



1. Einleitung - Untersuchungen zur Lokalisierung von ungepaarten Elektronen in Komplexen

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts werden metallorganische Verbindungen trotz ihres oft luftempfindlichen Charakters gehandhabt und charakterisiert. Zunächst wurden Organometallkomplexe studiert, um Radikale zu erzeugen und zu untersuchen sowie um ihre Eigenschaft als Alkylüberträger zu nutzen.^[1] Neben ihrer bis heute vielfach genutzten Eigenschaft Alkyl- oder Aryl-Reste zu übertragen, zeigen metallorganische Verbindungen aber auch häufig interessante Elektronentransfer-Eigenschaften.^[2] Auch diese Eigenschaft macht sie heute vielseitig in der organischen Chemie und in der Katalyse einsetzbar.

Zu den grundlegenden Abläufen chemischer Reaktionen gehört die Übertragung von Elektronen.^[3] In den meisten Fällen einer Elektrontransfer-Reaktion (Redox-Reaktion) treten ungepaarte Elektronen auf, was daran liegt, dass diese, wie Protonen bei Brønsted-artigen Säure-Base-Reaktionen, einzeln übertragen werden.^[4,5] Das gilt strenggenommen auch für Reaktionen wie sie in Standard-Werken abgelegt sind, wie z.B. die Oxidation von Chrom zu Chrom(III): $\text{Cr}^0 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$,^[6] sowie für Multi-Elektronen-Prozesse wie die Aktivierung von N_2 , besser als Reduktion von N_2 zu NH_4^+ beschrieben: $\text{N}_2 + 10 \text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$.^[7]

Die Arbeiten von *Taube* und *Marcus*, welche 1984 und 1992 mit einem Nobelpreis versehen wurden, haben durch ihre mathematisch-theoretische Betrachtung, grundlegend zu dem Verständnis solcher Elektronentransferprozesse beigetragen.^[4,8,9]

Eine interessante Frage bei Elektrontransfer-Reaktionen ist daher, wo diese ungepaarten Elektronen lokalisiert sind. Da die meisten Elektrontransfer-Reaktionen von diamagnetischen Stoffen ausgehen und meist zunächst ein Elektron übertragen wird, kann man sich daher vereinfachend auf die Entstehung von Übergangspezies mit einem ungepaarten Elektron beschränken. Diese Radikale sind paramagnetisch und haben einen Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$.

Es hängt stark von der Art des Stoffes ab, ob das ungepaarte Elektron auf einem Atom lokalisiert ist, oder über viele Atome delokalisiert vorliegt. Die Anzahl der Atome einer Verbindung ist dabei kein Maß für den Grad der Delokalisierung. Ist das ungepaarte Elektron bei einem Chlorradikal Cl^\bullet auf das Chloratom beschränkt, so ist es bereits in einer zweiatomigen Verbindung wie einem Nitrosylradikal NO^\bullet nicht mehr trivial wo das Elektron sich aufhält (vgl. Abbildung 1). Über beide Atome gleichermaßen verteilt liegt es nicht vor, wie die Lewis-Formel suggeriert, schließlich haben N und O unterschiedliche Elektronegativitäten. Daher

wird die Strukturformel, mit mehr Elektronen auf dem O-Atom, einen größeren Beitrag zur realen Beschreibung leisten. Noch komplizierter wird es, wenn Nitrosyl in Komplexen koordiniert vorliegt, wie etwa in $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_3(\text{NO})]^-$ (Kapitel 3).^[10] Dort könnte das Elektron auf weitere Liganden oder das Eisenion teilweise delokalisiert werden.

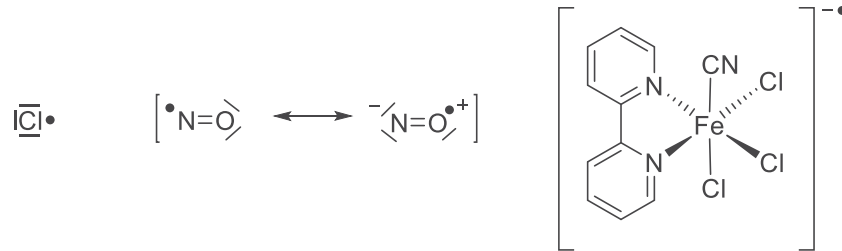


Abbildung 1: Lokalisierung/Delokalisierung von ungepaarten Elektronen verschiedener Verbindungsklassen.

Der Umstand, dass der Aufenthaltsort eines Elektrons vor allem in Komplexen nicht genau bestimmt werden kann, führte zur Einführung des Begriffs der Nicht-Unschuld (noninnocence) durch *Jørgensen* und dessen Weiterentwicklung von *Ward*, *McCleverty* und *Wieghardt*.^[11–13] Die Bezeichnung "noninnocent ligand" betrifft redoxaktive Liganden, die durch ihre ambivalente Elektronenverteilung dazu führen, dass die Oxidationsstufen von Metall wie Ligand in Komplexen nicht eindeutig bestimmt werden können. Daher ist es in Übergangsmetallkomplexen besonders schwer festzustellen, wo sich das Elektron befindet.

Delokalisierung eines ungepaarten Elektrons führt im Allgemeinen zu Stabilisierung des Radikals und typische Radikalreaktionen, wie Dimerisierung oder H-Abstraktion bleiben aus. Dies konnte für radikalische Liganden in Metallkomplexen festgestellt werden.^[14,15] Dasselbe gilt für sehr große π -Systeme in denen Elektronen über viele Atome delokalisiert werden. So ist etwa das Pyren-Radikalanion sehr stabil im Vergleich zum Benzol-Radikalanion. Aber auch in solchen ungesättigten Systemen besteht keine vollständige Delokalisation über alle Atome in gleichem Maße. Dieses einfache Bild einer vollständigen Delokalisation mag auf manche Festkörper mit elektronischer Bandstruktur zutreffen, in Molekülen gibt es allerdings immer große Unterschiede im Ausmaß der Beteiligung an der Delokalisierung. In Hückel-aromatischen Systemen entspricht dieses Ausmaß dem sogenannten Hückel-Koeffizienten.^[16] In Termen der MO-Theorie wird gefragt, welche Atome sich in welchem Maße am sogenannten einfach besetzten Molekül-Orbital (Singly Occupied Molecular Orbital oder SOMO) des Moleküls beteiligen. Für die physikalischen und chemischen Eigenschaften ist der Charakter dieses SOMO, das sich zwischen dem höchsten besetzten MO (Highest Occupied MO oder HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten MO (Lowest Unoccupied MO oder LUMO) befindet, sehr wichtig, entscheidet die Lokalisierung des Elektrons doch ganz erheblich über

Eigenschaften wie z.B. Redoxpotential, Elektrophilie oder Nukleophilie. Im Fall einer eingetretenen Reduktion ist das SOMO das vormalige LUMO, bzw. das vormalige HOMO im Fall einer eingetretenen Oxidation.

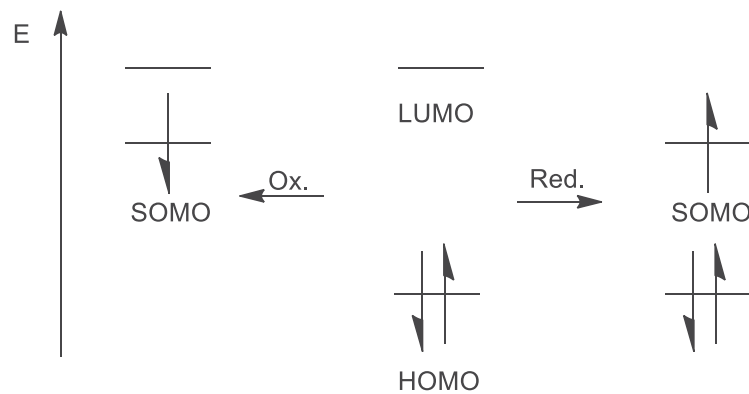


Abbildung 2: Schematische Darstellung von HOMO, LUMO und SOMO.

Es bedarf also der genauen Untersuchung der individuellen (Elektronen)Struktur eines Radikals um über die Delokalisierung Aussagen machen zu können. Dazu bieten sich eine Reihe von spektroskopischen Methoden an. Zuvorderst steht dabei die ESR-Spektroskopie, da sie quantenchemisch exakt die Lokalisation des Elektrons in den Kopplungskonstanten abbildet.^[17] ESR in Kombination mit magnetischen Messungen sind bei Multi-Spin-Systemen $S > \frac{1}{2}$ hilfreich. Darüber hinaus eignen sich auch einfache spektroskopische Methoden die Veränderung in der Elektronendichte von Atomen (NMR, XANES), Bindungen (IR) oder ganzen Chromophoren (UV-vis-NIR-Absorption) ab zu bilden.

Die Anwendung dieser spektroskopischen Methoden in Kombination mit elektrochemischen Untersuchungen nennt man Spektroelektrochemie.^[18] Dabei werden spektroskopische Veränderungen registriert, während die zu untersuchende Substanz elektrochemisch oxidiert oder reduziert wird. In den letzten Jahren haben es diese und andere spektroelektrochemische Methoden erlaubt, komplexe Redoxsysteme genauer zu untersuchen. Solche komplexen Redoxsysteme sind häufig Komplexe im Sinne eines Übergangsmetall-Komplexes und haben Bedeutung in chemisch-katalytischen Prozessen, biochemischen Katalysen (Metalloenzyme) oder in photochemischen Prozessen.

Sind paramagnetische Komplexe (Radikalkomplexe) stabil, können sie mit vielen weiteren analytischen und spektroskopischen Methoden untersucht werden, beispielsweise durch Röntgenbeugung an Einkristallen oder NMR. Der paramagnetische Charakter stört dabei nur wenig. Allerdings sind viele solcher Spezies nicht langzeitstabil und auch nur unter sehr inerten



Bedingungen handhabbar, daher sind die In-Situ-Methoden der Spektroelektrochemie häufig die einzige Möglichkeit, solche Spezies zu studieren. Strikte Kontrolle von Umgebung und Temperatur sind hier leicht möglich. Auch können hier gezielt Zerfallsreaktionen von wenig stabilen Spezies untersucht werden. Insgesamt eignet sich daher Spektroelektrochemie hervorragend für die Untersuchung von reaktiven Zwischenstufen.

In dieser Arbeit werden ESR-Spektroskopie, elektrochemische Messungen und Spektroelektrochemie verwendet, um an verschiedenen Übergangsmetallkomplex-Systemen die wichtigen Fragen zur Bildung von Radikal-Komplexen aus diamagnetischen Startverbindungen, zur Lokalisierung von ungepaarten Elektronen in solchen Komplexen und zur Stabilität bzw. Reaktivität solcher Spezies zu klären. Die Klärung dieser Fragen dient, neben der wissenschaftlichen Aufklärung, dem besseren Verständnis dieser Prozesse (meist Katalysen) und deren Optimierung.



2. Untersuchung des reaktiven Eisen-Nitrosyl-Komplexes

$[(2,2'\text{-Bipyridin})\text{Fe}(\text{CN})_3(\text{NO})]^-$

2.1. Einleitung

Komplexe, die eine Nitrosylgruppe als einen der typischen nicht-unschuldigen Liganden (engl. non-innocent ligands) enthalten, erfreuten sich in der Vergangenheit großer Beliebtheit. Es wurden viele Versuche unternommen die Struktur sowie physikalische und chemische Eigenschaften von Übergangsmetall-Nitrosylkomplexen mit der formalen Oxidationsstufe der Nitrosylgruppe zu korrelieren. *Enemark* und *Feltham*^[19] entwickelten eine Methode die MNO-Fragmente auf Grundlage der d-Orbitale des Metalls und der π^* -Orbitale des Nitrosyls zu klassifizieren.

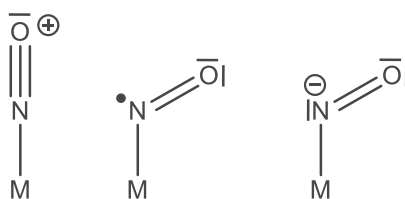


Abbildung 3: Die Nitrosylspezies NO^+ , NO^\bullet , NO^- .

Das Nitrosoniumion (NO^+) ist das am besten untersuchte der drei in Abbildung 3 gezeigten Nitrosylspezies (NO^+ , NO^\bullet , NO^-). Daher wird in neuerer Zeit ein größerer Fokus auf die Darstellung und Charakterisierung der beiden reduzierten Formen MNO^\bullet und MNO^- (bzw. MNHO) gelegt. Somit besteht ein besonderes Interesse an der Konstruktion von Komplexen des Typs $[\text{MX}_5(\text{NO})]$, welche den Nitrosylliganden im MX_5 -Templat stabilisieren. Beispiele sind $[\text{M}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ^[20–22] oder $\{\text{MCl}_5(\text{NO})\}$ mit $\text{M} = \text{Ir}$.^[23]

Speziell die Untersuchung von Eisen-Nitrosylkomplexen wird durch die biologische Bedeutung von Eisen und Nitrosyl schnell vorangetrieben.^[24,25] Besonders im Fokus stehen Untersuchungen des sehr reaktiven Nitrosylmoleküls, da dieses als Neurotransmitter fungiert. Als besonders stabile Bausteine haben sich Oligocyano-Eisenkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CN})_n]^{m-}$ mit $5 \geq n \geq 3$ erwiesen. So wie zum Beispiel in Pentacyanonitrosylferrat(II), welches auch unter dem Namen Nitroprussid bekannt ist und in der medizinischen Anwendung als hoch effektiver blutdrucksenkender Wirkstoff verwendet wird.^[26] Der Effekt beruht auf der physiologisch gesteuerten Freigabe eines NO -Moleküls. Des Weiteren finden Oligocyano-Eisenkomplexe eine weitgefächerte Anwendung als Baustein in der Koordinationschemie.^[27] In der präparativen Chemie wird Nitroprussid zur Stabilisierung aromatischer Diazoniumsalze



Natriumnitroprussit und anschließender Ausfällung als Tetraphenylphosphonium-Salz (PPh_4^+). Als Indikator für die Vollständigkeit der Reaktion dienen die IR-Banden, die sich gegenüber dem als Ausgangsmaterial verwendeten Nitroprussit $\nu(\text{N}=\text{O})$ 1635 cm^{-1} und $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 1935 cm^{-1} zu $\nu(\text{N}=\text{O})$ 1642 cm^{-1} und $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2108 cm^{-1} verschieben. Aufgrund einer strikten Kontrolle der Reaktionsatmosphäre, konnte der Komplex als braunes kristallines Pulver mit einer Ausbeute von 47% erhalten werden.

2.2.1. Elektrochemische Untersuchungen

Von der Verbindung lagen bislang nur polarographische Messungen vor, daher war es naheliegend eine vollständige elektrochemische Charakterisierung durch cyclische Voltammetrie in verschiedenen Lösungsmitteln durchzuführen.

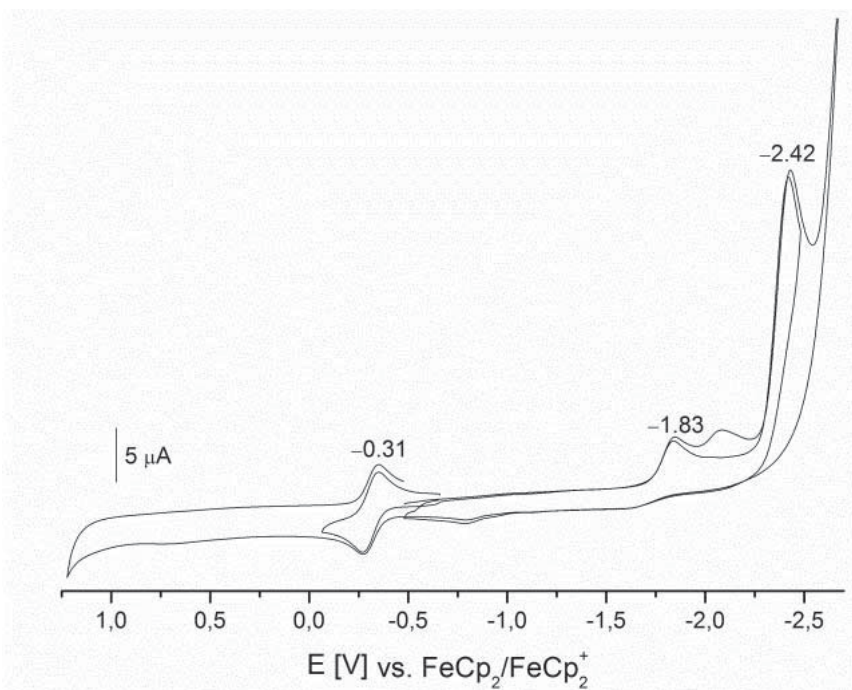


Abbildung 4: Cyclovoltammogramm von $(\text{PPh}_4)[(\text{bpy})\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}]$ gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s gegen das Redoxpaar $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$.

Das Cyclovoltammogramm (Abbildung 4) wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen. Es zeigt gegenüber dem Redoxpaar $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ eine reversible Oxidation bei $-0,31\text{ V}$, sowie zwei irreversible Reduktionen bei $-1,83\text{ V}$ und $-2,42\text{ V}$. Bei den polarographischen Messungen in wässrigem Medium beschrieben *Fiedler* und *Mašek* ^[20,29] eine irreversible, drei Elektronen umfassende, Reduktion bei einem Potential von $-0,58\text{ V}$ vs. SCE ($-0,42\text{ V}$ vs. $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$).^[31] Analog zu $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ reagiert der Nitrosylligand im $[(\text{bpy})\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}]^-$ zu Hydroxylamin.^[32] Des Weiteren fanden sie eine Oxidation bei einem Potential von $0,20\text{ V}$, die ein Elektron umfasst. In organischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2) hingegen fanden sie eine Reduktion bei einem