

## Komplexchemie

## Bispidin-Ligandeneffekte in der Eisen-Wasserstoffperoxid-Chemie\*\*

Michael R. Bukowski, Peter Comba,\*  
Christian Limberg, Michael Merz, Lawrence Que, Jr.\*  
und Tobias Wistuba

Die Sauerstoffaktivierung durch Häm-Eisenzentren ist wohl bekannt, vor kurzem wurden erfolgreich entsprechende Untersuchungen mit Nicht-Häm-Eisenkomplexen durchgeführt.<sup>[1–3]</sup> Beide Arten von Eisenkomplexen können die stereoselektive Oxidation von C-H- und C=C-Bindungen katalysieren. Fe<sup>III</sup>-η<sup>1</sup>-Hydroperoxo- und Fe<sup>III</sup>-η<sup>2</sup>-Peroxokomplexe sind dabei wichtige Zwischenprodukte. Diese wurden

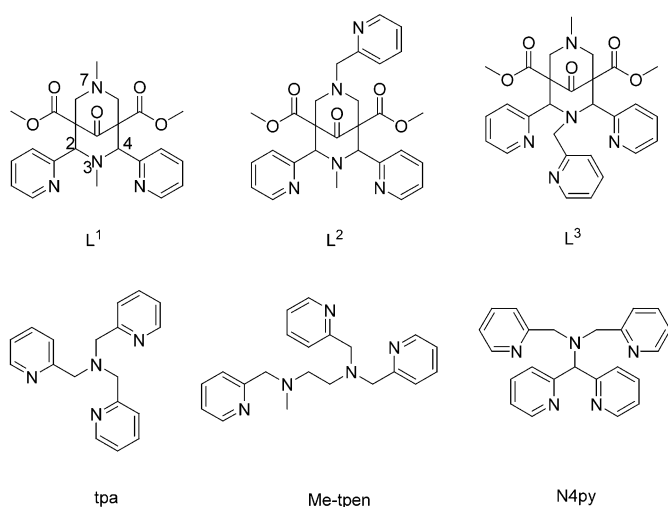
[\*] Prof. Dr. P. Comba, Dr. M. Merz, Dr. T. Wistuba  
Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6226-546617  
E-mail: peter.comba@aci.uni-heidelberg.de  
M. R. Bukowski, Prof. Dr. L. Que, Jr.  
Department of Chemistry and Center for Metals in Biocatalysis  
University of Minnesota  
207 Pleasant Street SE, Minneapolis MN 55455 (USA)  
Fax: (+1) 612-624-7029  
E-mail: que@chem.umn.edu  
Prof. Dr. C. Limberg  
Humboldt-Universität zu Berlin  
Institut für Chemie  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-2093-6966

[\*\*] Wir bedanken uns für die Unterstützung durch die DFG für P.C. und C.L. und durch die amerikanischen NIH (GM-33162) für L.Q.

z.B. bei Cytochrom P450,<sup>[4]</sup> Bleomycin<sup>[5]</sup> und Naphthalin-Dioxygenase<sup>[6]</sup> nachgewiesen. Eine Reihe synthetischer Nicht-Häm-Eisenkomplexe mit Amin/Pyridin-Ligandenkombinationen katalysiert Kohlenwasserstoff-Oxidationen mit Wasserstoffperoxid.<sup>[3]</sup> Spektroskopische Untersuchungen und Markierungsexperimente haben dazu geführt, dass die Eigenschaften der Fe<sup>III</sup>-Intermediate weitgehend verstanden und Mechanismen für die katalytische Alkan-Hydroxylierung, die Olefin-Epoxidierung und die Olefin-*cis*-Dihydroxylierung vorgeschlagen werden konnten.<sup>[3]</sup>

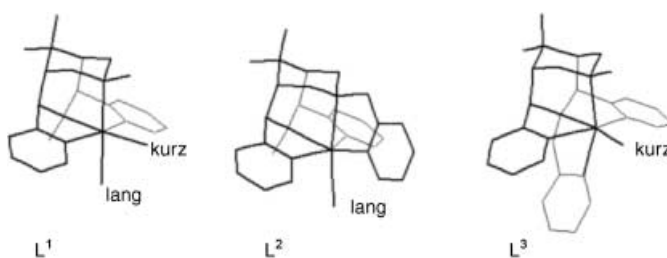
Eine Reihe von Eisenkomplexen mit fünfzähligen N<sub>5</sub>-Liganden, die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu metastabilen Low-Spin-Fe<sup>III</sup>-η<sup>1</sup>-OOH-Zwischenprodukten reagieren, wurde intensiv untersucht; die Zwischenprodukte haben Hydroperoxo→Fe<sup>III</sup>-CT-Übergänge bei ca. 500 nm.<sup>[7–9]</sup> Die Deprotonierung dieser Hydroperoxokomplexe führt zu den konjugierten Basen, deren CT-Übergänge bei signifikant niedrigerer Energie liegen. Spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich dabei um Side-on-Peroxokomplexe handelt. Bisher konnte jedoch von keiner dieser Fe<sup>III</sup>-Zwischenstufen die Struktur im Kristall ermittelt werden, sodass man für die strukturellen Details größtenteils auf Rechnungen angewiesen ist.

Die starren vier- und fünfzähligen Bispidinderivate L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> haben Donorsätze ähnlich denen von tpa und N4py, die zu den aktivsten Oxidationskatalysatoren in der Nicht-Häm-Eisenchemie gehören (siehe Schema 1 für Ligandenstrukturen



**Schema 1.** Strukturformeln der verwendeten Liganden.

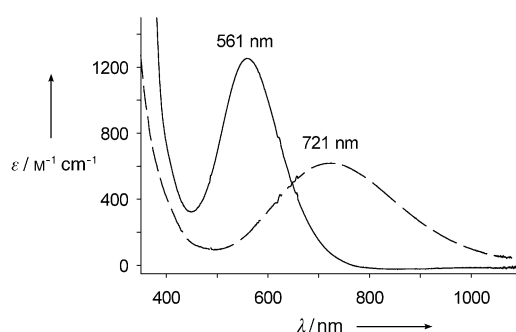
und Schema 2 für die Komplexstrukturen).<sup>[10–12]</sup> L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> erzwingen *cis*-oktaedrische oder quadratisch-pyramidale Strukturen für eine Reihe von Übergangsmetallionen.<sup>[12,13]</sup> Eines der wichtigsten Strukturmerkmale ist, dass die Liganden X und Y in [Fe<sup>II</sup>(L<sup>1</sup>)(X)(Y)]<sup>m+</sup> unterschiedlich lange Bindungen zum Metallzentrum haben; die zu N3 *trans*-ständige Bindung ist kürzer als die zu N7 *trans*-ständige (Schema 2). Durch die zwei isomeren fünfzähligen Liganden L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> ist je eine der beiden möglichen Koordinationsstellen durch einen zusätzlichen Pyridindonor blockiert, und nur je eine der sterisch und elektronisch unterschiedlichen Koordinationsstellen bleibt



**Schema 2.** Schematische Darstellung der untersuchten Metallkomplexe.

für die Reaktion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frei und gibt uns die Gelegenheit, die Effekte in Bezug auf die Eigenschaften der Fe-OOH- und Fe-OO-Produkte zu untersuchen. Auf der Grundlage struktureller, spektroskopischer, elektrochemischer und theoretischer Untersuchungen an Cu<sup>I/II</sup>-Bispidinkomplexen<sup>[13–16]</sup> erwarten wir, dass die Eisenkomplexe mit L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> drastisch unterschiedliche elektronische Eigenschaften und Strukturen haben.<sup>[12]</sup> Hier berichten wir über die spektroskopischen Eigenschaften der Fe<sup>III</sup>-Hydroperoxo- und -Peroxokomplexe (zur Reaktivität dieser Oxidationskatalysatoren siehe Lit. [17]).

An die Beschreibung von [Fe(OOH)(N4py)]<sup>2+</sup>-Intermediate<sup>[18]</sup> anknüpfend haben wir die Reaktionen der High-Spin-Fe<sup>II</sup>-Komplexe von L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> mit einem Überschuss an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> untersucht. Bei [Fe(L<sup>3</sup>)(Solvens)]<sup>2+</sup><sup>[19]</sup> führt die Zugabe von 10 Äquivalenten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[20]</sup> zu einer violetten Spezies mit einem Ladungstransferübergang bei 561 nm (Abbildung 1),



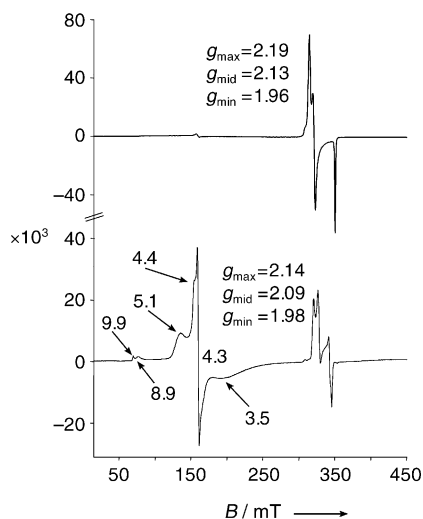
**Abbildung 1.** Absorptionsspektren von [Fe<sup>III</sup>(OOH)(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup> (—; Reaktion von [Fe<sup>II</sup>(L<sup>3</sup>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit 100 Äquiv. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in MeOH bei –40 °C) und von [Fe<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>)(L<sup>3</sup>)]<sup>+</sup> (– · – ·; anschließende Zugabe von 14 Äquiv. Base).

was aufgrund der Eigenschaften bekannter Low-Spin-Fe<sup>III</sup>-Hydroperoxokomplexe zu erwarten war.<sup>[22]</sup> Die Low-Spin-Konfiguration von [Fe(OOH)(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup> wird durch die EPR-Signale bei *g* = 2.18, 2.12 und 1.95 (Tabelle 1) bestätigt. Ähnliche Resultate werden auch für die Komplexe mit L<sup>2</sup> erhalten (Tabelle 1, Abbildung 2).

Resonanz-Raman-Untersuchungen an [Fe(OOH)(L<sup>2</sup>)]<sup>2+</sup> und [Fe(OOH)(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup> ergaben Signale für ν<sub>Fe-OOH</sub> und ν<sub>O-O</sub> in den erwarteten Frequenzbereichen (Tabelle 1). Die Bandenzuordnung wurde durch Markierungsexperimente bestätigt (Abbildung 3 zeigt dies für [Fe(OOH)(L<sup>3</sup>)]<sup>2+</sup>). Für die ν<sub>Fe-OOH</sub>-Schwingung der Komplexe mit L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> kann im Unterschied zu denen mit N4py<sup>[9,18]</sup> gezeigt werden, dass die

**Tabelle 1:** Spektroskopische Eigenschaften von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^1\text{-OOH})(\text{L})]^{2+}$ - und  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-OO})(\text{L})]^{2+}$ -Intermedien.

Ligand	$[\text{Fe}(\text{L})\text{OOH}]^{2+}$ , $S=1/2$				$[\text{Fe}(\text{L})\text{OO}]^{2+}$ , $S=5/2$			
	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	EPR- $g$ - Werte	$\nu(\text{Fe-O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] ( $\Delta^{18}\text{O}$ ) [ $\Delta^2\text{H}$ ]	$\nu(\text{O-O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] ( $\Delta^{18}\text{O}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	EPR E/D	$\nu(\text{Fe-O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu(\text{O-O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{L}^2$	561 (1260)	2.19, 2.13, 1.96	608 (−24) [−5]	804 (−44)	780 ( $\geq 350$ )	0.24	nicht beobachtet	nicht beobachtet
$\text{L}^3$	561 (1300)	2.18, 2.12, 1.95	620 (−22) [−6]	804 (−43)	721 (540)	0/0.33	493	827
$\text{N4py}^{[9,18]}$	548 (1100)	2.17, 2.12, 1.98	627 (−16) [−5]	790 (−44)	685 (520)	0.11	495	827
$\text{Me-tpen}^{[25,31]}$	537 (1000)	2.19, 2.12, 1.95	617 [−5]	796	740 (500)	0.08	470	819
$\text{tpa}^{[32,33]}$	538 (1000)	2.19, 2.15, 1.97	626	789	nicht beobachtet			


**Abbildung 2:** X-Band-EPR-Spektren von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})(\text{L}^2)]^{2+}$  bei 25 K (oben) und  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OO})(\text{L}^2)]^{2+}$  bei 2 K (unten) in MeOH. Bedingungen: 10 GHz Modulationsfrequenz, 0.3181 mW Leistung.

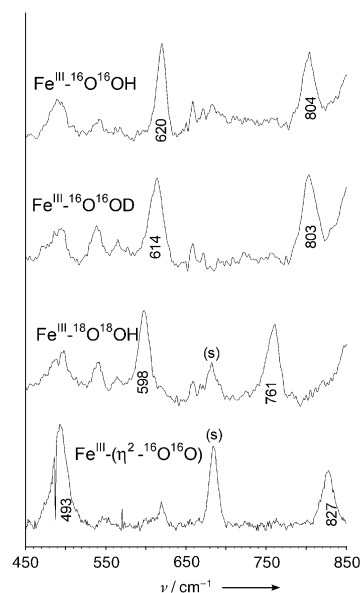
Isotopenverschiebungen durch  $^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  sehr gut dem Hookeschen Gesetz folgen und die Hydroperoxoeinheit als Massenpunkt betrachtet werden kann. Interessant ist, dass die  $\nu_{\text{O-O}}$ -Schwingung bei beiden Hydroperoxokomplexen praktisch identisch ist, die  $\nu_{\text{Fe-OOH}}$ -Bande für den Komplex mit  $\text{L}^2$  (Schema 2) aber nach tieferer Energie verschoben ist ( $-12\text{ cm}^{-1}$ , relativ zum Komplex mit  $\text{L}^3$ ).

Der Unterschied zwischen  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{L}^2)]^{2+}$  und  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{L}^3)]^{2+}$  wird durch die Eigenschaften der konjugierten Basen weiter verdeutlicht. Die Deprotonierung von  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{L}^3)]^{2+}$  zu  $[\text{Fe}(\text{OO})(\text{L}^3)]^{2+}$  in Methanol bei  $-40^\circ\text{C}$  (2 Äquivalente Natriummethanolat) führt zu einer blauen Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 721 nm (Abbildung 1). Diese Reaktion ist reversibel, die Rücktitration kann

mit 2 Äquivalenten  $\text{HClO}_4$  erfolgen.<sup>[23]</sup> Die Reversibilität des Säure-Base-Gleichgewichts wird durch einen isosbestischen Punkt bei 650 nm bestätigt. Aus dem erhaltenen Datensatz können die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{560} = 1300\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  für  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{L}^3)]^{2+}$  und  $\epsilon_{721} = 540\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  für  $[\text{Fe}(\text{OO})(\text{L}^3)]^{2+}$ ) und der  $\text{pK}$ -Wert ( $-40^\circ\text{C}$ , MeOH,  $4.5 < \text{pK} < 5.0$ ) bestimmt werden.<sup>[25]</sup> Bei der Untersuchung dieses Prozesses mittels EPR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass das Low-Spin-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{L}^3)]^{2+}$  durch ein neues Signal bei  $g = 5.9$  ersetzt wird. Dieses entspricht den Erwartungen für eine axiale High-Spin-Spezies. Wir interpretieren dies mit der Bildung einer High-Spin- $\eta^2$ -Peroxo-spezies aus dem Low-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\eta^1$ -Hydroperoxokomplex, wie es für Komplexe mit N4py und R-tpen (siehe Schema 1)

beschrieben wurde. Resonanz-Raman-Spektren bestätigen dies mit den für den  $\eta^2$ -Peroxo-komplex mit  $\text{L}^3$  zu erwartenden Banden bei 493 und 827  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Tabelle 1 und Abbildung 3). Diese können in Analogie mit den entsprechenden Banden der N4py- und Me-tpen-Komplexe den  $\nu_{\text{Fe-O}_2^-}$  bzw.  $\nu_{\text{O-O}}$ -Modi von  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{L}^3)]^{2+}$  zugeordnet werden.

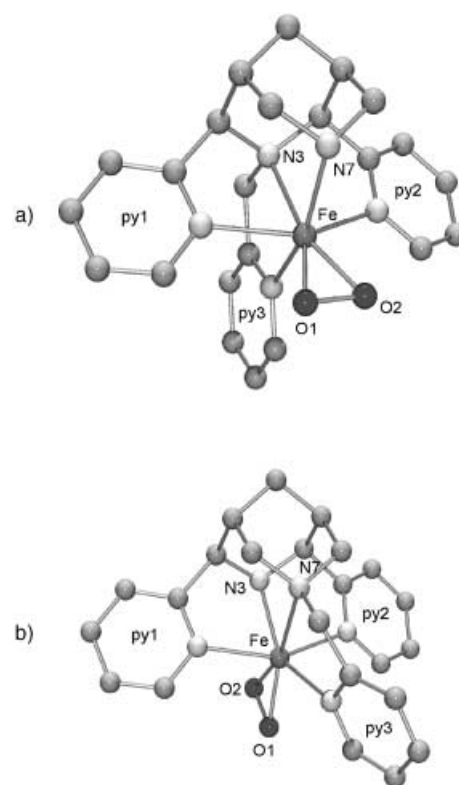
Die konjugierte Base von  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{L}^2)]^{2+}$  scheint weniger stabil zu sein. Im Unterschied zum Komplex mit  $\text{L}^3$  kann  $[\text{Fe}(\text{OOH})(\text{L}^2)]^{2+}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  nur teilweise in seine konjugierte Base überführt werden, weil sich der entstehende Fe-Peroxo-komplex sehr schnell zersetzt. Bei  $-80^\circ\text{C}$  hingegen führt die Deprotonierung zu einer stabilen Verbindung mit


**Abbildung 3:** Resonanz-Raman-Spektren von  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^3)$ -Peroxo-komplexen in MeOH.  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2\text{ nm}$  für die  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ -Proben und  $647.1\text{ nm}$  für die  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}_2$ -Proben; 100 mW Leistung.

einer breiten Absorptionsbande bei 760 nm ( $\epsilon \geq 350 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), die wahrscheinlich dem Side-on-Peroxo-komplex mit  $L^2$  entspricht. Von dieser Verbindung wurden auch EPR-Signale mit  $g = 9.9, 8.9, 5.1, 4.3$  und  $3.5$  beobachtet, die einer  $S = 5/2$ -Spezies mit  $E/D = 0.24$  zugeschrieben werden können (Abbildung 2). Wie schon für  $L^3$  findet man auch hier ein  $S = 1/2$ -Signal geringer Intensität, sobald  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-OO})(L^2)]^+$  in ausreichender Menge vorhanden ist.<sup>[23]</sup> Leider waren unsere bisherigen Versuche, ein Raman-Spektrum von  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-OO})(L^2)]^+$  aufzunehmen, nicht erfolgreich. Obwohl diese Verbindung nicht so eingehend wie jene mit  $L^3$  untersucht werden kann, ist klar, dass sich die beiden isomeren Komplexe in Bezug auf ihre temperaturabhängigen Spektren und ihre elektronischen Eigenschaften stark unterscheiden.

Die Unterschiede erlauben es, neue Erkenntnisse über Side-on-Peroxo-komplexe mit  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_5$ -Chromophoren zu gewinnen, zu denen bisher noch keine experimentellen Strukturen erhältlich sind. Für den verwandten  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-OO})(\text{Me-tpen})]^+$ -Komplex wurde vorgeschlagen, dass bei seiner Bildung aus der entsprechenden  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\eta^1\text{-OOH}$ -Verbindung ein Pyridinarm dissoziiert und ein sechsfach koordinierter  $\text{FeN}_4\text{O}_2$ -Komplex entsteht;<sup>[25,26]</sup> diese Struktur wurde in Analogie zu der von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{O}_2)]^{3-}$  postuliert (edta = Ethylendiamintetraacetat), die durch eine spektroskopische Analyse gestützt wird.<sup>[11]</sup> Andererseits zeigt die Analyse von  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-OO})(\text{N4py})]^+$  auf der Basis von DFT-Rechnungen, dass der  $\text{N4py}$ -Ligand fünffach koordiniert bleibt, wobei sich die  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Bindung von 2.1 auf 2.4 Å verlängert, um der side-on-gebundenen Peroxogruppe Platz zu machen; die berechneten Bindungslängen stimmen mit denen aus der Analyse von EXAFS-Daten überein.<sup>[9]</sup> Die stark unterschiedlichen Eigenschaften der Side-on-Peroxo-komplexe mit den isomeren Liganden  $L^2$  und  $L^3$  deuten darauf hin, dass im Peroxo-komplex der dritte Pyridindonor koordiniert bleibt und damit wahrscheinlich siebenfach koordinierte  $\eta^2\text{-O}_2$ -Strukturen vorliegen.

Siebenfach koordinierte Übergangsmetallkomplexe mit Bispidinen wurden bereits beschrieben<sup>[14]</sup>; für die High-Spin- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\eta^2\text{-O}_2$ -Komplexe wird die siebenfache Koordination durch DFT-Rechnungen gestützt (UB3LYP-Funktional, 6-31G(d)-Basissätze; diese Methode führt zu einer berechneten Struktur von  $[\text{Fe}(\text{Cl})(L^2)]^+$ , die gut mit den experimentellen Daten im Einklang ist<sup>[12,28]</sup>). Die optimierten Strukturen<sup>[29]</sup> der beiden Peroxo-komplexe ist in Abbildung 4 gezeigt. Im  $L^3$ -Komplex ist die  $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$ -Einheit annähernd symmetrisch; die Peroxogruppe ist in einer Ebene mit N3, dem Eisenzentrum und den beiden Pyridindonoren (Abbildung 4). Die zwei Fe-O-Bindungen sind relativ kurz und fast identisch, die O-O-Bindung ist relativ lang. In der berechneten Struktur von  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)(L^2)]^+$  ist das Peroxid in der Ebene mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , N3 und N7. Die beiden Fe-O-Bindungen sind hier länger als die im Isomer mit  $L^3$  und unterscheiden sich zudem voneinander. Die O-O-Bindung ist kürzer als in der Struktur mit  $L^3$  (Abbildung 4b). Die optimierten Hydroperoxokomplexe haben Fe-O-Bindungslängen von 1.88 Å bei  $[\text{Fe}(\text{OOH})(L^2)]^{2+}$  und 1.78 Å bei  $[\text{Fe}(\text{OOH})(L^3)]^{2+}$ . Die Rechnungen stützen die experimentellen Beobachtungen, dass der sechsfach koordinierte Low-Spin-Hydroperoxokomplex und der siebenfach koordinierte High-Spin-Peroxo-komplex



**Abbildung 4.** Berechnete Strukturen (UB3LYP/6-31G(d)) der beiden High-Spin-Peroxo-komplexe. a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)(L^3)]^+$ : Fe-N3 2.33, Fe-N7 2.24, Fe-N(py1) 2.29, Fe-N(py2) 2.29, Fe-N(py3) 2.16, Fe-O1 1.91, Fe-O2 1.91, O1-O2 1.41 Å. b)  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2\text{-O}_2)(L^2)]^+$ : Fe-N3 2.21, Fe-N7 2.53, Fe-N(py1) 2.23, Fe-N(py2) 2.27, Fe-N(py3) 2.21, Fe-O1 1.97, Fe-O2 1.99, O1-O2 1.36 Å.

plex relativ schwache Fe-O-Bindungen mit  $L^2$  und stärkere Fe-O-Bindungen mit  $L^3$  haben. Dies wurde anhand der strukturellen Untersuchungen mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ <sup>[12]</sup> und anderen Bispidinkomplexen<sup>[13,14,31]</sup> vermutet (Schema 2). Die starke Wechselwirkung von Peroxid mit dem  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum, das an  $L^3$  koordiniert ist, führt zu einer Schwächung der O-O-Bindung. Die schwächere Wechselwirkung mit  $L^2$  führt zu einer stärkeren, weniger aktivierten O-O-Bindung.

Auf der Grundlage von ausführlichen Untersuchungen der Koordinationschemie von Bispidinen (u.a.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe), war vorhersehbar, dass das Isomerenpaar der Fe-Komplexe mit  $L^2$  und  $L^3$  eine zueinander signifikant unterschiedliche Wasserstoffperoxid-Chemie aufweist. Dies ist vor allem für den High-Spin-Peroxo-komplex von Bedeutung und lässt große Unterschiede in der katalytischen Aktivität (Oxidationskatalyse) der beiden Verbindungen erwarten.<sup>[17]</sup>

Eingegangen am 31. Juli 2003 [Z52523]

**Stichwörter:** Eisen · Koordinationschemie · Liganden · Stereochemie

[1] B. Meunier, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97.

[2] *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes* (Hrsg.: B. Meunier), Imperial College, London, **2000**.

- [3] K. Chen, M. Costas, L. Que, Jr., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 672.
- [4] R. Davydov, T. M. Makris, V. Kofman, D. E. Werst, S. G. Sligar, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1403.
- [5] R. M. Burger, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *97*, 287.
- [6] A. Karlsson, J. V. Parales, R. E. Parales, D. T. Gibson, H. Eklund, S. Ramaswamy, *Science* **2003**, *299*, 1039.
- [7] „Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations“: J.-J. Girerd, F. Banse, A. J. Simaan, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *97*, 145.
- [8] K. B. Jensen, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, J. Z. Pedersen, H. M. Svendsen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1313.
- [9] G. Roelfes, V. Vrajmasu, K. Chen, R. Y. N. Ho, J.-U. Rohde, C. Zondervan, R. M. la Crois, E. P. Schudde, M. Lutz, A. L. Spek, R. Hage, B. Feringa, E. Münck, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2639.
- [10] L. Que, Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607.
- [11] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kensley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235.
- [12] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Merz, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407.
- [13] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750.
- [14] P. Comba, A. Lienke, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5206.
- [15] P. Comba, A. Hauser, M. Kerscher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4675–4679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4536–4540.
- [16] P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Die Katalysatoren mit den vier- und fünfzähligen Liganden ( $L^1$  bzw.  $L^2$  und  $L^3$ ) unterscheiden sich in den Reaktionsmechanismen (Produktverteilung,  $^{18}\text{O}$ -Markierungsexperimente, aerobe/anaerobe Reaktionsführung). Unter Standardbedingungen<sup>[5]</sup> ist die Reaktivität des Katalysators mit  $L^1$  vergleichbar zu der mit tpa. Der Katalysator mit  $L^2$  hat unter aeroben Bedingungen eine vergleichbare Aktivität, der mit  $L^3$  ist 5–10 Mal weniger aktiv.
- [18] G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, R. Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, V. G. Young, Jr., Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Que, Jr., B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1929.
- [19]  $\text{BF}_4$ -Salze, kristallisiert aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  und vollständig charakterisiert.
- [20] 35-proz. wässrige Lösung, quantitativ bestimmt durch iodometrische Titration.<sup>[21]</sup>
- [21] D. H. R. Barton, V. N. L. Gloahec, H. Patin, F. Launay, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 559.
- [22] Diese werden LMCT-Übergängen von der Hydroperoxogruppe zugeschrieben.
- [23] Bei hoher Basenkonzentration bildet sich in geringer Konzentration eine neue Spezies, die noch nicht eingehend charakterisiert wurde. Sie hat Low-Spin-Konfiguration ( $L^3$ :  $g_1 = 2.13$ ,  $g_2 = 2.08$ ,  $g_3 = 1.98$ ;  $L^2$ :  $g_1 = 2.14$ ,  $g_2 = 2.09$ ,  $g_3 = 1.98$ ) und ein relativ schwaches Ligandenfeld. Wir vermuten, dass es sich dabei um das End-on-Isomer von  $[\text{Fe}(\eta^1\text{-O}_2)(L^{2,3})]^+$  handelt.
- [24] Die  $\epsilon$ -Werte der Hydroperoxo- und Peroxo- $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe, ebenso wie die Säure-Base-Gleichgewichtskonstanten, wurden unter den vereinfachenden Annahmen von 100% Umsatz und uneingeschränkter Reversibilität berechnet.<sup>[23]</sup> Der pK-Wert wurde über die Intensitäten bei 561 nm und 721 nm (mit den bekannten  $\epsilon$ -Werten) nach Zugabe bekannter Mengen von  $\text{HClO}_4$  zu einer Lösung der vollständig deprotonierten Spezies berechnet.
- [25] A. J. Simaan, S. Döpner, F. Banse, S. Bourcier, G. Bouchoux, A. Boussac, P. Hildebrandt, J.-J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1627.
- [26] Für ein verwandtes tpen-Derivat wurde ein siebenfach koordinierter Peroxokomplex vorgeschlagen.<sup>[27]</sup>
- [27] A. Hazell, C. J. McKenzie, L. Preuss Nielsen, S. Schindler, M. Weitzer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 310.
- [28] Ein Vergleich der optimierten Struktur mit der experimentellen Struktur<sup>[12]</sup> zeigt, dass alle Fe-N-Bindungslängen in der Rechnung geringfügig überbewertet werden (im Mittel um 2.5%), während die Fe-Cl-Bindungslänge unterbewertet wird (4.6% Abweichung). Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist also akzeptabel.
- [29] Alle Strukturen wurden durch Frequenzanalysen als Minima charakterisiert.
- [30] Die beobachteten strukturellen Unterschiede, die gut mit den unterschiedlichen Stabilitäten und Reaktivitäten korrelieren, sollten auch zu signifikanten Unterschieden in den spektroskopischen Eigenschaften führen. Gründe, warum dies nicht zutrifft, werden derzeit untersucht.
- [31] A. J. Simaan, F. Banse, P. Mialane, A. Boussac, S. Un, T. Kargar-Grisel, G. Bouchoux, J.-J. Girerd, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 993.
- [32] Y. Zang, J. Kim, Y. Dong, E. C. Wilkinson, E. H. Appelman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4197.
- [33] R. Y. N. Ho, G. Roelfes, B. L. Feringa, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 264.