

1. Einleitung

1.1. Kooperativität von Metallionen in Metalloenzymen

Diverse Metalloenzyme ermöglichen die Aktivierung und Umwandlung kleiner Moleküle durch ein Zusammenspiel von zwei oder mehreren benachbarten Metallionen im aktiven Zentrum eines solchen Proteins. Solche Enzyme zeigen interessante Eigenschaften, die in analogen einkernigen Systemen nicht oder nur unzureichend auftreten.^[1] Beispiele, bei denen die Kooperativität von Metallionen in Metalloenzymen erst Transformationen ermöglichen, sind die Oxidation von Methan durch Methan-Monooxygenasen^[2] sowie die Hydrolyse von Phosphorsäureestern durch Phosphatasen^[3]. Weiterhin wird im Bereich biologischer Redoxtransformationen die Kopplung von Elektronen- und Protonenbewegung ausgenutzt, ein dort verbreitetes Konzept, welches im Folgenden näher diskutiert wird.

1.2. Der protonengekoppelte Elektronentransfer (*PCET*)

In der Biologie sind *PCET*-Reaktionen allgegenwärtig.^[4] Vor allem im Bereich bioenergetischer Reaktionen durch Metalloenzyme spielt der *PCET* eine wichtige Rolle. Das Zusammenspiel aus Elektronen- und Protonentransfer ermöglicht erst diverse Redoxtransformationen, wie z.B. die Oxidation von H₂O durch das Photosystem II, die Oxidation von H₂ durch Hydrogenasen, die Reduktion von O₂ der Cytochrom-*c*-Oxidase oder die Fixierung von N₂ durch Nitrogenasen.

Das Photosystem II, als das Musterbeispiel für *PCET*-Reaktionen in der Biologie, vollzieht die lichtgetriebene Wasseroxidation an einem Calcium-Mangan-Oxo-Komplex (*Oxygen-Evolving-Complex*, *OEC*).^[5] Lichtanregung eines Chlorophyllmoleküls (P₆₈₀) und das Auslösen dieses Zustandes durch ein gebundenes Plastochinon (Q_a) ermöglicht eine Ladungstrennung: ${}^{-}\text{Q}_a\text{-P}_{680}^{+}$. Ein anschließender ET von einem Tyrosin (TyrOH), gekoppelt an die Übertragung des Protons an einen benachbarten Histidinrest (His₁₉₀), bildet ein Tyrosinradikal. Eine Reaktion, die als *PCET*, unter Beteiligung mehrerer Zentren, beschrieben werden kann: ${}^{-}\text{Q}_a\text{-P}_{680}^{+} + \text{TyrOH} + \text{His}_{190} \rightarrow {}^{-}\text{Q}_a\text{-P}_{680} + \text{TyrO}^{\cdot} + \text{H-His}_{190}^{+}$. Das Tyrosinradikal ist das Oxidationsäquivalent für die Oxidation des *OEC* über mehrere ET- und PT-Schritte. Die schrittweise Oxidation der Mangan-Zentren des *OEC* über *PCET*- bzw. Redoxreaktionen, veranschaulicht in dem sogenannten KOK-Zyklus (Abbildung 1), bewirkt die Freisetzung von Sauerstoff. Insgesamt verhindern *PCET*-Schritte in der Photosynthese die Akkumulation an Ladungen und ermöglichen auf diese Weise einen Reaktionsweg über das Angleichen der Redoxpotentiale des *OEC*.^[6] Das Ausnutzen von *PCET*-Reaktionen gilt natürlich nicht nur in der Natur, sondern auch in molekularen Komplexen.

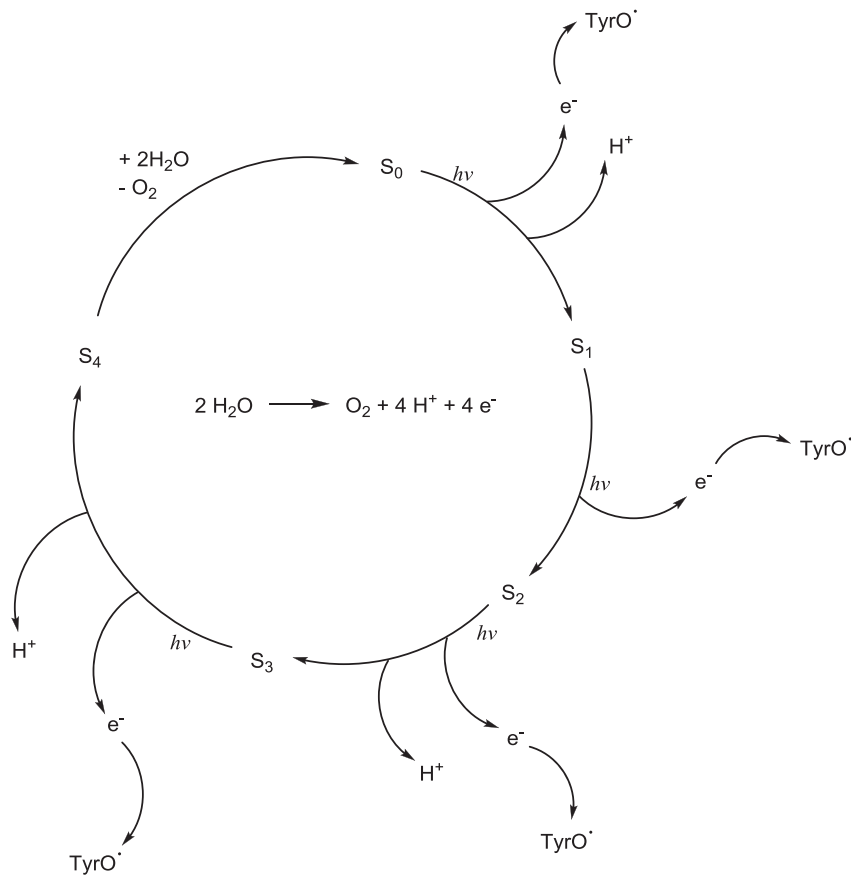
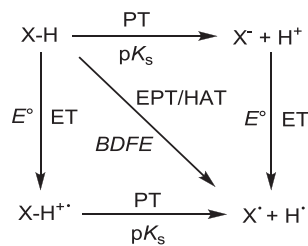


Abbildung 1: Die Sauerstoffentwicklung im OEC nach dem Kok-Zyklus mit dem Fokus auf den PT- und ET-Schritten.^[5]

Mittlerweile wird der Begriff protonengekoppelter Elektronentransfer (*PCET*) in einem sehr breiten Kontext verwendet, und zwar zur Beschreibung von Reaktionen, bei denen es zur Übertragung von Elektronen und Protonen kommt, ohne sich dabei auf einen möglichen Mechanismus zu beziehen.^[5] Der gekoppelte Transfer von Elektron und Proton kann über einen konzertierten Mechanismus oder eine Sequenz aus Elektronentransfer (ET) und Protonentransfer (PT) ablaufen. Ein simultaner Transfer von Elektron und Proton bedingt, dass kein diskretes Intermediat aus ET oder PT im Gleichgewicht mit der Umgebung gebildet wird. Zwei Szenarien werden in diesem Fall in der Literatur unterschieden: Im Fall des H-Atomtransfers (HAT) stammen sowohl das übertragene Elektron sowie das übertragene Proton von derselben Bindung eines Reaktanden, beim konzertierten Elektron- und Protontransfer (EPT) erfolgt der Transfer von Elektron und Proton ausgehend von unterschiedlichen Orbitalen. Eine klare Abgrenzung zwischen einer EPT- und einer HAT-Reaktion kann schwierig sein.^[5]



Schema 1: Thermodynamisches Quadratschema für eine $1e^-/1\text{H}^+$ -PCET-Reaktion.^[7]

PCET-Reaktionen werden üblicherweise mittels eines thermodynamischen Quadratschemas veranschaulicht (Schema 1). Die waagerechten Pfeile kennzeichnen den Protonentransfer,

beschrieben über die Dissoziationskonstante (K_s) und die senkrechten Pfeile den Elektronentransfer, beschrieben über das Redoxpotential (E°). Entsprechend wird ein konzertierter Reaktionsweg auf der Diagonalen dargestellt, beschreibbar über die freie Bindungsdissoziationsenergie ($BDFE$). Nach BORDWELL, TILSET und PARKER kann die $BDFE$ des konzertierten Schrittes über E° und K_s der Einzelschritte berechnet werden (Gleichung 1).^[8]

$$BDFE = 2.301RTpK_s + FE^\circ + c_G \quad (1)$$

R ist die Gaskonstante, T die Temperatur, F die FARADAY-Konstante und c_G eine von den Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Referenzelektrode abhängige, aber von der Art der Reaktanden unabhängige Konstante. Wird eine große Verschiebung des Redoxpotentials durch Deprotonierung bzw. eine starke Abhängigkeit des pK_s -Wertes vom Oxidationszustand des Metallions beobachtet, sind die Intermediate eines stufenweisen Reaktionspfads instabil und ein konzertierter Mechanismus begünstigt.^[9]

1.2.1. Elektrochemische Messungen zur Untersuchung von Redoxreaktionen

Die Elektrochemie bietet eine Reihe an nützlichen Werkzeugen wie die Cyclovoltammetrie (CV), die rotierende Scheibenelektrode, elektrochemische Impedanz-Messungen oder die Spektroelektrochemie zur Studie von *PCET*- bzw. Redoxreaktionen.

Abbildung 2 zeigt ein typisches Cylovoltammogramm einer Verbindung P, welche eine reversible Ein-Elektronenreduktion zu einer Verbindung Q eingeht.^[10] An einer Arbeitselektrode wird ein Potential, beginnend bei E_{Start} , angelegt, dieses linear bis zu einem Grenzwert E_λ erhöht und dort die Messrichtung umgekehrt. Der gemessene Strom ist abhängig von zwei Parametern: i) Dem Elektronentransfer zwischen Elektrode und Analyten (beschrieben über eine intrinsische Geschwindigkeitskonstante k°) und ii) Dem Transport des Analyten zur Elektrodenoberfläche (beschrieben über einen Koeffizienten für den Massetransport m_T).^[11]

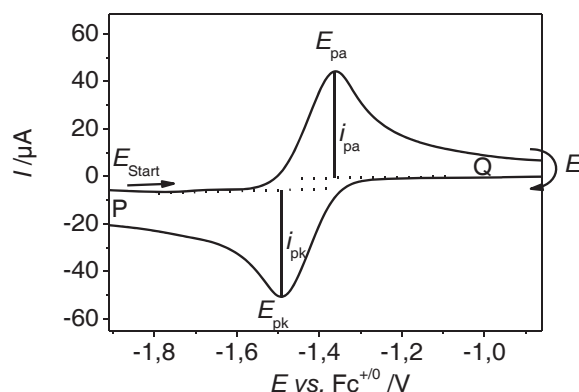


Abbildung 2: Wichtige Parameter in der Cyclovoltammetrie anhand einer typischen reversiblen Redoxwelle.

Eine elektrochemisch reversible Reaktion liegt vor, wenn der Elektronentransfer zwischen Elektrode und Analyten sehr viel schneller ist der Transport (über Diffusion) des Analyten zur Elektrodenoberfläche. Eine chemisch reversible Reaktion liegt vor, wenn die elektrochemisch generierte Verbindung stabil auf der CV-Zeitskala ist.^[11] Wichtige Parameter eines CVs sind

anodisches und kathodisches Peakpotential mit den zugehörigen Maximalströmen (Abbildung 2).

Nach der RANDLES-SEVCIK-Gleichung liefert eine Auftragung des Maximalstroms (i_p) als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit (v) den Diffusionskoeffizienten sowohl für reversible (Gleichung 2) wie irreversible Reaktionen (Gleichung 3).^[5]

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} \alpha^{1/2} A D_0^{1/2} C v^{1/2} \quad (2)$$

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) n^{3/2} \alpha^{1/2} A D_0^{1/2} C v^{1/2} \quad (3)$$

Die Zahl der übertragenen Elektronen beschreibt n , α ist ein Koeffizient für den Ladungstransfer, A die Elektrodenoberfläche und C ist die Konzentration der diffundierten Spezies. Der Diffusionskoeffizient kann experimentell über CV-Messungen in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit bestimmt werden.

Die Abhängigkeit des pH-Werts einer chemisch reversiblen PCET-Halbreaktion (hier beschrieben als Reduktion) kann über die NERNST-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 4).^[12]

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) - \frac{2.303mRT}{nF} \text{pH} \quad (4)$$

[Ox] ist die Konzentration der oxidierten Spezies, [Red] die Konzentration der reduzierten Spezies, E das gemessene Potential, n gibt die Anzahl übertragener Elektronen und m die Anzahl übertragener Protonen an. Bei Raumtemperatur gilt der bekannte POURBAIX-Term (Gleichung 5).^[12]

$$E = E^\circ - 0.059 \text{ mV} \frac{m}{n} \text{pH} \quad (5)$$

Ein POURBAIX-Diagramm, eine Auftragung von Halbwellenpotential (gemessen typischerweise mittels CV) als Funktion des pH-Werts, dient der Veranschaulichung von PCET-Reaktionen.^[13] Im pH-Wert abhängigen Bereich ermöglicht die Steigung aus E gegen den pH-Wert Aussagen über die Stöchiometrie von übertragenen Elektronen und Protonen. So spricht eine Steigung von 59 mV/pH für einen $1\text{H}^+/1\text{e}^-$ -Prozess, eine Steigung von 118 mV/pH entsprechend für einen $2\text{H}^+/1\text{e}^-$ -Prozess. Schnittpunkte aus pH-Wert abhängigen und pH-Wert unabhängigen Bereichen im POURBAIX-Diagramm ermöglichen eine Abschätzung der $\text{p}K_s$ -Werte der beteiligten Spezies. Weiterhin kennzeichnen pH-Wert unabhängige Bereiche das Redoxpotential für den reinen Elektronentransfer.^[13]

WANG und Mitarbeiter erstellten beispielsweise das POURBAIX-Diagramm des hochvalenten Eisenoxo-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{N4Py})]^{2+}$ ($\text{N4Py} = N,N$ -Bis(2-pyridylmethyl)-bis(2-pyridyl)-methylamin).^[14] Im wässrigen Medium lieferte das CV des Komplexes selbst für das $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ -Redoxpaar eine reversible Welle. Eine Steigung von 55 mV/pH im POURBAIX-Diagramm für das $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}$ -Redoxpaar ist konsistent mit einer $1\text{H}^+/1\text{e}^-$ -Übertragung.

Die Coulometrie wurde entwickelt um die Stoffmenge n einer oxidier- oder reduzierbaren Verbindung zu bestimmen.^[15] Durch Anlegen eines konstanten Potentials wird ein entsprechender Analyt an einer Arbeitselektrode oxidiert bzw. reduziert. Die vollständige

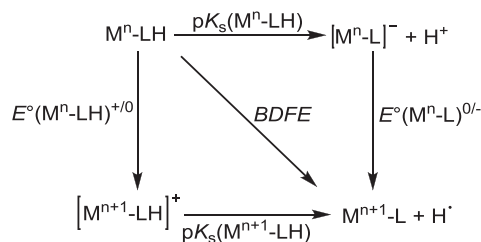
Umsetzung ist erreicht, wenn ein Stromabfall von 99% beobachtet wird. Die zu diesem Zeitpunkt umgesetzte Ladung Q ist nach dem FARADAY-Gesetz proportional zu n : $Q = n \cdot z \cdot F$. Bei bekannter Stoffmenge eines Analyten ermöglicht die Coulometrie analog die Zahl der übertragenen Elektronen z eines unbekanntes Redoxprozesses zu bestimmen.

Bei der Spektroelektrochemie (SEC) werden elektrochemische Messungen kombiniert mit spektroskopischen Techniken (z.B. IR oder UV/Vis). Dies ist sinnvoll um die verschiedenen Oxidationszustände von Komplexen anhand charakteristischer Unterschiede in den zugehörigen Spektren zu unterscheiden. Beispielsweise verfolgten BAITALIK und Mitarbeiter die elektrochemische Oxidation von $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{pzbzim})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{3+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin; $\text{H}_2\text{pzbzim} = \text{Pyrazolyl-3,5-bis(benzimidazol)}$) mittels UV/Vis.^[16] Die Oxidation der $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ - zur $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Spezies erfolgt schrittweise über zwei PCET-Prozesse, beobachtbar durch die Abnahme der Intensität von LMCT-Banden (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*) bei niedrigen Wellenlängen und einem Anstieg an MLCT-Banden (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*) bei höheren Wellenlängen.

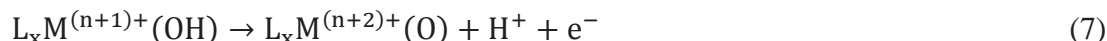
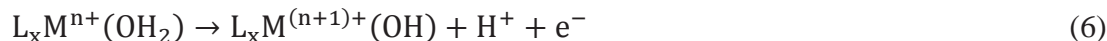
Die Verwendung der IR-SEC ist, besonders im Bereich der Carbonyl-Komplexe, eine wichtige Methode um die Intermediate der elektrochemischen Reduktion eines Elektrokatalysators zu identifizieren.^[17] Aufeinanderfolgende Redoxprozesse können weiterhin nicht nur unter inerten Bedingungen, sondern auch in Anwesenheit eines Substrats verfolgt werden, wodurch Informationen über die katalytisch aktive Spezies sowie Produkte der katalytischen Reaktion erhalten werden können. So präsentierten KUBIAK und Mitarbeiter das IR-SEC-Experiment von $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ unter N_2 -Atmosphäre.^[18] In Lösung zeigt $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ die typischen CO-Schwingungsfrequenzen eines *facialen* Tricarbonyl-Komplexes. Beim Anlegen eines für die Reduktion von $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ ausreichend hohen Potentials wurde im IR-Spektrum die Abnahme der CO-Banden von $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ beobachtet, sowie ein gleichzeitiges Erscheinen neuer CO-Banden. Solche neuen CO-Schwingungsfrequenzen waren charakteristisch für das Dimer $[\text{Mn}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$. Dieses Ergebnis bedeutete, dass die Reduktion von $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ eine auf der IR-Zeitskala schnelle Dissoziation des Bromidions, sowie die anschließende Dimerisierung induziert. Nachfolgend war das Verfolgen der Reduktion von $[\text{Mn}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$, zu einer Spezies identifiziert als $[\text{Mn}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$, über die IR-SEC möglich. Insgesamt konnte also die Reduktionschemie von $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ -Systemen hauptsächlich über die IR-Spektroelektrochemie aufgeklärt werden.

1.2.2. PCET von Übergangsmetallkomplexen

Die thermochemischen Daten einer Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen sowie PCET-Reaktionen, die solche Komplexe eingehen, sind in der Literatur bekannt.^[19] In der Regel erfolgt eine Redoxreaktion am Metallzentrum, gekoppelt an die Protonierung bzw. Deprotonierung am Liganden (Schema 2). Ein typisches Beispiel ist die Oxidation eines Metallaqua-Komplexes (Gleichung 6 & 7) oder auch der H-Atomtransfer eines Metallhydrids.^[20]



Schema 2: Thermodynamisches Quadratschema für Übergangsmetall-PCET-Systeme. LH kann ebenso Einheiten wie Phenole, Alkohole oder NH-Heterozyklen darstellen.^[20]

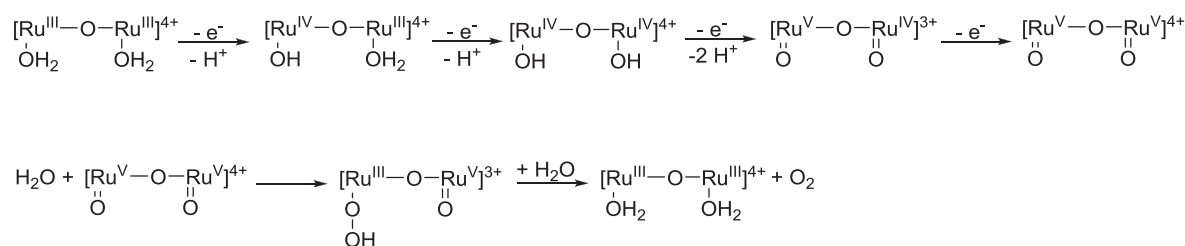


1.2.2.1. PCET-Reaktionen am Beispiel von Metallaqua/hydroxo/oxo-Komplexen

Wie in Gleichung 6 und 7 für zwei $1H^+/1e^-$ -Redoxpaare dargestellt können Metallaqua-Komplexe pH-Wert abhängige Redoxreaktionen unter Deprotonierung eines koordinierten Wassermoleküls eingehen. Die Deprotonierung verhindert eine Ladungsakkumulation, die Gesamtladung des Komplexes bleibt unverändert, und der Abstand der Potentiale nacheinander folgender Redoxpaare wird verringert.^[12]

Der Mn_4Ca -Kluster des Photosystems II ist das Vorbild für synthetische Katalysatoren für die Wasseroxidation. Der zweikernige Mangankomplex $[(bpy)_2Mn^{III}(\mu-O)_2Mn^{IV}(bpy)_2]^{3+}$ ist ein prototypischer Modellkomplex.^[14] Der pK_s -Wert des Oxo-Liganden ist stark abhängig vom Oxidationszustand des Komplexes, zum Beispiel führt die Reduktion des $Mn^{III}Mn^{IV}$ -Dimers zur $Mn^{III}Mn^{III}$ -Verbindungen zu einer Verschiebung des pK_s -Werts von 2 auf 12, eine Veränderung um zehn Größenordnungen. DFT-Rechnungen konnten diesen experimentellen Befund bestätigen.^[21]

Das blaue Rutheniumdimer $cis,cis-[(bpy)_2(H_2O)Ru^{III}(\mu-O)Ru^{III}(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$, einer der ersten strukturell eindeutig charakterisierten Wasseroxidationskatalysatoren, katalysiert bei Raumtemperatur die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff.^[22] Der höchste Oxidationszustand ist ohne eine Akkumulation an Ladungen über vier PCET-Schritte erreichbar: $cis,cis-[(bpy)_2(O)Ru^V(\mu-O)Ru^V(O)(bpy)_2]^{4+}$. Ein nukleophiler Angriff eines H_2O -Moleküls an dieses hochenergetischen Intermediat führt zur homolytischen Spaltung der O-H-Bindung des Wassers und zur Generierung eines Hydroperoxo-Intermediats ($Ru^{III}-OOH$).^[23] Ein nachfolgender PCET-Schritt und intramolekulare Disproportionierung generiert eine elektronenarme $Ru(V)$ -Spezies, welche die Vier-Elektronenoxidation zum Sauerstoff komplettiert. Schema 3 gibt eine kurze Zusammenfassung. Ein detaillierter berechneter Mechanismus kann nachgelesen werden.^[22]



Schema 3: Wasseroxidation von *cis,cis*-[(bpy)₂(H₂O)Ru^{III}(μ-O)Ru^{III}(H₂O)(bpy)₂]⁴⁺.^[24]

Hochvalente Eisen(IV)oxo-Spezies spielen eine wichtige Rolle in katalytischen Oxygenierungsreaktionen von Häm- oder Nicht-Häm-Eisenenzymen. Der Komplex [Fe^{IV}O(N4Py)]²⁺ stellt ein biomimetisches Modell für letztere Enzyme dar.^[25] [Fe^{IV}O(N4Py)]²⁺ kann ausgehend von [Fe^{II}(N4Py)]²⁺ mit einem Ce(IV)-Oxidationsmittel generiert und als Katalysator für die Oxidation organischer Moleküle mit H₂O als einziger Sauerstoffquelle eingesetzt werden.

1.2.2.2. Komplexe mit NH-Imidazolyl-Einheiten in PCET-Reaktionen

PCET-Reaktionen von Komplexen mit NH-Funktionen am Liganden sind im Gegensatz zu den Metalloxo-Verbindungen weniger untersucht.^[20] Dabei zeigen entsprechende Systeme nützliche Eigenschaften: Zum einen ist die Synthese von entsprechenden Liganden mit mehreren NH-Einheiten möglich und die Deprotonierung der NH-Einheiten beeinflusst nur in geringem Maße die Löslichkeit der resultierenden Verbindungen. Zum anderen sind in der Regel auch die methylierten Verbindungen synthetisch zugänglich, an denen als Vergleichssysteme das Redoxverhalten ohne Protonentransfer untersucht werden kann. Ein großes Interesse besteht vor allem an der PCET-Chemie von Metallkomplexen mit ionisierbaren NH-Imidazolyl-Gruppen, da diese als Modellsysteme die Eigenschaften von Histidin, einem gängigen N-Donor-Liganden in aktiven Zentren von Metalloenzymen, nachbilden.^[20]

In den letzten Jahrzehnten wurde die Redoxchemie von einigen mononuklearen Metallkomplexen mit NH-Imidazolyl-Einheiten in Abhängigkeit des Protonierungsgrades untersucht (Abbildung 3).

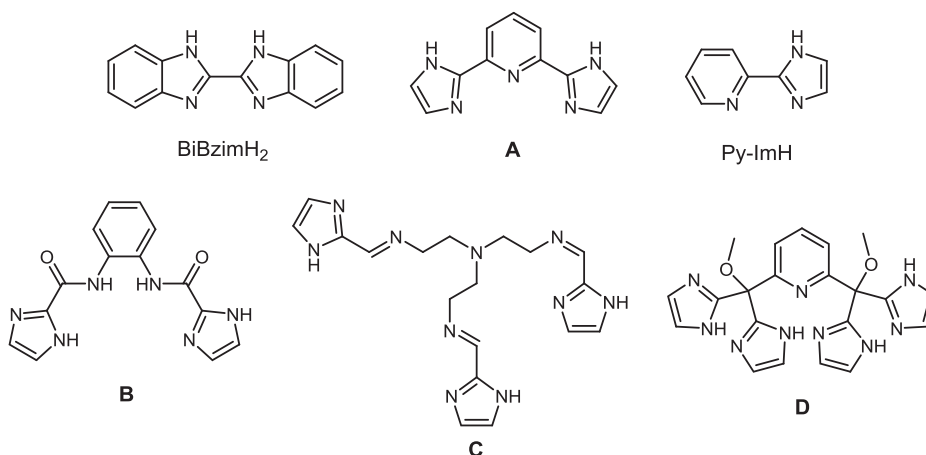


Abbildung 3: Liganden mit ionisierbaren NH-Imidazolyl-Funktionen.

So präsentierten HAGA und Mitarbeiter bereits 1986 das POURBAIX-Diagramm von $[(bpy)_2Ru^{II}(BiBzimH_2)]^{2+}$ in einer MeCN/H₂O Mischung. Bei einem pH-Wert <0.6 ist der Komplex vollständig protoniert und das Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpaar pH-Wert unabhängig (Gleichung 8):^[26]



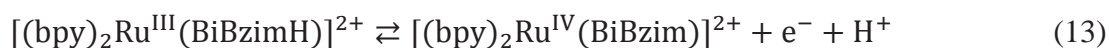
In den pH-Bereichen von etwa 0.6–5.0 (Gleichung 9) und 7–10 (Gleichung 10) werden 1H⁺/1e⁻-Prozesse für das Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpaar beobachtet:^[26]



Bei einem pH-Wert >10.4 liegt der Komplex vollständig deprotoniert vor, das Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpaar verhält sich wieder pH-Wert unabhängig (Gleichung 11):^[26]



Drei unterschiedliche Prozesse wurden für das Ru^{III}/Ru^{IV}-Redoxpaar beobachtet: Bei einem pH-Wert <0.5 (Gleichung 12), im pH-Bereich von 0.5–6 (Gleichung 13) und bei einem pH-Wert >7 (Gleichung 14):^[26]



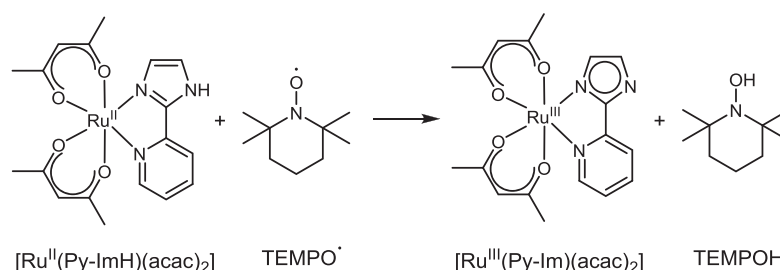
Die PCET-Reaktivität von Komplexen mit drei oder mehr ionisierbaren NH-Gruppen ist entsprechend noch komplexer.^[26]

Beginnend mit den Arbeiten von WILLIAMS und Mitarbeitern, die 1998 zeigen konnten, dass sich das Fe^{III/II}-Redoxpotential von $[Fe(A)_2]^{2+}$ durch Deprotonierung aller vier NH-Imidazolyl-Gruppen von +0.94 V auf -0.46 V vs. NHE verschiebt,^[27] wurde anhand weiterer Metallkomplexe mit NH-Imidazolyl-Einheiten ($[M(A)_2]^{2+}$ (M = Fe^{II}, Ru^{II}, Co^{II}), $[Ni(B)]^{2+}$ und $[M(C)]^{2+}$ (M = Fe^{II}, Ru^{II})^[28,29,30]) gezeigt, dass sich das M^{III/II}-Redoxpotential durch Deprotonierung *einer* NH-Funktion um 300±70 mV verschiebt. Eine solch konstante Verschiebung des Redoxpotentials, unabhängig vom verwendeten Metallion oder der Art des Liganden, aber proportional zur Anzahl der deprotonierten NH-Imidazolyl-Einheiten, lässt auf einen Coulomb-Effekt schließen: Also ein Anstieg an negativen Ladungen am Liganden stabilisiert die höhere Oxidationsstufe des Metallions über ein Madelung-Potential.^[29]

SIEWERT und Mitarbeiter synthetisierten den Kobaltkomplex $[CoD(OH_2)]^{2+}$ mit vier NH-Imidazolyl-Einheiten und zeigten dessen Verschiebung des Co^{III/II}-Redoxpotentials zwischen protonierter und vollständig deprotonierter Form ($[Co(DH_4)(OH)]^{2-}$) von 1.4 V.^[31] Weiterhin wurde die Anwendung des Konzepts des protonengekoppelten Elektronentransfers in der elektrochemischen Wasseroxidation von mononuklearen Kobaltkomplexen diskutiert.

Die Deprotonierung der Imidazolyl-Gruppen lässt sich über die UV/Vis-Spektroskopie verfolgen. So zeigt das elektronische Spektrum von $[\text{Co}(\mathbf{A})_2]^{2+}$ beispielsweise, neben den auch im freien Liganden vorhandenen Banden, eine intensive Schulter bei 360 nm und einen schwachen d-d-Übergang bei 1020 nm.^[30] Zugabe einer Base zu einer Lösung aus $[\text{Co}(\mathbf{A})_2]^{2+}$ führt zu einem sichtbaren Farbumschlag von gelb nach orange. Die d-d-Bande im elektronischen Spektrum verschwindet und die vorherige Schulter zeigt sich nun als deutlich aufgelöste Bande bei 384 nm. Die Deprotonierung von NH-Imidazolyl-Funktionen erhöht charakteristischerweise die Elektronendichte am Metallzentrum und führt zu einer Verschiebung der CT-Banden zu niedrigeren Energien.

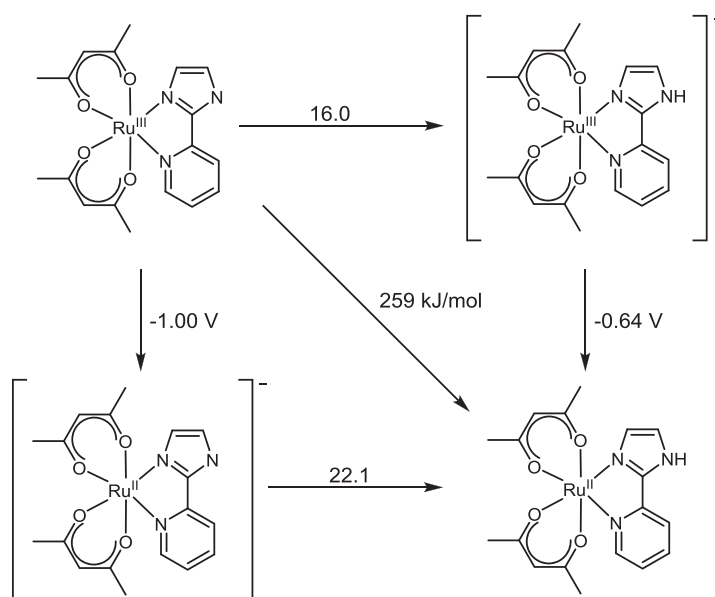
Die PCET-Chemie von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Py-ImH})(\text{acac})_2]$ wurde im Detail von MAYER und Mitarbeitern untersucht.^[32] In MeCN wurde eine *BDFE* von 259 kJ/mol bestimmt und entsprechend reagiert $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Py-ImH})(\text{acac})_2]$ mit TEMPO \cdot (*BDFE* = 278 kJ/mol) nach Schema 4. Eine semiklassische Analyse der Aktivierungsenergie sowie ein kinetischer Isotopeneffekt von 23 deuten auf einen EPT-Mechanismus unter Einbezug eines starken Tunneleffekts.



Schema 4: HAT von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Py-ImH})(\text{acac})_2]$ mit TEMPO (*Hacac* = Acetylaceton, TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl).^[32]

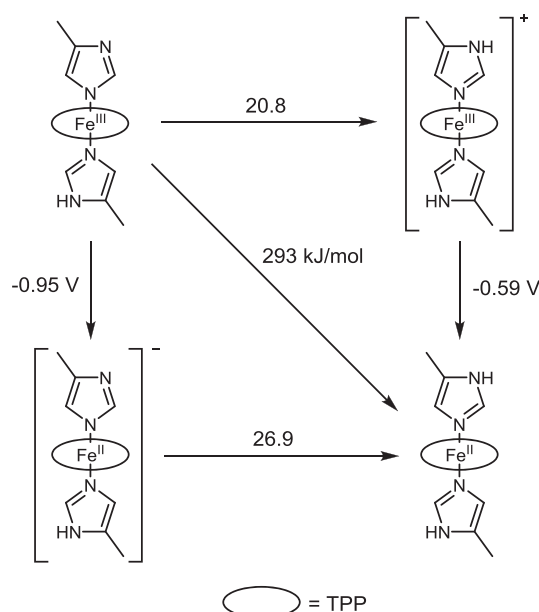
Schema 5 fasst die thermodynamischen Daten von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Py-ImH})(\text{acac})_2]$ im Quadratschema zusammen. Substitution der Acetylacetonat-Liganden durch die fluoridierte Variante führt zu einer Erhöhung der *BDFE* um deutliche 71 kJ/mol: *BDFE*($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Py-ImH})(\text{hfac})_2]$) = 333 kJ/mol (*hfac* = 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedionato).^[32] Dies lässt sich auf die sehr unterschiedlichen Redoxpotentiale zurückführen: Aufgrund der elektronenziehenden Natur der CF_3 -Gruppen besitzt die *hfac*-Verbindung im Vergleich zur *acac*-Variante ein um etwa 1 V höheres Oxidationspotential. Die Unterschiede in den Aziditäten der Derivate sind dagegen gering. Deshalb erfolgt keine Reaktion von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Py-ImH})(\text{hfac})_2]$ mit TEMPO \cdot , allerdings ist die umgekehrte Reaktion, der H-Atomtransfer von $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Py-Im})(\text{hfac})_2]$ mit TEMPOH, möglich.

Der Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{ImMeH})(\text{ImMe})]$ wurde von MAYER und Mitarbeiter als Modellverbindung für die Reaktivität von Häm-Proteinen gebunden an Histidin-Reste vorgestellt.^[33] Die erwartete Verschiebung des Redoxpotentials durch Deprotonierung der NH-Einheit, bzw. die Abhängigkeit der Azidität vom Oxidationszustand des Metallions, ist im thermodynamischen Quadratschema dieses Porphyrin-Eisen-Imidazolyl-Komplexes veranschaulicht (Schema 6).



Schema 5: Überblick über die thermochemischen Daten (E° vs. $Fc^{+/0}$) der PCET-Chemie von $[Ru^{II}(\text{Py-ImH})(\text{acc})_2]$.^[32]

Entsprechend der *BDFE* in MeCN von 293 kJ/mol wurde eine PCET-Reaktion von $[Fe^{III}(\text{TPP})(\text{ImMeH})(\text{ImMe})]$ gegenüber den H-Atomtransfer-Reagenzien TEMPOH und Ascorbat (*BDFE* \approx 285 kJ/mol) beobachtet.^[33]



Schema 6: Überblick über die thermochemischen Daten (E° vs. $Fc^{+/0}$) der PCET-Chemie von $[Fe^{III}(\text{TPP})(\text{ImMeH})(\text{ImMe})]$ in MeCN ($H_2\text{TPP}$ = Tetraphenylporphyrin, ImMeH = 4-Methylimidazol).^[33]

1.2.2.3. Komplexe mit NH-Pyrazolyl-Einheiten in PCET-Reaktionen

Untersuchungen zur PCET-Chemie von Komplexen mit NH-Pyrazolyl-Einheiten, ebenfalls ein fünfgliedriger Heterozyklus mit zwei Stickstoffatomen, sind fast gänzlich unbekannt.^[34,35] Unterschiede zwischen den Pyrazolyl- zu den entsprechenden isoelektronischen Imidazolyl-Komplexen sind zu erwarten:^[12] Die Koordination an ein Metallion erhöht die Azidität der Protonen am Liganden. Als Gründe für die Polarisation einer Bindung werden zwei verschiedene Effekte diskutiert, eine Abgrenzung untereinander kann schwierig sein. Der