

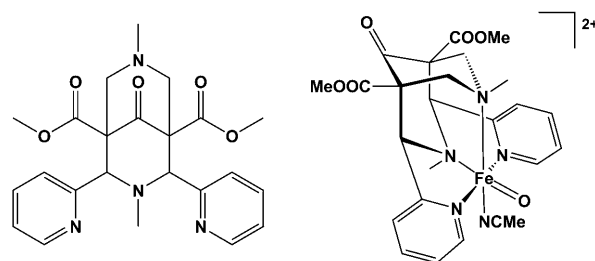
Elektronentransfereigenschaften eines effizienten Nichthäm-Eisenkatalysators mit einem vierzähligen Bispidinligand**

Peter Comba,* Shunichi Fukuzumi,* Hiroaki Kotani und Steffen Wunderlich

Die Forschung an Nichthäm-Eisensystemen hat zu einem hohen Verständnis der Koordinationsgeometrien, der elektronischen Struktur und der Reaktionsmechanismen von Oxygenasen und Halogenasen (z.B. TauD und SyrB2) geführt, vor allem dank zahlreicher Studien an biologischen Prozessen und kleinen Modellsystemen sowie quantenmechanischer Rechnungen.^[1–7] Die gründliche Analyse verschiedener Modellsysteme hat dabei zu einer detaillierten Kenntnis der katalytisch aktiven, hochvalenten Eisen-Oxo-Intermediate beigetragen.^[2,4–8] Im Fokus gegenwärtiger Studien stehen der Protonierungsgrad, die Oxidationsstufe und der Spinzustand des katalytisch aktiven, hochvalenten Eisenkomplexes und der Bezug dieser Faktoren zur Reaktivität (Fe^{IV} vs. Fe^{V} ; $S = 1$ vs. $S = 2$; O vs. OH vs. OH_2).

Wichtige Eigenschaften für die Charakterisierung eines hochvalenten Eisen-Oxo-Komplexes und für die Interpretation seiner Reaktivität sind 1) das Reduktionspotential des Ferrylkomplexes,^[9–11] 2) die kinetische Barriere des Elektronentransferprozesses, 3) die Basizität der oxidierten bzw. reduzierten Eisen-Oxo-Spezies^[12] und 4) die energetische Barriere zwischen den verschiedenen Spinzuständen. Quantenmechanische Studien besagen, dass die Potentialhyperfläche des High-Spin-Zustandes von Oxidationsreaktionen kleinere Barrieren aufweist, wohingegen die meisten niedermolekularen biomimetischen $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Systeme, im Unterschied zu den Enzymen, einen Intermediate-Spin-Grundzustand ($S = 1$) aufweisen.^[6,13–15]

Wir berichten hier über die Elektronentransfereigenschaften eines $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexes mit dem vierzähligen Bispidinligand **L** (Schema 1).^[16] Die Koordinationschemie



Schema 1. Struktur des Liganden **L** (links) und vorgeschlagene Koordinationsgeometrie des Komplexes **1** (rechts).

von **L** wurde mithilfe von computergestützten (Molekülmechanik, DFT) und experimentellen Methoden gründlich studiert, und es konnte gezeigt werden, dass sie durch das starre, adamantanähnliche Ligandgerüst erzwungen wird. Vier- und fünfzählige Derivate von **L** mit unterschiedlichen Donor-Atomen zeigen in einer Fülle von Kristallstrukturen eine elastische Koordinationsphäre als Konsequenz der flachen Potentialhyperfläche, die verschiedene Minima mit ähnlicher Energie aufweist. Die starre und verhältnismäßig große Kavität der Bispidine führt zu einer hohen Metallionenselektivität und zu ungewöhnlichen Verhältnissen der relativen Komplexstabilität.^[17,18] Die Eisenchemie der Bispidinliganden wurde auf dem Gebiet der Alkan- und Alkenoxidation sowie in der biomimetischen Halogenasereaktivität entwickelt.^[19–23] Computerchemische Studien der Bispidin- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies zeigen eine sehr kleine Energielücke zwischen den Intermediate-Spin- ($S = 1$) und High-Spin-Konfigurationen ($S = 2$).^[21–23] Darüber hinaus wird erwartet, dass die Reorganisationsenergie des Elektronentransfers zwischen der Oxo- Fe^{IV} - und Oxo- Fe^{III} -Spezies wegen des starren Ligandgerüsts klein ist, und das ist ein weiterer möglicher Grund für die außerordentlich hohe Reaktivität. Daher berichten wir hier über die fundamentalen Elektronentransfereigenschaften von $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})(\text{NCMe})]^{2+}$ (**1**).

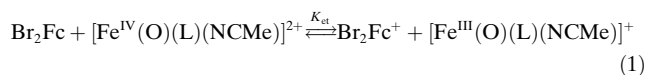
Der hochvalente Komplex **1** wurde durch Umsetzung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ mit 1.2 Äquivalenten Iodosobenzoldiacetat ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) erzeugt und bei 238 K in Konzentrationen bis zu $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ stabilisiert. Die Absorption von **1** (760 nm; $\epsilon = 130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) liegt im typischen Bereich für ein $S = 1$ - $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -System und ist in Einklang mit dem gemessenen magnetischen Moment in Lösung von 3.01 B.M., das mithilfe der Evans-Methode bestimmt wurde. Dieser Wert liegt einem Spin-only-Wert für zwei ungepaarte Elektronen (2.83 B.M.) sehr nahe.^[24–26] Bei höheren Temperaturen ist **1** instabil, und bei höheren Konzentrationen bildet sich ein inaktiver zweikerniger $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex.^[27] Mehrere Ferrocenderivate (Ferrocen $\{E_{\text{ox}} = 0.38 \text{ V vs. SCE}\}$, Bromferrocen $\{E_{\text{ox}} = 0.54 \text{ V}\}$, Acetylferrocen $\{E_{\text{ox}} = 0.62 \text{ V}\}$ und Dibromferrocen

[*] Prof. Dr. P. Comba, S. Wunderlich
Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, INF 270
69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6226-546617
E-Mail: peter.comba@aci.uni-heidelberg.de
Prof. Dr. S. Fukuzumi, Dr. H. Kotani
Department of Material and Life Science
Graduate School of Engineering, Osaka University
SORST (Japan) Science and Technology Agency (JST)
Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
und
Department of Bioinspired Science, Ewha Womans University
Seoul 120-750 (Korea)
Fax: (+81) 6-6879-7370
E-Mail: fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem japanischen Ministerium für Bildung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie (Grant-in-Aid, No. 19205019) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904427> zu finden.

$\{E_{\text{ox}} = 0.69 \text{ V}\}^{[10]}$ wurden als Einelektronen-Substrate verwendet, um den Ferrylkomplex **1** in wasserfreiem MeCN zur entsprechenden $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ -Spezies zu reduzieren [Gl. (1)].^[28]



Darüber hinaus wurde eine Reihe an organischen Substraten (10-Methyl-9,10-dihydroacridin, Xanthen, Dihydroanthracen, Fluoren) eingesetzt, um den protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) zu $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ zu untersuchen.

Der Elektronentransfer von Dibromferrocen (Br_2Fc) zu **1** wurde durch einen Anstieg der Absorption bei 690 nm für das Br_2Fc^+ -Ion und den gleichzeitigen Abfall der Absorption von **1** bei 760 nm beobachtet. Das Gleichgewicht des Elektronentransfers wurde durch Variieren der Br_2Fc -Konzentration (0.1–2.0 mM, **1**] = 0.2 mM) untersucht. Aus der Auftragung in Abbildung 1 wurde die Gleichgewichtskonstante des Elek-

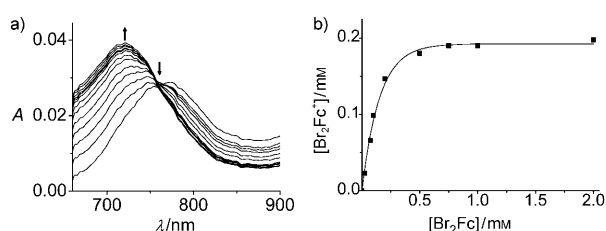


Abbildung 1. a) Spektrale Änderungen beim Elektronentransfer von Br_2Fc zu **1** ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) in sauerstofffreiem MeCN bei 238 K. b) Konzentration von Br_2Fc^+ nach dem Elektronentransfer von Br_2Fc zu **1** ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) als eine Funktion der Ausgangskonzentration von Br_2Fc .

tronentransfers zu $K_{\text{et}} = 5.9$ bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). Darüber hinaus ist zu sehen, dass der Ferrylkomplex **1** quantitativ erzeugt wird. Die Gleichgewichtskonstante und das bekannte Potential von Br_2Fc wurden dazu verwendet, das Einelektronenreduktionspotential von **1** zu bestimmen [Gl. (2)]: $E_{\text{red}} = 0.73 \text{ V}$ vs. SCE.

$$E_{\text{red}} = E_{\text{ox}} + (RT/F) \ln K_{\text{et}} \quad (2)$$

Dieses Reduktionspotential ist das bislang höchste, das für eine $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ -Verbindung berichtet wurde. In einer ähnlichen Studie an $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ -Verbindungen mit anderen vier- und fünfzähligen Liganden wurden E_{red} -Werte von 0.39 V vs. SCE für den Ferryl-Komplex mit tmc (1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan), 0.49 V für bn-tpn (N-Benzyl-N,N',N'-tris(2-pyridyl-methyl)ethan-1,2-diamin) und 0.51 V für N4py (N,N-Bis(2-pyridylmethyl)-N-bis(2-pyridyl)methylamin) berichtet, und diese Werte sind deutlich kleiner als $E_{\text{red}} = 0.73 \text{ V}$ vs. SCE, das in dieser Arbeit für **1** erhalten wurde.^[10]

Die Kinetik des Einelektronentransfers zwischen der Intermediate-Spin($S=1$)-Ferrylverbindung **1** und einer Vielzahl von Ferrocenderivaten wurde unter Bedingungen pseudoerster Ordnung mit einem Überschuss des entsprechenden Ferrocenderivats untersucht. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) steigen linear mit der Ferrocenkonzentration an, und die Geschwindigkeitskonstante zweiter

Ordnung (k_{et}) wurde aus der Steigung der Geraden ermittelt. Alle spektrophotometrischen Experimente zeigen isosbestische Punkte zwischen der Absorption des entsprechenden Ferrocenderivats (615–690 nm) und **1** (760 nm). Für Acetylferrocen (AcFc), bei dem die zwei Absorptionen gut separiert sind (640 bzw. 760 nm), wird aus der Abnahme der $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ -Absorption und dem Anstieg der AcFc⁺-Absorption die gleiche Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung erhalten (siehe Hintergrundinformationen). Dies stützt die Annahme, dass **1** mit einer Absorption bei 760 nm tatsächlich die reaktive Spezies ist, die zu $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$ reduziert wird. Abbildung 2

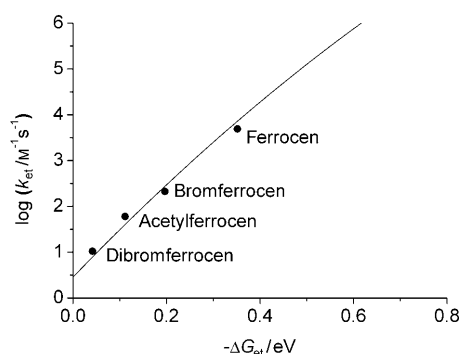


Abbildung 2. Abhängigkeit der freien Enthalpiedifferenz von den Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers ($\log k_{\text{et}}$) für die Reaktion verschiedener Ferrocenderivate mit **1** in sauerstofffreiem MeCN bei 238 K.

zeigt eine Auftragung der Triebkraft gegen die Geschwindigkeitskonstante der Elektronentransferprozesse von $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ und den Ferrocenderivaten in MeCN bei 238 K ($\log k_{\text{et}}$ gegen $-\Delta G_{\text{et}}$; $-\Delta G_{\text{et}} = \exp\{E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}\}$ in eV). Die Werte lassen sich durch die Marcus-Theorie des adiabatischen Außensphären-Elektronentransfers gut mit einer Kurve anpassen [Gl. (3); Z ist die Kollisionsfrequenz, für die ein Wert von $1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt wurde, λ ist die Reorganisationsenergie des Elektronentransfers, k_{B} die Boltzmann-Konstante, T ist die absolute Temperatur; siehe Lit. [30,31] für die Marcus-Analyse von Elektronentransferreaktionen mit großen λ -Werten].^[32]

$$k_{\text{et}} = Z \exp[-(\lambda/4)(1 + \Delta G_{\text{et}}/\lambda)^2/k_{\text{B}} T] \quad (3)$$

Aus der Auftragung in Abbildung 2 (k_{et} vs. ΔG_{et}) wurde für die Reorganisationsenergie ein Wert von $\lambda = 2.05 \text{ eV}$ ($197.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) ermittelt. Dies ist deutlich kleiner als die Werte für andere $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{=O}$ -Komplexe, die in früheren Arbeiten bestimmt wurden (2.37–2.74 eV).^[10] Wegen des starren Bispidingerüsts ist ein relativ niedriger Wert nicht unerwartet. Da der Reduktionsschritt von **1** ($S=1$) nach Oxo- Fe^{III} ($S=3/2$) ein spinerlaubter Prozess ist, wird nicht erwartet, dass dies zur Reorganisationsenergie signifikant beiträgt.

Das Produkt des Einelektronentransfers, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^+$, hat eine hohe Basizität und wird in Oxidationsreaktionen durch organische Substrate unmittelbar protoniert.^[11,12] Diese Protonierung führt zu einem thermodynamisch stabileren Hydroxo-Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{L})]^{2+}$ und hat damit eine

höhere Gleichgewichtskonstante zur Folge, die zu einem höheren Wert von E_{red} führt (protonengekoppelter Elektronentransfer, PCET). Eine PCET-Reaktion wird zwischen 4-tert-Butylphenol ($E_{\text{ox}} = 1.66$ V vs. SCE) und **1** beobachtet, aber nicht mit 4-Nitrophenol ($E_{\text{ox}} = 2.24$).^[33] Im Zuge der Reaktion wird die Bildung einer Absorption bei 685 nm beobachtet, die als Fe^{III} -Phenoxyradikalkomplex interpretiert wird (siehe Hintergrundinformationen).^[34] Mit den organischen Substraten 10-Methyl-9,10-dihydroacridin (AcrH_2), Xanthen, Dihydroanthracen (DHA) und Fluoren, die unterschiedliche Bindungsdissoziationsenergien aufweisen, wurde die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ermittelt.^[35,36] Die Reaktion zwischen dem NADH-Analogen AcrH_2 und **1** führt zu einem Acridinium-Kation (AcrH^+) mit einer Absorption bei 357 nm. Dies ist die Folge eines Hydridtransfers; der entsprechende Mechanismus wurde in einer früheren Arbeit gründlich untersucht.^[37] Obwohl E_{ox} von AcrH_2 höher ist als der von Br_2Fc (0.81 V bzw. 0.69 V vs. SCE),^[38] steigt k_{et} im Falle des PCET von 10.5 nach $475.9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Über das dideuterierte Substrat AcrD_2 wurde ein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) von 2.3 ermittelt, der deutlich kleiner ist als beim N4py-System.^[37] Dies ist ein Indiz dafür, dass die Wasserstoffabstraktion zwar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, aber dass im gegenwärtigen Fall die Barriere des Elektronentransfers eine ähnliche Energie aufweist. Die Abhängigkeit der $\log k'_{\text{H}}$ -Werte von der BDE der organischen Substrate ist in Abbildung 3 zu sehen.^[35,39]

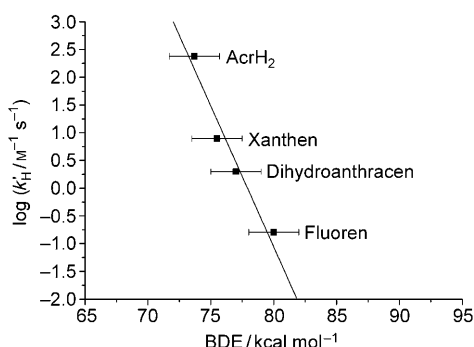


Abbildung 3. Geschwindigkeitskonstanten ($\log k'_{\text{H}}$) der Wasserstoffabstraktion der Ferriylverbindung **1** mit verschiedenen organischen Substraten als eine Funktion ihrer Bindungsdissoziationsenergie (BDE).^[39]

Wir haben die Elektronentransfereigenschaften des Ferriylkomplexes $[\text{Fe}=\text{O}(\text{L})(\text{NCMe})]^{2+}$ mit dem bislang höchsten Reduktionspotential und einer vergleichsweise niedrigen Reorganisationsenergie analysiert. Weitere Experimente an Oxo- Fe^{IV} -Komplexen mit anderen vier- und fünfzähligen Bispidinliganden sind momentan in Arbeit und werden durch DFT-Rechnungen unterstützt.

Experimentelles

Allgemein. Kommerziell erhältliche Chemikalien wie Ferrocen (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) waren von höchster Reinheit und wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Acetonitril

(MeCN) wurde nach einer literaturbekannten Methode getrocknet und unter Argon destilliert.^[40] Luftempfindliche Chemikalien wurden unter Inertgas vorbereitet und gehandhabt. NMR-Spektren wurden auf einem 400-MHz-Instrument (1 H) BRUKER AVANCE II 400 mit TMS als internem Standard aufgenommen; δ in ppm, J in Hz. Der Oxo- Fe^{IV} -Komplex **1** wurde durch die Reaktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ (0.1–0.5 mM) mit 1.2 Äquivalenten $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ in entgastem MeCN bei 238 K hergestellt. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})(\text{OTf})_2]$ wurde nach einer literaturbekannten Methode hergestellt.^[41]

Spektrophotometrische Redox-Titration: Der Elektronentransfer von Dibromferrocen zu **1** ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) wurde anhand der spektralen Änderung bei unterschiedlichen Dibromferrocenkonzentrationen bei 238 K auf einem Hewlett-Packard-8453-Spektrophotometer in einer Quarzküvette mit 10 mm Durchgang gemessen. In einer typischen Reaktion wurde eine entgaste Br_2Fc -Lösung mit einer Mikrospritze in eine entgaste Lösung von **1** injiziert. Die Konzentration von Br_2Fc^+ wurde anhand der Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ermittelt. Der ϵ -Wert von Br_2Fc^+ wurde durch die Oxidation von Br_2Fc mit einem Überschuss 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon ermittelt.

Kinetische Messungen erfolgten mit einem Stopped-Flow-Spektrophotometer UNISOKU RSP-601, der mit einem hochempfindlichen MOS-Photodiodenarray ausgestattet war, oder auf einem Hewlett-Packard-8453-Spektrophotometer. Die Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers der Ferrocenderivate und der organischen Substrate mit **1** wurden bei 238 K über den Anstieg der Absorptionsbande der Produktbildung (z. B. für AcrH_2 zu AcrH^+ bei 357 nm oder für DHA zu Anthracen bei 377 nm) bzw. über den Abfall der Absorption von **1** ermittelt. Alle kinetischen Messungen wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt, wobei Substratkonzentrationen mit mindestens zehnfachem Überschuss eingesetzt wurden.

Eingegangen am 7. August 2009,
veränderte Fassung am 11. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 12. März 2010

Stichwörter: Bioanorganische Chemie · C-H-Aktivierung · Eisen-Oxo-Komplexe · Enzymmodelle · Elektronentransfer

- [1] J. R. van der Ploeg, M. A. Weiss, E. Saller, H. Nashimoto, N. Saito, M. Kertesz, T. Leisinger, *J. Bacteriol.* **1996**, 178, 5438.
- [2] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 939.
- [3] L. C. Blasiak, F. H. Vaillancourt, C. T. Walsh, C. L. Drewman, *Nature* **2006**, 440, 368.
- [4] D. P. Galonic, E. W. Barr, C. T. Walsh, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, *Nat. Chem. Biol.* **2007**, 3, 113.
- [5] D. G. Fujimori, E. W. Barr, M. L. Matthews, G. M. Koch, J. R. Yonce, C. T. Walsh, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, P. J. Riggs-Gelasco, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13408.
- [6] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 465.
- [7] 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.
- [8] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, 299, 1037.
- [9] M. J. Collins, K. Ray, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8009.
- [10] Y.-M. Lee, H. Kotani, T. Suenobu, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 434.
- [11] K. Ray, D. Wang, M. J. Collins, M. Kerscher, L. Gomez, P. Comba, M. Costas, L. Que, Jr., in Vorbereitung.
- [12] R. Gupta, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13234.
- [13] H. Hirao, D. Kumar, L. J. Que, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8590.

- [14] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947.
- [15] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622.
- [16] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 613.
- [17] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750.
- [18] K. Born, P. Comba, R. Ferrari, S. Kuwata, G. A. Lawrance, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 458.
- [19] P. Comba, G. Rajaraman, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3826.
- [20] J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8067.
- [21] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13028.
- [22] P. Comba, G. Rajaraman, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 78.
- [23] P. Comba, S. Wunderlich, *Chem. Eur. J.* **2010**, eingereicht.
- [24] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [25] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, R. F. J. Phillips, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1931.
- [26] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
- [27] P. Comba, J. Lefebvre, S. Wunderlich, **2010**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] Die Produkte des Einelektronentransfers ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$) und des PCET ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$) wurden durch X-Band-ESR-Spektroskopie untersucht (siehe Hintergrundinformationen). Die Beobachtung eines sauberen Einelektronentransfers (quantitative Umwandlung des Ferrylkomplexes und isosbestische Punkte; siehe Abbildung 1 für die Reaktion mit Br_2Fc und die Hintergrundinformationen für die anderen Substrate) stützt die Annahme der ursprünglichen Bildung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O}$, das eine High-Spin-Konfiguration hat.^[29]
- [29] J. Bautz, P. Comba, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7077.
- [30] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155.
- [31] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111.
- [32] S. Fukuzumi, C. L. Wong, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2928.
- [33] S. Miyazaki, T. Kojima, J. M. Mayer, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11615.
- [34] Da E_{red} von **1** 0.73 V vs. SCE für den reinen ET und ungefähr 1.7 V für den PCET beträgt, liegt der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O})(\text{L})]^+$ bei 238 K ungefähr bei 20 ($E_{\text{red}}(\text{PCET}) = E_{\text{red}}(\text{ET}) + (RT/F)\ln K_{\text{a}}$).
- [35] J. R. Bryant, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10351.
- [36] T. Matsuo, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2150.
- [37] S. Fukuzumi, H. Kotani, Y.-M. Lee, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15134.
- [38] S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305.
- [39] Die k_{H} -Werte wurden durch die Anzahl äquivalenter C-H-Bindungen der Substrate geteilt, um k'_{H} zu erhalten.
- [40] W. L. F. Amarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Butterworth Heinemann, Amsterdam, **2003**.
- [41] 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.