$(k'_{(555)} / [\text{Fe}(\text{L})]_0)$ / $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
4.57	78.6	6.41	14.0	6.07	13.3
14.2	59.3	16.2	11.4	14.1	9.93

#### 4.2.5 Reaktion von $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ mit $[\text{Fe}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$

Die Gleichgewichtseinstellung der bisher besprochenen Reaktionen erfolgte von den reinen Diastereoisomeren ausgehend über die  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Spezies. In diesem Absatz wird die Oxidation einer  $[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S,S})\text{-malmp})]$ -Lösung untersucht, indem die Bildung von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  separat beobachtet wird.

Messbedingungen:

$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	$10^{-3} \text{ M}$
$[(\text{S,S})\text{-malmp}]$	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2]$	$10^{-2} \text{ M}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})^+]$	$6 \cdot 10^{-3}$ und $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$[\text{HAc}/\text{Ac}^-]$	$0,1 \text{ M}$
pH	3,5
$\lambda$ (endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ )	555 nm
$\lambda$ (exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$ )	491 nm
T	$25^\circ\text{C}$

**Ergebnisse und Interpretation:**

Abb. 4.2.5.1 zeigt die Kinetiken der hier durchgeführten Messungen bei 555 nm (a,b) bzw. 491 nm (c). Kinetik a) entspricht der Messung mit  $[\text{Fe}(\text{L})^+] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , b) derjenigen mit  $[\text{Fe}(\text{L})^+] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Die entsprechenden Kurven bei 491 nm unterscheiden sich nur wenig. Aus diesem Grunde wurde c) mit  $[\text{Fe}(\text{L})^+] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  repräsentativ abgebildet. Es wird deutlich, dass die zu  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  gehörenden Signale bei 555 nm nach Erreichen eines Maximumwertes bis zu einem Gleichgewicht abnehmen, während das Signal von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  bei 491 nm über die entsprechende Messdauer ansteigt. Aus dem Kurvenverlauf a und b wird ersichtlich, dass zunächst Oxidation von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$  bis zu einem Maximum stattfindet. Anschliessend nimmt das Signal in einer erheblich langsameren Reaktion bis zu einem Gleichgewicht ab. Bei genauerer Betrachtung des Konzentrationsverlaufs von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  (c), wird ein "Sprung" in demselben Zeitbereich in der Kinetik beobachtet, in dem die Abnahme  $\text{exo-}$ Komplexes beginnt. Die Abnahme des Signals von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ , sowie der "Sprung" in der Zunahme von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  kann auf die Einstellung des Isomerenverhältnisses in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen zurückgeführt werden, da das Gleichgewichtsverhältnis von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$  zu  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{II}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$  grösser ist als von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  zu  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ . Unter der Voraussetzung, dass die Oxidation rasch und stereoretentiv erfolgt, wird das Isomergleichgewicht in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen anschliessend über die  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe eingestellt. Das durch Säulenchromatographie erhaltene Diastereoisomerenverhältnis in den Cobalt(III)-Komplexen stimmt mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen überein.

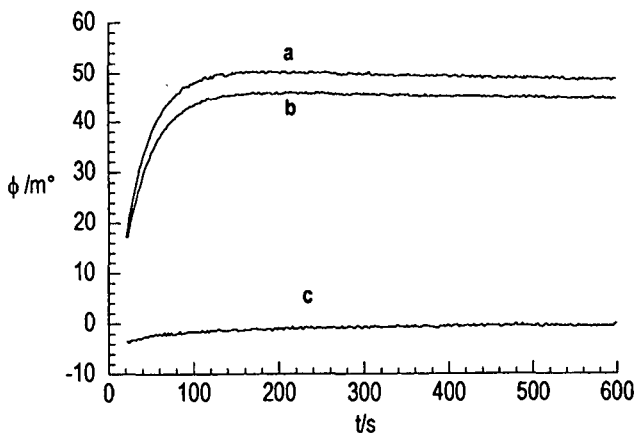


Abb. 4.2.5.1: Kinetiken der Reaktion von  $[\text{Co}((S,S)\text{-malmp})]$  mit  $[\text{Fe}((S,S)\text{-malmp})]^+$ .  $\text{pH} = 3.5$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ . a, b: Zunahme von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  ( $\lambda = 555 \text{ nm}$ ),  $[\text{Fe}(L)^+] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  bzw.  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; c: Zunahme von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  ( $\lambda = 491 \text{ nm}$ ),  $[\text{Fe}(L)^+] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

#### 4.2.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> zu exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und umgekehrt über einen dissoziativen Mechanismus in den Co<sup>II</sup>-Komplexen erfolgt. Das Gesamtgleichgewicht wird durch das Zusammenspiel der Isomerengleichgewichte und Redoxgleichgewichte der Co<sup>II</sup>- und Co<sup>III</sup>-Komplexe eingestellt. Die endo-Konfiguration ist in den Gleichgewichten der oxidierten und reduzierten Komplexe stark bevorzugt. Das Gleichgewicht liegt in der reduzierten Form stärker auf der Seite des endo-Komplexes als in der oxidierten Form. Diese Tatsache zeigt, dass die Wechselwirkung der endo-ständigen Methylgruppen mit dem Pyridinring bei grösserem Ionenradius (Co<sup>II</sup>) geringer ist. Die oben beschriebenen Gleichgewichte werden unabhängig von der Isomerenzusammensetzung und der Oxidationsstufe des (der) Ausgangsprodukte(s) gebildet.

## 4.3 Basenkatalysierte Isomerisierung

### 4.3.1 Einleitung

Es ist bekannt, dass Metallionen die Reaktivität der  $\alpha$ -Wasserstoffatome von chelatierten  $\alpha$ -Aminosäuren erhöhen [51]. Sargeson und Mitarbeiter [10] untersuchten das System  $\Lambda$ -[Co(N<sub>4</sub>)(R-aa)]<sup>2+</sup>/  $\Lambda$ -[Co(N<sub>4</sub>)(S-aa)]<sup>2+</sup> (aa: Valin, Alanin; N<sub>4</sub>: zwei Diamine oder ein Tetraamin). Die Autoren zeigten, dass die  $\alpha$ -Wasserstoffatome der koordinierten Aminosäuren einer OH-katalysierten Epimerisierung unterliegen. Die Reaktion führt zu einem Diastereoisomergleichgewicht, wobei die Gesamtkonfiguration der Komplexe unverändert bleibt. Es wird angenommen, dass die Epimerisierung über einen Übergangszustand mit einem planaren Chelatring erfolgt, in dem der Aminosäureligand deprotoniert vorliegt. Yamaguchi et al. [16] untersuchten den Einfluss von  $\alpha$ -Substituenten auf das Diastereoisomerenverhältnis und setzten Valin, Alanin und Phenylalanin als Aminosäureliganden ein. Um die Retention der Komplexkonfiguration zu gewährleisten, wurden als N<sub>4</sub> chirale Tetraamine koordiniert. Die Autoren zeigten, dass sich das Isomerenverhältnis nicht auf der Basis nichtbindender Wechselwirkungen erklären lässt, sondern, dass die Energieunterschiede in den jeweiligen Isomeren vielmehr in unterschiedlichen Ringspannungen in den Komplexen begründet liegen.

Die in Kapitel 1 beschriebenen Komplexsysteme mit den fünfzähligen Liganden zeichnen sich durch die hohe Stereoselektivität bei ihrer Synthese aus. Der Energieunterschied zwischen den theoretisch denkbaren (fac, mer, mer)- und (fac, mer, fac)-Konfigurationen ist so gross, dass praktisch ausschliesslich die (fac, mer, fac)-Isomere gebildet werden. Mit den chiralen Liganden promp und alamp werden darüberhinaus enantioselektiv  $\Lambda$ -(S,S)- und  $\Delta$ -(R,R)-Konfi-

gurationen erhalten. Eine basenkatalysierte Epimerisierung ohne Umkehr der Komplexkonfiguration ist daher äusserst unwahrscheinlich.

Die Synthese von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  führt stereospezifisch zu (fac, mer, fac)-koordinierten Komplexen, wobei jedoch für beide enantiomeren Formen des Liganden  $\Lambda$ - und  $\Delta$ -Komplexkonfigurationen erhalten werden (endo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ ). Bei der Umsetzung eines der reinen endo- oder exo-Diastereoisomeren mit  $\text{OH}^-$  ist eine basenkatalysierte Epimerisierung zur Einstellung des Diastereoisomergleichgewichtes vorstellbar. Anders als in den in der Literatur [16] beschriebenen Systemen, befinden sich die chiralen Zentren nicht in unabhängigen Liganden, sondern sind Teil eines aus vier Chelatrings bestehenden Ligandensystems. Die Veränderung der Bindungswinkel und -längen im Übergangszustand wirkt sich hier auf das gesamte System aus. Darüberhinaus befinden sich jeweils zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in diesen Komplexen, die für eine Epimerisierung in Frage kommen.

In diesem Kapitel werden die Reaktionen von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  in basischer Lösung ( $\text{pH} > 10$ ) untersucht. Unter diesen Bedingungen liegen die Verbindungen als Hydroxikomplexe vor.

### 4.3.2 Reaktionen von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$

#### 4.3.2.1 $^1\text{H}$ -NMR-Messungen

Um festzustellen, ob die  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome der Aminosäureeinheiten bei der Reaktion in einem basischen Milieu ausgetauscht werden, wurde zunächst ein Isotopenaustauschexperiment durchgeführt. Dazu wurde eine etwa  $3 \cdot 10^{-3}$  M Lösung von endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  in  $\text{D}_2\text{O}$  hergestellt, deren pH-Wert mit  $\text{NaOD}$  (0.1 M) auf 11 ( $\text{pD} = 11.4$  [52]) eingestellt wurde. Abb. 4.3.2.1

zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sofort nach Ansetzen der Reaktionslösung (1)) und 30 h (2)) später.

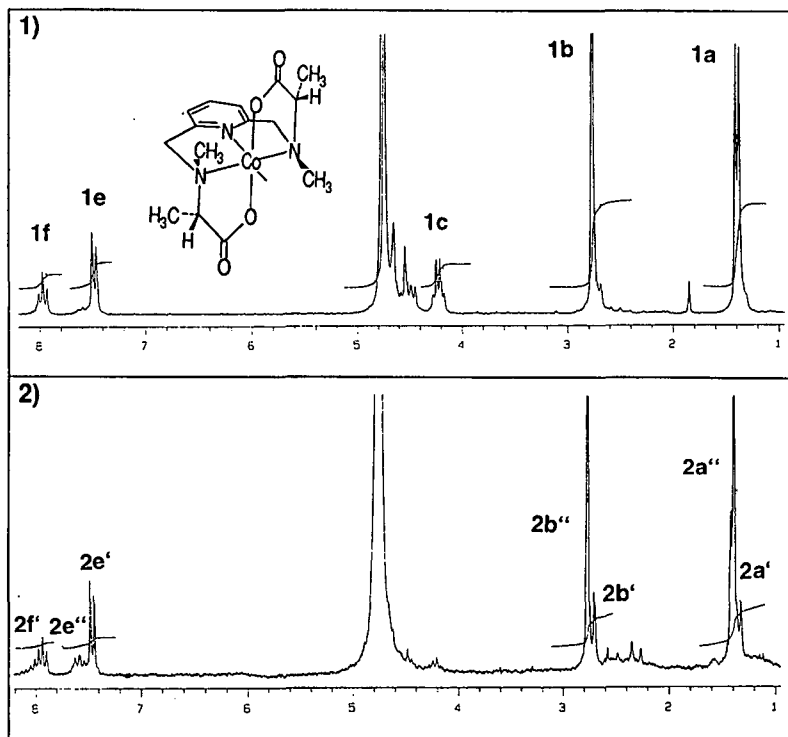


Abb. 4.3.2.1.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion von  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit  $\text{OD}^-$ ;  $\text{pD} = 11.4$ ; 1)  $t = 0$ ; 2)  $t = 30$  h.

Im Ausgangsspektrum des deprotonierten Produktes wird das Quadruplett (c) bei 4.23 ppm den hier zur Diskussion stehenden Wasserstoffatomen an den chiralen Kohlenstoffatomen zugeordnet. Das Dublett (1a) bei 1.39 ppm gehört zu den Methylgruppen an denselben Kohlenstoffen. Im Endspektrum besitzt das Quadruplett nur noch eine sehr geringe Intensität. An der Stelle des zuvor erwähnten Dubletts (1a) befindet sich ein Singulett ( $2a''$ ) bei 1.39 ppm und ein sehr schwaches Singulett ( $2a'$ ) bei 1.32 ppm. Das Signal bei 1.41 ppm gehört wahrscheinlich zu dem ursprünglichen Dublett (1a). Durch Kopplung einer

Methylgruppe mit einem D-Atom sollte aufgrund des Kernspins von 1 ein Triplett erhalten werden. Durch die geringe Grösse der H-D-Kopplungskonstanten [10] wird bei der Auflösung dieses Experiments lediglich ein Singulett beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass tatsächlich ein H/D-Austausch stattgefunden hat.

Zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit wird das Integral des Quadrupletts (1c) bei 4.23 ppm zu dem Integral eines internen Standards in Abhängigkeit von der Zeit in Beziehung gesetzt. Als interner Standard bietet sich das Singulett (1b) bei 2.76 ppm an. Bei 20 °C ist die relative Intensität des Quadrupletts innerhalb 22h auf 50 % gefallen. Die Präsenz zweier Signale für die Methylgruppen an den Stickstoffatomen (2b', 2b'') als auch an den chiralen Zentren (2a', 2a'') sowie die Aufspaltung der Signale im Aromatenbereich weisen auf die Bildung mindestens eines möglicherweise unsymmetrischen Reaktionsproduktes hin. Am Ende der Reaktion dominieren jedoch die zu endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)OH] gehörenden Signale.

### 4.3.2.2 Quenching-Experimente

Um einen genaueren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, kann die Charakterisierung der Reaktionsprodukte hilfreich sein. Selbst bei einem pH-Wert von fast 12 ist die Reaktion von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)OH] mit OH<sup>-</sup> relativ langsam, daher bietet sich die Durchführung eines Quenching-Experimentes an, bei dem die Reaktion nach verschiedenen Zeitpunkten durch Ansäuern der Reaktionslösung abgebrochen wird. Die quantitative Isolierung und Charakterisierung der Reaktions(zwischen)produkte erlaubt eine Interpretation der Reaktionsabläufe. Die Epimerisierung eines  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms führt theoretisch zum meso-Komplex, und der mit Epimerisierung verbundene Austausch beider H-Atome zu exo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)OH]. Wie in Kapitel 2 erläutert, kann der Wasserligand an der sechsten Koordinationsstelle

der Aqua-Komplexe als schwache, einbasige Säure betrachtet werden. Die Differenz der entsprechenden pKa-Werte von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> ist relativ gross. Unter der Annahme, dass der pKa-Wert der meso-Verbindung zwischen denen des endo- und des exo-Komplexes liegt, sollte die Auftrennung der angesäuerten Reaktionslösungen in die drei Diastereoisomere säulenchromatographisch mit einem entsprechend eingestellten Puffer möglich sein. Zur Kontrolle des Reaktionsablaufes wurden CD-Intervalspektren in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen.

### Messungen:

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Basenkonzentration gegenüber dem <sup>1</sup>H-NMR-Experiment verdoppelt.

Die Reaktion wurde in bestimmten Zeitabständen durch Herabsetzen des pH-Wertes auf 2-3 abgebrochen. Dazu wurde ein präzises Volumen der Reaktionslösung mit HClO<sub>4</sub> (1%) versetzt. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung über einen Kationenaustauscher (Sephadex SP C-25, Na<sup>+</sup>) mit einem Phosphatpuffer (0.05 M, pH = 8.4) eluiert. Das Eluat wurde mit HClO<sub>4</sub> (10%) angesäuert, auf ein genaues Volumen verdünnt und mit Hilfe von CD-Spektren charakterisiert.

### Messbedingungen:

[endo-[Co <sup>III</sup> ((S,S)-malmp)] <sup>+</sup> ] <sub>0</sub>	10 <sup>-3</sup> M
pH	11.8 (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaOH)- Puffer (2 · 10 <sup>-3</sup> M)
μ	0.1 M (KNO <sub>3</sub> )
T	25 °C
λ	350 – 650 nm

## Ergebnisse:

Abb. 4.3.2.2.1 zeigt die Entwicklung der CD-Spektren über einen Zeitraum von 10 Stunden. Der isochroistische Punkt bei 512 nm weist auf ein Gleichgewicht zwischen  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{OH}]$  und einem weiteren Produkt hin. Der Maximumwert bei 555 nm ist innerhalb von 5h auf 50 % des Ausgangswertes gesunken.

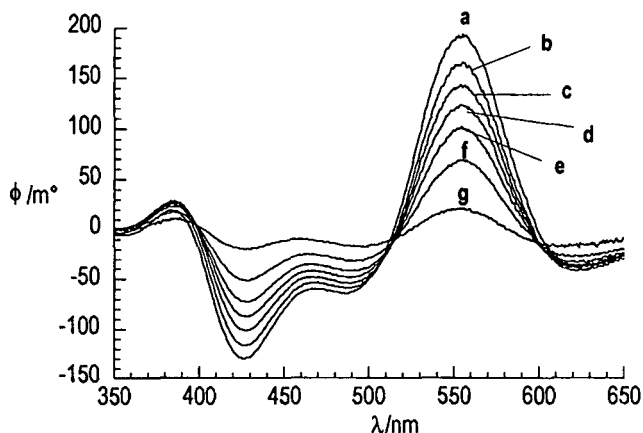


Abb. 4.3.2.2.1: Reaktionsverlauf von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit  $\text{NaOH}$ ,  $\text{pH} = 11.6$ ;  $t$ : 5 min (a), 1h (b), 2h (c), 3h (d), 5h (e), 10h (f), 24h (g).

Bei der Eluierung der im Verlauf der Reaktion angesäuerten Proben wurden zwei Banden erhalten. Die CD-Spektren der ersten Fraktionen entsprechen  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$ . Das Signal bei 540 nm fiel in etwa 5 Stunden auf 50% ab. Die Spektren der zweiten Fraktionen ähneln dem Spektrum von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$ , weisen jedoch (entsprechend Abb. 2.3.2.3.4) entgegengesetzte Intensitätsverhältnisse der Maxima bei 365 nm und 540 nm auf. Die Intensität der nicht reproduzierbaren Signale ist sehr schwach. Es wurde kein  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-malmp})]^+$  gebildet.

### 4.3.2 Reaktionen von $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$

#### 4.3.2.1 $^1\text{H-NMR}$ -Messungen

Abb. 4.3.2.1.1 zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  in  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ ,  $\text{pH} = 12$  ( $\text{pD} = 12.4$ ) direkt nach Ansetzen der Lösung (1)), nach 30 min (2)) und nach zwei Stunden (3)). Wie bei der entsprechenden Reaktion des endo-Komplexes mit  $\text{NaOD}$ , nimmt das Quadruplett (1c) bei 3.46 ppm, das zu den Protonen an den chiralen Kohlenstoffatomen gehört, durch  $\text{H/D}$ -Austausch ab. Gleichzeitig ist eine Verdopplung des Signals zu beobachten. Das zu den Methylgruppen an diesen Kohlenstoffzentren gehörende Dublett (1a) bei 1.40 ppm geht in ein Dublett von Singulets über (3a', 3''), und im aromatischen Bereich werden die Signale ebenfalls aufgespalten. Das neu gebildete Dublett (3e') bei 7.4 ppm, das Singulett (3b'') bei 2.78 ppm und das Singulett (3a'') bei 1.40 ppm entsprechen den für  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{OH}]$  erwarteten Signalen. Die Entwicklung des Intensitätsverhältnisses des Quadrupletts im Vergleich zu dem Signal der am Stickstoff befindlichen Methylgruppen zeigt, dass nach etwa 1h 50% des  $\text{H/D}$ -Austauschs stattgefunden hat.

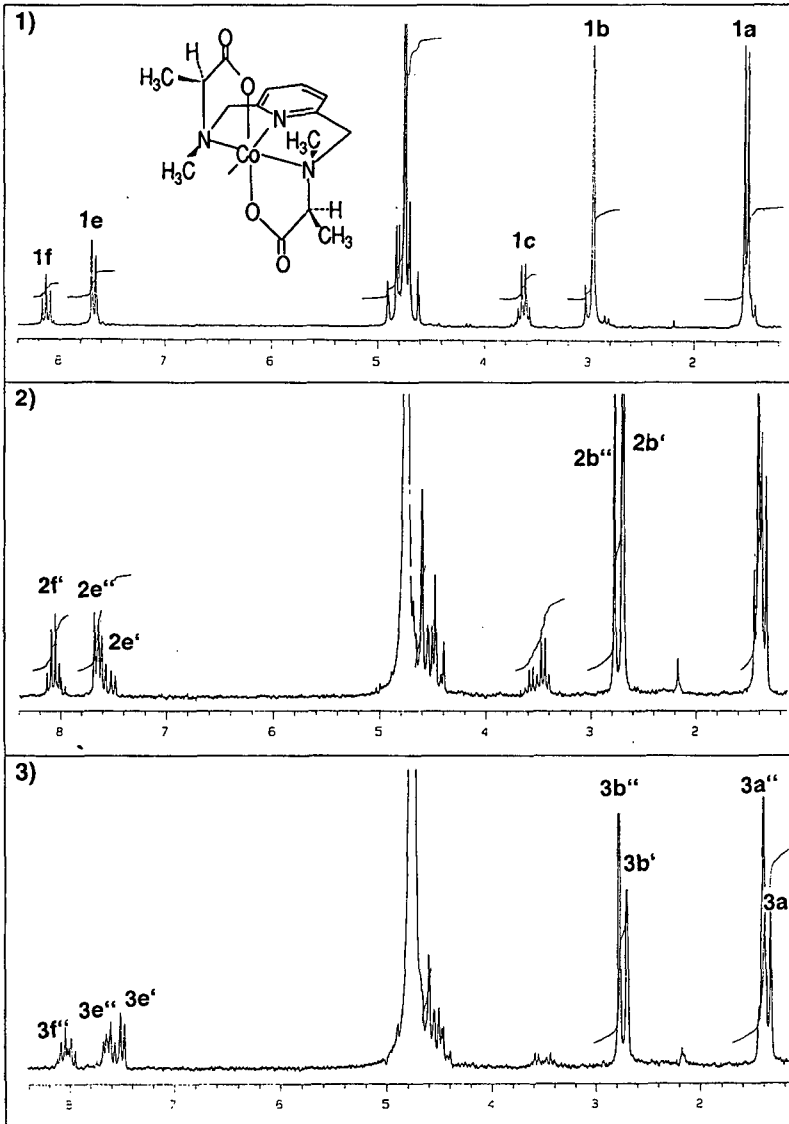


Abb. 4.3.3.1.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit  $\text{NaOD}$ ;  $\text{pD} = 12.4$ ;  $t = 0$  (1), 30 min (2), 2 h (3).

### 4.3.3.2 Quenching-Experimente

Die Reaktionsgeschwindigkeit von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit  $\text{OH}^-$  kann durch Herabsetzen des pH-Wertes erniedrigt werden, so dass ebenfalls Quenching-Experimente durchgeführt werden können.

#### Messungen:

Den Experimenten mit  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  entsprechend wurde die Reaktionslösung in bestimmten Zeitabständen durch Herabsetzen des pH-Wertes auf 2-3 mit  $\text{HClO}_4$  (1%) abgebrochen. Auf diese Weise wurden fünf Proben über einen Zeitraum von 10 Stunden und ausserdem nach 14h und 48h behandelt. Die angesäuerten Lösungen wurden anschliessend säulenchromatographisch mit einem Phosphatpuffer (pH = 8.4) als Elutionsmittel aufgetrennt. Die Fraktionen wurden anhand von CD-Spektren analysiert. Auch hier wurde die Reaktion durch Aufnahme von CD-Intervalspektren beobachtet.

#### Messbedingungen:

$[\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+]_0$	$2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
pH	10.5 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ ) -Puffer ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )
$\mu$	0.1 M ( $\text{KNO}_3$ )
T	25 °C
$\lambda$	350 - 650 nm

Ergebnisse:

In den CD-Intervallspektren (Abb. 4.3.3.2.1) wird erst nach einer gewissen Reaktionszeit ein isodichroistischer Punkt bei 470 nm beobachtet.

Die erste Probe wurde nach 1h genommen. Das CD-Spektrum entspricht dem Ausgangsprodukt  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$ . Alle übrigen Proben ergaben bei der Elution zwei Fraktionen.

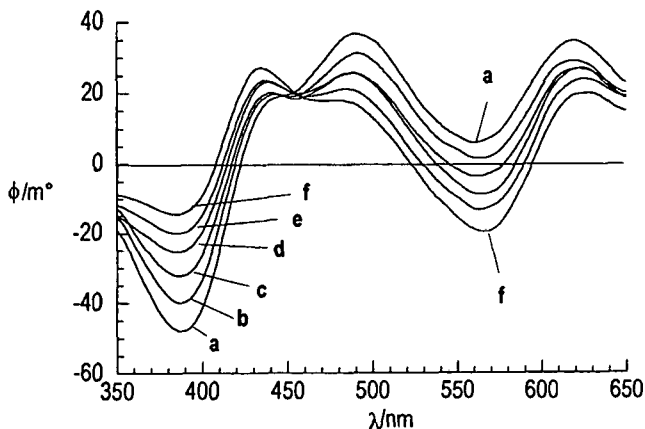


Abb. 4.3.3.2.1: CD-Intervallspektren der Reaktion von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit NaOH,  $\text{pH} = 10.5$ ;  $t/\text{min}$ : 2 (a), 90 (b), 150 (c), 270 (d), 360 (e), 540 (f).

Die Auftrennung der Proben nach 2.5, 4.5 und 6.5h (2-4) ergaben keine gut getrennten Banden, während die Probe nach 9h (5) zwei scharf getrennte Fraktionen zeigte. Weitere Proben nach etwa 24h und 48h (6,7) liessen sich ebenfalls gut auftrennen, wobei die zweite Fraktion der letzten Probe äusserst schwach ausfiel. Das CD-Endspektrum der Reaktionslösung entspricht praktisch  $\text{endo-[Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})\text{OH}]$ , wobei die Intensität sehr schwach ist.

Ein Vergleich der CD-Spektren der Fraktionen macht deutlich, dass die ersten Fraktionen der Proben 2 bis 4 (2-1 bis 4-1) und die zweiten Fraktionen der Proben 5 bis 7 (5-2 bis 7-2) einer Spezies entsprechen, dessen CD-Spektrum dem

Spiegelbild der zweiten Fraktionen der mit  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  durchgeführten Experimenten entspricht. Abb. 4.3.3.2.2 zeigt die Zunahme und anschließende Abnahme der Konzentration dieses Produktes.

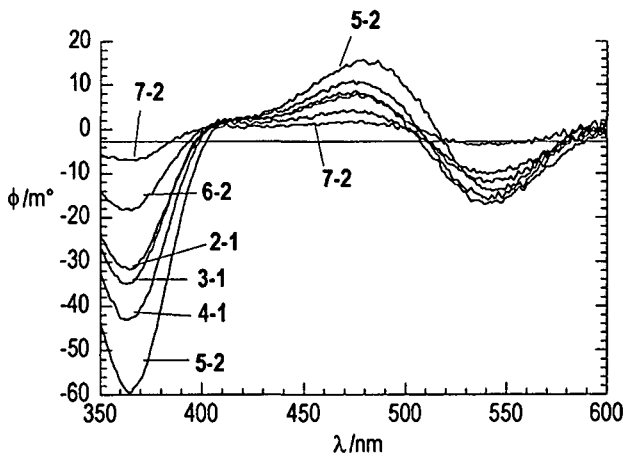


Abb. 4.3.3.2.2: CD-Spektren der  $\Lambda$ -'meso'-Form entsprechenden Fraktionen der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit NaOH, pH = 10.5;  $t/h$ (Fraktion): 2.5 (2-1), 4.5 (3-1), 6.5 (4-1), 9 (5-2), 23 (6-2), 48 (7-2).

Probe 1 und die zweiten Fraktionen der Proben 2 bis 4 (2-2 bis 4-2) spiegeln die Abnahme von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  wider (Abb. 4.3.3.2.3), während die ersten Fraktionen der Proben 5 bis 7 (5-1 bis 7-1) dem Spektrum von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-malmp})]^+$  entsprechen (Abb. 4.3.3.2.4).

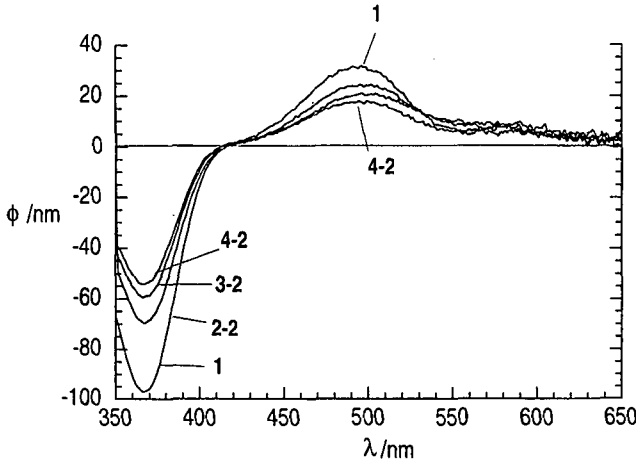


Abb. 4.3.3.2.3: CD-Spektren der  $exo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  entsprechenden Fraktionen der Reaktion von  $exo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit NaOH, pH = 10.5;  $tlh(\text{Fraktion})$ : 1 (1), 2.5 (2-2), 4.5 (3-2), 6.5 (4-2).

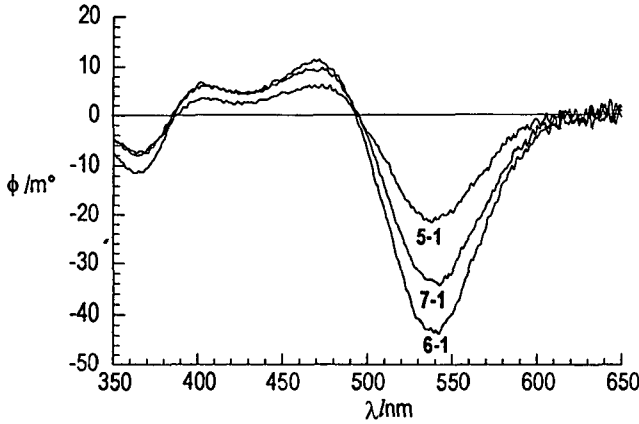


Abb. 4.3.3.2.4: CD-Spektren der  $endo-[Co^{III}((R,R)\text{-malmp})]^+$  entsprechenden Fraktionen der Reaktion von  $exo-[Co^{III}((S,S)\text{-malmp})]^+$  mit NaOH, pH = 10.5;  $tlh(\text{Fraktion})$ : 9 (5-1), 23 (6-1), 48 (7-1).

### 4.3.3.3 Messungen in Abhängigkeit der (OH<sup>-</sup>)-Konzentration

Aufgrund der starken Veränderungen in den CD-Spektren im Laufe der Reaktion von  $\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  mit OH<sup>-</sup>, kann eine Messwellenlänge bestimmt werden, an welcher der Hydroxikomplex einen Nulldurchgang besitzt, und das Reaktionsprodukt ein recht intensives Signal zeigt. Die Abhängigkeit der Produktbildung von der OH<sup>-</sup>-Konzentration kann einen Einblick in die Anfangsreaktion geben.

#### Messungen:

Die Kinetikmessungen wurden über einen pH-Bereich von 11.4 bis 12.4 bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 420 \text{ nm}$  durchgeführt.

#### Messbedingungen:

$[\text{exo-[Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+]$	$10^{-3} \text{ M}$
pH	11.4-12 (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaOH) -Puffer ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), 12-12.4 (NaOH)
$\mu$	0.1 M (KNO <sub>3</sub> )
T	25 °C
$\lambda$	420 nm

**Ergebnisse:**

Die semilogarithmische Auftragung von  $\ln(m^{\circ}_{\text{end}} - m^{\circ}_t)$  (vergl. Kap.3.3.2) als Funktion der Zeit ergibt eine leicht konkav gekrümmte Kurve. Die Steigung der Tangenten an diese Kurve steigt mit zunehmender Reaktionszeit. Es finden demnach mindestens zwei Reaktionen mit unterschiedlicher aber vergleichbarer Geschwindigkeit parallel und/ oder konsekutiv statt.

Der Zusammenhang zwischen Anfangsgeschwindigkeiten und der OH<sup>-</sup>-Konzentration kann Auskunft über den ersten Reaktionsschritt geben. Aus den Tangenten an die Kinetikkurven in  $t = 0$  s werden die Anfangsgeschwindigkeiten  $v_0$  bestimmt. Unter der Annahme, dass die Reaktion vollständig mit  $v_0$  abläuft und in allen Fällen der gleiche Endwert erreicht wird, kann die zugehörige gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k'_0$  aus Gleichungen (4.3.3.3.1) bis (4.3.3.3.3) berechnet werden. [P] ist die Produktkonzentration.

$$d[P]/dt = k'_0 \cdot [P] \quad (4.3.3.3.1)$$

$$[P]_{\text{end}}/t_{\text{end}} = k'_0 \cdot [P]_{\text{end}} \quad (4.3.3.3.2)$$

$$1/t_{\text{end}} = k'_0 \quad (4.3.3.3.3)$$

Die Auftragung von  $k'_0$  gegen [OH<sup>-</sup>] ergibt eine Gerade, aus der die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung mit Hilfe von Gleichung (4.3.3.3.4) zu  $k_0 = 5.37 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet wird.

$$k'_0 = k_0 \cdot [\text{OH}^-] \quad (4.3.3.3.4)$$

Aus der mathematischen Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante kann die Reaktionsordnung in [OH<sup>-</sup>] wie folgt aus (4.3.3.3.5) und (4.3.3.3.6) berechnet werden:

$$k'_0 = k_0 \cdot [\text{OH}^-]^n \quad (4.3.3.3.5)$$

$$\log(k'_0/k_0) = n \cdot \log([\text{OH}^-]) \quad (4.3.3.3.6)$$

Auftragung von  $\log(k'_0/k_0)$  gegen  $\log([\text{OH}^-])$  ergibt einen linearen Zusammenhang mit  $n = 0.90$ . Im ersten Schritt der Reaktion wird folglich ein Äquivalent  $\text{OH}^-$  umgesetzt. In Tabelle Tab. 4.3.3.3.1 sind die entsprechenden Ergebnisse aufgeführt.

Tab. 4.3.3.3.1: Konstanten der Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  mit  $\text{NaOH}$  in Abhängigkeit von  $[\text{OH}^-]$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

$[\text{OH}^-]/10^3 \text{ M}$	$\log([\text{OH}^-])$	$k'_0/10^4 \text{ M}$	$\log(k'_0/k_0)$
2.55	- 2.59	4.70	- 2.06
7.76	- 2.11	7.35	- 1.86
12.9	- 1.89	10.8	- 1.70
18.6	- 1.73	18.8	- 1.46

#### 4.3.4 Diskussion

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Intervallspektren der Reaktion von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  mit  $\text{NaOD}$  wird deutlich, dass ein  $\text{H/D}$ -Austausch beider  $\text{H}$ -Atome der chiralen Zentren der Liganden stattfindet. Im Prinzip entsprechen sich die Endspektren in der Lage der Signale, es werden nur unterschiedliche Produktverhältnisse erhalten. Bei der Epimerisierung durch Austausch beider  $\alpha\text{-H}$ -Atome von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  unter Beibehaltung der Komplexkonfiguration wird die Bildung von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})]^+$  erwartet. Dieses Produkt wird jedoch in den Quenching-Experimenten

nicht identifiziert. Die gleiche Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  ausgehend sollte zur Bildung von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R,R})\text{-malmp})]^+$  führen. Tatsächlich liegt das Reaktionsgleichgewicht stark auf der Seite dieses Produktes. Durch die Kinetikmessungen des  $\text{exo-}$ Komplexes in Abhängigkeit von der  $\text{OH}^-$ -Konzentration lässt sich folgern, dass zunächst ein Äquivalent  $\text{OH}^-$  reagiert. Als Zwischenprodukte kommen demnach die meso-Komplexe in Frage. Das CD-Spektrum des Zwischenproduktes der Reaktion von  $\text{exo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  entspricht dem Spiegelbild des Spektrums des Nebenproduktes, das bei der Reaktion des  $\text{endo-}$ Komplexes gebildet wird. Bei diesen Produkten handelt es sich mit grösster Wahrscheinlichkeit um  $\Lambda\text{-}[\text{Co}((\text{meso})\text{-malmp})]^+$  bzw.  $\Delta\text{-}[\text{Co}((\text{meso})\text{-malmp})]^+$ , die unter Retention der Komplexkonfigurationen gebildet wurden. Es wird angenommen, dass die Epimerisierung über eine H-Dissoziation erfolgt [16]. Der Reaktionsablauf ist in Abb. 4.3.4.1 schematisch dargestellt. Von  $\text{endo-}[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S,S})\text{-malmp})]^+$  (I) ausgehend, wird zunächst das Proton am chiralen Kohlenstoffatom C(b) durch ein  $\text{OH}^-$ -Ion abstrahiert. Dadurch erhält die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen C(b) und C(c) zumindest partiellen Doppelbindungscharakter (gestrichelte Linie (II)). Daraus folgt, dass der betreffende Chelatring im Übergangszustand (III) eine planare Konformation annehmen muss. D.h. der Winkel C(c)-C(b)-N(a) weitet sich, während die Bindungslänge C(b)-C(c) abnimmt. Als Folge vergrössert sich der Winkel N(a)-Co-O(d) und die Bindung Co-N(a) wird länger. Die Ausbildung des Übergangszustandes geht demnach mit einer Destabilisierung des Komplexes einher. Die Substitution des Liganden durch  $\text{OH}^-$ -Ionen am Cobaltzentrum muss in Betracht gezogen werden. So entspricht die durch CD-Messungen berechnete Endkonzentration der Produkte nur einem Bruchteil der Ausgangskonzentrationen. Eine weiterreichende quantitative Behandlung der Messergebnisse war deshalb nicht möglich.

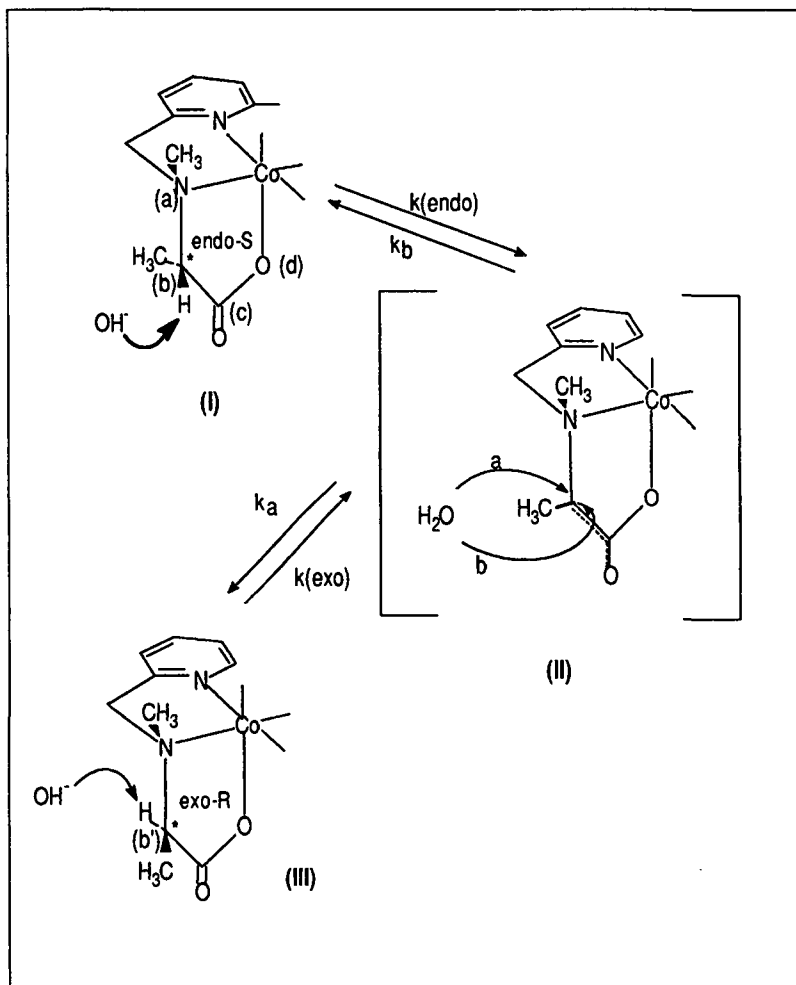


Abb. : 4.3.4.1: Reaktionsverlauf der Epimerisierung: (I), (III): Angriff des  $\text{OH}^-$  an einem chiralen Kohlenstoffatom C(b) in endo-[ $\text{Co}^{\text{III}}((S,S)\text{-malmp})$ ] $^+$  bzw. C(b') in exo-[ $\text{Co}^{\text{III}}((R,R)\text{-malmp})$ ] $^+$ . (II): Übergangszustand.

Der Angriff eines Wassermoleküls kann im Prinzip von beiden Seiten des planaren Chelatringes her unter Bildung eines Diastereoisomerengemisches

erfolgen. Bei einem pH-Wert von 10.5 wird die Bildung von endo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)]<sup>+</sup> ausgehend von exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> nach etwa 9h beobachtet, woraus sich schliessen lässt, dass über 50% der  $\alpha$ -Wasserstoffatome ausgetauscht worden sind. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Messungen von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> bei einem pD von 11.4 wird die Austauschhalbwertszeit auf etwa 20h geschätzt. Demnach ist die Austauschgeschwindigkeit im endo-Isomeren erheblich kleiner als im exo-Komplex. Da der Übergangszustand (Abb. 4.3.4.1 (II)) des deprotonierten Chelatrings für beide Diastereoisomere identisch ist, lassen sich die Unterschiede in den Austauschgeschwindigkeiten nicht auf nichtbindende, sterische Einflüsse zurückführen. Daraus folgt, dass die Deprotonierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein dürfte. Zunächst soll ein Vergleich der Strukturen der Diastereoisomeren (Abb. 4.3.4.1 (I) bzw. (III)) zur Diskussion herangezogen werden. In exo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> stehen die  $\alpha$ -Wasserstoffatome versetzt, in endo-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> ekliptisch zu den beiden Methylgruppen an den benachbarten Stickstoffatomen. Deshalb sind die betreffenden H-Atome im exo-Isomeren relativ leicht zugänglich für einen nukleophilen Angriff des OH<sup>-</sup>Ions, während sie im endo-Isomeren durch die benachbarten Methylgruppen recht gut abgeschirmt sind. In dem planaren Chelating im Übergangszustand wird der theoretische Torsionswinkel zwischen den benachbarten Methylgruppen ca. 50° (1/2 Tetraederwinkel) betragen. Durch Vergleich von Atommodellen wird deutlich, dass die exo-Seite erheblich leichter einem Angriff zugänglich ist, d.h. es wird bevorzugt die endo-Konfiguration gebildet.

Basierend auf dieser Argumentation lassen sich die Messergebnisse unter 4.3.1 und 4.3.2 erklären: Die Dissoziation eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms in exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)OH] erfolgt relativ rasch, anschliessend wird durch sofortige Protonierung in der exo-Position der meso-Komplex erhalten. Während des Austauschs des ersten H-Atoms befinden sich also exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)OH] und meso-Komplex nebeneinander in der Reaktionslösung, wobei  $k_{(\text{exo})}$  erheblich grösser ist als  $k_a$ . Durch Austausch des zweiten H-Atoms nach

dem gleichen Prinzip wird letztendlich endo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)OH] erhalten, d.h. während der Reaktion liegen meso-Komplex und endo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)OH] gemeinsam in der Lösung vor. Die Reaktion des endo-Isomeren verläuft entsprechend, nur dass die Dissoziation der  $\alpha$ -Wasserstoffatome langsamer ist und bei der anschliessenden Protonierung hauptsächlich das Ausgangsprodukt zurückgebildet wird, d.h.,  $k_b$  ist bedeutend grösser als  $k_a$ .

Es ist jedoch fraglich, ob die Resultate allein aufgrund sterischer, nichtbindender Wechselwirkungen erklärt werden können. Wie bereits in Kapitel 2 und 3 deutlich geworden ist, liegt das Diastereoisomerengleichgewicht stark auf der Seite des endo-Isomeren. So ist die Aktivierungsenergie des Wasserstoffaustausches im exo-Isomeren möglicherweise erheblich geringer, da durch die Epimerisierung ein Abbau der durch die Interaktion der beiden benachbarten Methylgruppen entstehenden Ringspannungen ermöglicht wird. Ausserdem müssen bei einer vollständigen Betrachtung auch die Auswirkungen auf das gesamte Ligandensystem berücksichtigt werden.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Synthese des Liganden N,N'-[(4-Chlorpyridin-2,6-diyl)bis-(methylen)]bis [prolin] dichlorohydrat (Cl-promp · 2HCl)

#### 5.1.1 Synthese von 2,6-Bis(carbonylchlorid)(4-chloro)pyridin [27]

(Schema 2.1.2.1)

100 g (0.55 mol) Chelidamsäure und 458 g (2.2 mol)  $\text{PCl}_5$  werden 24h in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der rote Rückstand wird ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

#### 5.1.2 Synthese von 2,6-Bis(ethylester)(4-chloro)pyridin [28]

Zum der rohen Chlorsäurechlorid (5.1.1) werden vorsichtig 1230 ml trockenes Ethanol gegeben. Beim anschliessenden Erhitzen auf 60 °C (30 min) wird eine braune Lösung erhalten. Der Ethylester kristallisiert bei 0°C innerhalb weniger Stunden aus. Es werden 65 g (25.3 mmol; 52%) weisser Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ , 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ : 1.46 (t, 6H, - $\text{CH}_3$ ); 4.50 (q, 4H, - $\text{CH}_2$ -); 8.26 (s, 2H, H-py).

$M(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Cl}) = 257.6 \text{ g/mol}$

#### 5.1.3 2,6-Bis(hydroxymethyl)(4-chloro)pyridin [29]

13.85 g (53.8 mmol) des kristallinen Ethylesters werden mit 10 g  $\text{NaBH}_4$  ( 0.26 mol) umgesetzt. Nach Rekristallisation aus Aceton werden 7.1 g (40.9 mmol; 76%) eines weissen, kristallinen Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ , 200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ : 4.65 (s, 4H, - $\text{CH}_2$ -); 7.5 (s, 2H, H-py)

$M(\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2\text{Cl}) = 173.6 \text{ g/mol}$

## 5.1.4 2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin

Zu der Lösung von 13 g (75 mmol) der unter 5.1.3 erhaltenen Kristalle in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 34.2 g (0.29 mol, 4 äq)  $\text{SOCl}_2$  unter Eis/Salz-Kühlung ( $0^\circ\text{C}$ - $5^\circ\text{C}$ ) zutropft. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionslösung 8h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend weitere 8h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch in etwa 200 ml Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und erneut mit 200 ml kaltem Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird zur Trockene eingeeengt. Das weissgelbe Rohprodukt wird durch Sublimation im Wasserstrahlvakuum bei  $80^\circ\text{C}$  sublimiert. Es werden 12.17 g (58 mmol, 77%) des weissen, kristallinen Produktes erhalten. Aus der wässrigen Phase konnte kein Produkt isoliert werden. **Das Produkt ist sehr aggressiv, Augen- und Hautkontakt ist unbedingt zu vermeiden!**

$^1\text{H-NMR}$ , 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ : (s, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ); 7.46 (s, 2H, H-py).

$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{NCl}_3) = 210.4 \text{ g/mol}$

Elementar-Analyse	C %	H %	N %
Theoretisch	39.92	2.87	6.65
Gefunden	39.70	3.10	6.59

5.1.5.a  $N,N'$ -[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(S)-prolin] dichlorohydrat, (Cl-(S,S)-promp · 2HCl). (Schema 2.1.2.2)

10.6 g (91.9 mmol) S-Prolin und 4 g (0.1 mol) NaOH werden in 100 ml  $\text{MeOH}_{\text{abs}}$  gelöst. Unter starkem Rühren werden 7.7 g (36.76 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin in 80 ml  $\text{MeOH}_{\text{abs}}$  zutropft. Nach erfolgter Zugabe wird 24h zum Rückfluss erhitzt, wobei der pH-Wert der Reaktionsmischung mit Hilfe einer NaOH-Lösung (4 M in MeOH) und Phenolphthalein als Indikator auf 9.5 eingestellt wird. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen NaCl abfiltriert.

Das Filtrat wird mit  $\text{HCl}_{\text{konz}}$  auf  $\text{pH} = 7$  gebracht und zur Trockene eingeeengt. Der gelbliche Rückstand enthält neben dem gewünschten Produkt noch das im Überschuss eingesetzte Prolin. Zur Reinigung wird das in etwa 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöste Rohprodukt auf einem Kationenaustauscher (Dowex, 50 x 8, 200-400 mesh,  $\text{H}^+$ ) fixiert, mit etwa 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und schliesslich mit  $\text{NaOH}$  (0.05 M) eluiert. Die Eluatfraktionen, die den Liganden Cl-(S,S)-promp enthalten (DSC, Silicagel, F-246; Laufmittel:  $\text{BuOH}/\text{HAc}/\text{H}_2\text{O} = 2/1/1$ ) werden zur Trockene eingeeengt. Der ölige, gelbe Rückstand wird in einem Minimum an  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 0.5 ml  $\text{HCl}_{\text{conc}}$  und 5 ml  $\text{EtOH}$  versetzt. Anschliessend wird tropfenweise Aceton bis zum Auftreten einer leichten, weissen Trübung zugetropf. Der Ligand kristallisiert innerhalb weniger Stunden bei  $4^\circ\text{C}$  aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren werden 10.92 g (22.9 mmol, 62.4 %) Cl-(S,S)-promp in Form von feinen, weissen Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ , 200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ : 2.15 (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ (Pyrrol.)); 2.52 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ (Pyrrol.)), 3.32 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ (Pyrrol.)); 3.83 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ (Pyrrol.)), 4.18, 4.24 (dd, 2H,  $-\text{C}^*-\text{H}$ ); 4.54, 4.66 (dd, 4H,  $\text{py-CH}_2-\text{N-}$ ); 7.59 (s, 2H,  $\text{H-py}$ ).

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}(\lambda)$ :  $-75.45^\circ(365)$ ;  $-27.5^\circ(578)$  ( $c = 0.00334\text{g/ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$M(\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_3) = 440.5 \text{ g/mol}$

Elementar-analyse	C %	H %	N %	Cl %
theoretisch	46.3	5.50	9.54	24.1
gefunden	46.5	5.47	9.58	23.1

### 5.1.5.b $\text{N,N}'$ -[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(R)-prolin] dichlorohydrat, (Cl-(R,R)-promp · 2HCl)

Die Synthese des Cl-(R,R)-promp verläuft wie unter 5.1.5.a für das S-Enantiomer beschrieben, indem 3.5 g R-Prolin (30.6 mmol) und 1.5 g (37.5 mmol) in 150 ml  $\text{MeOH}$  mit 4.2 g (11.3 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl) (4-chloro)pyridin in 150 ml  $\text{MeOH}$  umgesetzt werden.

Nach zweimaligem Umkristallisieren werden 2.8 g (6.35 mmol, 56 %) des weissen, kristallinen Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ , 200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ : 2.15 (m, 6H,  $-\text{CH}_2$ -(Pyrrol.)); 2.51 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ -(Pyrrol.)), 3.32 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ -(Pyrrol.)); 3.83 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ -(Pyrrol.)); 4.18, 4.24 (dd, 2H,  $-\text{C}^*-\text{H}$ ); 4.54, 4.66 (dd, 4H, py- $\text{CH}_2$ -N), 7.59 (s, 2H, H-py).

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  ( $\lambda$ ): + 77.1° (578); + 26.8° (365) ( $c = 0.00389\text{g}/10\text{ ml}$ )

#### 5.2.1.a $\text{N,N}'$ -[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin], (**(S,S)**-malmp)

Die Synthese erfolgt 5.1.5.a entsprechend, indem eine Lösung von 8.0 g (78.0 mmol) Natrium N-Methyl-(S)-alanin [53] und 3.2 g (80 mmol) NaOH in 200 ml  $\text{MeOH}_{\text{abs}}$  bei 50°C mit 5.3 g (30.0 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin in 200 ml  $\text{MeOH}_{\text{abs}}$  umgesetzt werden. Kristallisation erfolgt aus EtOH/Aceton bei Raumtemperatur. Nach zweimaligem Umkristallisieren werden 4.77 g (154 mmol, 51.3 %) (S,S)-malmp in Form von feinen, weissen Nadeln erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ , 200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ : 1.54 (d, 6H,  $\text{C}^*-\text{CH}_3$ ); 2.86 (s, 6H, N- $\text{CH}_3$ ); 4.57 (m, 4H, py- $\text{CH}_2$ -N-); 7.47 (d, 2H, H-py), 7.94 (t, 1H, H-py).

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  ( $\lambda$ ): -54.5 °(365); -14.9 °(578) ( $c = 0.003287\text{ g/ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$M_{\text{th}}(\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4) = 309.4\text{ g/mol}$ ;  $M_{\text{dtr}} = 332.2\text{ g/mol}$

#### 5.2.1.b $\text{N,N}'$ -[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(R)-alanin], (**(R,R)**-malmp)

Die Synthese erfolgt 5.2.1.a entsprechend, indem 5.9 g (60.0 mmol) Natrium N-Methyl-(R)-alanin und 2.4 g (60.0 mmol) NaOH in 200 ml  $\text{MeOH}_{\text{abs}}$  mit 4.0 g (23.0 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin in 200 ml  $\text{MeOH}_{\text{abs}}$  umgesetzt werden. Kristallisation erfolgt aus EtOH/Aceton bei Raumtemperatur. Nach zweimaligem

Umkristallisieren werden 3.7 g (11.4 mmol, 49.6 %) (R,R)-malmp in Form von feinen, weissen Nadeln erhalten.

$[\alpha]_D^{25}$  ( $\lambda$ ): +54.9 °(365); +14.9 °(578) ( $c = 0.002893$  g/ml, H<sub>2</sub>O).

$M_{th}(C_{15}H_{23}N_3O_4) = 309.4$  g/mol;  $M_{lit} = 326.4$  g/mol

### 5.2.2 N,N'-[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin], (Cl-(S,S)-malmp)

Die Synthese erfolgt 5.2.1.a entsprechend, indem 1.4 g (13.0 mmol) Natrium N-Methyl-(S)-alanin und 0.6 g (15.0 mmol) NaOH in 100 ml MeOH<sub>abs</sub> mit 1.1 g (5.4 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)(4-chloro)pyridin in 100 ml MeOH<sub>abs</sub> umgesetzt werden. Kristallisation erfolgt aus EtOH/Aceton bei Raumtemperatur.

Es werden 0.62 g (1.8 mmol, 33 %) Cl-(S,S)-malmp als weisses Puder erhalten.

$M_{th}(C_{15}ClH_{22}N_3O_4) = 343.5$  g/mol.

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 1.54 (d, 6H, C\*-CH<sub>3</sub>); 2.86 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); 3.9 (m, 2H, C\*-H); 4.58 (m, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N-); 7.56 (s, 1H, H-py).

### 5.2.3 N,N'-[(4-Methoxypyridin-2,6-diyl)bis(methylen)] bis[N-methyl-(S)-alanin], (MeO-(S,S)-malmp)

Die Synthese erfolgt 5.2.1.a entsprechend, indem Natrium N-methyl-(S)-alanin und NaOH in 100 ml MeOH<sub>abs</sub> mit 2,6-Bis(chloromethyl)(4-Methoxy)pyridin in 100 ml MeOH<sub>abs</sub> umgesetzt werden. Das Rohprodukt wird zur Komplexsynthese eingesetzt (5.3.4).

$M_{th}(C_{16}H_{25}N_3O_5) = 339.3$  g/mol

**5.3.1.a** [Aqua{N,N'-[(4-chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(S)-prolin]}  
Cobalt(III)]-perchlorat Natriumperchlorat dihydrat,  
(A-[Co(Cl-(S,S)-promp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> · NaClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)

Eine dunkelgrüne Lösung von 2.2g (6.3 mmol) Na<sub>3</sub>[Co(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 3H<sub>2</sub>O in 150 ml H<sub>2</sub>O wird mit 0.2 g Aktivkohle versetzt. 2.5g (5.6 mmol) Cl-(S,S)-promp · 2HCl in 80 ml H<sub>2</sub>O werden unter stetigem Rühren langsam zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird während 8h auf 50°C erwärmt, wobei der pH-Wert mit Eisessig auf 6.5 eingestellt wird. Nach dem Abkühlen wird von der Aktivkohle abfiltriert. Das dunkelrote Filtrat wird auf einem Kationenaustauscher (Sephadex SP C-25, Na<sup>+</sup>) fixiert, mit 1l H<sub>2</sub>O gewaschen und mit NaClO<sub>4</sub> (1%) eluiert. Die rote Fraktion, die den gewünschten Komplex enthält wird auf ein kleines Volumen eingeeengt und der Überschuss an ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> wird durch Elution über eine Sephadex-Säule (SG-10, 120 cm, Ø 4 cm) abgetrennt. Das Eluat wird auf etwa ein Zehntel seines Volumens eingeeengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert der rote Komplex aus. Nach Rekrystallisation werden 1.32 g und aus der Mutterlauge zusätzlich 0.18 g des Komplexes erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 34 %.

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 2.02 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 2.22 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 2.55 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 3.14 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 3.89,3.95 (dd, 2H, -C\*-H); 4.57,4,98 (dd, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N); 7.77 (s, 2H, H-py).

CD: Δε (λ): -1.36 (369.5), +1.35 (498), -0.25 (569)

UV:ε (λ):240.2 (366), 47.00 (421), 290.0 (506)

M(C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>15</sub>CoNa) = 700.68 (entspricht RSA)

M(C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>13</sub>CoNa) = 664.68 g/mol (getrocknet, ohne Kristallwasser)

Elementar- analyse	C %	H %	N %	Cl %
theroetisch	30.7	3.34	6.32	16.0
Gefunden	28.4	3.42	6.01	15.4

**5.3.1b** [Aqua{N,N'-[(4-chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(R)-prolin]}  
Cobalt(III)-perchlorat Natriumperchlorat dihydrat,  
( $\Delta$ -[Co(Cl-(R,R)-promp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> · NaClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)

Die Synthese verläuft wie für das Enantiomer (5.3.1a) indem 1.5 g (3.4 mmol) Cl-(R,R)-promp · 2HCl mit 1.3 g (1.7 mmol) Na<sub>3</sub>[Co(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 3H<sub>2</sub>O umgesetzt werden.

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 2.02 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 2.21 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 2.53 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 3.14 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-(Pyrrol.)); 3.90, 3.95 (dd, 2H, C\*-H); 4.61, 4.99 (dd, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N); 7.77 (s, 2H, H-py).

CD: Δε (λ): +1.55 (369.5), -1.41 (498), +0.32 (569).

UV:ε (λ): 249.0 (366), 56.57 (421), 291.3 (506).

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 2.02 (m, 6H, CH<sub>2</sub> (Pyrrol.)); 2.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Pyrrol.)); 2.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Pyrrol.)); 3.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub> (Pyrrol.)); 3.90, 3.95 (dd, 2H, C\*-H); 4.61, 4.99 (dd, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N); 7.76 (s, 2H, H-py).

CD: λ, nm (Δε): 369.5 (+1.55); 498 (-1.41); 569 (+0.32).

UV: λ, nm (ε): 368 (249.0); 424 (56.57); 506 (291.3).

M(C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>CoNa) = 700.68 g/mol

**5.3.2** [Aqua{N,N'-[(pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin]}  
Cobalt(III)-perchlorat, ([Co((S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>)

3.3 g (9.9 mmol) (S,S)-malmp werden in wässriger Lösung mit 4 g (16.8 mmol) CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O vorgelegt. Der pH-Wert wird mit (NaAc/HAc) auf 4-5 eingestellt. Oxidation erfolgt durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%). Bei 20°C wird Luft durch die Reaktionslösung geblasen. Die Reaktion wird spektropolarimetrisch verfolgt. Die Spektren nach 24h und 48h sind identisch. Wie in [21] erläutert, wird bei der Synthese ein Gemisch aus zwei Co<sup>III</sup>-Produkten gebildet. Die Reaktionslösung wird auf einem Kationenaustauscher (Sephadex SP, C-25, Na<sup>+</sup>, Ø = 3cm, l = 1m) fixiert. Durch Elution mit 500 ml H<sub>2</sub>O werden die Nebenprodukte abgetrennt.

Durch Elution mit einem Phosphatpuffer (pH = 8.4, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0.05 M) werden zwei etwa gleich starke Banden erhalten. Die erste Fraktion endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup>, wird vollständig von der zweiten Fraktion exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> abgetrennt. Der pH der beiden Fraktionen wird mit HClO<sub>4</sub> (10%) auf 3-4. eingestellt und die so erhaltenen Perchloratsalze der Komplexe über Ionentauscher (Sephadex G-10) von überschüssigen Salzen durch Elution mit H<sub>2</sub>O abgetrennt. Die resultierenden Lösungen werden stark konzentriert. Es werden etwa 10<sup>-3</sup> M Lösungen in KNO<sub>3</sub> (0.1 M) angesetzt und potentiometrisch mit NaOH (0.05 M) titriert. Auf diese Weise werden die genauen Konzentrationen und die pKa-Werte der Fraktionen bestimmt. Durch Aufnahme der CD-Spektren und UV-Spektren dieser Lösungen werden die Δε-Werte bzw. die ε-Werte von endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> bestimmt. Anhand der CD-Spektren der Reaktionsprodukte kann sowohl das Verhältnis der beiden Fraktionen als auch die Gesamtausbeuten der Diastereoisomeren bestimmt werden. Bei einer Gesamtausbeute von 56% wird ein Verhältnis von 35(+/- 5) zu 65(+/- 5) von endo- zu exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> erhalten. Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit des Diastereoisomerenverhältnisses wird die Reaktion bei 50°C und 70°C wiederholt und ebenfalls spektropolarimetrisch verfolgt. Im ersten Fall nimmt die Gesamtausbeute nach 2 Tagen, im zweiten Fall bereits nach 24h Reaktionszeit ab, wobei die relative Konzentration von exo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> zunimmt. Die besten Ergebnisse werden bei 20°C und 24h Reaktionszeit erhalten.

**a) Δ-endo-[Co((S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>**

CD: Δε(λ): +1.97 (540); +0.37 (363).

UV: ε(λ) : 220 (507).

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 1.52 (d, 6H, C\*-CH<sub>3</sub>); 3.04 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); 4.23 (q, 2H, C\*-H); 4.81(dd, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N-); 7.51 (d, 2H, H-py); 8.03 (t, 1H, H-py).

**b)  $\Lambda$ -exo-[Co((S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>**

CD:  $\Delta\epsilon(\lambda)$ : -1.72 (367).

UV:  $\epsilon(\lambda)$ : 273 (507).

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 1.51 (d, 6H, C\*-CH<sub>3</sub>); 2.97 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); 3.64 (q, 2H, C\*-H); 4.77 (dd, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N-); 7.68 (d, 2H, H-py); 8.14 (t, 1H, H-py).

**5.3.3 [Aqua{N,N'-[(4-chloropyridin-2,6-diy)]bis(methylen)}bis[N-methyl-(S)-alanin]} Cobalt(III)]-perchlorat und [Aqua{N,N'-[(4-methoxypyridin-2,6diyl)]bis (methylen)}bis[N-methyl-(S)-alanin]} Cobalt(III)]-perchlorat,  $\Lambda$ -exo-[Co(Cl-(S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> und  $\Lambda$ -exo-[Co(MeO(S,S)malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>**

Die Synthese der substituierten Komplexe erfolgt nach 5.3.2 durch Reaktion der rohen Liganden mit einem Überschuss an CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O. Die Auftrennung über Kationentauscher führt in beiden Fällen zu zwei Fraktionen: endo-[Co<sup>III</sup>(Cl-(S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(Cl-(S,S)-malmp)]<sup>+</sup> bzw. endo-[Co<sup>III</sup>(MeO-(S,S)-malmp)]<sup>+</sup> exo-[Co<sup>III</sup>(MeO-(S,S)-malmp)]<sup>+</sup>. Eine vollständige Charakterisierung der Komplexe konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Die CD-Spektren und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der substituierten und unsubstituierten Komplexe zeigen jedoch grosse Übereinstimmungen, weswegen analoge Konfigurationen angenommen werden. Die Konfigurationen von exo-[Co<sup>III</sup>(Cl-(S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und exo-[Co<sup>III</sup>(MeO-(S,S)-malmp)]<sup>+</sup> konnten über Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

**$\Delta$ -endo-[Co(Cl-(S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>**

CD:  $\lambda_{\text{max}}$ : 541 nm (+), 366 nm (+).

$\Lambda$ -exo-[Co(Cl-(S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>

CD:  $\lambda_{\text{max}}$ : 500 nm (+), 367 nm (-).

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 1.52 (d, 6H, C\*-CH<sub>3</sub>); 2.96 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); 3.64 (q, 2H, C\*-H); 4.74 (dd, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N-); 7.79 (s, 2H, H-py).

$\Delta$ -endo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>

CD:  $\lambda_{\text{max}}$ : 537 nm (+), 366 nm (+).

$\Lambda$ -exo-[Co(MeO-(S,S)-malmp)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub>

CD:  $\lambda_{\text{max}}$ : 497 nm (+), 366 nm (-).

<sup>1</sup>H-NMR, 200 MHz, D<sub>2</sub>O: 1.48 (d, 6H, C\*-CH<sub>3</sub>); 2.92 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>); 3.59 (q, 2H, C\*-H); 4.59 (dd, 4H, py-CH<sub>2</sub>-N-); 7.73 (s, 2H, H-py).

## 5.4 Chemikalien

Die für die Synthesen verwendeten Chemikalien (Reinheitsgrad puriss p.a. bzw. purum p.a.) wurden von Fluka bezogen. Absolutes Ethanol und Methanol wurde durch Versetzen der technisch reinen Lösungsmittel mit Na bzw. Mg und anschließende Destillation erhalten. SOCl<sub>2</sub> (purum) und Aceton (technisch) wurden vor der Verwendung destilliert. Technisch reines CHCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Sämtliche für die analytischen Messungen und Kinetikmessungen verwendeten Chemikalien besaßen Reinheitsgrad puriss p.a. (Fluka). Messlösungen wurden in bidestilliertem Wasser angesetzt.

## 5.5 Geräte

Kernresonanz Spektroskopie:	Varian Gemini-200
Polarimetrie:	Perkin Elmer 241
Potentiometrie:	Metrohm Multi-Dosimat 645, Dosimat 655, Potentiograph E 536
Spektrophotometrie:	Cary 1E Uvicon 930
Spektropolarimetrie:	Jasco 710 Jasco 500 C
Röntgenstrukturanalyse:	4-Kreisdiffraktometer Siemens-Stoe AEDR2; Graphit-Monochromator ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Cyclische Voltammetrie	Metrohm Polarecord E 505, E 605 Metrohm VA Scanner E 612 Hewlett-Packard X-Y Recorder 7040 A

## 6. Zusammenfassung

Ein Thema der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von Elektronentransfer-Reaktionen von chiralen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen mit optisch aktiven  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen. Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Erforschung der Stereospezifität der Synthesen von chiralen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen und deren milieuhängigen Isomerisierungsmechanismen.

Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung der neuen Liganden  $\text{N,N}'$ -[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(S)-prolin] (Cl-(S,S)-promp) und  $\text{N,N}'$ -[(4-Chloropyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(R)-prolin] (Cl-(R,R)-promp) sowie deren Cobalt(III)-Komplexe besprochen. Die Koordination der Liganden erfolgt stereospezifisch. Durch die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen werden die Strukturen der Komplexe zu  $\Lambda$ -{[Co(Cl-(S,S)-promp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> · NaClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O} und  $\Delta$ -{[Co(Cl-(R,R)-promp)H<sub>2</sub>O] ClO<sub>4</sub> · NaClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O} bestimmt.

Darüber hinaus werden verschiedene Synthesewege zur Darstellung von [Aqua{N,N}'-(pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methyl-(S)-alanin] Cobalt(III)-perchlorat ([Co(malmp)H<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub>) vorgestellt. Im Gegensatz zu den anderen bereits bekannten Liganden des gleichen Grundgerüsts koordiniert der Ligand  $\text{N,N}'$ -[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methylalanin] (malmp) nicht diastereospezifisch an ein Cobalt(III)-Zentrum. Zwei Diastereoisomere, *endo*-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup> und *exo*-[Co<sup>III</sup>(malmp)]<sup>+</sup>, konnten aufgrund ihrer stark unterschiedlichen pK<sub>a</sub>-Werte säulenchromatographisch aufgetrennt werden. Durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Diastereoisomeren und basierend auf der bereits bekannten Struktur von  $\Lambda$ -*endo*-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)]ClO<sub>4</sub> wird dem zweiten Isomeren die Struktur  $\Lambda$ -*exo*-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)]<sup>+</sup> zugeordnet. Die Röntgenstrukturanalysen, sowie die grosse Übereinstimmung der CD- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Analogen  $\Lambda$ -*exo*-[Co<sup>III</sup>(Cl-(S,S)-malmp)]<sup>+</sup> und  $\Lambda$ -*exo*

$-\text{[Co}^{\text{III}}(\text{MeO}-(\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  unterstützen diese Zuordnung. Das Isomerengleichgewicht zwischen  $\text{endo-}[Co^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[Co^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  wird offensichtlich durch die Konformation der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Substituenten einerseits und die Wechselwirkung des  $\alpha$ -Substituenten mit dem Pyridinring andererseits bestimmt.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit werden Elektronentransfer-Reaktionen von chiralen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexen  $[\text{Co}(\text{L})\text{H}_2\text{O}]^+$  mit optisch aktiven  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen  $[\text{Fe}(\text{L}')]^+$  untersucht. Gestützt auf die Ergebnisse früherer Arbeiten, wird angenommen, dass die quantitative Reduktion der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplexe in Anwesenheit von Ascorbinsäure über einen "inner-sphere"-Mechanismus erfolgt, wobei der Vorläuferkomplex durch Ausbildung einer Brücke zwischen der sechsten Koordinationsstelle des  $\text{Fe}(\text{II})$ -Komplexes und den beiden Sauerstoffatomen einer Carboxylatgruppe des Liganden am Cobalt(III)-Komplex entsteht.

Von besonderem Interesse ist die Auswirkung der Variation der elektronischen Eigenschaften der koordinierten Liganden mit L und L' = Cl-promp, N,N'-[(4-Methoxypyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(S)-prolin] (MeO-promp) und N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[(S)-prolin] (promp). Die Substituenten befinden sich in der vierten Position des Pyridinringes, d.h. die sterische Wechselwirkung bei der Ausbildung des Vorläuferkomplexes ist für alle Kombinationen identisch. Die Tendenzen in den globalen, binuklearen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass sich die Modifikation der Elektronenverteilung an den Metallzentren und in den koordinierten Liganden durch die elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die Bildungskonstante des Vorläuferkomplexes  $K_f$  und/oder die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers  $k_{\text{ET}}$  auswirkt.

Bei den Reaktionen von  $\text{endo-}[Co^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und  $\text{exo-}[Co^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  mit  $[\text{Fe}(\text{L}')]^+$  (L' = malmp, N,N'-[(Pyridin-2,6-diyl)bis(methylen)]bis[N-methylalanin] (alamp), promp) steht die Untersuchung des Einflusses der  $\alpha$ - und  $\beta$

-Substituenten auf die binukleare Geschwindigkeitskonstante im Vordergrund. Es wird deutlich, dass die Variation der Konformation der Substituenten in direkter Beziehung zu der Bildungskonstante des Vorläuferkomplexes  $K_f$  steht. Basierend auf Stereoselektivitätsbestimmungen wird angenommen, dass das Isomergleichgewicht in  $[\text{Fe}(\text{malmp})]$  stark auf der Seite der endo-Konfiguration liegt.

Das Hauptgewicht dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von Isomerisierungsreaktionen der  $[\text{Co}(\text{malmp})]^+$ -Komplexe. Es werden die elektronentransfer-induzierte Isomerisierung in saurer Lösung sowie die basenkatalysierte Epimerisierung der Diastereoisomeren endo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  diskutiert.

Die elektronentransfer-induzierte Isomerisierung verläuft über einen dissoziativen Mechanismus in den  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexen. Die reinen Isomere endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  werden mit  $[\text{Fe}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$  in Abwesenheit von Ascorbinsäure reduziert. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht von  $\text{Co}^{\text{III}}$ -,  $\text{Co}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies. Unabhängig von der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Anfangskonzentration und dem Ausgangsisomeren von  $\text{Co}^{\text{III}}$  (endo- oder exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$ ) stellt sich ein Gleichgewicht ein, das stark auf der Seite des endo-Isomeren liegt. Die Oxidation von  $[\text{Co}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]$  mit  $[\text{Fe}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  führt zu entsprechenden Resultaten. Der Reaktionsmechanismus der Isomerisierungsreaktion wird quantitativ erfasst.

Wie durch Protonen-NMR-Messungen in  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$  gezeigt wird, findet in basischer Lösung ein Austausch der  $\alpha$ -Wasserstoffatome des koordinierten Liganden in endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})\text{OH}]$  und exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})\text{OH}]$  statt. Der Austausch geht mit der Epimerisierung der chiralen Kohlenstoffatome einher, wobei die Konfiguration am Metallzentrum unverändert bleibt. Die Reaktion von  $\Lambda$ -exo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})\text{OH}]$  führt zur Bildung von  $\Lambda$ -endo- $[\text{Co}^{\text{III}}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})\text{OH}]$ , wobei  $\Lambda$ - $[\text{Co}((\text{S},\text{R})\text{-malmp})\text{OH}]$  als Zwischen-

produkt gebildet wird. Eine entsprechende Reaktion von  $\Delta$ -endo-[Co<sup>III</sup>((S,S)-malmp)OH] führt zur Bildung einer kleinen Menge  $\Delta$ -[Co((S,R)-malmp)OH],  $\Delta$ -exo-[Co<sup>III</sup>((R,R)-malmp)OH] kann jedoch nicht nachgewiesen werden.

## 7. Résumé

Dans une partie de cette thèse nous avons étudié des réactions de transfert d'électron entre des complexes chiraux de  $\text{Co}^{\text{III}}$  et de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Les complexes sont formés à partir de différents ligands pentadentés. Des études précédentes ont montré que le mécanisme du transfert d'électron d'un tel système est du type sphère interne. Le complexe de transition est formé par une liaison entre un des deux groupes carboxylates du ligand pentadenté du complexe de  $\text{Co}^{\text{III}}$  et la sixième position de coordination du complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

La coordination des Ligands  $\text{N,N}'\text{-}[(\text{Pyridine-2,6-diyl})\text{bis}(\text{méthylène})]\text{bis}[\text{proline}]$  (pomp),  $\text{N,N}'\text{-}[(4\text{-Méthoxyypyridine-2,6-diyl})\text{bis}(\text{méthylène})]\text{bis}[\text{proline}]$  (MeO-pomp) et  $\text{N,N}'\text{-}[(4\text{-Chloropyridine-2,6-diyl})\text{bis}(\text{méthylène})]\text{bis}[\text{proline}]$  (Cl-pomp) aux centres métalliques s'effectue de manière diastéréospécifique. Le substituant à la quatrième position de la pyridine influence la distribution électronique au niveau du centre métallique ainsi qu'au niveau du ligand coordonné.

Lors de la formation du complexe de transition les interactions stériques sont identiques pour tous les couples rédox. La variation des constantes de vitesse du deuxième ordre en fonction du substituant montre que la distribution électronique influence la constante de formation du complexe de transition ainsi que la constante de vitesse du transfert d'électron.

Lors de la réaction d'un sel de  $\text{Co}^{\text{III}}$  avec le ligand  $\text{N,N}'\text{-}[(\text{Pyridine-2,6-diyl})\text{bis}(\text{méthylène})]\text{bis}[\text{N-méthyl-alanine}]$  (malmp) deux diastéréoisomères sont formés: endo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  et exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$ . Dans le complexe endo les deux substituants en positions  $\alpha$  et  $\beta$  sont en conformation décalée, alors que dans le complexe exo ils sont en conformation éclipsée.

Une voie de synthèse plus performante de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]$  à partir de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  est décrite.

Les études des réactions de transfert d'électron entre les diastéréoisomères de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  et des complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  avec les ligands malmp, promp et N,N'-[(Pyridine-2,6-diyl)bis(méthylène)]bis[alanine] (alamp) ont montré que la variation de l'arrangement stérique des substituants en position  $\alpha$  et  $\beta$  des ligands influence surtout la constante de formation du complexe de transition.

La deuxième partie de ce travail traite des réactions d'isomérisation des complexes de  $[\text{Co}(\text{malmp})]^+$  dans des milieux différents.

En solution acide la réduction des complexes endo- et exo- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{malmp})]^+$  par  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  est suivie de l'isomérisation des espèces de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{malmp})]$  via un mécanisme dissociatif. On obtient un complexe de configuration inversée. Dans des complexes de  $\text{Co}^{\text{III}}$  et de  $\text{Co}^{\text{II}}$  la configuration endo est favorisée.

En solution basique l'échange des atomes hydrogènes des centres chiraux des ligands provoque l'inversion de la configuration du ligand coordonné. Lors de la réaction de  $\Lambda$ -exo- $[\text{Co}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  avec  $\text{OH}^-$  l'épimérisation des deux centres chiraux du ligand se produit. Le complexe  $\Lambda$ -endo- $[\text{Co}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})]^+$  est formé par l'intermédiaire de  $\Lambda$ -meso- $[\text{Co}((\text{R},\text{S})\text{-malmp})]^+$ . A partir du complexe  $\Delta$ -endo- $[\text{Co}((\text{S},\text{S})\text{-malmp})]^+$  l'intermédiaire  $\Delta$ -meso- $[\text{Co}((\text{R},\text{S})\text{-malmp})]^+$  est formé, mais non le  $\Delta$ -exo- $[\text{Co}((\text{R},\text{R})\text{-malmp})]^+$ .

## Literaturverzeichnis

- [1] S. K. Chapman, A. R. Mount, *Nat. Prod. Rep.* (1995) 93.
- [2] G. Lendon, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 160.
- [3] R. J. Cave, P. Siders, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 1436.
- [4] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5758.
- [5] K. Bernauer, *Metal Ions in Biological Systems*, 27, (1991), Marcel Dekker, Inc. N.Y.-Basel-Hong Kong.
- [6] K. Bernauer, M. Monziona, P. Schürmann, V. Viette, *Helv. Chim. Acta*, 73 (1090) 346.
- [7] P. Jauslin, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (1994).
- [8] L. Verardo, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (1996)
- [9] C. Nusbaumer, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel (1996)
- [10] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5133.
- [11] E. J. Corey, J. C. Bailar, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2620.
- [12] A. M. Bond, T. W. Hambley, D. R. Mann, M. R. Snow, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2257.
- [13] R. G. Denning, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1056.
- [14] N. A. P. Kane-Maguire, T. W. Hanks, D. G. Jurs, R. M. Tollison, A. L. Heatherington, L. M. Ritzthaler, L. M. McNulty, H. M. Wilson, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 1121.
- [15] F. R. Keene, G. H. Searle, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2173.
- [16] M. Yamaguchi, S. Yamamatsu, T. Furusawa, S. Yano, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2010.
- [17] D. A. Buckingham, C. R. Clark, A. J. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4050.
- [18] K. Bernauer, F. Gretillart, H. Stoeckli-Evans, R. Warmuth, *Helv. Chim. Acta*, 76 (1993) 545.
- [19] K. Bernauer, P. Pousaz, *Helv. Chim. Acta*, 67 (1984) 796.
- [20] M. Brorsom, T. Damhus, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1569.
- [21] K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary, H. J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, J. Porret, J.-J. Sauvain, *Helv. Chim. Acta*, 75 (1992) 2327.
- [22] K. Bernauer, D. Hugi-Cleary, H. J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, N. Brügger, C. Kressl, zur Korrektur eingereicht.
- [23] H. J. Hilgers, K. Bernauer, zur Korrektur eingereicht.

- [24] K. Bernauer, E. Fuchs, D. Hugl-Cleary, *Inorg. Chim. Acta*, 218 (1994) 73.
- [25] K. Bernauer, P. Pousaz, J. Porret, A. Jeanguenat, *Helv. Chim. Acta*, 71 (1988) 1339.
- [26] H. Takalo, P. Pasanen, J. Kankare, *Acta Chem. Scand.*, 42 (1988) 373.
- [27] J. S. Bradshaw, G. E. Maas, J. D. Lamb, R. M. Izatt, J. J. Christensen; *J. Am. Chem. Soc.*, 102(2) (1980) 467.
- [28] P. J. Crams, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6392.
- [29] J. S. Bradshaw, Y. Nakatsuji, P. Huszthy, B. E. Wilson, N. K. Dalley, R. M. Izatt, *Heterocycl. Chem.*, 23 (1986) 353.
- [30] B. E. Douglas, S. Yamada, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1561.
- [31] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Weinheim, 1991, p. 272 und Ref. darin.
- [32] J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 121.
- [33] D. P. Fay, N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1291.
- [34] R. C. Patel, J. F. Endicott, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6364.
- [35] H. Taube, *Ber. Bunsen-Gesellschaft.*, 76 (1972) 964.
- [36] P. Benson, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3826.
- [37] A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1016.
- [38] A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2352.
- [39] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A 32 (1976) 75.
- [40] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Weinheim, 1991, S. 260.
- [41] A. P. Szecsy, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1679.
- [42] R.D. Cannon in, *Electron Transfer Reactions*, Butterworth Ltd., 1980, S. 154/5.
- [43] R. C. Fay, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 348.
- [44] R.D. Gillard, M. G. Price, *J. Chem. Soc.*, A (1971) 2271 und 2274.
- [45] P. Tyle, F. Jursfk, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 60 (1995) 983.
- [46] C. Vichard, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, 1997.
- [47] M. F. Gilet, Thèse, Université de Neuchâtel, 1997.
- [48] A. M. Bond, D. J. Darensbourg, E. Mocellin, B. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6827.
- [49] P. Basu, S. B. Choudhury, S. Pal, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2680.
- [50] P. Basu, S. Pal, A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 977.
- [51] D. H. Williams, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4644.
- [52] P. K. Glascoe, F. A. Long, *J. Chem. Phys.*, 64 (1960) 188.
- [53] P. Quitt, J. Hellerbach, K. Vogler, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 327.