# Synthese und komplexbildende Eigenschaften von Terpyridin und seinen Derivaten

Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes

Von

# **Thorsten Riebold**

Saarbrücken

2008

Tag des Kolloquiums: 21.05.2008

Dekan:

Prof. Dr. U. Müller

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hegetschweiler Prof. Dr. G. Wenz

## Ich bedanke mich

bei Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler für das interessante Thema und seine hervorragende Betreuung während meiner Arbeit,

bei der CIBA Spezialitätenchemie Grenzach GmbH, insbesondere bei Dr. M. Hazenkamp, Dr. F. Bachmann, Dr. G. Schlingloff und Dr. T. Wieprecht für die Bereitstellung der Liganden und den regen wissenschaftlichen Austausch; aber auch für die finanzielle Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre,

bei Dr. Stefan Stucky, Dr. Jochen Huppert, Dr. Bernd Morgenstern und Christian Neis für die Unterstützung und die zahllosen Tipps in allen Lebenslagen,

bei Anton "Toni" Zaschka für die große Hilfe und die zahlreichen und abwechslungsreichen Diskussionen und Plaudereien ohne chemischen Inhalt, die für eine tolle Arbeitsatmosphäre sorgten,

bei Helga Feuerhake und Anton Zaschka für das Messen von Elementaranalysen,

bei Dr. Volker Huch und Dr. Iris Müller für das Messen der Kristalle und bei Dr. Stefan Stucky und Christian Neis für das Lösen der Kristallstrukturen,

bei Dr. Jochen Huppert, Dr. Bernd Morgenstern und Barbara Kutzky für das Messen der NMR-Spektren und für die Hilfe bei den Auswertungen dieser Spektren, bei Dr. Stefan Stucky, Dr. Bernd Morgenstern, Christian Neis, Barbara Kutzky und Thomas Schweitzer für die kritische Durchsicht des Manuskripts,

bei Anton Zaschka, Beate Tiefenbrunner, Dr. Bernd Morgenstern, Dr. Stefan Stucky, Dr. Jochen Huppert, Dr. Mark Bartholomä, Christian Neis, Martin Becker, Sergej Gisbrecht, Barbara Kutzky, Thomas Schweitzer, Anna Goldammer, Nadine Koch, Dr. Jens Romba und Günter Merten für die schöne Zeit,

bei Carsten "Fit-" Nees, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand,

und bei meinen Eltern Hanno & Doris, meinem Bruder Christian und meiner Freundin Yvonne, ohne deren Unterstützung ich all dies nicht hätte erreichen können.

# Abkürzungsverzeichnis

$[A]_t$	Totalkonzentration des Teilchens A
λ	Wellenlänge [nm]
Å	Angström $[1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}]$
AU	Absorptionseinheit(en) (Absorption Unit(s))
c	Konzentration
COSY	Correlated Spektroscopy
CV	Cyclische Voltammetrie
d	Abstand (distance)
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOH	Ethanol
МеОН	Methanol
h	Stunde
Ι	Ionenstärke
IR	Infrarot-Spektroskopie
L	Ligand
М	Metallzentrum oder Konzentration in mol/l
NHE	Normalwasserstoffelektrode (Normal Hydrogen Electrode)
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Redox	Reduktion/Oxidation
RT	Raumtemperatur
TMPS	3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonsäure-d <sub>6</sub> -Natriumsalz
TMS	Tetramethysilan
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
Х	Molenbruch

# Ligandbezeichnungen

BiPy	Bipyridin
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
L1	1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on
L2	4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-1'H-
	[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on
L3	4,4"-Bis(4,4-dimethyl-1,4-diazacyclohexan)-1'H-
	[2,2':6',2'']terpyidin-4'-on
L4	4'-Methoxy-[2,2':6',2'']-terpyridin
L5	4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-4'-methoxy-
	[2,2':6',2'']terpyridin
L6	4,4"-Bis(4-methyl-1,4-diazacyclohexan)-1'H-
	[2,2':6',2'']terpyidin-4'-on
NOBS	Nonanoyloxybenzolsulfonat
Phen	Phenanthrolin
TAED	Tetraacetylethylendiamin
tach	Cis-1,3,5-Triaminocyclohexan
TMTACN	1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan
TP	2,2':6',2''-Terpyridin

KUI	RZZUSAMMENFASSUNG	1
ABS	TRACT	2
ZUS	AMMENFASSUNG	3
1	EINLEITUNG	7
1.1	l Allgemeines	7
1.2	2 Bleichprozesse	8
1.3	3 Bleichkatalysatoren	13
1.4	Image: Terpyridin und Derivate	15
1.5	5 Terpyridinderivate als Aktivator für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1.0	5 Zielsetzung	
2 RF	ESULTATE UND DISKUSSION	24
2.1	l Liganden	24
	2.1.1 Keto-Enol Tautomerie der Liganden L1, L2, L3 und L6	
2.2	2 Synthese und Charakterisierung der Liganden L1, L2 und L5	
	2.2.1 Synthese und Charakterisierung von L1	
	2.2.1.1 Das L1-Essigsäure Addukt im Festkörper	
	2.2.1.2 L1 in Lösung	
	2.2.2 Synthese und Charakterisierung von L2	
	2.2.2.1 L2 in Lösung	
	2.2.3 Synthese und Charakterisierung von L5	
	2.2.3.1 L5 im Festkörper	
	2.2.3.2 L5 in Lösung	
	2.2.4 Synthese der 1 : 1 Komplexe mit Mangan(II)	51
	2.2.5 Synthese weiterer Metallkomplexe	

2.3 Die Liganden in Lösung: pK <sub>S</sub> -Werte	
2.3.1 DMSO/Wasser Mischungen als Lösemittel	
2.3.2 pK <sub>s</sub> -Werte der Liganden	55
2.3.2.1 Der Ligand Terpyridin (TP)	56
2.3.2.2 Der Ligand L1	58
2.3.2.3 Der Ligand L2	
2.3.2.4 Der Ligand L3	72
2.3.2.5 Der Ligand L4	74
2.3.2.6 Der Ligand L5	75
2.3.2.7 Der Ligand L6	77
2.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse: pK <sub>s</sub> -Werte der Liganden	79
2.3.3.1 Die Liganden in Wasser	79
2.3.3.2 Die Liganden in DMSO/Wasser	
2.4 Metallkomplexe	
2.4.1 Metallkomplexe und konditionelle Stabilitätskonstanten	
2.4.2 Terpyridine als Komplexbildner	86
2.4.3 Komplexierungseigenschaften der Liganden mit Mn <sup>2+</sup>	87
2.4.3.1 Mangankomplexe von Terpyridin (TP)	88
2.4.3.2 Mangankomplexe von L1	91
2.4.3.3 Mangankomplexe von L2	
2.4.3.4 Mangankomplexe von L3	102
2.4.3.5 Mangankomplexe von L4	105
2.4.3.6 Mangankomplexe von L5	109
2.4.3.7 Mangankomplexe von L6	
2.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse: Die Komplexbildung mit Mn <sup>2+</sup>	116
2.4.4.1 Die Komplexbildung mit Mn <sup>2+</sup> in Wasser	116
2.4.4.2 Die Komplexbildung mit Mn <sup>2+</sup> in DMSO/Wasser	120
2.4.5 Komplexierungseigenschaften der Liganden mit Fe <sup>2+</sup>	126
2.4.5.1 Die Liganden TP, L1 und L4	126
2.4.5.2 Die Liganden L2, L3, L5 und L6	
2.4.6 Komplexierungseigenschaften von L3 mit Übergangsmetallkationen	
2.4.7 Komplexierungseigenschaften von L6 mit Zn <sup>2+</sup>	

2.5 Redoxeigenschaften verschiedener L3 Übergangsmetallkomplexe	
2.5.1 $[Mn(L3)_2H_2]^{5+/4+}$	
2.5.2 $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$	
2.5.3 $[Co(L3)_2H_2]^{5+/4+}$	
2.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse: Redoxeigenschaften von L3	
2.6 Bestimmung des Spinzustands von Übergangsmetallkomplexen von Te	rpyridin
und seinen Derivaten mittels NMR-spektroskopischer Messungen	
2.6.1 Methode	
2.6.2 Komplexe der Liganden mit Mn <sup>2+</sup>	
2.6.3 Komplexe der Liganden mit Mn <sup>3+</sup>	
2.6.4 Komplexe der Liganden mit Fe <sup>2+</sup>	
2.6.5 Komplexe der Liganden mit Fe <sup>3+</sup>	
3 SCHLUSSFOLGERUNGEN	
4 EXPERIMENTELLER TEIL	184
4.1 Elementaranalysen	
4.2 NMR-Spektroskopie	
4.3 UV/Vis-Spektroskopie	
4.4 IR-Spektroskopie	186
4.5 Cyclische Voltammetrie	186
4.6 Kristallstrukturanalysen	186
4.7 Verwendete Chemikalien	
4.8 Potentiometrische Titrationen	
4.9 Titrationen im partiell wässrigen Medium	189
4.10 Spektrophotometrische Titrationen	190

Ferpyridinderivaten mittels NMR-spektroskopischer Messungen	19
4.12 Synthesevorschriften	
4.12.1 Synthese von 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion	
4.12.2 Synthese von 1'H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4-on (L1)	
4.12.3 Synthese von L1·Essigsäure Kristallen	
4.12.4 Synthese von 1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion	
4.12.5 Synthese von 4,4''-Bis-Chloro-1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on	
4.12.6 Synthese von 4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-1"H-[2,2":6",2"]	
terpyridin-4'-on (L2)	
4.12.7 Synthese von L2 Hydrochlorid	19
4.12.8 Synthese von 4,4"-Bis-Chloro-4'-methoxy-[2,2':6',2"]terpyridin	19
4.12.9 Synthese von 4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-4"-methoxy-	
[2,2':6',2'']terpyridin (L5)	
4.12.10 Komplexsynthesen	
4.12.10.1 Synthese von [Mn(L1)Cl <sub>2</sub> ]	20
4.12.10.2 Synthese von [Mn(L2)Cl <sub>2</sub> ]	20
4.12.10.3 Synthese von [Mn(L3)Cl <sub>2</sub> ]	20
4.12.10.4 Synthese von [Mn(L5)Cl <sub>2</sub> ]	
4.12.10.5 Synthese von [Mn(L1) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	
4.12.10.6 Synthese von [Mn(L2) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	
4.12.10.6 Synthese von [Fe(L1)Cl <sub>3</sub> ]	

LITERATURVERZEICHNIS	21
----------------------	----

# Kurzzusammenfassung

Mangan(II)-Komplexe von Terpyridinderivaten vermögen Wasserstoffperoxid zu aktivieren. Sie können somit als Oxidationskatalysatoren beim Bleichen von Wäsche eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurden mehrere Terpyridinderivate in Lösung untersucht. Einige Terpyridinderivate wurden ausgehend von 2-Picolinsäureethylester bzw. von 4-Chlor-picolinsäureethylester und Aceton in drei- bis vierstufigen Synthesen hergestellt. Einige Mono- und Bis- Komplexe von Terpyridinderivaten mit Mn<sup>2+</sup> wurden als in Pulverform isoliert.

Die pK<sub>s</sub>-Werte der Terpyridinliganden wurden mittels potentiometrischer Titrationen bestimmt und die Protonierungssequenz eines Liganden wurde mit Hilfe einer <sup>1</sup>H-NMR-Titration aufgeklärt. Das Komplexbildungsverhalten der Liganden mit einigen Übergangsmetallkationen wurde mittels potentiometrischer Methoden in wässriger Lösung und in Wasser/DMSO Mischungen mit einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  untersucht. Auf diese Weise wurden die Komplexbildungskonstanten verschiedener Spezies der Zusammensetzung ML<sub>x</sub>H<sub>y</sub> in Lösung bestimmt.

In dieser Arbeit wurden mittels Röntgenstrukturanalysen die Strukturen von zwei der freien Liganden und eines Mangankomplexes aufgeklärt, um den Koordinationsmodus der Terpyridinderivate zu erläutern.

Die Redoxpotentiale von Bis-Komplexen eines Liganden mit Mn(III/II), Fe(III/II) und Co(III/II) wurden durch cyclische Voltammetrie bestimmt.

Der Spinzustand des Zentralatoms von Mangan- und Eisenkomplexen der Terpyridinderivate wurde mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR Messungen ermittelt.

# Abstract

Terpyridine-manganese(II) complexes have potential to activate hydrogen peroxide and can be used as oxidation catalysts in laundry bleaching processes. Several terpyridine derivatives have been examined in solution and some terpyridine derivatives have been synthesized from corresponding ethylchloropicolinates and acetone in three to four-step procedures. Some 1:1 and 1:2 manganese(II)-terpyridine complexes have been isolated as solid compounds.

The pK<sub>a</sub> values of the terpyridine ligands have been measured by potentiometric titrations, and the microscopic protonation behaviour of one example has been elucidated by a <sup>1</sup>H-NMR titration. Complex formation with several transition metal cations has been investigated by potentiometric methods in aqueous solution and in water/DMSO mixtures with a mole fraction x(DMSO) of 0.2, and the formation constants of various species in solution of composition ML<sub>x</sub>H<sub>y</sub> have been evaluated.

X-ray structures for some of the free ligands and for a manganese complex will be presented to illustrate the coordination scheme of these ligands.

The redox potentials of bis complexes of Mn(III/II), Fe(III/II) and Co(III/II) have been determined by cyclic voltammetry.

The spin state of terpyridine-manganese and -iron complexes have been determined by <sup>1</sup>H-NMR measurements.

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit der Firma CIBA Spezialitätenchemie GmbH mehrere Terpyridinderivate auf ihre komplexchemischen Eigenschaften hin untersucht. Die Mn<sup>2+</sup>-Mono-Komplexe von Terpyridinderivaten können als Oxidationskatalysatoren zur Aktivierung von Wasserstoffperoxid in Wasch- und Bleichmitteln verwendet werden. Es war daher von besonderem Interesse, die Komplexbildung der Liganden mit Mn<sup>2+</sup> in Lösung zu untersuchen.

Die Liganden 1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on (L1), 4,4''-Bis(2-hydroxyethylmethylamino)-1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on (L2)und 4,4"-Bis(2hydroxyethyl-methylamino)-4'-methoxy-[2,2':6',2'']terpyridin (L5) wurden in drei bzw. vier Synthesestufen hergestellt. Dabei erfolgte eine Claisen-Kondensation des entsprechenden Picolinsäureethylesters respektive von 4-Chlorpicolinsäureethylester mit Aceton. Das entstandene 1,3,5-Triketon wurde anschließend eine Ringschlussreaktion Ammoniak durch mit zum Terpyridinderivat entsprechenden umgesetzt. Im Anschluss erfolgte gegebenenfalls Substitution der Chlor-Reste durch ein Amin.

Kristallstrukturen konnten hierbei von L1 und L5 erhalten werden. L1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c als L1·Essigsäure Addukt und liegt aufgrund der Stabilisierung durch das über Wasserstoffbrücken gebundene Essigsäuremolekül ausschließlich als Keto-Form vor. L5 liegt im Festkörper in einer Schichtstruktur vor und kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c.

Die Liganden 2,2':6',2''-Terpyridin (**TP**), L1, L2, 4,4''-Bis(4,4-dimethyl-1,4-diazacyclohexan)-1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on (**L3**), 4'-Methoxy-[2,2':6',2'']-terpyridin (**L4**), L5 und 4,4''-Bis(4-methyl-1,4-diazacyclohexan)-1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on (**L6**) wurden auf ihre Eigenschaften als

Komplexbildner untersucht. Aufgrund der schlechten Löslichkeit einiger dieser Terpyridinderivate wurden Untersuchungen auch im gemischtwässrigen Lösungsmittel Wasser/DMSO durchgeführt.

Die pK<sub>S</sub>-Werte der Terpyridinderivate wurden in wässriger Lösung (L1, L2, L3 und L6) sowie in Wasser/DMSO Mischungen (TP, L1, L2, L3, L4, L5 und L6) mit einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  mittels potentiometrischer Titrationen bestimmt. Die höchste Basizität besitzen dabei L2 und L6, während TP und L4 die geringste Basizität aufweisen. Die pK<sub>S</sub>-Werte von L2 wurden durch eine NMR-Titration verifiziert, im Zuge derer auch eine genaue Signalzuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mittels korrelierter 2D Spektren vorgenommen wurde. Für die Liganden L1 und L5 wurde ebenfalls eine Signalzuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren durchgeführt.

Die Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> wurde für alle Liganden in Wasser/DMSO  $(x_{DMSO} = 0.2)$  und für L3 und L6 zusätzlich in wässriger Lösung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> mit Stabilitätskonstanten für die Mono-Komplexe im Bereich von  $\log \beta_{110} = 4 - 8$  eher als schwach anzusehen ist. Die Höhe der Stabilitätskonstanten logß hängt dabei deutlich vom Substitutionsmuster Terpyridinderivate ab. Die der mit Aminresten substituierten Terpyridine L2, L5 und L6 bilden von den untersuchten Liganden mit Mn<sup>2+</sup> die stabilsten Mono-Komplexe. Die Liganden besitzen außerdem eine unerwartet hohe Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen, so dass selbst bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 1 ([L]<sub>t</sub> = 1mM) der Anteil an Bis-Spezies bei einigen Derivaten (L1, L2, L3, L4 und L5) relativ hoch ist. L5 bildet bei einem M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> Ansatz von 1 : 1 sogar zu 37 % den Bis-Komplex aus (pH = 10). Diese Tendenz scheint es bei L6 jedoch nicht zu geben, dort beträgt bei  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 1 der Anteil an Mono-Komplex 99 % (pH = 10).

Die Kristallstruktur eines L1 Bis-Komplexes mit  $Mn^{2+}$  konnte sowohl aus Wasser als auch aus Methanol erhalten werden. In wässriger Lösung kristallisiert der Komplex in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, der Ligand

liegt dabei innerhalb des Komplexes als Keto-Tautomer vor. In Methanol hingegen liegt der Ligand innerhalb des Komplexes als Enol-Tautomer vor. Der Komplex kristallisiert aus Methanol in der monoklinen Raumgruppe C2/c.

Die Komplexbildung mit  $Fe^{2+}$  wurde für alle Liganden in Wasser/DMSO ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) mittels potentiometrischer Messungen und diskontinuierlicher spektrophotometrischer Titrationen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Komplexbildung mit  $Fe^{2+}$  bei den Liganden TP, L1 und L4 bereits bei pH-Werten < 1.1 vollständig abgeschlossen ist; für diese Liganden wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Komplexbildungskonstanten für ihre  $Fe^{2+}$ -Komplexe bestimmt. Es wird jedoch vermutet, dass sich ausschließlich Bis-Komplexe bilden. Die Liganden L2, L3, L5 und L6 zeigen keine Komplexbildung im pH-Bereich von 1.1 bis 2.4, so dass es für diese Liganden möglich war, mittels potentiometrischer Titrationen die Komplexbildungskonstanten für  $Fe^{2+}$ -Komplexe zu bestimmen. Die Liganden L2 und L3 bilden dabei ausschließlich Bis-Komplexe. L5 bildet neben der Bis-Spezies auch einen geringen Anteil an Mono-Komplex aus. L6 zeigt auch bei der Komplexeildung mit  $Fe^{2+}$  keine erhöhte Tendenz zur Ausbildung von Bis-Komplexen, es existieren sowohl Mono- als auch Bis-Komplexe.

Die Komplexbildung von L6 mit  $Zn^{2+}$  wurde in wässriger Lösung mittels potentiometrischer Messungen untersucht. Der Ligand bildet sowohl deprotonierte und protonierte Mono-Komplexe sowie einen vollständig deprotonierten Bis-Komplex mit  $Zn^{2+}$ . Die  $Zn^{2+}$ -Komplexe von L6 sind stabiler als die Mn<sup>2+</sup>-Komplexe des Liganden. Da im Waschwasser oftmals  $Zn^{2+}$ -Ionen zugegen sind können diese somit den katalytischen Prozess stören. Der Ligand zeigt auch bei der Komplexbildung mit  $Zn^{2+}$  keine erhöhte Tendenz zur Ausbildung von Bis-Komplexen.

Die Komplexbildung von L3 mit den Übergangsmetallkationen  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Cd^{2+}$  wurde in wässriger Lösung mittels potentiometrischer Messungen untersucht. Der Ligand bildet mit  $Fe^{2+}$  lediglich

Bis-Komplexe, mit allen anderen Übergangsmetallkationen werden sowohl Mono- als auch Bis-Komplexe gebildet. Die Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen ist bei L3 mit einigen Metallkationen relativ hoch. Lediglich mit  $Ni^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  bilden sich bei einem Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 1mM) ausschließlich Mono-Komplexe. Im Vergleich zu den anderen Metallionen bildet Mn<sup>2+</sup> mit L3 die schwächsten Komplexe. L3 zeigt vor allem bei den Stabilitätskonstanten der Bis-Komplexe Abweichungen von der Irving Williams Fe<sup>2+</sup> Komplexe  $d^6$ ihrer Reihe, die sind aufgrund low-spin Elektronenkonfiguration stabiler als erwartet, die Komplexbildung mit Ni<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> ist aufgrund des Jahn-Teller Effektes abgeschwächt.

Die Redoxpotentiale der Bis-Komplexe  $[Mn(L3)_2H_2]^{5+/4+}$ ,  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  und  $[Co(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  wurden mittels cyclovoltammetrischer Messungen in wässriger Lösung bestimmt. Im Vergleich zum Komplex mit unsubstituiertem TP  $([Mn(TP)_2]^{3+/2+}$ : E = 1.3 V) fällt das Potential des  $[Mn(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Komplexes mit E = 1.12 V etwas niedriger aus, wohingegen das Potential des  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Komplexes mit E = 0.31 V stark abgeschwächt ist  $([Fe(TP)_2]^{3+/2+}$ : E = 1.1 V).

Mittels NMR-spektroskopischen Messungen wurde der Spinzustand von Mangan und Eisenkomplexen der Terpyridinderivate nach der Methode von Evans bestimmt. Dabei zeigte sich, dass sowohl in den Mono- als auch in den Bis-Komplexen der Liganden mit  $Mn^{2+}$  und  $Mn^{3+}$  die Metallzentren erwartungsgemäß high-spin Elektronenkonfiguration einnehmen. Bei der Komplexbildung mit Fe<sup>2+</sup> hingegen war bei allen Liganden die Bildung von low-spin Bis-Komplexen zu beobachten.

## **1.1 Allgemeines**

Koordinationsverbindungen sind seit ihrer Entdeckung im 19. Jahrhundert eine aus der Chemie nicht mehr wegzudenkende Verbindungsklasse. Es stellt auch heute noch eine große Herausforderung dar, effektive und selektive Metallchelatoren zu synthetisieren. Die sterischen Ansprüche des Ligandgerüsts, die Art der Donoratome sowie verschiedene Substitutionsmuster des Ligandgerüsts beeinflussen dabei die komplexbildenden Eigenschaften der Liganden. Das zu komplexierende Metallion hat ebenfalls einen Einfluss auf die Stabilität der jeweiligen Komplexe. Die Affinität eines bestimmten Donoratoms für ein Metallion kann mit Hilfe des empirischen HSAB-Konzepts von Pearson abgeschätzt werden.<sup>1</sup> Demnach binden harte Basen bevorzugt an harte Säuren und weiche Basen bevorzugt an weiche Säuren. Der Pyridin-Ligand zum Beispiel ist dabei als Grenzfall zwischen harter und weicher Base einzustufen.<sup>2</sup> Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt für die Effektivität eines Liganden als Komplexbildner im wässrigen Milieu ist seine Basizität. Die Protonierung eines Liganden, der stets auch eine potentielle Brønsted Base darstellt, muss dabei als Konkurrenzreaktion zur Metallkomplexbildung zusätzlich beachtet werden:

 $[L-M]^{z^+} + n H^+ \Rightarrow H_n L^{n^+} + M_{aq}^{z^+}$ 

Ist nur eine Art von Donoratomen an der Komplexbildung beteiligt, gelten hier einfache lineare Freie Energie Beziehungen: Je basischer der Ligand, desto höher ist die absolute Stabilität seiner Komplexe.<sup>3</sup> Die tatsächliche bzw. konditionelle Stabilität eines Komplexes in wässriger Lösung kann jedoch anders sein.<sup>4</sup> Da die basischeren Liganden eine höhere Affinität für Protonen aufweisen, verschiebt sich obiges Gleichgewicht im sauren Milieu zunehmend

auf die rechte Seite: Je basischer ein Ligand ist, umso weniger effektiv kann er bei niedrigen pH-Werten an ein Metallzentrum binden.

Die Stabilisierung oder Destabilisierung von bestimmten Koordinationsgeometrien hängt schließlich vom sterischen Anspruch eines Liganden ab. So gibt es beispielsweise tripodale Aminliganden, die ausschließlich facial koordinieren oder Terpyridinliganden, die meridional koordinieren können. Aufgrund dieser Starrheit im Ligandgerüst wird bei diesen Liganden eine erniedrigte Stabilität von Komplexen mit einer verzerrten Koordinationsgeometrie erwartet (beispielsweise bei der Jahn-Teller Verzerrung in Cu<sup>2+</sup>-Komplexen). All diese Effekte spielen eine große Rolle im Hinblick auf die Synthese von Liganden, die für bestimmte Anwendungen wie zum Beispiel die Oxidationskatalyse hergestellt werden sollen.

## **1.2 Bleichprozesse**

Zu den heutzutage wichtigsten Oxidationsprozessen in der Chemie gehört das Bleichen. Bleichmittel werden zum Bleichen von Papier, Pulpe, Textilien und Flecken verwendet.<sup>5</sup> Diese Substrate enthalten unerwünschte Chromophore, die entfärbt werden müssen. Diese Entfärbung kann oxidativer oder reduktiver Natur sein, dabei wird der Chromophor entweder abgebaut und wasserlöslich gemacht, oder sein Absorptionsspektrum wird in den nicht sichtbaren Bereich verschoben. Chlorbasierte Oxidationsmittel, Wasserstoffperoxid, Ozon und Persäuren werden bei den am häufigsten verwendeten Bleichverfahren für Wäsche, Baumwolle und Papier verwendet. Die wirtschaftliche Bedeutung des Bleichens ist 60 % weltweiten enorm: Mehr als der Wasserstoffperoxidproduktion (2.2 Millionen Tonnen Wasserstoffperoxid werden jährlich produziert) werden für das Entfernen von unerwünschten Chromophoren wie etwa Ligninrückstände in Holzpulpe oder Flecken auf Textilien verwendet.<sup>6</sup>

Beim Bleichen von Flecken wurde seit dem frühen 20. Jahrhundert als Wasserstoffperoxidlieferant Natriumperborat in bleichmittelhaltigen Waschmitteln verwendet. Gegen Ende des 20. Jahrhunderts ging man schließlich dazu über, das Perborat durch Natriumpercarbonat zu ersetzen. Während des Waschprozesses erfolgt dann die Freisetzung des Carbonatpuffers und des Wasserstoffperoxids; allerdings lassen sich gute Bleichresultate nur bei hohen Temperaturen von 70 – 90 °C erreichen.<sup>7</sup> Durch das Hinzufügen von Persäuren (heute schon vielfach in Waschmitteln enthalten) lässt sich diese Temperatur auf 40 - 60 °C reduzieren. Da Persäuren oft nicht stabil sind, werden Precursoren wie z. B. Tetraacetylethylendiamin (TAED) oder Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS) eingesetzt, welche die Persäuren erst während des Waschvorgangs freisetzen (Schema 1). TAED und NOBS fungieren im Waschmittel demzufolge als Bleich-Aktivatoren.



Schema 1. TAED und NOBS als Precursoren zur Erzeugung von Persäuren während des Waschvorgangs.

Eine weitere Möglichkeit des effektiven Bleichens ist die Verwendung von Bleichmitteln auf der Basis von Hypochlorit. Da diese aber die Textilfaser oder auch den Farbstoff des Textils angreifen können, werden sie weniger häufig eingesetzt.<sup>5</sup>

Es gibt zwei Arten von Flecken, die durch Bleichen entfernt werden können. Man unterscheidet zwischen hydrophilen Flecken (Tee-, Wein- oder

Fruchtflecken) und hydrophoben Flecken (ölige Lebensmittelflecken). Die Chromophore in den hydrophilen Flecken bestehen aus Polyphenolverbindungen wie z. B. die gelborangefarbenen Theaflavine (schwarzer Tee, Schema 2) oder die intensiv farbigen Anthocyanine (Kirschen, schwarze Johannisbeeren, Erdbeeren, Rotwein; siehe Schema 2).<sup>8</sup>



**Schema 2.** Beispiele für Chromophore in hydrophilen Flecken: Theaflavin (Tee) und Malvidin (Modell für Anthocyanine wie sie auch in Früchten vorkommen).

Über die Mechanismen der Entfernung der hydrophilen Flecken durch die zurzeit gängigen Bleichmittel gibt es nur wenige Erkenntnisse. Die Bleichreaktionen laufen offenbar nicht über <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ab und eine Beteiligung von Radikalen erscheint unwahrscheinlich. Griffith et al haben einen Mechanismus vorgeschlagen, bei dem Wasserstoffperoxid beziehungsweise die Persäuren deprotoniert werden und dann den Chromophor als Nucleophil angreifen. Es entstehen Epoxide und nach Ringöffnung Diole.<sup>9</sup>

Die hydrophoben oder auch öligen Lebensmittelflecken unterscheiden sich chemisch sehr von den hydrophilen Flecken. Sie können sehr unterschiedliche Chromophore enthalten, da sie auf verschiedenste Art entstehen. Beispiele sind hier die Carotinoide ( $\beta$ -Carotin, Lycopin), die vor allem in Tomaten, roten Paprika und Karotten vorkommen, sowie Curcumin, das vor allem in Curry und Senf vorkommt (Schema 3). Carotinoide sind im Gegensatz zu hydrophilen Chromophoren labil und werden leicht durch molekularen Sauerstoff

autokatalytisch oxidiert, wobei Ketone mit vermindertem Molekulargewicht entstehen.<sup>10,11</sup>



**Schema 3.** Beispiele für hydrophobe Chromophore: Lycopin (Tomaten), β-Carotin (Karotten) und Curcumin (Curry).

Curcumin ist ebenfalls relativ labil und wirkt als Antioxidans, wobei es reaktive sauerstoffbasierte Radikale abfängt oder Übergangsmetallionen chelatisiert.<sup>12</sup> Es wird beim pH-Wert von Waschlauge (pH  $\approx$  10) unter Bildung von Feruloylmethan, Ferulasäure und Vanillin sehr schnell hydrolisiert.<sup>13</sup> Außerdem können auch Spuren von Metallionen den chemischen Abbau von Curcumin bei hohen pH-Werten verursachen.<sup>14</sup>

Ein großer Nachteil der konventionellen Bleichen ist die mögliche Beschädigung der Farbe oder der Faser eines Textils, vor allem bei wiederholtem Waschen.<sup>15,16</sup> Baumwolle, die am häufigsten verwendete Textilfaser, wird dabei oftmals oxidativ abgebaut<sup>17</sup> (gefolgt von Depolymerisation der Cellulose, beschleunigt in alkalischer Umgebung), wobei

das Gewebe geschwächt wird und schließlich mechanische Schäden entstehen.<sup>17, 18</sup>

Die Reaktivität der in Bleichen enthaltenen Persäuren des bzw. Wasserstoffperoxids wird unter anderem auch von der Anwesenheit von Übergangsmetallionen in der Waschlauge (im Leitungswasser, im Gewebe oder auch im Waschmittel selbst) beeinflusst. Bei Reaktion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> können Superoxid-, Hydroxylradikale und/oder hochoxidierte Oxometallverbindungen gebildet werden.<sup>16</sup> Dadurch können größere Schäden am Gewebe und an der Farbe des Gewebes entstehen. Zur Minderung dieses Effekts werden dem sogenannte Waschmittel häufig Sequestranten (polyphosphonatoder polycarboxylatbasierte Liganden, z. B. EDTA) zugegeben, welche freie Übergangsmetallionen (beispielsweise Eisen- und Kupferionen) binden.

Es ist verständlich, dass Bleichprozesse und vor allem das selektive Bleichen von Flecken eine technische Herausforderung darstellen, die durch die Verwendung von geeigneten Oxidations- und Bleichkatalysatoren maßgeblich erleichtert werden könnte.

Die Motivation, neuartige Bleichsysteme zu erfinden, kann mehrere Hintergründe haben. Ein Grund ist die bereits auf Seite 11 erwähnte geringe Aktivität von Wasserstoffperoxid ohne Aktivatorsystem. Wasserstoffperoxid allein führt nur in hoher Dosierung und bei einer hohen Waschtemperatur ( $\geq 60$  °C) zu vernünftigen Bleicheffekten. Für viele Waschbedingungen wie zum Beispiel Kaltwäsche oder für das Waschen bei Raumtemperatur (weltweit wäscht eine große Mehrheit der Haushalte immer noch bei Raumtemperatur!) ist zurzeit kein hocheffektives Aktivatorsystem auf dem Markt. Des Weiteren steigt die weltweite Tendenz zur Verringerung der Waschtemperatur und damit zum Schutz natürlicher Ressourcen stetig an. Ein effizientes Bleichsystem würde durch wesentlich geringeren Verbrauch an Rohstoffen und geringeren Verbrauch an Waschmittel wesentlich zur Verbesserung der Umweltsituation beitragen. Es ist somit offensichtlich, dass ein Bedürfnis für neuartige und

hocheffektive Bleichsysteme existiert; diese müssen zusätzlich schonend gegenüber den Textilfarben und dem Gewebe sein und sollten keine umweltschädigenden Merkmale aufweisen.

#### **1.3 Bleichkatalysatoren**

Die Verwendung von Metallsalzen beim Wäschewaschen ist seit den 80er Jahren bekannt und wurde seither vielfach patentiert. Es wurde unter anderem die Beobachtung gemacht, dass Wasserstoffperoxid in natriumcarbonathaltigen Waschmitteln durch Mangansalze aktiviert werden kann.<sup>19</sup> Die Anwendung ist allerdings trotz relativ guter Bleichwirkung aufgrund von Braunsteinbildung (Fleckenbildung auf dem Textil) begrenzt. Die Ablagerung von Mangandioxid lässt sich bei Zugabe von mit Mangan beladenen Zeolithen (langsame Freisetzung von Manganionen) unterdrücken.<sup>20</sup> In einer Reihe von weiteren Patenten werden verschiedene organische Liganden erwähnt (Schema 4), die als Mangan-, Eisen-, Kupfer-, und Cobaltkomplexe Wasserstoffperoxid aktivieren und dadurch die Bleichwirkung erhöhen sollen.<sup>21,22,23</sup> Diese patentierten Komplexe zeichnen sich allerdings durch eine geringe Aktivität bei der Fleckentfernung aus und wurden daher nicht in der Praxis verwendet.



Schema 4. Auswahl Organischer Liganden, deren Mangan-, Eisen-, Kupfer-, und Cobaltkomplexe Wasserstoffperoxid aktivieren können.

Ein zweikerniger Mangankomplex mit Me<sub>3</sub>tacn (TMTACN) der 1988 zum ersten Mal synthetisiert werden konnte (Wieghardt et al<sup>24</sup>, siehe Schema 5) wurde 1990 patentiert und als erster Bleichkatalysator in kommerziellen Waschmitteln verwendet. Der Komplex weist eine sehr hohe Bleichaktivität bei 40 °C auf. Tee-, Wein-, Obst- und Curryflecken werden unter Verwendung von Wasserstoffperoxid bei einem pH-Wert zwischen 9 und 11 effizient gebleicht.<sup>25</sup>



**Schema 5.** Zweikerniger Mn-Me<sub>3</sub>tacn Komplex, der in kommerziellen Waschmitteln verwendet wurde (Me<sub>3</sub>tacn = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan).

Das Waschmittel, das diesen Komplex enthielt wurde allerdings wieder vom Markt genommen, da Untersuchungen zeigten, dass durch die Verwendung des Produktes das Textilgewebe so stark zerstört wird, dass die erwartete Lebensdauer von bestimmten bunten Wäschestücken nicht erreicht wird.<sup>26</sup> Heute wird der Mn-Me<sub>3</sub>tacn Komplex nur noch in einigen Geschirrspülmitteln verwendet, da er hervorragend Teeflecken entfernt.

Die Mangankomplexe von einigen Schiff-Basen wurden Mitte bis Ende der 90er Jahre von Ciba, Clariant und Henkel patentiert (Schema 6).<sup>27,28,29</sup>

Die Katalysatoren aktivieren Wasserstoffperoxid und übertreffen in einigen Fällen das konventionelle TAED/Percarbonat Bleichsystem.<sup>28,29</sup> Die von Ciba patentierten Komplexe haben zudem den Vorteil, dass sie das Abfärben von gefärbtem Gewebe durch Oxidation der ausgewaschenen Farbstoffe in Lösung verhindern.<sup>27</sup> Ein Schiff-Base Mangankomplex (vgl. Schema 6), der besonders zum Bleichen bei niedrigen Temperaturen geeignet ist, wurde von Ciba zur Marktreife gebracht.<sup>30</sup> Der Komplex ist in mehreren Waschmitteln und Waschadditiven in diversen Ländern enthalten.



Schema 6. Einige Beispiele der patentierten Liganden mit Schiff-Basen, die Mangan-Komplexe dieser Liganden wirken als Katalysatoren.

# **1.4 Terpyridin und Derivate**

Terpyridin wurde 1932 als Nebenprodukt in geringen Ausbeuten (~1%) bei der Dehydrierung von Pyridin im Autoklaven von Morgan und Burstall entdeckt. Schema 7 zeigt die damalige Syntheseroute.<sup>31</sup>



Schema 7. Synthese von Terpyridin durch Dehydrierung von Pyridin.

Terpyridin ist ein weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 90 – 92 °C. Im Rahmen der Arbeiten von Morgan und Burstall wurden weitere Synthesewege sowie Komplexbildungseigenschaften des Terpyridins untersucht und beschrieben.<sup>31, 32, 33</sup> Terpyridin ist ein 3-zähniger Ligand, der mit vielen Metallen farbige Komplexe bildet. Es konnten sowohl Mono-Komplexe als auch Bis-Komplexe mit verschiedenen Metallionen wie z. B.  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  hergestellt werden. Die Darstellung der Komplexe erfolgte in wässriger Lösung (Ligand + Metallsalz) oder in der Schmelze (Ligand + Metallsalz wurden aufgeschmolzen und die Terpyridinreste extrahiert). 1961 wurde erstmals eine Synthese ausgehend von 2-Acylpyridinen, Aldehyden und Ammoniak entwickelt, wodurch nun auch Derivate des Terpyridins zugänglich waren.<sup>34</sup> 1981 stellten Potts und Mitarbeiter eine Synthese von Terpyridin mit einer Ausbeute von 60 % im letzten Schritt vor. Dabei wurde 2-Acylpyridin mit CS<sub>2</sub> und Methyliodid unter Bildung eines  $\alpha$ -Oxoketendithioacetals (siehe Schema 8) umgesetzt. Dieses reagiert mit einem weiteren Molekül 2-Acylpyridin zu einem 1,5-Diketon welches mit NH<sub>4</sub>Ac und Raney-Nickel zum Terpyridin kondensiert wird. Die Autoren beschäftigten sich ebenfalls mit der Synthese von Terpyridinderivaten.<sup>35</sup>



**Schema 8.** Synthese von Terpyridin nach Potts et al. Derivate des Terpyridins sind ebenfalls zugänglich.

Constable und Ward beschrieben 1990 eine Zweistufensynthese mit einer Gesamtausbeute von 64 % zur Herstellung von Terpyridin.<sup>36</sup> Die erste Stufe geht dabei von Aceton und zwei Äquivalenten Picolinsäureethylester aus. In

einer Claisen-Kondensation wird ein 1,3,5-Triketon gebildet, das Terpyridingrundgerüst wird anschließend durch Kondensation des Triketons mit Ammoniumacetat aufgebaut. Bei der Verwendung von 4-Chlorpicolinsäureethylester sind auf diese Weise in weiteren Reaktionsschritten eine ganze Reihe von Terpyridinderivaten zugänglich (siehe Schema 9).

Constable et al beschäftigten sich des Weiteren mit der Kopplung zweier Terpyridine via 4'-Chloro-Terpyridin und später mit in 4'-Position substituierten Terpyridinen und ihren Ruthenium Komplexen.<sup>36, 37</sup>



Schema 9. Synthese von Terpyridin und Derivaten (R = H oder Cl). a) Bei R = Cl: Einführung von Aminresten in 4 und 4" Position. b) Bei R = H Methylierung am Sauerstoff. c) Bei R = Cl: Methylierung am Sauerstoff und anschließende Einführung von Aminresten in 4 und 4" Position.

Im weiteren Verlauf der Forschung wurden unter anderem 2,6-Oligopyridine und Trifluoroterpyridinsalze (reaktives Fluorierungsagens) synthetisiert und untersucht.<sup>38, 39</sup> Im Hinblick auf medizinische Anwendungen (Behandlung von viszeraler Leishmaniose und Trypanosomen) wurden verschiedene Pt<sup>2+</sup>-Komplexe von Terpyridin und Terpyridinderivaten untersucht.<sup>40</sup>

Im Jahre 2000 erfolgte die Sicherung der Rechte an bestimmten Terpyridinderivaten, deren Metallkomplexen und deren Anwendung als Oxidationskatalysatoren in Form eines Patents durch die Firma CIBA Spezialitätenchemie Grenzach GmbH.<sup>41</sup>

## 1.5 Terpyridinderivate als Aktivator für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ciba berichtet in ihren Patenten von Mangankomplexen mit verschiedenen Terpyridinliganden die Wasserstoffperoxid aktivieren und Teeflecken bleichen.41 Die Effektivität der Katalysatoren übertrifft dabei sogar die des TAED/Percarbonat Systems ohne Verblassen der Farben auf Baumwolle. Die Katalysatoren zeigen außerdem Aktivität bei Epoxidierungsvorgängen. Ähnliche Komplexe sind auch in der Lage, bei Abwesenheit von Wasserstoffperoxid in der Waschlauge durch Aktivierung von molekularem Sauerstoff Teeflecken zu bleichen.<sup>42</sup> Wieprecht und Mitarbeiter haben verschiedene Terpyridinliganden im Hinblick auf ihre Aktivität beim Bleichen von Modellsubstanzen wie Morin (3,5,7,2',4'-Pentahydroxyflavon, repräsentiert Pflanzenfarbstoffe, wie sie in Tee, Früchten und Gemüse vorkommen können) und Trolox (Vitamin-E-Analogon) untersucht (siehe Schema 10).<sup>43</sup>



Schema 10. Morin und Trolox C, Modellsubstanzen für Farbstoffe.

Im Gegensatz zu Bleich-Aktivatoren wie beispielsweise TAED, die in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden müssen (siehe auch Schema 1), werden die  $H_2O_2$  aktivierenden Katalysatoren nach jedem Reaktionszyklus reaktiviert.

Das hat den Vorteil, dass ein Bleichkatalysator in wesentlich kleineren Mengen zu einem Waschmittel hinzugefügt werden muss als ein Aktivator. Dadurch ergibt sich eine geringe Umweltbelastung, da weniger Abfall entsteht. Die von der Ciba untersuchten Liganden sind in Schema 11 dargestellt.



**Schema 11.** Liganden, deren Mn<sup>2+</sup> Komplexe von Wieprecht et al (Ciba) in Bleich- und Waschexperimenten mit Morin und Trolox untersucht wurden.

Für Bleichexperimente wurden die Mono-Komplexe der Liganden mit Mn<sup>2+</sup> verwendet; diese wurden entweder zuvor synthetisiert und isoliert oder in situ hergestellt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität der Komplexe signifikant vom Substitutionsmuster des Terpyridinderivats abhängt. Die Einführung von Elektronendonatoren in die 4-Positionen der Pyridinringe erhöht dabei offenbar die katalytische Aktivität enorm. So zeigen alle untersuchten Komplexe in Lösung bei Anwesenheit von Morin und Wasserstoffperoxid eine weitaus höhere Bleichwirkung als ein Mn<sup>2+</sup> Komplex von unsubstituiertem Terpyridin;

zudem steigert die Anzahl an Substitutionen die Aktivität der Mangan-Komplexe: Die Mn<sup>2+</sup>-Komplexe der Liganden III und IV weisen eine weitaus höhere Aktivität auf, als die der Liganden I und II.

Die Komplexe zeigen in Lösung eine gute Bleichwirkung bei 23 °C, eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C beschleunigt die Bleichreaktion moderat. Die untersuchten Terpyridin-Mn Komplexe sind des Weiteren sehr stabil gegen Oxidation im wässrigen alkalischen Medium und bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid. Dies ist eine sehr wichtige Vorraussetzung für die Anwendung als effizienter Bleichkatalysator. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der optimale pH-Bereich der katalytischen Systeme bei pH  $\approx 10$  liegt.

Die Bleichaktivität wird im Allgemeinen durch den Protonierungsgrad des Substrats, des Katalysators, des Oxidationsmittels  $(H_2O_2)$ und des Lösungsmittels beeinflusst. Bei zu niedrigen pH-Werten (pH < 8.5) fällt die Aktivität der Komplexe massiv ab. Die pK<sub>s</sub>-Werte von Morin sind 3.5 und 8.1.<sup>44</sup> Dementsprechend ist Morinat bei zu geringem pH-Wert bereits teilweise protoniert und kann dadurch weniger gut an das positiv geladene Mangan-Zentralatom des Komplexes binden. Der Anteil an Perhydroxydanion (HOO<sup>-</sup>) ist bei niedrigem pH nur gering, was sich ebenfalls negativ auf die Katalysatoraktivität auswirkt da HOO<sup>-</sup> ein besseres Nucleophil als  $H_2O_2$  (pK<sub>s</sub> = 11.6) ist. Bei hohen pH-Werten ist zwar der Anteil an HOO<sup>-</sup> sehr viel höher, jedoch ergibt sich auch eine geringere Komplexstabilität da die Bildung von Manganhydroxid und Braunstein bevorzugt wird. Aus diesem Grund zeigt sich bei einem pH > 11 ein erneuter Abfall der Katalysatoraktivität.

Das Bleichen von Flecken auf Stoffen ist ein komplexerer Vorgang als das Bleichen in Lösung. Hierbei sind weitere Gesichtspunkte zu beachten. Flecke auf Stoffen sind unlösliche Ablagerungen auf einer Oberfläche. Der verwendete Katalysator sollte also eine gewisse Affinität für den Fleck oder den Stoff besitzen, außerdem ist es von Vorteil, wenn der Katalysator bis zu einem

20

gewissen Grad in die Faser eindringen kann. Er sollte mit den typischen und Inhaltsstoffen eines Waschmittels kompatibel sein. seine Komplexbildungskonstante sollte ausreichen groß sein, damit er nicht durch im Waschmittel anwesende Komplexbildner (Polycarboxylate, andere Phosphate, Phosphonate, Carbonate und EDTA) zerstört wird. Die von Ciba untersuchten Bleichsysteme zeigen jedoch auch bei den Waschexperimenten mit teebefleckten Stoffen durchweg gute Ergebnisse. Es ist mit allen Katalysatoren möglich, bessere Bleichleistung als mit dem konventionellen TAED System zu erhalten.

Von modernen und neuartigen Bleichsystemen wird nicht nur eine hohe Bleichleistung erwartet, sondern auch, dass sie sich schonend gegenüber den Textilfarbstoffen und den Fasern verhalten. Hier zeigen die Ciba-Katalysatoren ähnlich gering schädigende Wirkung wie TAED. Der vom Markt genommene Mn-TMTACN Komplex zeigt 10-mal höhere Farbabschwächung als TAED bei bestimmten Farbstoffen<sup>45</sup>.

Ciba hat mit den Mn-Terpyridinkomplexen also neuartige und wirkungsvolle Bleichkatalysatoren entwickelt. Es ist nun sehr von Vorteil, die Chemie dieser Liganden in wässriger Lösung zu kennen, vor allem im Hinblick auf die Anwesenheit anderer und unter Umständen störender Übergangsmetallkationen im Waschwasser.

# 1.6 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, mehrere von der Ciba zur Verfügung gestellte Terpyridinderivate zu untersuchen. Die Liganden L1 und L2 sollten nach bereits bekannten Vorschriften synthetisiert werden, um die Durchführbarkeit und Reproduzierbarkeit der Synthesen im Labormaßstab zu testen. Für den Liganden L5 (siehe Schema 12, Seite 24) sollte eine Syntheseroute anhand bekannter Vorschriften für ähnliche Terpyridinderivate entwickelt werden. Eine Strukturaufklärung der synthetisierten Produkte sollte mittels NMR-Methoden und falls möglich mittels Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

Die Komplexbildungseigenschaften von TP und den Terpyridinderivaten mit  $Mn^{2+}$  und Fe<sup>2+</sup> sollten aufgrund der schlechten Löslichkeit einiger Liganden im gemischtwässrigen Lösungsmittel Wasser/DMSO mit einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  untersucht werden. Es war abzuklären, ob die Liganden bevorzugt die für eine Katalyse notwendigen Mono-Komplexe oder die im Hinblick auf die potentielle Anwendung eher unerwünschten Bis-Komplexe mit  $Mn^{2+}$  bilden. Hierzu mussten die pK<sub>s</sub>-Werte der Liganden und anschließend die entsprechenden Komplexbildungskonstanten mittels potentiometrischer Titrationen bestimmt werden. Eine Bestimmung der pK<sub>s</sub>- und der logβ-Werte sollte, sofern möglich, auch im wässrigen Medium erfolgen.

Mit einer NMR-Titration sollte zusätzlich die Protonierungssequenz eines in 4 und 4" Position mit Aminresten substituierten Terpyridins (L2) ermittelt werden. Im Zuge dieser Messungen sollte ebenfalls die Bestimmung der  $pK_{s}$ -Werte erfolgen, um die erhaltenen Ergebnisse mit den aus der Potentiometrie bestimmten Werten zu vergleichen.

Am Beispiel des Liganden L3 (siehe Schema 12, Seite 24) sollten die Koordinationseigenschaften mit den Übergangsmetallkationen  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Cd^{2+}$  in wässriger Lösung untersucht werden. Es war auch hier zu klären, inwieweit L3 bevorzugt Mono- oder Bis-Komplexe bildet.

Durch die so gewonnenen Daten kann eine Aussage über eventuelle Störungen des Bleichprozesses bei Anwesenheit von Übergangsmetallionen im Waschwasser getroffen werden.

Die Redoxeigenschaften von L3 mit Eisen, Mangan und Kobalt sollten mittels cyclovoltammetrischer Messungen aufgeklärt werden. Im Zuge dieser Messungen sollten auch die Berechnung der Stabilitätskonstanten des Liganden mit  $Mn^{3+}$  und Co<sup>3+</sup> erfolgen.

In weiteren Experimenten sollten mittels NMR-Messungen die Spinzustände von Mangan und Eisenkomplexen der Terpyridinderivate nach der Methode von Evans<sup>46</sup> bestimmt werden. Es sollten dabei sowohl Mono-Komplexe als auch Bis-Komplexe der Liganden mit Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> und Mn<sup>3+</sup> untersucht werden.

# 2 Resultate und Diskussion

# 2.1 Liganden

Die in dieser Arbeit untersuchten Liganden sind in Schema 12 dargestellt. Es handelt sich um Terpyridin (TP) und ausgewählte Derivate des Terpyridins.



Schema 12. Strukturformeln der untersuchten Liganden; die Liganden L1, L2, L3, L4, L5 und L6 wurden von CIBA zu Verfügung gestellt. L1, L2 und L5 wurden zusätzlich synthetisiert.

Die Terpyridinabkömmlinge zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der 4' Position durch eine Hydroxygruppe (L1, L2, L3 und L6) bzw. eine Methoxygruppe (L4 und L5) substituiert sind. L2, L3, L5 und L6 sind zusätzlich in der 4 und 4'' Position durch Amine substituiert. Die Liganden L1, L2, L3, L4, L5 und L6 wurden von der Firma CIBA Spezialitätenchemie Grenzach GmbH zur Verfügung gestellt. Terpyridin wurde käuflich erworben (FLUKA). L1, L2 und L5 wurden aufgrund ihrer begrenzten Verfügbarkeit zusätzlich in unserem Labor synthetisiert.

## 2.1.1 Keto-Enol Tautomerie der Liganden L1, L2, L3 und L6

Diejenigen Terpyridinderivate, die in 4' Position durch eine Hydroxygruppe substituiert sind, zeichnen sich durch das Vorhandensein einer Keto-Enol Tautomerie am mittleren Pyridinring aus (siehe Schema 13).



Schema 13. Keto-Enol Tautomerie der in 4' Position durch Hydroxygruppe substituierten Terpyridinderivate; R = H, Aminrest.

In der vorliegenden Arbeit ist in vielen Schemata zugunsten der Übersichtlichkeit oft nur eines der beiden möglichen Tautomere der Liganden gezeigt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass in reinem Wasser das Keto-Tautomer in einem Verhältnis von log [(Keto)/(Enol)]  $\approx$  3 überwiegt und damit 1000 mal mehr Keto- als Enol-Form vorliegt.<sup>47</sup> Es ist allerdings anzunehmen, dass in Systemen dieser Art bei verschiedenen pH-Werten verschiedene Anteile an den jeweiligen Keto- bzw. Enol-Tautomeren vorliegen können. Weiterhin kann vermutet werden, dass sich die Gleichgewichtslage je nach verwendetem Lösemittel ändert. Dieses komplexe und sich unter Umständen sogar während der Messungen ändernde Gleichgewicht sollte einen Einfluss auf die  $pK_s$ -Werte und die Komplexbildungseigenschaften der Liganden haben.

Vergleicht man beispielsweise die beiden Systeme 4-Hydroxypyridine und 4-Methoxypyridine bezüglich ihrer pK<sub>S</sub>-Werte des Ringstickstoffatoms, so fällt auf, dass das System bei dem eine Keto-Enol Tautomerie möglich ist, ein weniger basisches Stickstoffatom aufweist (pK<sub>S</sub> = 3.23,  $\mu$  = 0.0, T = 25 °C). Der pK<sub>S</sub>-Wert des 4-Methoxypyridine, bei dem die Möglichkeit einer Keto-Enol Tautomerie aufgehoben ist, ist um 3 pK-Einheiten höher (pK<sub>S</sub> = 6.47,  $\mu$  = 0.0, T = 25 °C).

#### 2.2 Synthese und Charakterisierung der Liganden L1, L2 und L5

# 2.2.1 Synthese und Charakterisierung von L1

Die Synthese von L1 erfolgte ausgehend von 2-Picolinsäureethylester und Aceton in zwei Stufen und richtete sich nach der von CIBA veröffentlichten Verfahrensweise.<sup>41a),43</sup>

Bei der ersten Stufe handelt es sich um eine zweifache Claisen Kondensation,<sup>48</sup> bei der ein 1,3,5-Triketon gebildet wird (siehe Schema 14, oben): Kalium-tert.butoxid wurde als deprotonierende Base in einer Stickstoffatmosphäre in m-Xylol vorgelegt. Hierzu wurde eine Lösung aus 2-Picolinsäureethylester und Aceton (Verhältnis 2 : 1) getropft. Es erfolgte Deprotonierung des Acetons, gefolgt von einem nucleophilen Angriff des dadurch gebildeten Carbanions an der Esterfunktion, welches die Ethanolatfunktion in einer Additions-Eliminierungs-Reaktion ersetzte. Durch eine weitere Deprotonierung des entstandenen Zwischenproduktes an der CH<sub>3</sub>-Gruppe konnte ein weiteres
Molekül 2-Picolinsäureethylester an der Esterfunktion angegriffen und zum 1,3,5-Triketon umgesetzt werden.



Schema 14. Oben: Syntheseroute des 1,3,5-Triketons, die nucleophilen Angriffe der im Laufe der Reaktion gebildeten Carbanionen und die Folgereaktionen sind durch Pfeile angedeutet. Das gebildete Triketon kann mehrere Tautomere bilden; ein mögliches Tautomer (Enol-Form) ist dargestellt.

Unten: mögliche mesomere Grenzformen des im Basischen Milieu gebildeten Anions, weitere Grenzformen sind denkbar.

Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur über Nacht durchgeführt. Da schon 1,3-Dicarbonylverbindungen im allgemeinen dazu neigen, zwei verschiedene Formen, die Keto- und die Enol-Form, die miteinander im Gleichgewicht stehen, auszubilden, ist auch bei der gebildeten 1,3,5-Tricarbonylverbindung davon auszugehen, dass sich mehrere Keto- und Enol-Formen bilden, und diese im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Des Weiteren bildet sich aufgrund der Acidität der 1,3,5-Tricarbonylverbindung (vgl.  $CH_3COCH_2COCH_3 pK_s = 9$ ) im hier vorliegenden basischen Medium leicht das entsprechende Anion, in dem die negative Ladung über mehrere Zentren delokalisiert ist (mesomeres Anion, siehe Schema 14, unten).

Nach Zugabe von destilliertem Wasser und Extraktion der organischen Phase wurde die braune Lösung mit HCl und Eisessig neutralisiert (pH ~ 7), wodurch das im stark basischen Medium gebildete Anion des 1,3,5-Triketons protoniert wurde. Daraufhin schied sich das ungeladene, schlecht wasserlösliche gelbe Produkt ab, welches abfiltriert und getrocknet wurde. Durch die Zugabe des Eisessigs konnte die Ausbeute des Triketons erheblich gesteigert werden, da der Niederschlag leichter ausfiel. Durch erneutes Ansäuern des Filtrates mit Eisessig konnte die Ausbeute durch eine zweite Fraktion des Produktes noch weiter erhöht werden (vgl. auch Experimenteller Teil).

Das in der ersten Reaktionsstufe hergestellte Triketon wurde ohne weitere Aufreinigung in Ethanol gelöst, mit Ammoniumacetat versetzt und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der dabei entstandene Ammoniak bildete nach nucleophilem Angriff an einer Ketogruppe des Triketons und anschließender Wasserabspaltung ein Imin, welches mit dem entsprechenden Enamin im Gleichgewicht steht (Imin-Enamin-Tautomerie).<sup>48</sup>

Dieses Enamin kann mit der benachbarten Ketogruppe reagieren und den Ring unter Wasserabspaltung schließen, wobei erneut ein Imin entsteht. Nach Umlagerung zum Enamin erhält man schließlich L1 (siehe Schema 15).

Die erhaltene Lösung wurde eingeengt und abgekühlt. Der dabei in 78% Ausbeute entstandene graue Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen.

28



Schema 15. Bildung des Liganden L1 aus dem 1,3,5-Triketon durch zweifache nucleophile Addition.

Wie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen war, enthielt das Rohprodukt während der Reaktion entstandene Essigsäure, welche offenbar durch Wasserstoffbrückenbindung an die noch vorhandene Ketogruppe koordinierte, so dass sich ein L1·Essigsäure Addukt bildete. Diese Vermutung konnte durch die Synthese von Einkristallen des Rohproduktes und Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe nächster Abschnitt).

Ziel war es im Folgenden diesen Überschuss an Essigsäure entweder durch Umkristallisation oder durch Umfällung zu entfernen. Eine Umkristallisation aus Ethanol führte allerdings nicht zum gewünschten Erfolg. Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vor und nach der Umkristallisation zeigte, dass hierdurch die Menge an koordinierter Essigsäure im Rohprodukt nicht verringert werden konnte.

Zur Umfällung wurde das Rohprodukt in Wasser suspendiert, solange NaOH zugegeben bis eine klare Lösung entstand und anschließend mit HCl wieder neutralisiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Sowohl das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 1) als auch die Elementaranalyse zeigten, dass hierdurch die Essigsäure vollständig entfernt werden konnte.



Aufreinigung durch Umfällung.

#### 2.2.1.1 Das L1-Essigsäure Addukt im Festkörper

Zur Herstellung von Einkristallen des L1 Essigsäure-Addukts wurde zuvor umkristallisiertes L1 Rohprodukt in Ethanol gelöst. Durch langsames Abkühlen der heißen Lösungen auf Raumtemperatur und Stehen lassen für mehrere Tage konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Der Ligand kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Abbildung 2 zeigt die Struktur von L1·CH<sub>3</sub>COOH im Kristall (vergleiche Tabelle 1).



Abbildung 2. Struktur von L1·CH<sub>3</sub>COOH im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

Mit jedem Molekül Ligand kristallisiert ein Molekül Essigsäure aus, welches über eine Wasserstoffbrücke an das Sauerstoffatom O9 des Ligandmoleküls gebunden ist (O21-H·····O9 d = 1.48(4) Å).

Der Ligand liegt im Festkörper ausschließlich in der Keto-Form vor, d.h. Ring C ist nicht aromatisch. Die Bindungslängen von C10 zu C11 (1.368(3) Å) bzw. von C7 zu C8 (1.360(3) Å) sind etwas größer als es für C=C Doppelbindungen zu erwarten wäre und die Abstände von C9 zu C10 bzw. zu C8 mit durchschnittlich 1.43 Å sind etwas kleiner als man es für C-C Einfachbindungen erwarten würde. Diese geringen Abweichungen sind durch das im Ring enthaltene Heteroatom beding. Der Abstand von C9 zu O9 (1.279(2) Å) entspricht dem in Systemen dieser Art für C=O Doppelbindungen erwarteten. Die Bindungslängen und Winkel der Ringe A und B fallen in die erwarteten Bereiche für Pyridinsysteme.<sup>49</sup>

Das gebundene Essigsäuremolekül stabilisiert offensichtlich die Keto-Form; kristallisiert der Ligand in reiner Form aus, so liegen Keto- und Enolform 1:1 nebeneinander vor und sind über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden.<sup>50</sup>

Es ist zu erwähnen, dass die beiden aromatischen Ringe A und B des Liganden in Richtung des mittleren Ringes geneigt sind. Der Winkel zwischen den Atomen (N17/C12/C11, C12/C11/N18, N18/C7/C6, C7/C6N1) beträgt im Mittel 115.5° und weicht damit von dem zu erwartenden idealen Winkel für sp<sup>2</sup>-Systeme (120°) um 4.5° ab. Diese Neigung beruht auf einer NH·····N Wechselwirkung zwischen N17 bzw. N1 und dem Wasserstoffatom an N18 (N17 und N1·····H-N18 Abstände von 2.239(2) Å und 2.290(2) Å). Die Abstände zwischen N17 und N18 bzw. N1 und N18 betragen im Mittel 2.66 Å und sprechen für das Vorhandensein einer NH·····N Wechselwirkung. Der N17 bzw. N1·····H-N18 Winkel beträgt 107.1(1)° bzw. 106.2(1)°, was gegen eine klassische Wasserstoffbrückenbindung spricht. Liegt das Molekül jedoch in der Enolform vor und wird somit eine Wechselwirkung zwischen Proton und den beiden betreffenden Stickstoffatomen unterbunden, so ordnen sich die beiden Ringe A und B vollkommen anders an (siehe Abbildung 3).<sup>50</sup>



Abbildung 3. L1 in der Enolform im Festkörper.<sup>50</sup> Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

Auch dieser Fakt spricht für das Vorhandensein einer Stabilisierung über eine NH·····N Wechselwirkung in der Keto-Form.

Das Ligandmolekül liegt planar vor; die Abweichung aus der Ebene des Ringes C beträgt für Ring A 3° und für Ring B 5°.



**Abbildung 4.** Parallele Schichten des L1·CH<sub>3</sub>COOH Addukts mit  $\pi$ - $\pi$  stacking Wechselwirkungen zwischen den Schichten. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthalts-wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

Die Ligandmoleküle ordnen sich im Kristall in parallelen Schichten an, so dass  $\pi$ - $\pi$  stacking Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vorhanden sind (siehe Abbildung 4). Die geringste Entfernung zwischen den gestapelten Ebenen beträgt 3.35 Å.

Atome	X–X Bindungslänge [Å] bzw.	Bindungswinkel [°]	
	X·····H(–X) Abstand [Å]		
N18-C11	1.363(3)		
C11–C10	1.368(3)		
С10-С9	1.423(3)		
С9–С8	1.435(3)		
C8–C7	1.360(3)		
C7–N18	1.360(3)		
С9–О9	1.279(2)		
O9·····H(-O21)	1.48(4)	163(3)	
N17-C12-C11		115.11(18)	
C12-C11-N18		114.93(17)	
N18-C7-C6		115.90(18)	
C7-C6-N1		116.07(17)	
N17·····H(-N18)	2.239(2)	107.1(1)	
N1·····H(-N18)	2.290(2)	106.2(1)	

<u>Tabelle 1:</u> Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Kristallstruktur des L1·Essigsäure Addukts.

## 2.2.1.2 L1 in Lösung

Das L1 Molekül besitzt C<sub>2v</sub>-Symmetrie (siehe Schema 16).



Schema 16. L1, Symmetrie und erwartete Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektrum.

Die gemessenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren sind in Abbildung 5 dargestellt. Wie erwartet erhält man im <sup>1</sup>H-NMR 6 Signale, ein Singulett für die OH bzw. für die aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie auftretende NH-Gruppe stark tieffeldverschoben (11.0 ppm) und 5 Signale im Aromatenbereich (zwischen 7.5 und 8.7 ppm).

Auch im <sup>13</sup>C-NMR sind die erwarteten 8 Signale zu erkennen.

Das die OH-Gruppe tragende C-Atom ist wiederum am stärksten tieffeldverschoben (165.8 ppm), gefolgt von den beiden quartären C-Atomen (156.5 ppm und 155.1 ppm). Eine genaue Zuordnung der Protonen im Aromatenbereich im <sup>1</sup>H-NMR- und der Kohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum konnte durch Aufnahme und Auswertung von 2D-korrelierten Spektren (HH-COSY, CH-COSY, CH-longrange COSY) und mit Hilfe von Inkrement-Rechnungen durchgeführt werden und ist ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt.<sup>51</sup> Die Struktur von L1 konnte so eindeutig aufgeklärt werden.



Abbildung 5. <sup>1</sup>H-NMR- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L1. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-korrelierter NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, CH-longrange COSY).

### 2.2.2 Synthese und Charakterisierung von L2

Die Synthese von L2 erfolgte in 3 Stufen und richtete sich nach der von der Firma CIBA entwickelten Verfahrensweise.<sup>41a),43</sup> Das Reaktionsschema ähnelt dabei sehr der Synthese von L1 (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Man ging in der ersten Stufe von 4-Chlor-picolinsäureethylester aus, welcher mit Aceton in einer zweifachen Claisen-Kondensation zu einem 1,3,5-Triketon umgesetzt wurde (Vgl. Schema 14). Die Reaktion wurde in THF und mit der deprotonierenden Base Natriumhydrid durchgeführt.

Die Neutralisation der Reaktionsmischung erfolgte bei der Synthese des Triketons ausschließlich mit HCl, wobei das Produkt als hellgelber Feststoff anfiel.

Anschließend erfolgte in 2-Propanol mit Ammoniak der Ringschluss zu einem in 4- und 4"-Position mit Chlor substituierten Terpyridinderivat (4,4"-Bis-Chloro-1'H-[2,2':6',2"]terpyridin-4'-on, vergleiche Schema 15), welches als gelblich-weißer Feststoff anfiel.

### Anmerkung: Mögliche Schwierigkeiten während der Ringschlussreaktion:

Die Reaktion wurde zunächst nach der bereits von Wieprecht und Mitarbeitern veröffentlichten Vorschrift durchgeführt,<sup>43a)</sup> nach der die Ringschlussreaktion nach etwa 7 Stunden beendet sein sollte. Eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt konnte jedoch in einigen Reaktionsansätzen nicht erreicht werden, da sich das eingesetzte 1,3,5-Triketon aus der ersten Stufe nur sehr schlecht in 2-Propanol löste. Durch Keto-Enol-Tautomerie kann das 1,3,5-Triketon unterschiedliche Isomere ausbilden (siehe Schema 17), welche sich offensichtlich durch unterschiedliche Löslichkeit in 2-Propanol auszeichnen. In einigen Fällen lagen wohl eine oder mehrere Formen vor, die eine sehr schlechte Löslichkeit in diesem Lösungsmittel aufwiesen.

#### Resultate und Diskussion



Schema 17. Beispiele für Keto-Enol-Tautomere des mit Chlor substituierten 1,3,5-Triketons.

In dem Produkt, welches man nach 7 Stunden Rühren und Abfiltrieren bei 0 °C erhielt, waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch deutliche Spuren des Eduktes zu erkennen. Daher wurde in weiteren Experimenten die zugegebene Menge an Ammoniak erhöht und die Suspension bei 70°C über Nacht (ca. 16 Stunden) gerührt, woraufhin eine klare, rot-braune Lösung entstand. Das Fortschreiten der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Durch Abkühlen und Abfiltrieren erhielt man das gewünschte Produkt, welches keine Eduktspuren mehr aufwies, in einer Ausbeute von 31 %.

Ein weiteres Ziel war es, in folgenden Experimenten die Ausbeute zu erhöhen. Hierzu wurde die Menge des verwendeten Lösungsmittels und des eingesetzten Ammoniaks erhöht und das nach der Reaktion erhaltene Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt, wodurch eine weitere Fraktion erhalten werden konnte. Die Ausbeute konnte durch diese Maßnahmen auf über 50% gesteigert werden.

Im letzten Reaktionsschritt wurde durch Substitution des Chlors gegen 2-Methylaminoethanol das gewünschte Terpyridinderivat hergestellt. Hierzu wurde das in 4- und 4''-Position mit Chlor substituierte Terpyridinderivat aus Stufe 2 ohne weitere Reinigung als Edukt eingesetzt. Um eine Substitution des Chlors durch das Lösungsmittel zu verhindern, wurde das sterisch anspruchsvolle und wenig nucleophile Lösungsmittel 2-Methyl-2-butanol eingesetzt, in welchem das Edukt suspendiert wurde. Man gab 2-Methylaminoethanol und katalytische Mengen an trockenem  $ZnCl_2$  zu. Das Terpyridinderivat bildet vermutlich mit dem  $Zn^{2+}$  einen Komplex, wodurch eine nucleophile aromatische Substitution (S<sub>N</sub>Ar) des Chlors erleichtert wird (siehe Schema 18).



Schema 18. Substitution des Chlors und Bildung von L2 durch S<sub>N</sub>Ar Reaktion.

 $Zn^{2+}$  koordiniert an das in para-Stellung zum Chlor befindliche Stickstoffatom und wirkt als Akzeptor, kann also die Elektronendichte im aromatischen System herabsetzen. Dadurch wird der bei der S<sub>N</sub>Ar-Reaktion nach Angriff der Aminfunktion gebildete  $\sigma$ -Komplex stabilisiert. Das aromatische System wird letztlich durch die Abspaltung von Cl<sup>-</sup> wiederhergestellt. Die Tatsache, dass nur katalytische Mengen an Zn<sup>2+</sup> benötigt wurden, deutet darauf hin, dass das Chlorsubstituierte Terpyridinderivat im Lösemittel 2-Methyl-2-butanol stabilere Komplexe mit Zn<sup>2+</sup> ausbildet als das Amin-substituierte Derivat. Des Weiteren ist das entstehende Produkt L2 in 2-Methyl-2-butanol schlechter löslich als das chlorierte Terpyridinderivat und fällt somit während der Reaktion als Festsoff aus.

Nach Erhitzen der Lösung unter Rückfluss für 3 Tage erhielt man L2 als grauen Feststoff in 46 % Ausbeute, welcher in heißem Zustand abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wurde.

## 2.2.2.1 L2 in Lösung

Die Strukturaufklärung von L2 erfolgte analog zur Strukturaufklärung von L1. Die gemessenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren sind in Abbildung 6 dargestellt. Das Molekül besitzt ebenfalls C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Allerdings zeigt sich sowohl in den <sup>1</sup>H-NMR- als auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eine Aufspaltung aller erwarteten Signale bei pH\*-Werten pH\*  $\leq$  5. Diese Aufspaltung kann man durch eine Erniedrigung der Symmetrie infolge der Protonierung der tertiären Sticksoffatome erklären. Es könnte hier zur Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen einer protonierten Aminfunktion und der OH-Gruppe des Hydroxyethylrestes kommen. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte anhand von zweidimensionalen NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, CH-longrange COSY) und mit Hilfe von Inkrement-Rechnungen.<sup>51</sup> Die Struktur von L2 konnte so eindeutig aufgeklärt werden.



Abbildung 6. <sup>1</sup>H-NMR- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L2. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-korrelierten NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, CH-longrange COSY).

In einem weiteren NMR-Experiment wurde untersucht, ob die bei pH\*  $\leq$  5 und bei einer Temperatur von T = 298 K auftretende Signalaufspaltung der  $^{1}$ H-Resonanzen auch bei höheren bzw. tieferen Temperaturen vorliegen. Hierzu wurde eine Probe von L2 in D<sub>2</sub>O bei einem pH\* von ca. 1 bei verschiedenen Temperaturen mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie vermessen. In Abbildung 7 sind die <sup>1</sup>H-Resonanzen des Liganden in Abhängigkeit der Temperatur abgebildet. Die bei 300 K aufgespalteten Signale der -CH<sub>3</sub> Gruppe und der -CH<sub>2</sub>O- Gruppe sind bei Temperaturen größer als 333 K nur noch als ein einzelnes Signal zu erkennen. Dieses Verhalten zeigen auch die <sup>1</sup>H-Signale der Aromaten. Es offenbar existieren in saurer wässriger Lösung zwei geringfügig unterschiedliche Formen von L2 die miteinander im Gleichgewicht stehen und so bei Raumtemperatur leicht unterschiedliche Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufweisen. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine erhöhte Dynamik im Molekül und damit eine schnellere Umwandlung der beiden Formen, und man erkennt somit nur noch die gemittelten Signale.



**Abbildung 7.** Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR Signale von L2. Es sind lediglich die Signale im Aliphatenbereich angegeben.

#### 2.2.3 Synthese und Charakterisierung von L5

Da eine geeignete Synthesevorschrift für L5 noch nicht existierte, wurde diese auf der Basis der Synthesen ähnlicher Liganden entwickelt.<sup>41, 43</sup> Als Edukt wurde hier vom 4,4''-Bis-chlor-1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on ausgegangen, das analog zur Synthese von L2 hergestellt wurde (siehe Kapitel 2.2.2, zweiter Abschnitt). Dieses wurde mit Methyliodid am Sauerstoffatom in der 4'-Position alkyliert, um anschließend in einer nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktion die Aminogruppen einzuführen.

Mit Natriumhydrid wurde das chlorierte Terpyridinderivat zum Phenolat deprotoniert und mit Methyliodid in einer nucleophilen Substitutionsreaktion ( $S_{N2}$ , siehe Schema 19) methyliert; die Produktbildung erfolgt wahrscheinlich einstufig, das Phenolat greift dabei als Nucleophil am Substrat Methyliodid unter Bildung eines Übergangszustandes an, anschließend wird I<sup>-</sup> eliminiert.<sup>48</sup>



Schema 19. Methylierung von 4,4''-Bis-chlor-1'H-[2,2':6',2'']terpyridin-4'-on in einer nucleophilen Substitutionsreaktion (S<sub>N2</sub>).

Das Produkt fiel nach Zugabe von Wasser als beigefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 88 % an.

Angelehnt an die Synthese von L2 (siehe Kapitel 2.2.2) wurde das Produkt der Methylierung in 2-Methyl-2-butanol (sperriges Lösungsmittel, um Substitution des Chlors durch Lösungsmittelmoleküle zu verhindern) suspendiert. Anschließend wurden 2 Äquivalente Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat und 20 Äquivalente N-Methylaminoethanol zugegeben, und die braune Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Dadurch konnten in einer  $S_NAr$  Reaktion die Chlor-Substituenten gegen die Aminreste ausgetauscht werden (siehe Schema 20, vgl. Schema 18 in Kapitel 2.2.2).



Schema 20. Substitution des Chlors und Bildung eines L5-Mangankomplexes durch S<sub>N</sub>Ar Reaktion.

Die Substitution des Chlors ist durch die Bildung eines Mn(II)-Komplexes erleichtert (vgl. Kapitel 2.2.2, dort wurde mit  $Zn^{2+}$  gearbeitet).

Im Gegensatz zur Synthese von L2, bei der Zn(II)-chlorid in katalytischen Mengen verwendet wurde, mussten bei dieser Synthese jedoch 2 Äquivalente Mn<sup>2+</sup> eingesetzt werden. Dies deutet darauf hin, dass der Mn(II)-Komplex des Amin-substituierten Terpyridinderivats stabiler ist als der entsprechende Komplex des Chlor-substituierten Terpyridinderivats.

Der synthetisierte Ligand L2 lag als Rohprodukt in Form des Mangan-Komplexes vor und musste im Folgenden isoliert werden. Zwei Möglichkeiten der Dekomplexierung sind in Schema 21 dargestellt.



Schema 21. Möglichkeiten der Dekomplexierung zur Freisetzung des Liganden L5.

Bei einem ersten Ansatz wurde der Komplex im wässrigen Medium bei pH = 9 (NaOH) mit EDTA behandelt (das Verhältnis Mn(II) : EDTA sollte etwa 1 : 1 betragen mit einem leichten Überschuss an EDTA). Es sollte sich dabei der vermutlich stabilere Mn(II)-EDTA-Komplex bilden (logK =  $13,89^{52}$ ), welcher im alkalischen Medium aufgrund seiner Ladung wasserlöslich ist. Der gewünschte ungeladene Ligand L5 sollte dabei freigesetzt werden und wegen seiner schlechten Wasserlöslichkeit ausfallen.

Die anfangs braune Suspension wurde bei 80 – 100 °C für 2 ½ Stunden gerührt, wobei ein Aufklaren der Suspension zu beobachten war. Nach Abkühlen wurde der entstandene bräunliche Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde letztlich aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt den gebrochen weißen Feststoff in 40 % Ausbeute, die auch durch eine Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan nicht erhöht werden konnte.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des so erhaltenen Rohproduktes waren noch leichte Verunreinigungen zu erkennen. Im Spektrum waren auch noch geringe Eduktspuren zu erkennen, die darauf hindeuteten, dass die Ligandsubstitution noch nicht vollständig erfolgt war. Das gewünschte Produkt konnte aber bereits zu diesem Zeitpunkt eindeutig im <sup>1</sup>H-NMR- und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum identifiziert werden. Um absolut reines Produkt zu erhalten ist wohl eine längere Reaktionszeit notwendig.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol konnten die Verunreinigungen des Produktes jedoch minimiert werden und man erhielt L5 in analysenreiner Form (vgl. experimenteller Teil).

Als weiterer Ansatz zur Freisetzung des Liganden L5 aus dem Mangankomplex im Rohprodukt wurde eine Dekomplexierung durch Oxidation des Mn(II) an der Luft zu MnO<sub>2</sub> versucht. Dazu wurde das Rohprodukt bei pH = 12 in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (Verhältnis 1 : 1) gelöst und kräftig gerührt. Nach dreitägigem Rühren wurde der entstandene Braunstein über Zeolithe abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der zurückgebliebene Feststoff wurde

45

mit wenig Wasser behandelt, der schlecht wasserlösliche Ligand (Rohprodukt) blieb dabei als Feststoff zurück und konnte bei 0 °C abfiltriert werden. Stark verbreiterte Peaks im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deuteten darauf hin, dass die Abtrennung des Mangans mit dieser Methode nicht vollständig gelang. Auch erneutes Rühren im basischen Milieu brachte nicht den gewünschten Effekt der vollständigen Freisetzung des Liganden, so dass sich diese Art der Dekomplexierung als nicht geeignet erwies.

# 2.2.3.1 L5 im Festkörper

Zur Herstellung von Einkristallen wurde CAT 164-OMe in Methanol gelöst. Durch langsames Abkühlen der heißen Lösungen auf Raumtemperatur und Stehen lassen für mehrere Tage konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Der Ligand kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Abbildung 8 zeigt die Struktur von CAT 164-OMe im Kristall (vergleiche Tabelle 2).

Durch die Methylierung an O2 ist die Möglichkeit einer Keto-Enol-Tautomerie aufgehoben. Der Abstand zwischen O2 und C11 beträgt 1.368 Å und liegt damit im erwarteten Bereich für die C-O Bindung in Phenolen. Die Bindungslängen innerhalb der Ringe A, B und C liegen in den für Pyridinsysteme erwarteten Bereichen (1.34 - 1.42 Å).<sup>49</sup>

Die Ringe A und B sind so angeordnet, dass die Aminreste möglichst weit von Ring C entfernt stehen. Mit ein Grund für diese Anordnung könnte die hier fehlende N-H·····N Wechselwirkung zwischen Ring C und den Ringen A und B sein, die bei L1 aufgrund seiner Anordnung in der Ketoform noch vorhanden war (siehe Abschnitt 2.2.1.1). Das Ligandmolekül liegt nahezu planar vor; die Abweichung aus der Ebene von Ring C beträgt für Ring A und B je ca. 4°. Beide Aminreste zeigen in die gleiche Richtung aus der Ebene der drei Ringe heraus.



Abbildung 8. Struktur von L5 im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

Auch die L5 Moleküle ordnen sich ähnlich L1 im Kristall in parallelen Schichten mit  $\pi$ - $\pi$  stacking Wechselwirkungen zwischen den Schichten an, wobei der Abstand zwischen den Molekülen durchschnittlich 3.7 Å beträgt (siehe Abbildung 9). Die Schichten werden über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden; jeweils 2 Ligandmoleküle sind dabei so angeordnet, dass die Aminreste des einen Moleküls O-H·····O Brücken zu den Sauerstoffatomen der Aminreste des zweiten Moleküls ausbilden können. Der Abstand von O zu O beträgt dabei 2.781(3) Å, der O-H·····O Winkel 164(4) °.

47



Abbildung 9. Parallele L5 Schichten mit π-π stacking Wechselwirkungen zwischen den Schichten. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt gezeichnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Größe dargestellt.

Atome X–X Bindungslänge [Å] bzw		Bindungswinkel [°]	
	X·····H(–X) Abstand [Å]		
N3-C13	1.359(3)		
C13–C12	1.393(3)		
C12–C11	1.384(3)		
C11-C10	1.394(3)		
С10-С9	1.400(3)		
C9–N3	1.334(3)		
C11–O2	1.368(3)		
C16-C15-C13		120.25(19)	
C15-C13-N3		115.92(18)	
N3-C9-C8		116.55(18)	
С9-С8-С7		119.0(2)	
O3·····H(-O1)	1.99(5)	164(4)	

<u>Tabelle 2:</u> Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von L5.

## 2.2.3.2 L5 in Lösung

Anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Spektren wurde auch für L5 eine Strukturaufklärung durchgeführt. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 10 dargestellt. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte anhand von zweidimensionalen NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, CH-longrange COSY) und mit Hilfe von Inkrement-Rechnungen.<sup>51</sup> Die Struktur von L5 konnte so eindeutig aufgeklärt werden.



Abbildung 10. <sup>1</sup>H-NMR- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von L5. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-korrelierten NMR-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, CH-longrange COSY).

### 2.2.4 Synthese der 1 : 1 Komplexe mit Mangan(II)

Zur Synthese der Mono-Komplexe der Liganden mit Mn<sup>2+</sup> wurden diese mit einer äquimolaren Menge an Mangan(II)-chloridtetrahydrat in einem geeigneten Lösemittel bei Raumtemperatur über längere Zeit gerührt (siehe Schema 22). Die jeweils gelbliche Suspension wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt so die analysenreinen Komplexe [Mn(L1)Cl<sub>2</sub>], [Mn(L2)Cl<sub>2</sub>], [Mn(L3)Cl<sub>2</sub>] und [Mn(L5)Cl<sub>2</sub>].



**Schema 22.** Syntheseschema für die 1 : 1 Komplexe der Terpyridinderivate mit  $Mn^{2+}$ .

#### 2.2.5 Synthese weiterer Metallkomplexe

 $Mn^{2+}$ -Bis-Komplexe der Liganden L1 und L2 konnten im Lösungsmittel Wasser synthetisiert werden. Die Liganden wurden in Wasser suspendiert und eine wässrige Lösung von Mangan(II)chloridtetrahydrat wurde hinzugegeben. Dabei betrug das Metall zu Ligand Verhältnis nach der Zugabe M : L = 1 : 2. Der Bis-Komplex [Mn(L2)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> fiel dabei als orange-gelber Niederschlag an. Der Mn<sup>2+</sup>-Bis-Komplex von L1 ist in Wasser löslich, konnte jedoch durch

Zugabe von  $NH_4PF_6$  als  $[Mn(L1)_2](PF_6)_2$  (hellgelbes Pulver) gefällt werden.

Von L1 wurde zusätzlich ein  $[Fe(L1)Cl_3]$  Mono-Komplex mit  $Fe^{3+}$  hergestellt. Die Synthese erfolgte analog der Herstellung der Mono-Komplexe mit  $Mn^{2+}$  in Ethanol.

## 2.3 Die Liganden in Lösung: pK<sub>S</sub>-Werte

### 2.3.1 DMSO/Wasser Mischungen als Lösemittel

Einige der in dieser Arbeit untersuchten Liganden zeichnen sich durch eine sehr schlechte Löslichkeit in Wasser aus. Vor allem unsubstituiertes Terpyridin sowie die methylierten Terpyridinderivate sind in Wasser über einen weiten pH-Bereich nahezu unlöslich. Da die Löslichkeit der Liganden bei vielen Messungen über einen weiten pH-Bereich gewährleistet sein muss, wurde ein Großteil der potentiometrischen Messungen im gemischtwässrigen Lösungsmittel DMSO/Wasser bei einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  durchgeführt.

Potentiometrische Messungen in DMSO/Wasser wurden schon von U. Heinz und S. Stucky in ihren Dissertationen beschrieben.<sup>53</sup> Aus einer Vielzahl von möglichen Lösemitteln erscheint DMSO als das am besten geeignete. Es empfiehlt sich, bei einem möglichst geringen DMSO-Gehalt zu titrieren um Vergleichsmöglichkeiten mit Bestimmungen in reinem Wasser zu erhalten. Ein Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  bietet sich hierbei an, da man auf diese Weise sowohl eine hohe Löslichkeit der Liganden als auch partiell wässrige Bedingungen gewährleistet hat.

DMSO als Lösemittel zu wählen erscheint auch aus weiteren Gründen sinnvoll: DMSO ist mit Wasser in jedem beliebigen Verhältnis mischbar. DMSO besitzt einen niedrigen Dampfdruck von 0.6 Torr bei 25 °C; während länger andauernden Messungen bleibt dadurch die gleichbleibende Zusammensetzung DMSO besitzt außerdem eine der Lösung gewährleistet. hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r = 48.9$  bei 25 °C) und damit ein hohes Lösungsvermögen für viele Stoffe. Es eignet sich des Weiteren auch für UV/Vis-Messungen im Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 900 nm.<sup>54,55,56</sup>

Neben den Vorteilen, die die Verwendung von DMSO als Lösungsmittel mit sich bringt, gibt es auch einige zu erwähnende Nachteile: Beim Mischen von DMSO und Wasser muss die starke Volumenkontraktion unbedingt beachtet werden. Frisch angesetzte DMSO/Wasser Mischungen benötigen ca. 24 Stunden um Volumenkonstanz zu erreichen; dieser Umstand sorgt für einen höheren Zeitaufwand bei in DMSO/Wasser durchgeführten Messungen.

DMSO hat außerdem einen sehr hohen Siedepunkt von 189 °C bei Normaldruck, was das Rezyklieren von titrierten Liganden aus den benutzten Titrationslösungen erheblich erschwert.

Ein weiterer wichtiger Aspekt beim Arbeiten mit DMSO ist die unterschiedlich gute Solvatation von Anionen und Kationen in diesem Lösungsmittel. Einerseits ist DMSO ein schwach anionensolvatisierendes Medium und setzt somit die Acidität herab, wenn im Zuge einer Deprotonierung negativ geladenen Ionen entstehen:

 $H_xL \longrightarrow H_{x-1}L^- + H^+$ 

Große Anionen werden dabei von DMSO im Allgemeinen besser solvatisiert als kleine.

DMSO ist andererseits jedoch ein starker Elektronendonator und kann daher die entstehenden Protonen sehr gut solvatisieren. Auf das obige Gleichgewicht bezogen führt dies zu einer Erhöhung der Acidität. Es ist anzunehmen, dass diese beiden gegensätzlichen Effekte auch in DMSO/Wasser Mischungen auftreten. Ob die Herabsetzung der Acidität (= Erhöhung des jeweiligen  $pK_s$ -Wertes im Vergleich zum wässrigen Medium) oder die Erhöhung der Acidität (= Erniedrigung des jeweiligen  $pK_s$ -Wertes im Vergleich zum wässrigen Medium) dabei die größere Rolle spielt, hängt offensichtlich von den verwendeten Liganden ab.

Betrachtet man beispielsweise die Autoprotolyse des Wassers, so zeigt sich, dass diese in DMSO/Wasser Mischungen bei einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  zurückgedrängt wird; es sind weniger Wassermoleküle dissoziiert, der pK<sub>W</sub> beträgt 15.59 und liegt damit deutlich über dem des Wassers (pK<sub>W</sub> = 13.78 bei I<sub>KCl</sub> = 0.1 M, T = 25 °C).<sup>57,58,52</sup> Im Falle der Autoprotolyse des Wassers überwiegt also die Herabsetzung der Acidität.

Bei einer Betrachtung von literaturbekannten Liganden fällt auf, dass in den meisten Fällen in DMSO/Wasser Mischungen höhere pK<sub>s</sub>-Werte gemessen werden als in reinem Wasser.<sup>55, 59, 60, 61, 62</sup> Es ist offensichtlich so, dass in den meisten Fällen im gemischtwässrigen Medium die Basizität von Liganden im Vergleich zu reinem Wasser um ein bis zwei pK-Einheiten erhöht ist. Dadurch lässt sich allgemein eine Erhöhung der Basizität der Liganden für DMSO/Wasser Mischungen ableiten.

Es ist allerdings auch möglich, dass im DMSO/Wasser Medium gemessene pK<sub>S</sub>-Werte niedriger sind als die entsprechenden, in reinem Wasser bestimmten, Werte. Dieser Sachverhalt beruht auf der bereits erwähnten sehr guten Solvatation der Protonen durch DMSO und auf der oftmals in DMSO besseren Löslichkeit und damit besserer Stabilisierung organischer Liganden. Diese erhöhte Löslichkeit bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts

 $HL^+ \longrightarrow L + H^+$ 

nach rechts, was ebenfalls eine erhöhte Acidität bewirkt. Einige Liganden und ihre sowohl in Wasser als auch in DMSO bestimmten  $pK_s$ -Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Ligand	pK <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O)	pK <sub>s</sub> (DMSO)	$\Delta p K_{S}^{[b]}$
Pyridin-H <sup>+</sup>	5.24	3.4	-1.84
$\mathrm{NH_4}^+$	9.26	10.5	1.24
HCl	-7	1.8	8.8
Ph-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4.64	3.6	-1.04
CH <sub>3</sub> COOH	4.76	12.3	7.54
$Ph-NH(CH_3)_2^+$	5.2	2.45	-2.75
$(n-Bu)_2 NH_2^+$	11.31	10.3	-1.01
HNO <sub>2</sub>	3.15	7.5	4.35
ICL670 pK <sub>S2</sub> <sup>[a]</sup>	8.80	10.12	1.32
ICL670 pK <sub>S1</sub> <sup>[a]</sup>	10.61	12.08	1.47

Tabelle 3: Vergleich der pK<sub>S</sub>-Werte mehrerer Spezies in Wasser und in DMSO.

[a]  $pK_{Si} = -logK_{Si}$ ;  $K_{Si} = [H_{x-i}L] \cdot [H] \cdot [H_{(x+1)-i}L]^{-1}$ 

 $[b] \Delta pK_S = pK_S (DMSO) - pK_S (H_2O)$ 

## $2.3.2 \ pK_{S}$ -Werte der Liganden

Die Bestimmung der  $pK_s$ -Werte der Liganden erfolgte mittels potentiometrischer Titrationen in Wasser oder in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ). Man ging dabei jeweils von sauren Lösungen der protonierten Liganden aus (vgl. experimenteller Teil), die mit KOH kontinuierlich ins Basische titriert wurden, so dass jeweils Deprotonierungsgleichgewichte relevant waren. TP und die Terpyridinderivate, die in der 4'-Position mit einer Methoxygruppe substituiert sind wurden bei den Auswertungen in vollständig deprotoniertem Zustand als L definiert. Die Liganden, die mit einer Hydroxygruppe in der 4'-Position substituiert sind wurden ebenfalls als L definiert, so dass bei ihnen die Deprotonierung zu  $LH_{-1}^{-}$  möglich ist. Bei den in den folgenden Abschnitten gemachten Zuordnungen von pK<sub>S</sub>-Werten zu bestimmten funktionellen Gruppen ist zu erwähnen, dass mittels Potentiometrie lediglich Makrokonstanten bestimmt werden können, obwohl diese sich aus mehreren Mikrokonstanten zusammensetzen.

## 2.3.2.1 Der Ligand Terpyridin (TP)

2,2':6',2''-Terpyridin ist ein dreizähniger Ligand, der aus drei Molekülen Pyridin aufgebaut ist (siehe Schema 23).



Schema 23. Der dreizähnige Ligand 2,2':6',2''-Terpyridin (TP).

Die in Wasser bestimmten  $pK_s$ -Werte von Terpyridin sind in der Literatur bekannt, sie betragen  $pK_{S1} = 1.7$ ,  $pK_{S2} = 3.5$ ,  $pK_{S3} = 4.7$ . Damit der Ligand mit seinen ebenfalls in Wasser sehr schlecht löslichen Derivaten besser verglichen werden kann, wurde eine Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von Terpyridin in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) durchgeführt.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von TP sind neben den Literaturwerten in Tabelle 4 zusammengefasst.

Ein Vergleich der pK<sub>s</sub>-Werte des Terpyridins in Wasser mit dem pK<sub>s</sub>-Wert von Pyridin (pK<sub>s</sub> = 5.2) zeigt die folgende Tendenz auf: Der pK<sub>s3</sub>-Wert des einfach

protonierten TPs liegt mit 4.7 im erwarteten Bereich für ein Pyridinsystem dieser Art (Vgl. auch Bipyridin:  $pK_{S1} = 1.3$ ,  $pK_{S2} = 4.14^{52}$ ), die Werte für das zweifach und dreifach protonierte TP sind entsprechend kleiner.

<u>Tabelle 4:</u>  $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> von TP in DMSO/Wasser (diese Arbeit,  $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwert über 8 Messungen) und in Wasser (Literaturangaben, I = 0.1 M KCl, T = 25 °C).

Ligand TP		TP in DMSO/H <sub>2</sub> O	TP in Wasser <sup>52</sup>
$[TP]_t (mol l^{-1})$		$1 \cdot 10^{-3}$	k. A.
pH-Bereich		2.5 - 12.0	k. A.
Messpunkte		71	k. A.
σ		0.73 – 0.77	k. A.
$H_3TP^{3+}$	<b>pK</b> <sub>S1</sub> =	-	1.7
$H_2TP^{2+}$	<b>pK</b> <sub>S2</sub> =	2.12 (3)	3.5
HTP <sup>+</sup>	pK <sub>S3</sub> =	3.54 (1)	4.7

[a]  $K_{Si} = [LH_{3-i}] \times [H] \times [LH_{4-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Vergleicht man die  $pK_s$ -Werte des TPs in Wasser mit denen des TPs in DMSO/Wasser, so fällt auf, dass diese um 1.2 ( $pK_{s3}$ ) bzw. 1.4 ( $pK_{s2}$ ) pK-Einheiten niedriger sind als die in Wasser gemessenen Werte. Ein  $pK_{s1}$ -Wert für TP in DMSO/Wasser ist bereits so niedrig, dass er mit der Methode der potentiometrischen Titration nicht mehr erfasst werden kann. Es kann hier lediglich vermutet werden, dass der entsprechende Wert kleiner als 1 ist.

Die in DMSO/Wasser erniedrigten  $pK_s$ -Werte sind auf die bereits in Abschnitt 2.3.1 angesprochenen Eigenschaften des DMSOs als Lösemittel zurückzuführen. Die bessere Löslichkeit organischer Liganden und die sehr gute Solvatation von Protonen verschieben das jeweilige Gleichgewicht

Resultate und Diskussion

$$H_xL^{x+}$$
  $\longrightarrow$   $H_{x-1}L$  +  $H^+$ 

nach rechts, was die Erniedrigung der  $pK_s$ -Werte in diesem Medium bewirkt. Dies zeigt sich auch schon beim Pyrididin-H<sup>+</sup>, welches einen  $pK_s$ -Wert von 5.2 in Wasser und von 3.4 in DMSO/Wasser aufweist; auch dort ist der  $pK_s$ -Wert im gemischtwässrigen Medium deutlich geringer (vgl. Tabelle 3).

#### 2.3.2.2 Der Ligand L1

L1 ist wie Terpyridin aus drei Pyridin Einheiten aufgebaut und zusätzlich in der 4'-Position durch eine Hydroxygruppe substituiert (siehe Schema 24).



Schema 24. Der vierzähnige Ligand L1

Die Anzahl der theoretisch zu erwartenden  $pK_s$ -Werte des Liganden beträgt vier, es kann allerdings ausgeschlossen werden, dass ein  $pK_s$ -Wert für das Stickstoffatom des mittleren Pyridinringes bestimmt werden kann, da protonierte Terpyridin-Systeme dieser Art aufgrund ihrer Mesomerie sehr sauer (unsubstituiertes 4-Hydroxypyridin:  $pK_s = 3.52$ , I = 1.0, T = 25 °C) und somit mittels potentiometrischer Titration nicht erfassbar sind (siehe Schema 25). Demzufolge sollten auch bei dem Liganden L1 drei  $pK_s$ -Werte bestimmbar sein, wobei einer der drei Werte die Deprotonierung der OH-Funktion darstellt, bei der ein negativ geladenes Teilchen LH<sub>-1</sub><sup>-</sup> entsteht.

Das in Schema 25 gezeigte Mesomerieprinzip ist auch für die Liganden L2, L3 und L6 relevant, so dass es auch dort mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht möglich ist, einen  $pK_s$ -Wert für das Stickstoffatom des mittleren Pyridinringes zu bestimmen.



Schema 25. Mesomerie eines protonierten Pyridin-Systems, wie es auch bei dreifacher Protonierung des Liganden L1 vorkommen würde.

Die  $pK_s$ -Werte von L1 wurden sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser bestimmt und mit aus der Literatur bekannten Werten verglichen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von L1 sind neben den Literaturwerten in Tabelle 5 zusammengefasst.

<u>Tabelle 5:</u>  $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> von L1 in DMSO/Wasser (diese Arbeit,  $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C) und in Wasser (diese Arbeit und Literaturangaben, I = 0.1 M KCl, T = 25 °C)

Ligand I	_1	L1 DMSO/H <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	$L1 H_2O^{[b]}$		$L1 H_2O^{43a}$
$[L1]_t$ (m	ol l <sup>-1</sup> )	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
pH-Bere	ich	2.5 - 12.0	2.3 – 10.5	2.3 - 11.0	k. A.
Messpur	nkte	88	101	91	k. A.
σ		0.31 - 0.48	0.49 – 1.10	0.17 – 0.47	k. A.
$H_2L1^{2+}$	pK <sub>S1</sub> =	2.01 (2)	3.23 (1)	3.31 (1)	3.23
$HL1^+$	$pK_{S2} =$	2.94 (1)	3.13 (2)	3.19 (2)	3.29
L1	$p\overline{K_{S3}} =$	8.58 (1)	8.76 (1)	8.72 (1)	8.78

[a]  $K_{Si} = [LH_{2-i}] \times [H] \times [LH_{3-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

[b] Mittelwert über 8 Messungen

Die Messungen wurden sowohl bei einer Ligandkonzentration von  $[L]_t = 1 \text{ mM}$ als auch bei einer Ligandkonzentration von  $[L]_t = 0.5 \text{ mM}$  durchgeführt. Während der Titrationen bei einer Konzentration von  $[L]_t = 1.0 \text{ mM}$  trat die Bildung eines Niederschlages (wahrscheinlich ungeladener Ligand LH) in einem pH-Bereich von 3.5 bis 7 auf. Die Messungen konnten jedoch trotz der Niederschlagsbildung ausgewertet werden.

Die Werte bei einer Ligandkonzentration von 0.5 mM sind jedoch als die vertrauenswürdigeren anzunehmen, da sie den geringeren sigma Wert aufweisen (Mittelwerte über alle Messungen:  $\sigma_{(1 \text{ mM})} = 0.80$ ;  $\sigma_{(0.5 \text{ mM})} = 0.31$ ), des Weiteren trat bei der geringeren Ligandkonzentration kein eventuell das Gleichgewicht störender Niederschlag auf.

Die Werte  $pK_{S1}$  und  $pK_{S2}$  sind den Pyridinstickstoffatomen zuzuordnen (Pyridin-H<sup>+</sup>  $pK_S = 5.2$  in Wasser;  $pK_S = 3.4$  in DMSO/Wasser); sie liegen im erwarteten Bereich für das Pyridin-System (Vergleiche Abschnitt 2.3.2.1). Der  $pK_{S3}$ -Wert kann der basischeren Hydroxygruppe zugeordnet werden, für phenolische Systeme erwartet man im allgemeinen  $pK_S$ -Werte im Bereich von 8 - 11.

Es fällt auf, dass der erste  $pK_s$ -Wert ( $pK_{s1} = 3.31$ ) größer ist als der zweite ( $pK_{s2} = 3.19$ ); laut Literatur ist dies jedoch umgekehrt. Außerdem liegen diese beiden  $pK_s$ -Werte sowohl in der Literatur als auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen relativ nahe beieinander, was durchaus nicht üblich ist. Dies führte unter anderem zu der Vermutung, dass in Systemen dieser Art bei verschiedenen pH-Werten verschiedene Anteile an den jeweiligen Keto-Enol Tautomeren vorliegen und dies sich auch auf die  $pK_s$ -Werte der Systeme auswirkt.

Betrachtet man die pK<sub>S</sub>-Werte des Liganden in DMSO/Wasser, so fällt auf, dass alle in DMSO/Wasser bestimmten pK<sub>S</sub>-Werte kleiner sind als die in Wasser bestimmten. Die den Pyridinstickstoffatomen zuzuordnenden Werte pK<sub>S1</sub> und pK<sub>S2</sub> sind in DMSO/Wasser erwartungsgemäß kleiner als in Wasser, bedingt durch die gute Solvatation des Liganden und der Protonen in DMSO. Da beim letzten Deprotonierungsschritt des Liganden von L zu  $LH_{.1}^{-}$  und  $H^{+}$  ein negativ geladenes Teilchen entsteht, wäre hier eigentlich zu erwarten, dass  $pK_{S3}$  in DMSO/Wasser größer ist als in Wasser, da DMSO Anionen schlecht solvatisiert. Da dies nicht der Fall ist, kann man davon ausgehen, dass hier die Effekte der guten Protonen- und Ligandsolvatation stärkeren Einfluss auf das Gleichgewicht haben als die schlechte Anionensolvatation.

Die in Wasser festgestellte Besonderheit, dass  $pK_{S2}$  kleiner ist als  $pK_{S1}$  taucht in Wasser/DMSO nicht mehr auf. Die  $pK_S$ -Werte zeigen hier den erwarteten Gang  $pK_{S3} > pK_{S2} > pK_{S1}$ .



Abbildung 11. Mit HySS berechnete Teilchenverteilungen von L1 in Wasser (links) und in DMSO/Wasser (x<sub>DMSO</sub> = 0.2) (rechts); die totale Ligandkonzentration beträgt jeweils 1 mM. Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Anhand der ermittelten  $pK_s$ -Werte lässt sich nun mit dem Programm HySS eine Teilchenverteilung für L1 in Wasser berechnen (Abbildung 11, links), die die unerwartete Besonderheit der erst kleiner und dann erneut größer werdenden  $pK_s$ -Werte deutlich werden lässt. In einem pH-Bereich von 2.3 bis 4.5 liegen die Teilchen  $LH_2^{2+}$ ,  $LH^+$  und L im Gleichgewicht miteinander vor, wobei aufgrund der Tatsache, dass  $pK_{s2}$  kleiner ist als  $pK_{s1}$  das Teilchen  $LH^+$  zu keinem pH- Wert in der Teilchenverteilung dominiert. Ab einem pH-Wert von 4.0 dominiert das L Teilchen und liegt über einen weiten pH-Bereich zu fast 100 % vor (pH 4.5 bis 7.5). Der deprotonierte Ligand  $LH_{-1}^{-1}$  wird ab einem pH von 6.5 gebildet und liegt im pH Bereich von 7.5 bis 10.0 im Gleichgewicht mit LH vor. Ab einem pH von 10 bis zum Ende der Titration liegt ausschließlich  $LH_{-1}^{-1}$  vor.

Im Vergleich dazu zeigt die Teilchenverteilung in DMSO/Wasser (Abbildung 11, rechts) den erwarteten Verlauf: Der zweifach protonierte Ligand LH<sup>+</sup> kommt in DMSO/Wasser im pH-Bereich von pH = 2 - 3 als dominierendes Teilchen mit einer maximalen relativen Häufigkeit von 57 % vor. Das LH<sub>2</sub><sup>2+</sup> Teilchen geht außerdem im pH-Bereich von pH = 2.0 - 3.5 in seiner Dominanz deutlich zurück, es liegt erst ab einem pH kleiner als 2 als überwiegende Spezies vor. Die Teilchenverteilung in DMSO/Wasser gleicht ab einem pH-Wert von 4 und größer der Teilchenverteilung in reinem Wasser, d. h. LH<sup>+</sup> wird sukzessive zu LH<sub>-1</sub><sup>-</sup> deprotoniert.

#### 2.3.2.3 Der Ligand L2

Der Ligand L2 ist ein in 4 und 4"-Position mit 2-Methylaminoethanol substituiertes Derivat von L1 (siehe Schema 26). Dementsprechend wird erwartet, dass zwei  $pK_s$ -Werte für die tertiären Aminfunktionen bestimmbar sind, diese würden sehr wahrscheinlich basischer sein als die Pyridinstickstoffe der beiden äußeren Ringe (vgl.  $pK_s$ -Wert von Triethylamin:  $pK_s = 10.76$ ).



Schema 26. Der Ligand L2, ein mit 2-Methylaminoethanol substituiertes L1 Derivat.
Die  $pK_s$ -Werte von L2 wurden sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser bestimmt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von L2 sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> von L2 in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO}$  = 0.2, I = 0.1 M KCl,T = 25 °C, Mittelwert über 10 Messungen) und in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwert über 8 Messungen), bei stark schwankenden Werten ist minimalund maximal bestimmter Wert in eckigen Klammern angegeben.

Ligand L2		L2 DMSO/H <sub>2</sub> O	L2 H <sub>2</sub> O
$[L2]_t \pmod{l^{-1}}$		1.10-3	1.10-3
pH-Bereich		2.5 - 12.0	2.5 - 11.0
Messpunkte		90	115
σ		0.27 - 0.83	0.16 - 1.32
$H_{3}L2^{3+}$	pK <sub>S1</sub>	0.9 (1) [0.7 – 1.1]	1.5 (1) [1.2 – 1.7]
$H_2L2^{2+}$	pK <sub>S2</sub>	5.56 (1)	5.16 (3)
HL2 <sup>+</sup>	pK <sub>S3</sub>	7.58 (1)	8.65 (2)
L2	pK <sub>S4</sub>	9.32 (1)	10.09 (2)

[a]  $K_{Si} = [LH_{3-i}] \times [H] \times [LH_{4-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

In beiden Medien lassen sich vier  $pK_s$ -Werte bestimmen, wobei der  $pK_{s1}$ -Wert jeweils eine hohe Standardabweichung aufweist. Es ist hier anzumerken, dass dieser Wert mit der Methode der potentiometrischen Titration nicht genau bestimmt werden kann, da das für den  $pK_s$ -Wert relevante Teilchen  $H_3L2^{3+}$  zu Beginn der Titration sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser nur zu einem geringen Anteil vorkommt. Das Ignorieren des Teilchens bei der Auswertung mit HYPERQUAD führte jedoch zu wesentlich erhöhten  $\sigma$ -Werten und erhöhten Standardabweichungen bei den weiteren  $pK_s$ -Werten, so dass davon ausgegangen werden muss, dass der pK<sub>S1</sub>-Wert trotz seines relativ hohen Fehlers als relevante Spezies eingerechnet werden muss. Aufgrund dieses schon relativ kleinen pK<sub>S1</sub>-Wertes, der offenbar einem protonierten Pyridinstickstoffatom zuzuordnen ist, ist es nicht verwunderlich, dass ein pK<sub>S</sub>-Wert für das zweite Pyridinstickstoffatom im Molekül nicht mehr bestimmbar ist. Dieser wäre vermutlich erneut um 1 – 2 pK-Einheiten kleiner als der pK<sub>S1</sub>-Wert und damit zu sauer um ihn mittels Potentiometrie zu bestimmen. Das entsprechende Teilchen H<sub>4</sub>L2<sup>4+</sup> ist schon zu Beginn der Titration vollständig zu H<sub>3</sub>L2<sup>3+</sup> deprotoniert.

Vergleicht man die in DMSO/Wasser ermittelten  $pK_S$ -Werte mit den in Wasser bestimmten, so fällt auf, dass alle bis auf den  $pK_{S2}$ -Wert in DMSO/Wasser um 0.6 bis 1.1 pK-Einheiten kleiner sind als in reinem Wasser. Für die Werte  $pK_{S1}$ und  $pK_{S3}$  würde man dies aufgrund der guten Protonensolvatation auch erwarten. Diese scheint sich auch auf den  $pK_{S4}$ -Wert stärker auszuwirken als die eigentlich in DMSO schlechtere Löslichkeit von Anionen, so dass auch hier eine Abweichung des  $pK_{S4}$ -Wertes ins weniger Basische verständlich ist.

Es erscheint allerdings etwas verwunderlich, dass der  $pK_{S2}$ -Wert in DMSO/Wasser um 0.4 pK-Einheiten größer ist als sein in Wasser gemessenes Pendant.

Im Vergleich zu den Liganden TP und L1 fällt die erhöhte Acidität der protonierten Pyridinstickstoffatome auf. Dieser Umstand kann mit der Erhöhung der positiven Ladung im Molekül erklärt werden: Wenn die Protonierung der Pyridinstickstoffatome ansteht ( $H_2L2^{2+} + H^+ \rightarrow H_3L2^{3+}$ ), ist das Molekül schon zweifach positiv geladen, was das Einbringen einer weiteren positiven Ladung aufgrund der elektrostatischen Abstoßung erschwert.

Zur weiteren Aufklärung des Verhaltens von L2 in Lösung wurden NMRspektroskopische Messungen durchgeführt. Eine <sup>1</sup>H-NMR-Titration liefert beispielsweise Ergebnisse, wie sich Protonierungen (respektive Deprotonierungen) auf die chemische Verschiebung  $\delta$  aller Protonensignale auswirken.<sup>63</sup> Man erhält durch den raschen Protonenaustausch allerdings nicht

64

die einzelnen Signale der protonierten bzw. deprotonierten Spezies, sondern gemittelte Signale.



Abbildung 12. pH\*-Abhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR Resonanzen im Aliphaten- (oben) sowie im Aromatenbereich (unten) von L2. Die Quadrate stellen die experimentell gemessenen Werte dar, die Linien wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ( $\sum (\delta_{gemessen} - \delta_{berechnet})^2 = min$ ) berechnet.<sup>65</sup>

Es ist anzumerken, dass in deuterierten Lösungsmitteln gearbeitet wird und der mit der pH-Elektrode gemessene pH\*-Wert nicht der tatsächlichen Konzentration  $[D^+]$  in Lösung entspricht. pH\* bedeutet in dieser Arbeit der mittels pH-Meter gemessene Wert der in D<sub>2</sub>O ohne Inertelektrolyt angesetzten Proben.

Zur Messung wurde eine pH-Elektrode mit wässriger ( $H_2O$ ) Referenz verwendet die mittels wässriger ( $H_2O$ ) Pufferlösungen kalibriert wurde. Der pH\*-Wert kann in den entsprechenden pD-Wert umgewandelt werden.<sup>64</sup>

In Abbildung 12 sind die Resonanzen im Aliphaten- und im Aromatenbereich in ppm gegen die gemessenen pH\*-Werte aufgetragen. Die Zuordnung sowie die Aufspaltung der Signale bei pH\*  $\leq$  5 wurde bereits in Kapitel 2.2.2.1 erläutert.

Die Resonanzen im Aromatenbereich unterscheiden sich in einigen Punkten von den Resonanzen im Aliphatenbereich. Sie weisen zusammenlaufende und relativ unscharfe Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei bestimmten pH\*-Werten und zum Teil einen lückenhaften Kurvenverlauf auf, was die Auswertung der Aromatensignale sehr erschwert. Es fällt auf, dass die Signale einen Anstieg der ppm Werte zu Beginn (pH\*: 0.8 - 3.0) und gegen Ende (pH\*: 10.0 - 12.5) der <sup>1</sup>H-NMR Titration aufweisen. Normalerweise wären stetig abnehmende ppm Werte mit steigendem pH\*-Wert zu erwarten. Es ist davon auszugehen, dass hier das bereits erwähnte Keto-Enol Tautomerengleichgewicht mit hineinspielt. Eine Änderung des Verhältnisses von Keto- zu Enolform des Liganden bewirkt Aromatenbereich Änderung insbesondere im eine der chemischen Verschiebung.

Die Änderung der chemischen Verschiebung der Signale im Aliphatenbereich und Aromatenbereich eignen sich gut zur Bestimmung der pK<sub>s</sub>-Werte mit dem Programm NMR-Tit<sup>65</sup>. Das Programm errechnet hierzu einen Fit, der möglichst genau auf den gemessenen Kurven liegen sollte (entspricht den Linien in Abbildung 12). Die mit dem Programm NMR-Tit bestimmten  $pK_s$ -Werte sind in Tabelle 7 angegeben. Es wurden alle aufgezeigten Resonanzen zur Auswertung herangezogen.

Unter Berücksichtigung der den Werten zugrunde liegenden unterschiedlichen Medien (D<sub>2</sub>O, kein Inertelektrolyt, 28 °C gegenüber H<sub>2</sub>O, 0.1 M KCl, 25 °C) und unter Beachtung der Tatsache, dass das Keto-Enol Gleichgewicht des Liganden in D<sub>2</sub>O ein anderes Verhältnis annehmen kann als in Wasser, ist es einleuchtend, dass sich die Werte  $pK_{S1}$  und  $pK_{S4}$  von den potentiometrisch bestimmten Werten unterscheiden. (vgl. auch Tabelle 6).

Ligand L2		D <sub>2</sub> O, 28 °C
$\sigma_{pH}^{[b]}$		0.04
$H_{3}L2^{3+}$	pK <sub>S1</sub>	0.48
$H_2L2^{2+}$	pK <sub>S2</sub>	4.79
HL2 <sup>+</sup>	рК <sub>S3</sub>	7.96
L2	pK <sub>S4</sub>	11.21

<u>Tabelle 7:</u>  $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> von L2 aus NMR-Tit

[a]  $K_{Si} = [LH_{3-i}] \times [H] \times [LH_{4-i}]^{-1}$ .

[b]  $\sigma_{pH} = (\sum \omega (pH_{gemessen} - pH_{berechnet})^2 / \sum \omega)^{1/2}$ ;  $\omega = (pH_{i+1} - pH_{i-1})^2$ ; siehe Lit. 65

Mit Hilfe der Steigung der Kurve in den Resonanzen (vgl. Abbildung 12) lassen sich nun die ermittelten  $pK_s$ -Werte bestimmten Protonierungsstellen im Molekül von L2 zuordnen. Erfolgt z. B. eine Protonierung an einem exocyclischen Stickstoffatom, so wirkt sich das auf die Resonanzen der Protonen aus, die sich in der Nähe des protonierten Zentrums befinden, also in diesem Fall unter anderem auf die Protonen an -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>N- und -CH<sub>2</sub>OH (vgl. Schema 27).

Durch das Einbringen einer positiven Ladung aufgrund der Protonierung an einem Zentrum werden die dieses Zentrum umgebenden Protonen entschirmt (die Elektronendichte verringert sich mit fortschreitender Protonierung); ihre Resonanzen verschieben sich erwartungsgemäß nach tieferem Feld und es kommt zu einem Anstieg in der Titrationskurve.



Schema 27. Die Protonierung an einem tertiären N-Atom wirkt sich auf benachbarte Protonen aus; dabei sind näher am Stickstoffzentrum befindliche Protonen stärker betroffen als weiter entfernte.

Es lassen sich anhand dieser Überlegungen und anhand der gemessenen Titrationskurven aus Abbildung 12 folgende Zuordnungen treffen:

Der höchste  $pK_{s}$ -Wert ( $pK_{s4} = 11.21$ ) kann der OH-Gruppe am mittleren Pyridinring zugeordnet werden. In den NMR-Titrationskurven zeigen sich bei einem pH\* von 10 keine Änderungen in den aliphatischen Resonanzen, aber große Änderungen der chemischen Verschiebung in den aromatischen Resonanzen. So zeigt beispielsweise H<sub>1</sub> eine vergleichsweise große Verschiebung seiner Resonanz im pH\*-Bereich von 10 -12.

Die Werte  $pK_{S3} = 7.96$  und  $pK_{S2} = 4.79$  kann man den tertiären N-Atomen zuordnen; In der Titrationskurve sind in den aliphatischen Resonanzen zwei Verschiebungen zu beobachten, nämlich bei  $pH^* \sim 8$  und bei  $pH^* \sim 5$ . Dies deutet auf eine Protonierung (bzw. Deprotonierung) an den sich in unmittelbarer Umgebung der Aliphaten befindlichen Stickstoffatomen hin. Die Änderungen sind außerdem in den Resonanzen von -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>N- ausgeprägter als in der Resonanz von -CH<sub>2</sub>OH. Dies ist auch zu erwarten, da sich -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>Nnäher am tertiären N-Atom befinden als -CH<sub>2</sub>OH. Die den tertiären Stickstoffatomen am nächsten liegenden aromatischen Protonen H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub> zeigen ebenfalls deutliche Änderungen in ihren Resonanzen bei pH\*-Werten von ca. 5 und ca. 8.

Der niedrigste  $pK_s$ -Wert ( $pK_{s1} = 0.48$ ) ist einem aromatischen Ringstickstoff zuzuordnen. In der Titrationskurve zeigt sich bei einem  $pH^*$  von ~ 1 eine Verschiebung in den Aromatensignalen von  $H_4$  und  $H_1$ .

Im Aliphatenbereich fällt eine Aufspaltung der Signale von -CH<sub>3</sub> und -CH<sub>2</sub>N- ab einem pH\*  $\leq$  5 auf. Diese Aufspaltung kann man durch eine Erniedrigung der zu erwartenden Symmetrie durch Protonierung an den beiden tertiären N-Atomen erklären (siehe auch Abschnitt 2.2.2.1, Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR Signale).

Eine weitere Methode zur Verifizierung der  $pK_s$ -Werte ist die spektrophotometrische Titration. Spektrophotometrische Messungen wurden mit dem Liganden L2 in wässriger Lösung bei einer Ligandkonzentration von  $[L]_t =$ 0.075 mM durchgeführt ( $I_{(KCI)} = 0.1$  M, 25°C). Es wurde wie bei der Potentiometrie eine saure Ligandlösung ins Basische titriert. Zu jedem Titrationspunkt wurde ein UV-Spektrum aufgenommen. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 13 dargestellt.

Die Spektren wurden mit dem Programm SPECFIT<sup>66</sup> ausgewertet. Es lassen sich drei  $pK_s$ -Werte bestimmen, von denen zwei mit den bereits ermittelten Werten aus der Potentiometrie und der <sup>1</sup>H-NMR-Titration relativ gut übereinstimmen (siehe Tabelle 8,  $pK_{s2}$  und  $pK_{s3}$ ).

Die von SPECFIT berechneten Individualspektren für vier im UV-Bereich absorbierende Teilchen sind in Abbildung 13 dargestellt.

Der Vergleich der Ergebnisse von Potentiometrie und Spektrophotometrie zeigt allerdings noch Abweichungen. Der saure  $pK_{S1}$ -Wert beispielsweise konnte mittels UV-Spektrophotometrie nicht bestimmt werden. Hier wurde im sauren Bereich erst ab einem pH-Wert von pH = 3.5 gemessen. Ein  $LH_4^{3+}$  Teilchen käme hier nur zu ca. 2% vor; für die Berechnung eines zugehörigen pK<sub>S</sub>-Wertes ist dies ein zu geringer Wert.



Abbildung 13. Ergebnisse der spektrophotometrischen Titration von L2. Oben: Darstellung der gemessenen Spektren in dem zur Auswertung verwendeten Wellenlängenbereich; unten: Erhaltene Individualspektren der einzelnen Spezies.

Ligand L2	2	Potentiometrie <sup>[b]</sup>	NMR-Titration	Spektrophotometrie <sup>[c]</sup>
$H_{3}L2^{3+}$	pK <sub>S1</sub>	1.5 (1)	0.48	-
$H_2L2^{2+}$	pK <sub>S2</sub>	5.16 (3)	4.79	5.29 (4)
$HL2^+$	рК <sub>S3</sub>	8.65 (2)	7.96	8.42 (4)
L2	рК <sub>S4</sub>	10.09 (2)	11.21	9.42 (8)

<u>Tabelle 8:</u> Die mittels Potentiometrie, <sup>1</sup>H-NMR Titration und spektrophotometrischer Titration ermittelten  $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> von L2 im Vergleich.

[a]  $K_{Si} = [LH_{3-i}] \times [H] \times [LH_{4-i}]^{-1}$ .

[b] Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

[c] Zur Auswertung herangezogener Wellenlängenbereich: 275 - 400 mn.  $I_{(KCI)} = 0.1$  M, T = 25°C. Der in Klammern angegebene Fehler entspricht dem von SPECFIT berechneten.

Die Abweichung bei  $pK_{S4}$  bedarf noch einer genaueren Betrachtung. Ein Eintrag von  $CO_2$  in die Lösung (was zu einer Verfälschung der  $pK_S$ -Werte führen würde) spielt bei der durchgeführten Potentiometrie eine untergeordnete Rolle, da während den Titrationen ausreichend mit Stickstoff gespült wurde und der basische  $pK_S$ -Wert (der am ehesten verfälscht werden würde [alkalische Lösung]) gute Konstanz über die gesamte Messreihe aufweist.

In der UV-Spektrophotometrie spielt der Eintrag von CO<sub>2</sub> ebenfalls keine Rolle, da zu jedem Spektrum der zugehörige pH-Wert gemessen und bei der Auswertung dem Programm vorgegeben wird.

In der Literatur wurde gezeigt, dass Lösungsmittel, intra- und intermolekulare Wechselwirkungen und strukturelle Änderungen einen Einfluss auf das Keto-Enol Tautomerengleichgewicht bei bestimmten Terpyridinen haben.<sup>50</sup> Es wäre denkbar, dass bei der hier vorliegenden Konzentration von 0.075 mM andere Wechselwirkungen eine Rolle spielen als bei einer Konzentration von 1 mM (Potentiometrie) oder höher (NMR-Titration). PK<sub>S4</sub> würde davon am meisten beeinflusst, da die zugehörige OH-Gruppe direkt am Tautomerengleichgewicht beteiligt ist. Ein sich je nach Lösungsmittel änderndes Keto-Enol Tautomerengleichgewicht würde auch die Abweichung des mittels NMR-Titration bestimmten  $pK_{S4}$  erklären, da dort in  $D_2O$  und bei höheren Ligandkonzentrationen gearbeitet wurde.

Es werden zwar stets gemittelte  $pK_s$ -Werte in den jeweiligen Lösungsmitteln gemessen, jedoch sind diese durchaus abhängig vom vorliegenden Keto-Enol Gleichgewicht. Dies wird bei einer Betrachtung der beiden möglichen Extremfälle deutlich: Würde ausschließlich Enol-Tautomer vorliegen, so würde man für die OH-Gruppe einen  $pK_s$ -Wert der Größenordnung von 8 - 10erwarten. Läge jedoch ausschließlich Keto-Tautomer vor, so würde man für die nun vorliegende Aminfunktion (NH) einen wesentlicher höheren  $pK_s$ -Wert vermuten, der mittels Potentiometrie in wässriger Lösung nicht mehr erfassbar ist. Ein gemittelter  $pK_s$ -Wert kann sich also je nach Lage des Gleichgewichts bei der jeweiligen Konzentration und im jeweiligen Lösungsmittel durchaus ändern.

#### 2.3.2.4 Der Ligand L3

Bei L3 handelt es sich wie bei L2 um ein mit Aminresten derivatisierten L1 Liganden. Bei den sich in 4- und 4''-Position befindlichen Aminen handelt es sich in diesem Fall um 4,4-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan, wodurch der Ligand L3 zweifach positiv geladen ist und somit das am besten wasserlösliche Terpyridinderivat darstellt (siehe Schema 28).



Schema 28. Der Ligand L3, ein mit 4,4-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan substituiertes L1 Derivat.

Aufgrund der positiven Ladung von L3 und der damit bereits im deprotonierten Zustand erhöhten Repulsion wird für die bestimmbaren  $pK_s$ -Werte von L3 eine erhöhte Acidität gegenüber den  $pK_s$ -Werten von L2 erwartet.

Die  $pK_s$ -Werte von L3 wurden sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser bestimmt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von L3 sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> von L3 in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO}$  = 0.2, I = 0.1 M KCl,T = 25 °C) und in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C). Es handelt sich jeweils umMittelwerte über 8 Messungen. Bei stark schwankenden Werten ist minimal undmaximal bestimmter Wert in eckigen Klammern angegeben.

Ligand L3		L3 DMSO/H <sub>2</sub> O	L3 H <sub>2</sub> O
$[L3]_t \pmod{l^{-1}}$		1.10-3	1.10-3
pH-Bereich		2.5 - 12.0	2.3 - 10.5
Messpunkte		87	84
σ		0.69 – 1.36	0.29 - 0.55
$H_{3}L3^{5+}$	pK <sub>S1</sub>	-	1.3 (1) [0.9 – 1.7]
$H_2L3^{4+}$	pK <sub>S2</sub>	4.85 (2)	5.04 (1)
HL3 <sup>3+</sup>	рК <sub>S3</sub>	5.44 (2)	6.31 (1)
L3 <sup>2+</sup>	рК <sub>S4</sub>	8.68 (2)	8.64 (1)

[a]  $K_{Si} = [LH_{3-i}] \times [H] \times [LH_{4-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Ein Vergleich mit Tabelle 6 zeigt die erwartete Erhöhung der Acidität gegenüber dem Liganden L2. Bei der Auswertung der Titrationen des reinen Liganden mit HYPERQUAD konnten in DMSO/Wasser drei  $pK_s$ -Werte bestimmt werden, während man im wässrigen Medium vier  $pK_s$ -Werte bestimmen konnte.  $pK_{s4}$  ist in Wasser und DMSO/Wasser in etwa gleich, die in

DMSO/Wasser relevanten Lösungsmitteleffekte scheinen sich hier gegenseitig aufzuheben.

Die Werte  $pK_{S3}$  und  $pK_{S2}$  sind in DMSO/Wasser kleiner als in Wasser ( $pK_{S3}$  um eine und  $pK_{S2}$  um 0.2 pK-Einheiten). Hier scheint sich die gute Solvatation der Protonen und der Ligandteilchen wieder verstärkt auszuwirken. Ein  $pK_{S1}$ -Wert ist in DMSO/Wasser mittels potentiometrischer Titrationen nicht mehr zu bestimmen. Das Teilchen  $H_3L2^{5+}$  ist in DMSO/Wasser zu Beginn der Titration bereits vollständig zu  $H_2L2^{4+}$  deprotoniert.

## 2.3.2.5 Der Ligand L4

L4 ist ein an der OH-Gruppe methyliertes Derivat von L1, ein 4'-Methoxyterpyridin (siehe Schema 29). Somit wird analog des TPs in keinem der drei Pyridinringe das aromatische System durch eine Keto-Enol Tautomerie aufgehoben.



Schema 29. Der Ligand L4, ein 4'-Methoxyterpyridin.

Bei der Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von L4 sollten sich demzufolge ähnlich dem TP lediglich zwei  $pK_s$ -Werte bestimmen lassen, da ein denkbarer dritter  $pK_s$ -Wert des dreifach protonierten L4 wahrscheinlich aufgrund seiner hohen Acidität außerhalb der Bestimmungsgrenze der Potentiometrie liegt.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von L4 sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Die bestimmten  $pK_s$ -Werte unterscheiden sich nur geringfügig von denen des TPs in DMSO/Wasser. Die Substitution des Protons in der 4'-Position des TPs

durch eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe beeinflusst die Basizität der Pyridinstickstoffatome des Liganden offenbar kaum.

<u>Tabelle 10:</u>  $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> von L4 in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwert über 8 Messungen).

Ligand L4		L4 DMSO/H2O	TP in DMSO/H <sub>2</sub> O
$[L]_t (mol l^{-1})$		1.10-3	$1 \cdot 10^{-3}$
pH-Bereich		2.3 - 11.5	2.5 - 12.0
Messpunkte		58	71
σ		0.48 - 0.99	0.73 – 0.77
$H_2L4^{2+}$	pK <sub>S2</sub>	2.00 (3)	2.12 (3)
$HL4^+$	pK <sub>S3</sub>	3.49 (1)	3.54 (1)

[a]  $K_{Si} = [LH_{3-i}] \times [H] \times [LH_{4-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

### 2.3.2.6 Der Ligand L5

L5 ist das in 4'-Position an der OH-Gruppe methylierte Analogon zu L2 (siehe Schema 30). Die Keto-Enol Tautomerie ist auch bei L5 durch die Methylierung aufgehoben. Aufgrund der Ähnlichkeit zu L2 wurden für diesen Liganden ähnliche  $pK_s$ -Werte erwartet. Die Anzahl der bestimmbaren  $pK_s$ -Werte würde hier zwischen zwei und drei liegen, je nach Acidität der Pyridinringe.



Schema 30. Der Ligand L5, ein methyliertes L2 Derivat.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von L5 sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Ligand L5		L5 DMSO/H <sub>2</sub> O	L2 DMSO/H <sub>2</sub> O
$[L]_t (mol l^{-1})$		1.10 <sup>-3</sup> ; 0.5.10 <sup>-3</sup>	1.10-3
pH-Bereich		2.3 – 11.5	2.5 - 12.0
Messpunkte		72	90
σ		0.15 - 0.29	0.27 – 0.83
$H_{3}L5^{3+}$	pK <sub>S1</sub>	1.1 (1) [0.9 – 1.4]	0.9 (1) [0.7 – 1.1]
$H_2L5^{2+}$	pK <sub>S2</sub>	6.65 (1)	5.56 (1)
$HL5^+$	pK <sub>S3</sub>	7.47 (1)	7.58 (1)

[a]  $K_{Si} = [LH_{3-i}] \times [H] \times [LH_{4-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Bei der Auswertung der Titrationen konnten drei  $pK_s$ -Werte bestimmt werden. Ein Vergleich mit L2 zeigt, dass  $pK_{s3}$  und  $pK_{s1}$  der beiden Liganden etwa gleich groß sind, während  $pK_{s2}$  von L5 um eine pK-Einheit größer ist. Die  $pK_{s1}$ -Werte sind bei beiden Liganden relativ niedrig und aufgrund des geringen Vorkommens der entsprechenden Teilchen  $H_3L^{3+}$  mit einer hohen Standardabweichung behaftet.

# 2.3.2.7 Der Ligand L6

Bei L6 handelt es sich um den nicht quaternisierten Vorläufer von L3, also ein in 4- und 4"-Position mit 4-Methyl-1,4-diazacyclohexan substituiertes L1 Derivat (siehe Schema 31). Der Ligand L6 ist im Gegensatz zu L3 nicht positiv geladen und dementsprechend in Wasser weniger gut löslich. Die Löslichkeit des Liganden reicht jedoch noch aus, um potentiometrische Messungen auch in Wasser durchführen zu können.



Schema 31. Der Ligand L6, ein nicht quaternisierter Vorläufer von L3.

Vergleicht man die Struktur von L6 mit der von L3, so sind bei L6 aufgrund der beiden jetzt nicht quaternisierten und somit protonierbaren tertiären Amine zwei weitere  $pK_s$ -Werte zu erwarten.

Die  $pK_s$ -Werte von L6 wurden sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser bestimmt und miteinander verglichen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von L6 sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Im wässrigen Medium sind wie zu erwarten sechs  $pK_s$ -Werte zu bestimmen. Der Pyridinstickstoff ist mit einem  $pK_s$ -Wert von 1.70 schon relativ nahe an der Bestimmungsgrenze der Methode der potentiometrischen Titration.

Vergleicht man die in DMSO/Wasser erhaltenen  $pK_s$ -Werte mit den entsprechenden Werten, die in Wasser bestimmt wurden, so zeigt sich hier bei allen Werten eine Abnahme zu kleineren Zahlen im gemischtwässrigen Medium. Die  $pK_s$ -Werte sind um 0.2 bis 0.6 pK-Einheiten kleiner. Dieser Umstand kann mit der besseren Solvatation der Protonen und der besseren Löslichkeit des Liganden in DMSO/Wasser erklärt werden. Der  $pK_{S1}$ -Wert wird in DMSO/Wasser sogar so klein, dass er nicht mehr zu bestimmen ist.

Ligand L6		L6 DMSO/H <sub>2</sub> O	L6 H <sub>2</sub> O
$[L6]_t \pmod{l^{-1}}$		1.10-3	1.10-3
pH-Bereich		2.3 – 12.0	2.3 - 11.0
Messpunkte		108	121
σ		0.58 - 0.95	0.54 - 0.71
H <sub>5</sub> L6 <sup>5+</sup>	pK <sub>S1</sub>	-	1.7 (1) [1.5 – 2.0]
H <sub>4</sub> L6 <sup>4+</sup>	pK <sub>S2</sub>	4.77 (2)	4.95 (2)
$H_{3}L6^{3+}$	pK <sub>S3</sub>	5.40 (2)	5.99 (2)
$H_2L6^{2+}$	pK <sub>S4</sub>	6.35 (1)	6.54 (2)
HL6 <sup>+</sup>	pK <sub>S5</sub>	7.20 (2)	7.71 (2)
L6	pK <sub>S6</sub>	9.15 (2)	9.55 (1)

[a]  $K_{Si} = [LH_{5-i}] \times [H] \times [LH_{6-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

## 2.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse: pKs-Werte der Liganden

#### 2.3.3.1 Die Liganden in Wasser

Die in Wasser bestimmten pK<sub>s</sub>-Werte der Liganden TP<sup>52</sup>, L1, L2, L3 und L6 sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

	(I = 0.1  M F)	XCl, T = 25 °C), di	ie Werte für TP s	ind Literaturan	gaben. <sup>52</sup>	
	ТР	L1	L2	L3	L6	
pK <sub>S1</sub>	1.7	3.31 (1)	1.5 (1)	1.34 (5)	1.70 (5)	
pK <sub>S2</sub>	3.5	3.19 (2)	5.16 (3)	5.04 (1)	4.95 (2)	
pK <sub>83</sub>	4.7	8.72 (1)	8.65 (2)	6.31 (1)	5.99 (2)	
pK <sub>S4</sub>	-	-	10.09 (2)	8.64 (1)	6.54 (2)	
pK <sub>S5</sub>	-	-	-	-	7.71 (2)	
pK <sub>S6</sub>	-	-	-	-	9.55 (1)	

<u>Tabelle 13</u>:  $pK_{Si}$  (= -log  $K_{Si}$ ) -Werte<sup>[a]</sup> der untersuchten Liganden in Wasser

[a] Für H<sub>x</sub>L gilt:  $K_{Si} = [LH_{x-i}] \times [H] \times [LH_{(x+1)-i}]^{-1}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Die Liganden können wie erwartet als Basen und aufgrund ihrer OH-Gruppe als protische Säuren reagieren. Die Einführung einer Hydroxygruppe in die 4'-Position des Terpyridins bewirkt eine Erniedrigung der Basizität der Pyridinstickstoffe. Ihre pKs-Werte sind bei L1 gegenüber den entsprechenden Werten von TP um 1.5 bzw. 0.2 pK-Einheiten kleiner.

Der größte pK<sub>s</sub>-Wert der Liganden L1, L2, L3 und L6 ist jeweils der phenolischen Hydroxygruppe zuzuordnen; die pK<sub>S</sub>-Werte von phenolischen Systemen liegen normalerweise in der Größenordnung von 8 - 11. Der pK<sub>s</sub>-Wert der Phenolgruppe variiert von Ligand zu Ligand, was durch die

unterschiedlichen Substitutionsmuster erklärt werden kann. L1 ist in 4- und 4''-Position nicht substituiert und hat einen  $pK_{s3}$  von 8.72. Die Einführung des Amins 2-Methylaminoethanol in die 4- und 4''-Position des Moleküls (L2) bewirkt eine Erniedrigung der Acidität der OH-Gruppe um 1.3 pK-Einheiten. Die Einführung des Amins 4,4-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan in 4- und 4''-Position des Liganden und damit die Einführung von positiver Ladung in das Molekül (L3) bewirkt nun aufgrund der höheren elektrostatischen Repulsion zwischen positiv geladenem Molekül und den Protonen eine Erhöhung der Acidität der phenolischen OH-Gruppe; der  $pK_s$ -Wert von L3 sinkt gegenüber dem entsprechenden Wert von L2 um 1.5 pK-Einheiten ab. Der nicht quaternisierte Ligand L6 hingegen ist wieder neutral und somit verringert sich die Acidität erneut; der phenolische  $pK_s$ -Wert ist erwartungsgemäß um eine pK-Einheit höher und liegt etwas unterhalb des phenolischen  $pK_s$ -Wertes von L2.

Die  $pK_s$ -Werte im Bereich von 5.0 bis 8.7 sind den eingeführten tertiären Aminfunktionen der Liganden L2, L3 und L6 zuzuordnen. Sie liegen im erwarteten Bereich für tertiäre Amine, lediglich der  $pK_{s3}$ -Wert von L3 scheint im Vergleich mit L2 etwas niedrig. Hier wirken sich offenbar die positive Ladung des L3 Grundkörpers und damit die erhöhte Repulsion der Protonen stärker aus als bei den Werten  $pK_{s1}$  und  $pK_{s2}$ .

Im Vergleich mit dem unsubstituierten Grundkörper TP sind die Pyridinstickstoffatome der Derivate L1, L2, L3 und L6 wesentlich weniger basisch. Während beim TP noch drei  $pK_s$ -Werte bestimmbar sind, sind beim Liganden L1 nur noch zwei  $pK_s$ -Werte für die N-Atome in den Pyridinringen bestimmbar. Bei den Derivaten L2, L3 und L6 nimmt die Basizität weiter ab, so dass dort sogar nur noch jeweils ein  $pK_s$ -Wert für die Pyridinstickstoffatome bestimmt werden kann; dieser liegt zudem nahe an der Bestimmungsgrenze der Methode der potentiometrischen Titration und ist aufgrund dessen mit einer wesentlich höheren Standardabweichung behaftet als die übrigen Werte. Ein weiterer interessanter beobachteter Effekt ist der Befund, dass in Wasser der  $pK_{S1}$ -Wert des Liganden L1 größer ist als sein  $pK_{S2}$ -Wert. Der Literatur nach sollte dies jedoch genau umgekehrt sein.<sup>43a)</sup> Sowohl in der Literatur als auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegen die bestimmten  $pK_{S}$ -Werte der Pyridinstickstoffe jedoch sehr nahe beieinander und unterscheiden sich nur um etwa ein Zehntel einer pK-Einheit. Dies wird durchaus so nicht erwartet, sollten sich die Werte doch allein aus statistischen Gründen um 0.6 pK-Einheiten unterscheiden. Es wird vermutet, dass sich in Systemen dieser Art bei verschiedenen pH-Werten verschiedene Mengen des jeweiligen Keto- bzw. Enoltautomers ausbilden und dass die Lage des Keto-Enol Gleichgewichtes sich auch auf die  $pK_S$ -Werte auswirkt.

#### 2.3.3.2 Die Liganden in DMSO/Wasser

Die in DMSO/Wasser bei einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  bestimmten pK<sub>s</sub>-Werte der Liganden TP, L1, L2, L3, L4, L5 und L6 sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

	= 0.2, I =	= 0.1 M KCl	$T = 25 \circ C$	)			
	TP	L1	L2	L3	L4	L5	L6
pK <sub>S1</sub>	-	2.01 (2)	0.9 (1)	-	-	1.1 (1)	-
pK <sub>S2</sub>	2.12 (3)	2.94 (1)	5.56 (1)	4.85 (2)	2.00 (3)	6.65 (1)	4.77 (2)
рК <sub>83</sub>	3.54 (1)	8.58 (1)	7.58 (1)	5.44 (2)	3.49 (1)	7.47 (1)	5.40 (2)
рК <sub>84</sub>	-	-	9.32 (1)	8.68 (2)	-	-	6.35 (1)
pK <sub>85</sub>	-	-	-	-	-	-	7.20 (2)
pK <sub>S6</sub>		-	-	-	-	-	9.15 (2)

<u>Tabelle 14:</u>  $pK_S$  (= -log  $K_S$ ) -Werte<sup>[a]</sup> der untersuchten Liganden in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO}$ = 0.2, I = 0.1 M KCl, T = 25 °C)

r --so--</t

Die Terpyridinderivate können auch in DMSO/Wasser wie zu erwarten als Basen reagieren. Diejenigen Liganden, die eine phenolische Hydroxygruppe im Molekül besitzen (L1, L2, L3 and L6), können zusätzlich als protische Säuren fungieren.

Beim Vergleich der beiden Medien DMSO/Wasser und Wasser fällt auf, dass die Abweichung der pK<sub>S</sub>-Werte nicht einheitlich ist. So gibt es in DMSO/Wasser sowohl größere als auch kleinere gemessene Werte, als die entsprechenden in Wasser ermittelten. Hier spielen offenbar Lösungsmitteleffekte sowie das Vorhandensein von Keto-Enol Tautomerien eine Rolle, so dass man nicht vorhersagen kann, ob der Wechsel von Wasser auf DMSO/Wasser eine Erhöhung oder Erniedrigung der Acidität mit sich bringt. Die meisten der in dieser Arbeit gemessenen Werte sind in DMSO/Wasser kleiner als in Wasser, obwohl viele der auf dem Gebiet bisher veröffentlichten Arbeiten den umgekehrten Sachverhalt feststellt.

Die Einführung einer Hydroxygruppe in die 4'-Position des Terpyridins bewirkt auch in DMSO/Wasser eine Erniedrigung der Basizität der Pyridinstickstoffe, allerdings bei L1 und L4 weniger ausgeprägt als das in Wasser der Fall ist. In DMSO/Wasser sind die entsprechenden pK<sub>S</sub>-Werte von L1 gegenüber denen von TP lediglich um 0.6 respektive 0.1 pK-Einheiten kleiner, die pK<sub>S</sub>-Werte von L4 sind, bedingt durch die Alkylierung und damit Inaktivierung der OH-Gruppe, denen des TP sogar sehr ähnlich. Zu Bedenken ist hierbei aber in jedem Fall die von Grund auf erniedrigte Basizität des Grundkörpers Terpyridin. Ein in Wasser noch bestimmbarer pK<sub>S1</sub>-Wert ist in DMSO/Wasser nicht mehr bestimmbar. Bei den übrigen Liganden mit phenolischer OH-Gruppe wird die Erniedrigung der Basizität wieder deutlicher: Die entsprechenden pK<sub>S</sub>-Werte von L2 und L5 sind um 2.6 respektive 2.4 pK-Einheiten kleiner als der entsprechende pK<sub>S</sub> von TP, bei L3 und L6 sind sie mittels Potentiometrie schon nicht mehr messbar.

Der höchste  $pK_s$ -Wert der Liganden L1, L2, L3 und L6 im Bereich von 8 – 9 kann auch hier der jeweiligen phenolischen OH-Gruppe zugeordnet werden. Der zugehörige  $pK_s$ -Wert variiert auch in DMSO/Wasser nach dem bereits aus dem Lösemittel Wasser bekannten Muster, d.h. es ist mit Einführung der Aminfunktionen in 4- und 4''-Position eine Erniedrigung der Acidität bei den Liganden L2 und L6 zu beobachten während die Acidität der phenolischen OH-Gruppe von L3 aufgrund der höheren elektrostatischen Repulsion zwischen dem positiv geladenen Liganden und den Protonen nicht signifikant erhöht wird.

Die  $pK_s$ -Werte im Bereich von 4.8 bis 7.6 können den tertiären Aminen zugeordnet werden, wobei sich hier bei L3 erneut die höhere elektrostatische Repulsion bemerkbar macht: Die  $pK_s$ -Werte der tertiären Amine von L3 sind gegenüber den entsprechenden  $pK_s$ -Werten der Liganden L2 und L5 signifikant niedriger.

# 2.4 Metallkomplexe

## 2.4.1 Metallkomplexe und konditionelle Stabilitätskonstanten

Die in dieser Arbeit untersuchten Terpyridinderivate sind in der Lage, mit einer Vielzahl an geeigneten Metallkationen Metallkomplexe zu bilden. Eine Untersuchung und Charakterisierung der Metallkomplexe kann dabei über unterschiedliche Methoden erfolgen. Kristallstrukturen geben Informationen über die Koordination der jeweiligen Liganden um ein Metallzentrum im Festkörper, während NMR-spektroskopische Untersuchungen Aussagen über die Struktur, die Dynamik der Komplexe und den Spinzustand des Metallzentrums in Lösung liefern können. Aussagen über die Thermodynamik von Metallkomplexen in Lösung und damit über ihre Stabilität können mit Hilfe von potentiometrischen Titrationen getroffen werden.

Da es während dieser Arbeit nur in sehr seltenen Fällen gelang, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Metallkomplexen der Terpyridinderivate zu erhalten, wurde die Komplexbildung hauptsächlich mittels potentiometrischer Titrationen untersucht. Hierzu ist die genaue Kenntnis der  $pK_s$ -Werte der zu untersuchenden Liganden erforderlich (vgl. Abschnitt 2.3).

Gibt man in Lösung zu einem protonierten Liganden ein geeignetes Metallsalz, so ist aufgrund der Komplexbildung eine pH-Wert Absenkung in der Lösung zu beobachten. Der Grad der Absenkung ist dabei ein Maß für die Fähigkeit eines Liganden ein Metallzentrum zu binden. Aus der Differenz der Titrationskurve eines reinen Liganden und der Titrationskurve bei Anwesenheit eines Metallkations können die Stabilitätskonstanten log $\beta$  der im gemessenen pH-Bereich relevanten Teilchen bestimmt werden. Die Protonierung muss bei der Komplexbildung als Konkurrenzreaktion beachtet werden; der Ligand konkurriert um die beiden Lewissäuren H<sup>+</sup> und M<sup>z+</sup>:

#### Resultate und Diskussion

$$n H_x L^{m+} + M^{z+} \longrightarrow ML_n H_y^{(z+n(m-x)+y)+} + (nx-y)H^+$$

Beim obigen Gleichgewicht sind zwei Grenzfälle zu beachten: Die Stabilitätskonstante log $\beta$  geht gegen null, wobei die gemessene Titrationskurve der des reinen Liganden entspricht und die Stabilitätskonstante log $\beta$  geht gegen unendlich, wobei die gemessene Titrationskurve der einer starken Säure entspricht. Diese beiden Grenzfälle stellen zugleich die Grenzen der Methode der potentiometrischen Titration dar: Ist die Komplexbildung eines Liganden mit einem Metallion zu schwach (log $\beta \rightarrow 0$ ) oder zu stark (log $\beta \rightarrow \infty$ ), so kann mittels Potentiometrie keine Aussage über die Stabilität eines Komplexes gemacht werden.

Die Stabilitätskonstanten Metallkomplexen werden mittels von potentiometrischer Titrationen einem genau definierten Medium in durchgeführt. Dabei wird eine konstante Ionenstärke durch einen großen Überschuss (normalerweise 50 bis 100facher Überschuss) eines Inertsalzes wie zum Beispiel Kaliumchlorid oder Kaliumnitrat gewährleistet. Dieser hohe Überschuss an beispielsweise Kaliumchlorid kann dann bevorzugt im sauren pH-Bereich zur Bildung von Chlorokomplexen führen.<sup>67</sup> Das eigentliche in Lösung vorliegende Gleichgewicht

 $M + L \longrightarrow ML$ 

ist um die Bildung der Chlorokomplexe (M + iCl  $\longrightarrow$  MCl<sub>i</sub>) zu erweitern.<sup>53b)</sup> Der Einsatz eines Inertsalzes kann also durchaus einen Einfluss auf die Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen haben, da strenggenommen in einem Milieu mit großem Überschuss an komplexbildenden Inertsalzanionen bzw. Kationen lediglich konditionelle Stabilitätskonstanten gemessen werden können. Bei einem Vergleich von Komplexstabilitäten eines Liganden mit unterschiedlichen Metallen muss dieser Umstand berücksichtigt werden, da die verschiedenen Metallionen unterschiedlich starke Inertsalzkomplexe (vgl. z. B. Chlorokomplexe von  $Cd^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ ) bilden können. Zur Vermeidung von Fehlern kann auf weniger gut koordinierende Anionen zurückgegriffen werden.<sup>68</sup>

Bei einem Vergleich von Stabilitätskonstanten ist stets darauf zu achten, dass ihre Bestimmung in genau definierten, vergleichbaren Medien erfolgt ist, um zu gewährleisten, dass die bestimmten konditionellen Konstanten die gleichen Einflüsse erfahren.

# 2.4.2 Terpyridine als Komplexbildner

Terpyridin ist ein dreizähniger Ligand, der Komplexe mit vielen Metallionen (unter anderem  $Mn^{2+}$  bis  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ) bilden kann. Das Terpyridinsystem ist in der Lage, sowohl Mono- (1 : 1) als auch Bis-Komplexe (1 : 2) zu bilden. In Schema 32 ist das Koordinationsschema von Terpyridinderivaten modellhaft dargestellt.

Die Mangan(II)komplexe von Terpyridinderivaten können wie bereits in der Einleitung erwähnt als Oxidationskatalysatoren in Wasch- und Bleichprozessen verwendet werden. Dabei werden nur die Mono-Komplexe als aktive Spezies bei der Katalyse angenommen, da zumindest eine freie Koordinationstelle zur Bindung des Peroxids benötigt wird.

Die katalytische Aktivität der Terpyridin-Mangan-Komplexe hängt dabei signifikant vom Substitutionsmuster der Liganden ab.<sup>43</sup> Die Einführung einer Hydroxygruppe in 4'-Position und von Aminen in 4- und 4''-Position der Pyridinringe erhöht dabei die Aktivität merklich. Bei der Betrachtung der Komplexstabilitäten der Terpyridinkomplexe ist also insbesondere die Bildung von Mono-Komplexen und deren Stabilität im Vergleich zu den Bis-Komplexen von Interesse.



Schema 32. Modell eines Mono- und eines Bis-Komplexes eines Terpyridinderivats mit einem geeigneten Metallkation M unter Annahme oktaedrischer Koordination des Zentralatoms.

# 2.4.3 Komplexierungseigenschaften der Liganden mit Mn<sup>2+</sup>

Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit der meisten Liganden erfolgte die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Liganden mit  $Mn^{2+}$  mittels potentiometrischer Titrationen in DMSO/Wasser Mischungen mit einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$ . Von einigen Terpyridinderivaten wurden die Komplexstabilitäten mit  $Mn^{2+}$  zusätzlich in Wasser untersucht. Es wurde jeweils von sauren Lösungen der Liganden + Metallsalz ausgegangen (vgl. experimenteller Teil), die mit KOH kontinuierlich ins Basische titriert wurden. Die Teilchen werden als [xyz] angegeben, wobei sich die Zahlen auf folgendes Gleichgewicht beziehen:

$$xM + yL + zH \longrightarrow M_xL_yH_z$$

Ladungen wurden der Einfachheit wegen weggelassen.

TP und die Terpyridinderivate, die in der 4'-Position mit einer Methoxygruppe substituiert sind, wurden bei den Auswertungen in vollständig deprotoniertem Zustand als L definiert. Die Liganden, die mit einer Hydroxygruppe in der 4'-Position substituiert sind wurden ebenfalls als L definiert, so dass bei ihnen die Deprotonierung zu LH<sub>-1</sub><sup>-</sup> möglich ist. Diese Maßnahme dient der besseren Vergleichbarkeit der Komplexbildungskonstanten der verschiedenen Liganden untereinander.

Die Einstellung des Gleichgewichts wurde für jedes untersuchte System anhand von acidimetrischen Rücktitrationen überprüft. Generell befanden sich alle Systeme bei einer Mischzeit von 300 s im Gleichgewicht und die Kurven der Hin- und Rücktitrationen zeigten keine Hysterese. Auf Abweichungen und Besonderheiten bei einzelnen Metall-Ligand-Systemen wird im Text hingewiesen.

# 2.4.3.1 Mangankomplexe von Terpyridin (TP)

Die Stabilitätskonstanten der Mn<sup>2+</sup>-Komplexe von Terpyridin in Wasser sind bereits in der Literatur bekannt.<sup>52</sup> TP bildet mit Mn<sup>2+</sup> in Wasser einen Monound laut Ignaczak und Andrijewski einen Mono- und einen Bis-Komplex.<sup>69</sup> Da für das gemischtwässrige Lösungsmittel DMSO/Wasser noch keine Komplexstabilitäten für TP-Mangan Komplexe bekannt waren und da der Ligand in Wasser sehr schlecht löslich ist, wurde die Stabilitätskonstante mit Mn<sup>2+</sup> in DMSO/Wasser bestimmt.

Während der Titrationen kam es bei Anwesenheit von  $Mn^{2+}$  zur Bildung eines Niederschlages ab einem pH-Wert von etwa 8 – 9. Aufgrund dieser Niederschlagsbildung wurde zur Auswertung der Messungen mit  $Mn^{2+}$  lediglich ein pH-Bereich von 2 bis 8 berücksichtigt.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit TP sind neben den Literaturwerten in Tabelle 15 zusammengefasst.

In DMSO/Wasser kann lediglich der log $\beta$ -Wert eines Mono-Komplexes mit Mn<sup>2+</sup> bestimmt werden, der sich nur wenig von den von Holyer et al.<sup>70</sup> respektive Mohr et al.<sup>71</sup> in Wasser mittels kinetischer Messungen bestimmten Werten unterscheidet.

<u>Tabelle 15:</u> Bruttobildungskonstanten  $(\log \beta_{xyz}^{[a]})$  für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit TP in DMSO/Wasser (diese Arbeit,  $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwert über 6 Messungen) und in Wasser (Literaturangaben).

Ligand TP	DMSO/H <sub>2</sub> O	$H_2O^{[b], 69}$	$H_2O^{[c], 70}$	$H_2O^{[d], 71}$
$[TP]_t (mmol l^{-1})$	1.0	5	0.2	0.05 - 0.12
$[Mn^{2+}]_t (mmol l^{-1})$	0.5	1.5 - 4.0	0.025	0.002
pH-Bereich	2.4 - 8.0	2.5 - 7.0		
Messpunkte	64	30		
σ	0.21 – 0.75	k. A.	-	-
$log\beta_{110}$	4.28 (4)	5.12	4.4	4.5
$log\beta_{120}$	-	9.19	-	-

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

[b] I = 2.0 M, T = 25 °C, potentiometrische Titrationen

[c] stopped flow Methode, 25 °C; [d] stopped flow Methode, 25 °C, I = 0.1 M

Holyer bzw. Mohr konnten ebenfalls lediglich die Gleichgewichtskonstante eines Mono-Komplexes bestimmen. Es erscheint daher etwas verwunderlich, dass Ignaczak in der Lage war, mittels potentiometrischer Titrationen und bei einer im Vergleich zu den anderen Arbeiten höheren Ligand und Metallkonzentration, Stabilitätskonstanten für einen Mono- und einen Bis-Komplex von  $Mn^{2+}$  mit TP in Wasser zu bestimmen. Auch weicht der von Ignaczak bestimmte  $\log\beta$ -Wert des Mono-Komplexes im Vergleich mit den Literaturwerten und dem Wert aus dieser Arbeit um ca. 0.7 logK-Einheiten nach oben ab, was jedoch aufgrund der wesentlich höheren Ionenstärke von I = 2.0 M plausibel erscheint.

Die Bestimmung eines Bis-Komplexes von Mn<sup>2+</sup> mit TP war in dieser Arbeit aufgrund der erwähnten Niederschlagsbildung nicht möglich. Bei dem auftretenden Niederschlag handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Mangan(II)hydroxid. Darauf deutet auch eine Braunfärbung des Niederschlages bei Kontakt mit Luftsauerstoff hin; es handelt sich dabei wohl um die Autoxidation des Mangan(II)hydroxids zu Braunstein.



**Abbildung 14.** Mit HySS berechnete Teilchenverteilung des Systems TP-Mn<sup>2+</sup> bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 ( $[M]_t = 0.5 \text{ mM}$ ,  $[L]_t = 1.0 \text{ mM}$ ) in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ). Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten. Der gezeigte pH-Bereich entspricht dem in der Auswertung berücksichtigten.

Bei Betrachtung der Teilchenverteilung eines TP-Mn<sup>2+</sup> Systems bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$  : 2 ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) ist es verständlich, dass es zur Bildung eines Niederschlags kommen kann (siehe Abbildung 14). Während der gesamten Titration liegt trotz des Überschusses an Ligand aufgrund der schwachen Komplexbildung freies  $Mn^{2+}$  vor, so dass schließlich im basischen Milieu ein Teil davon als Manganhydroxid gefällt werden kann. Dies bewirkt eine Gleichgewichtsverschiebung der folgenden Reaktion

$$Mn^{2+}$$
 + TP  $\longrightarrow$   $MnTP^{2+}$ 

in Richtung des freien Liganden, da Mn<sup>2+</sup> durch die Ausfällung als Hydroxid ständig dem Gleichgewicht entzogen wird. Es kommt zum Zerfall des Komplexes und die Bildung eines Bis-Komplexes wird verhindert. Dass sich unter den Messbedingungen von Ignaczak ein Bis-Komplex bildet ist aufgrund der Beobachtungen in der Literatur und in dieser Arbeit durchaus anzuzweifeln.

#### 2.4.3.2 Mangankomplexe von L1

Die Komplexbildungskonstanten für Mn<sup>2+</sup> Komplexe mit L1 in Wasser wurden bereits von Wieprecht und Mitarbeitern bestimmt. In dieser Arbeit erfolgte deshalb mittels potentiometrischer Titrationen eine ergänzende Untersuchung des Komplexierungsverhaltens von L1 mit Mn<sup>2+</sup> in DMSO/Wasser. Hier wurde ein ähnliches Komplexierungsverhalten wie von TP mit Mn<sup>2+</sup> erwartet. Da L1 ein in 4' Position mit einer Hydroxygruppe substituiertes TP Derivat ist, muss man auch die Möglichkeit des Vorkommens deprotonierter Mono- und Bis-Komplexe in Betracht ziehen. Im Gegensatz zu den Titration mit TP, wo es bei Anwesenheit von  $Mn^{2+}$  zu einer Niederschlagsbildung kam (vgl. Abschnitt 2.4.3.1), gab es bei den Titrationen mit L1 im alkalischen Milieu keine Probleme.

Abbildung 15 zeigt die Hin- und Rücktitration des Systems im Vergleich mit der Titrationskurve des freien Liganden. Die geringe Abweichung der Kurven der Hin- und Rücktitration voneinander vor allem im pH-Sprung ist dadurch zu erklären, dass man beim Arbeiten im DMSO/Wasser Medium die KOH und HCl Titrationslösungen von Hand ansetzt (vgl. experimenteller Teil), wobei es aufgrund der Volumenkontraktion und aufgrund von Temperaturschwankungen in den Vorratsgefäßen zu geringen, jedoch tolerierbaren Konzentrationsabweichungen kommen kann.



Abbildung 15. Gemessene Titrationskurven der Hin- und Rücktitration des Mn<sup>2+</sup>-L1 Systems unter den in Tabelle 16 angegebenen Bedingungen. Mischzeit pro Messpunkt: 300 s.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für  $Mn^{2+}$ -Komplexe mit L1 sind neben den Literaturwerten in Tabelle 16 zusammengefasst.

Bei Betrachtung der Werte fällt auf, dass in Wasser fünf Mn<sup>2+</sup>-Komplexe vorkommen in DMSO/Wasser jedoch lediglich drei. Für die beiden teilweise protonierten Bis-Komplexe [12-1] und [120] können im gemischtwässrigen Medium keine Stabilitätskonstanten bestimmt werden. Die logβ-Werte des [110] und [12-2] Komplexes weichen in DSMO/Wasser kaum von den in Wasser bestimmten ab, die Differenz beträgt hier lediglich ein bzw. zwei Zehntel einer logK-Einheit. Eine weitaus größere Differenz, nämlich 0.8 logK-Einheiten, weisen die Stabilitätskonstanten der deprotonierten Mono-Komplexe auf.

Tabelle 16:	Bruttobildungskonstanten	$(\log \beta_{xyz}^{[a]})$	für	Mn <sup>2+</sup> -Ko	mplexe	mit	L1	in
	DMSO/Wasser (diese Arb	eit, x <sub>DMSO</sub> =	• 0.2,	I = 0.1	M KCl	, T =	25	°C,
	Mittelwert über 6 Messunge	en) und in Wa	isser (	Literatura	ngaben)			

Ligand L1	DMSO/H <sub>2</sub> O	$H_2O^{43a)}$
$[L1]_t (\text{mmol } l^{-1})$	1.0	1
$[Mn^{2+}]_t (mmol l^{-1})$	0.5	0.5 - 1.0
pH-Bereich	2.3 - 12.0	k. A.
Messpunkte	65	k. A.
σ	0.39 - 0.59	k. A.
$\log \beta_{11-1}$	-1.66 (5)	-0.9
$\log \beta_{110}$	3.67 (3)	3.8
$\log \beta_{12-2}$	-3.94 (3)	-3.7
$\log \beta_{12-1}$	-	2.7
$log \beta_{120}$	-	8.3

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Die unterschiedlichen Eigenschaften in der Komplexbildung des Liganden L1 mit Mn<sup>2+</sup> in den beiden verschiedenen Lösungsmedien DMSO/Wasser und Wasser offenbaren sich bei Betrachtung der Teilchenverteilungen in Abbildung 16.

Während ab einem pH > 6 abgesehen von dem in DMSO/Wasser nicht vorkommendem [12-1] Teilchen in etwa gleiche Verhältnisse herrschen (der [11-1] Komplex ist zu etwa 40 % gebildet und der Bis-Komplex [12-2] wird gebildet und dominiert in den Teilchenverteilungen bis pH = 12), zeigt sich im sauren Bereich der Teilchenverteilung ein gänzlich anderes Bild.

In DMSO/Wasser liegt bei pH = 2.3 der Mono-Komplex zu 35 % vor; dieser steigt in seiner relativen Häufigkeit bis zu seinem Maximum bei etwa 70 % (pH = 3.8) an und wird anschließend deprotoniert.



**Abbildung 16.** Teilchenverteilungen der Systeme  $Mn^{2+}-L1$  in DMSO/Wasser (links) und in Wasser (rechts). Es gilt  $[M]_t = 0.5 \text{ mM}, [L]_t = 1.0 \text{ mM}.$  Zur Berechnung wurden die Konstanten aus den Tabellen 5 und 16 verwendet.

In Wasser jedoch liegt der  $MnL^{2+}$  Komplex bei pH = 2.3 lediglich zu 6 % vor, erreicht sein Maximum von nur 18 % bei einem pH von 3 und zerfällt dann mit steigendem pH-Wert wieder. Das in Wasser bei niedrigen pH-Werten dominierende Teilchen ist der in DMSO/Wasser nicht vorkommende Bis-Komplex  $MnL_2^{2+}$ . Er bildet sich bereits ab einem pH > 2.3 und steigt in seiner relativen Häufigkeit rasch auf bis zu 70 % bei pH = 4 an und wird mit steigendem pH-Wert sukzessive deprotoniert.

Ein so unterschiedliches Verhalten in den komplexbildenden Eigenschaften beim Übergang von Wasser zum gemischtwässrigen Medium DMSO/Wasser wurde nicht erwartet. Man ging bisher oft davon aus, dass sowohl pK<sub>s</sub>-Werte als auch Komplexbildungskonstanten in Wasser und in DMSO/Wasser durchaus vergleichbar wären und dass es durchaus legitim sei, bei Kenntnis der Konstanten in einem Medium Rückschlüsse auf das jeweils andere zu ziehen.

So zeigten Uwe Heinz und Stefan Stucky in ihren Dissertationen, dass es durch lineare Extrapolation möglich ist, mittels in DMSO/Wasser bei verschiedenen Molenbrüchen an DMSO gemessenen Daten die entsprechenden Konstanten in Wasser zu ermitteln. Die in DMSO/Wasser ermittelten Werte waren dabei stets um ein bis zwei logK Einheiten höher als die nach Wasser extrapolierten. Dabei ging man jedoch davon aus, dass sowohl in DMSO/Wasser als auch in Wasser die gleichen Spezies auftauchen. Für Terpyridin Systeme scheint diese Methode jedoch in einigen Fällen ungeeignet. Hier sind DMSO/Wasser und Wasser als zwei eigenständige Lösungsmedien anzusehen, in denen ähnliche Komplexierungsgleichgewichte vorliegen können, aber nicht müssen.

Um die genaue Struktur der L1- $Mn^{2+}$  Komplexe im Festkörper zu untersuchen, wurden Kristallisationsversuche durchgeführt. Dabei gelang es, einen Bis-Komplex von  $Mn^{2+}$  mit L1 sowohl in Wasser (pH = 9) als auch in Methanol zu kristallisieren. Die aus den jeweiligen Lösemitteln erhaltenen Kristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.

Aus wässriger Lösung kristallisiert der  $[Mn(L1)_2H_2]$  Bis-Komplex in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Abbildung 17 a) und Tabelle 17). Der Komplex weist eine ausschließlich meridionale Koordination aufgrund der Vororientierung und der Starrheit des Liganden auf. Die Bindungslängen der Mangan-Stickstoff Bindungen liegen im erwarteten Bereich.<sup>49</sup> Der Ligand liegt im Festkörper im Komplex als deprotoniertes Keto-Tautomer [LH<sub>-1</sub>] vor, demzufolge ist der Komplex neutral und es finden sich keine Anionen in der Kristallstruktur. Der Abstand zwischen den Atomen C52 und C53 bzw. zwischen C56 und C57 entspricht jeweils dem einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung. Des Weiteren beträgt der Abstand zwischen C54 und O54 1.273(2) Å, was dem Abstand einer Kohlenstoff-Sauerstoff Doppelbindung entspricht. Neben dem Komplex liegen in der Kristallstruktur noch freie Ligandmoleküle in der Keto-Form vor; die über  $\pi$ - $\pi$  stacking mit den komplexgebundenen Liganden wechselwirken.



Abbildung 17. Mn<sup>2+</sup> Bis-Komplex von L1, a) L1 liegt als Keto-Tautomer vor; b) L1 liegt als Enol-Tautomer vor. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt.

Aus dem Lösemittel Methanol kristallisiert ein ähnlicher Bis-Komplex  $[Mn(L1)_2]^{2+}$  in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Abbildung 17 b) und Tabelle 17). Auch hier wird Mn<sup>2+</sup> aufgrund der schon erwähnten Vororientierung und der Starrheit von L1 ausschließlich meridional komplexiert. Die Bindungslängen der Mangan-Stickstoff Bindungen liegen ebenfalls im erwarteten Bereich.<sup>49</sup>

Der Wechsel des Lösemittels von Wasser auf Methanol bewirkt offenbar einen Wechsel im Tautomerie-Gleichgewicht des Liganden. So liegt L1 in dem aus Methanol kristallisierten Festkörper im Komplex als Enol-Tautomer vor, was die betreffenden Bindungslängen eindeutig belegen: Die Abstände zwischen C6C und C7C bzw. zwischen C10C und C9C entsprechen nun jeweils dem einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung in Pyridinsystemen und der Abstand zwischen C8C und OC dem einer Kohlenstoff-Sauerstoff Einfachbindung in Phenolaten. Der Ligand ist nicht deprotoniert und der Komplex somit zweifach positiv geladen, was zwei Chloridanionen pro Komplex in der Kristallstruktur belegen. Auch in dieser Struktur liegen neben dem Komplex noch über  $\pi$ - $\pi$  stacking Wechselwirkung gebundene freie Ligandmoleküle vor, jedoch nicht ausschließlich als Keto-Tautomer. Pro zwei freie Liganden in Keto-Form liegt ein Ligandmolekül als Enol-Tautomer vor.

Das  $Mn^{2+}$  Zentrum ist in beiden Strukturen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Diese Verzerrung wird durch das starre Ligandgerüst und die ausschließlich mögliche meridionale Koordination verursacht. Die bei oktaedrischer Koordination erwarteten Winkel von 90° respektive 180° verkleinern sich aufgrund der Verzerrung auf 72 – 73° respektive 145° (vergleiche Tabelle 17). Das  $Mn^{2+}$ -Kation ist offenbar zu groß um exakt in die Kavität des Liganden zu passen.

Es konnte gezeigt werden, dass je nach Art des Lösemittels das Keto- respektive das Enol-Tautomer im Komplex auskristallisiert. Dieses Verhalten könnte elektrostatische Gründe haben. Im Lösungsmittel Methanol ist eine Deprotonierung des Liganden nicht möglich. Der Ligand muss demzufolge bei der Koordination des Metalls als Enol-Tautomer vorliegen da eine Koordination an das Keto Tautomer aus sterischen Gründen nicht möglich ist. In Wasser kann eine Deprotonierung des Liganden erfolgen (pH = 9). Eine Koordination könnte anschließend sowohl an das Keto-Tautomer als an das Enol-Tautomer erfolgen. Die Koordination an die Keto-Form ist jedoch begünstigt, da die negative Ladung am koordinierenden Stickstoffatom lokalisiert ist und somit vom Metallzentrum besser kompensiert werden kann.

Tabelle 17:	Ausgewählte	Bindungsabstände	und	Bindungswinkel	in	den	Kristallstrukture	n
	der Mn <sup>2+</sup> Bis-	Komplex von L1.						

Atome	X–X Abstand [Å]	Atome	X–X Abstand [Å]		
	Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]		
$[Mn(L1)_2H_{-2}], I$	L1 liegt als Keto-	$[Mn(L1)_2]^{2+}$ , L1 liegt als Enol-Tautomer			
Tautomer vor, vg	gl. Abbildung 17 a)	vor, vgl. Abbildung 17 b)			
N51-C52	1.357(2)	N2C-C6C	1.348(6)		
C52–C53	1.380(2)	C6C-C7C	1.395(6)		
С53-С54	1.441(2)	C7C-C8C	1.396(6)		
C54–C55	1.432(2)	C8C-C9C	1.402(7)		
C55-C56	1.379(2)	C9C-C10C	1.393(6)		
C56–N51	1.362(2)	C10C-N2C	1.349(5)		
C54–O54	1.273(2)	C8C–OC	1.340(5)		
Mn1-N41	2.2980(17)	Mn1–N3C	2.261(4)		
Mn1-N51	2.1555(14)	Mn1–N2C	2.187(4)		
Mn1-N61	2.2758(16)	Mn1–N1C	2.256(4)		
N41-C46-C52	115.39 (15)	N3C-C5C-C6C	114.3(4)		
C46-C52-N51	114.24(14)	C5C-C6C-N2C	115.1(4)		
N51-C56-C62	114.12(14)	N2C-C10C-C11C	115.2(4)		
C56-C62-N61	115.72(14)	C10C-C11C-N1C	115.3(4)		
N41-Mn1-N51	72.35(6)	N3C-Mn1-N2C	72.28(13)		
N51-Mn1-N61	73.08(5)	N2C-Mn1-N1C	72.66(14)		
N41-Mn1-N61	144.97(6)	N3C-Mn1-N1C	144.79(13)		
### 2.4.3.3 Mangankomplexe von L2

Die Komplexierungseigenschaften von L2 mit Mn<sup>2+</sup> wurden mittels potentiometrischer Titrationen sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser untersucht. Für den Liganden wurde ein dem Liganden L1 ähnliches Verhalten bei Anwesenheit von Mn<sup>2+</sup> in Lösung erwartet, d. h. man ging davon aus, dass sich Mono- und Bis-Komplexe bilden könnten, die zusätzlich mit steigendem pH-Wert in ihre deprotonierten Analoga übergehen würden.

Bei den potentiometrischen Messungen in Wasser kam es jedoch bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 sowohl bei einer Konzentration von  $[L]_t = 1$  mmol/l als auch bei einer Konzentration von  $[L]_t = 0.5$  mmol/l ab einem pH-Wert größer 5.5 zur Bildung eines Niederschlages. Aufgrund dieser Niederschlagsbildung bei relativ frühem pH-Wert war es nicht möglich, die in Wasser durchgeführten Titrationen auszuwerten.

Bei einem Wechsel des Lösemittels von Wasser zu DMSO/Wasser wurde die Löslichkeit des Liganden und der entstehenden Komplexe erhöht, und die Bildung von Niederschlägen während der potentiometrischen Messungen blieb bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von 1 : 2 ( $[L]_t = 1 \text{ mmol/l}$ ) aus.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L2 sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Zusätzlich zu den Titrationen bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 2$  wurden potentiometrische Messungen in DMSO/Wasser auch bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 1 mmol/l) durchgeführt. Ziel dieser Messungen die Verifizierung der aus den 1 : 2 Messungen bestimmten Konstanten und eine genauere Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Mono-Komplexe, welche laut einer mit HySS berechneten Teilchenverteilung bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 2$  lediglich zu maximal 20 % vorkamen.

Ligand L2	$M_t: L_t = 1: 2^{[b]}$	$M_t: L_t = 1: 1^{[c]}$
$[L2]_t (mmol l^{-1})$	1.0	1.0
$[Mn^{2^+}]_t (mmol l^{-1})$	0.5	1.0
pH-Bereich	2.5 - 12.0	3.0 - 7.0
Messpunkte	76	79
σ	0.46 - 0.92	0.45 - 0.82
$\log \beta_{11-1}$	-	-0.3 (2)
$\log \beta_{110}$	5.46 (4)	5.37 (9)
$log\beta_{12-2}$	-0.46 (2)	-0.6 (3)
$log\beta_{12-1}$	5.68 (2)	5.6 (1)

<u>Tabelle 18:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}^{[a]}$ ) für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L2 in DMSO/Wasser (x<sub>DMSO</sub> = 0.2, I = 0.1 M KCl, T = 25 °C).

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

[b] Die angegebenen Stabilitätskonstanten sind Mittelwerte über 9 Messungen.

[c] Die angegebenen Stabilitätskonstanten sind Mittelwerte über 4 Messungen.

Es kam jedoch bei den 1 : 1 Titrationen zur Bildung eines Niederschlages ab einem pH-Wert von etwa 8, weshalb der mit HYPERQUAD ausgewertete Bereich der Titrationskurve stark eingegrenzt werden musste. Bei dem auftretenden zunächst farblosen und sich an der Luft braun färbenden Niederschlag handelt es sich um  $Mn(OH)_2$  (an der Luft erfolgt Autoxidation zu  $MnO_2$ ).

Trotz dieser Schwierigkeiten war es möglich, die Stabilitätskonstante des [110]-Komplexes zu verifizieren. Zusätzlich konnte die Stabilitätskonstante eines deprotonierten Mono-Komplexes bestimmt werden, wenn auch mit relativ hoher Standardabweichung. Die Standardabweichung der Bis-Komplexe [12-2] und [12-1] vergrößert sich aufgrund des eingeschränkten auswertbaren pH-Bereichs entsprechend.



**Abbildung 18.** Mit HySS berechnete Teilchenverteilung des Systems L2- $Mn^{2+}$  in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ,  $[M]_t = 0.5$  mM,  $[L]_t = 1.0$  mM). Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Bei Betrachtung der Teilchenverteilung in Abbildung 18 fällt auf, dass die Mono-Komplexe bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 2$ ([L]<sub>t</sub> = 1 mmol/l) stets eine untergeordnete Rolle spielen. Die Bildung des Mono-Komplexes MnL<sup>2+</sup> beginnt bei pH = 4, die des deprotonierten Mono-Komplexes MnL<sup>2+</sup> bei einem pH-Wert von etwa 5. Zugleich bildet sich bereits ab pH = 5 der einfach deprotonierte Bis-Komplex, der in den zweifach deprotonierten Komplex MnL<sub>2</sub>H<sub>-2</sub> übergeht. Die Bis-Komplexe dominieren in ihrem Vorkommen über einen weiten pH-Bereich von 5.6 bis 12.0.

Vergleicht man die bisher untersuchten Liganden TP, L1 und L2 in ihrem Komplexbildungsverhalten mit  $Mn^{2+}$  in DMSO/Wasser bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$  : 2 ([M]<sub>t</sub> = 0.5 mM, [L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) miteinander, so nimmt die Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen in der Reihenfolge TP < L1 < L2 deutlich zu (vgl. Abbildungen 14, 16 (links) und 18).

TP bildet lediglich einen Mono-Komplex MnTP<sup>2+</sup>. Bei L1 überwiegt die relative Häufigkeit des Bis-Komplexes ab einem pH von 5.7. L2 schließlich bildet nur einen geringen Anteil an Mono-Komplexen, in der entsprechenden Teilchenverteilung spielen die Bis-Komplexe eine übergeordnete Rolle.

Dieser Effekt der abnehmenden Bildungstendenz von Mono-Komplexen ist nicht erwünscht, da man zu Aktivierung von Wasserstoffperoxid wenigstens eine freie Koordinationstelle am Metallkation benötigt, diese aber bei einem Bis-Komplex nicht mehr vorhanden ist. Wie später gezeigt wird, bildet sich selbst bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) bei einigen Liganden ein relativ hoher Anteil an Bis-Komplexen, vor allem im für einen Waschprozess relevanten pH-Bereich zwischen 9 und 11. Die Substitution des Terpyridins in den 4-Positionen hat also bisher trotz erhöhter Komplexstabilität im alkalischen Milieu einen eher unerwünschten Nebeneffekt, der durch Variation der Substituenten in den 4-Positionen wieder ausgeglichen werden könnte.

#### 2.4.3.4 Mangankomplexe von L3

Im Gegensatz zu L2 ist L3 aber durch eine Quaternisierung der Aminreste (4,4-Dimethyl-1,4-diazacyclohexan als Substituent) bereits zweifach positiv geladen. Der Ligand ist dadurch sehr gut wasserlöslich, so dass die Untersuchungen des Komplexbildungsverhaltens des Liganden mit Mn<sup>2+</sup> mittels potentiometrischer Titrationen ohne Probleme in DMSO/Wasser und in Wasser durchgeführt werden konnten. Es wurden ähnliche Komplexbildungseigenschaften wie für L2 erwartet, d. h. von der Bildung von sowohl Mono- als auch Bis-Spezies war auszugehen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L3 sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

<u>Tabelle 19:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}^{[a]}$ ) für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L3 in DMSO/Wasser (x<sub>DMSO</sub> = 0.2, I = 0.1 M KCl, T = 25 °C) und in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C). Es handelt sich jeweils um Mittelwerte über 8 Messungen.

Ligand L3	DMSO/H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
$[L3]_t \pmod{l^{-1}}$	1.0	1.0
$[Mn^{2+}]_t (mmol l^{-1})$	0.5	0.5
pH-Bereich	2.5 - 11.0	2.3 – 10.5
Messpunkte	83	61
σ	0.53 - 0.98	0.50 - 0.88
$\log \beta_{11-1}$	-0.20 (5)	-1.13 (2)
$log\beta_{110}$	4.27 (8)	-
$\log \beta_{12-2}$	-1.74 (2)	-2.61 (3)
$\log \beta_{12-1}$	3.6 (1)	-

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Es lassen sich Stabilitätskonstanten für Mono- und Bis-Komplexe von L3 mit  $Mn^{2+}$  bestimmen. Die log $\beta$ -Werte sind im gemischtwässrigen Medium um etwa eine logK-Einheit höher als in Wasser. Des Weiteren kommen in DMSO/Wasser nicht nur die deprotonierten Komplexe [11-1] und [12-2] vor, sondern auch [110] und [12-1] Komplexe.

Die mit HySS berechnete Teilchenverteilung des Systems (siehe Abbildung 19) zeigt für DMSO/Wasser eine bei kleineren pH-Werten einsetzende Komplexbildung als für das Lösemittel Wasser: Komplexe werden hier ab einem pH von etwa drei beginnend mit dem  $MnL^{4+}$ -Teilchen gebildet, welches zum Teil zum  $MnLH_{-1}^{3+}$  deprotoniert wird. Bis-Komplexe bilden sich ab einem pH von vier: Zunächst entsteht ein  $MnL_{2}H_{-1}^{5+}$  Komplex, der dann bereits ab einem pH-Wert von 4.5 in den vollständig deprotonierten  $MnL_{2}H_{-2}^{4+}$  übergeht. Die dominierenden Spezies der Teilchenverteilung in DMSO/Wasser sind die deprotonierten Komplexe [11-1] und [12-2]; die protonierten Komplexe kommen zu maximal 23 % vor.



**Abbildung 19.** Teilchenverteilungen der Systeme  $Mn^{2+}$ -L3 in DMSO/Wasser (links) und in Wasser (rechts). Es gilt  $[M]_t = 0.5 \text{ mM}$ ,  $[L]_t = 1.0 \text{ mM}$ . Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

In reinem Wasser hingegen beginnt die Komplexbildung erst ab einem pH-Wert von etwa 4.5 mit der Bildung eines deprotonierten Mono-Komplexes MnLH<sub>1</sub><sup>3+</sup>, der die Teilchenverteilung lediglich in einem sehr geringen pH-Bereich von 5.4 – 5.7 dominiert und in den wesentlich dominanteren Bis-Komplex MnL<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>4+</sup> übergeht. Dieser liegt bereits ab pH = 8 zu 98 % vor. Die später einsetzende Komplexbildung in Wasser könnte auch der Grund für das Nicht-Vorkommen von protonierten Spezies sein. Der Protonendruck reicht bei den zur Komplexbildung in Wasser benötigten höheren pH-Werten nicht mehr aus, um die entstehenden Komplexe zu protonieren.

Die Tendenz zur Bildung von Mono-Komplexen bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 ( $[M]_t = 0.5 \text{ mM}$ ,  $[L]_t = 1.0 \text{ mM}$ ) ist bei L3 im Vergleich zu L2 wieder etwas erhöht. Der Ligand ist in seiner Bildungstendenz von Mono-Komplexen vergleichbar mit L1, wobei L1 in DMSO/Wasser L3 jedoch überlegen ist (vgl. auch Abbildungen 14, 16 (links), 18 und 19).

## 2.4.3.5 Mangankomplexe von L4

Da es sich bei L4 um eine an der OH-Gruppe in 4'-Position methylierte Variante von L1 handelt und der Ligand somit durch die Aufhebung der Möglichkeit der Keto-Enol-Tautomerie dem Liganden TP in seiner Struktur ähnlich ist, wurde davon ausgegangen, dass das Komplexbildungsverhalten von L4 mit Mn<sup>2+</sup> dem des Terpyridins ähnelt.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Liganden in Wasser, konnten  $L4-Mn^{2+}$ Untersuchungen komplexchemische des Systems mittels potentiometrischer Titrationen lediglich in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) durchgeführt werden, wobei es selbst in diesem gemischtwässrigen Medium zu einer Niederschlagsbildung bei der Anwesenheit von Mn<sup>2+</sup> kam. Abbildung 20 zeigt Kurven von einigen ausgewählten Titrationen des L4-Mn<sup>2+</sup> Systems in DMSO/Wasser bei verschiedenen Mischzeiten im Vergleich. Das Metall zu Ligand Verhältnis betrug bei den Messungen  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 und sollte im Falle Bildung eines Bis-Komplexes der Bildung von Metallhydroxidder niederschlägen entgegenwirken.

Bei längeren Mischzeiten (350 s, 300 s und 120 s) ist eine Niederschlagsbildung deutlich an dem Abknicken der Kurven bei einem pH-Wert von 10 bis 11 zu erkennen. Bei einer Verringerung der Mischzeit auf 60 Sekunden geht die Niederschlagsbildung zwar deutlich zurück, das System befindet sich dann allerdings nicht mehr im Gleichgewicht, was deutlich an der Hysterese zwischen den Kurven der Hin- und Rücktitration bei 60 s Mischzeit zu erkennen ist. Bei den auftretenden Niederschlägen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Manganhydroxid, da es innerhalb von kurzer Zeit zu einer Braunfärbung des Niederschlags bei Kontakt mit Luftsauerstoff kam.



Abbildung 20. Ausgewählte gemessene Titrationskurven des Mn<sup>2+</sup>-L4 Systems in DMSO/Wasser unter den in Tabelle 16 angegebenen Bedingungen bei verschiedenen Mischzeiten. Die Bildung eines Niederschlages ist an einem Knick in der Kurve bei Mischzeiten von 120, 300 und 350 s zu erkennen (eingekreist).

Zur Auswertung der Titrationen mit HYPERQUAD wurde aufgrund der Niederschlagsbildung lediglich ein pH-Bereich von pH 2.5 bis 9.0 herangezogen. Die Gleichgewichtseinstellung im ausgewerteten pH-Bereich wurde durch acidimetrische Rücktitration überprüft. Das System befindet sich bei einer gewählten Mischzeit von 330 s pro Messpunkt im Gleichgewicht, es kann keine Hysterese der Kurven von Hin- und Rücktitration mehr festgestellt werden.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L4 in DMSO/Wasser sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

<u>Tabelle 20:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}^{[a]}$ ) für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L4 in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwerte über 6 Messungen).

-	
Ligand L4	DMSO/H <sub>2</sub> O
$[L4]_t (mmol l^{-1})$	1.0
$[Mn^{2+}]_t (mmol l^{-1})$	0.5
pH-Bereich	2.5 - 9.0
Messpunkte	97
σ	0.28 - 0.78
$log\beta_{110}$	4.35 (5)
$log\beta_{120}$	7.50 (5)

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Der Ligand L4 zeigt in seinem Komplexbildungsverhalten sowohl Ähnlichkeiten als auch Abweichungen vom Liganden TP (vgl. Tabelle 13 und Abbildung 11).

L4 bildet wie TP einen Mono-Komplex MnL<sup>2+</sup> mit vergleichbarer Stabilität, außerdem tritt aufgrund, im Vergleich zu den anderen Liganden, relativ schwacher Komplexbildung bei beiden Systemen Niederschlagsbildung auf.

L4 bildet aber im Gegensatz zu TP neben dem Mono- auch einen Bis-Komplex. Die Bildung eines diesem entsprechenden  $MnTP_2^{2^+}$  Komplex ist offenbar aufgrund seiner geringen Stabilität selbst bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 ([M]<sub>t</sub> = 0.5 mM, [L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) nicht möglich. Zwar ist auch beim L4-Mn<sup>2+</sup> System der Mono-Komplex begünstigt (logK<sub>1</sub> = 4.35; logK<sub>2</sub> = 3.15), jedoch ist der Bis-Komplex hier genügend stabil um gebildet zu werden. Ein Blick auf die mit HySS berechnete Teilchenverteilung (Abbildung 21) zeigt, dass schon zu Beginn der Titration der Anteil an Mono-Komplex etwa 50 % beträgt. Der Anteil an Mono-Komplex steigt bis zu einem pH von 3.2 noch auf 67 % an und bleibt nach einem kurzen erneuten Abfallen im pH-Bereich von 5 bis 9 konstant bei 61 %. Der L4-Mn Bis-Komplex liegt zu Beginn der Titration zu unter 5 % vor, sein Anteil kann sich aber auf 32 % im pH-Bereich von 5 bis 9 steigern. Die nur unvollständige Komplexbildung und damit die Anwesenheit von freiem Mn<sup>2+</sup> während der gesamten Titration (7 % bei pH 5 – 9) sind mit ein Grund für die Niederschlagsbildung bei pH = 10.



Abbildung 21. Teilchenverteilungen des Systems  $Mn^{2+}$ -L4 in DMSO/Wasser. Es gilt  $[M]_t = 0.5 \text{ mM}, [L]_t = 1.0 \text{ mM}.$  Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Die Tendenz zur Bildung von Mono-Komplexen bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 (für das Lösemittel DMSO/Wasser bei  $[L]_t = 1 \text{ mmol/l}, x_{DMSO} = 0.2$ ) ist bei L4 in jedem Fall höher als bei den Derivaten L2 und L3, L4 bildet sogar nur 10 % weniger Mono-Komplex als L1 bei vergleichbaren Bedingungen. Diese eigentlich erwünschte und im Hinblick auf eine durch Aktivierung von  $H_2O_2$  bedingte katalytische Wirkung auch benötigte hohe Stabilität des Mono-Komplexes gegenüber dem Bis-Komplex, wird jedoch durch geringe absolute Stabilitäten und damit Zerstörung des Komplexes durch Hydroxidbildung im pH-Bereich von 9 – 11 wieder ausgeglichen. Der L4-Mn Komplex erscheint damit ein für die Anwendung als Oxidationskatalysator eher ungeeigneter Kandidat zu sein.

### 2.4.3.6 Mangankomplexe von L5

L5 ist das an der OH-Gruppe in 4'-Position methylierte Pendant zu L2. L5 sollte stabilere Komplexe mit Mn<sup>2+</sup> bilden als L4, da auch beim Übergang von L1 zu L2 ein signifikanter Anstieg der Komplexstabilität bewirkt durch die Einführung der Aminreste in 4- und 4''-Position beobachtet wurde.

L5 weist wie L4 eine geringe Löslichkeit in Wasser auf. Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von L5-Mangan(II)-Komplexen mittels potentiometrischer Titrationen konnte daher lediglich in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) erfolgen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L5 sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

L5 zeigt ein dem Liganden L4 ähnliches Komplexbildungsverhalten mit Mn<sup>2+</sup>. Die Bildung eines Mono- und eines Bis-Komplexes sind zu beobachten. Dabei bildet L5 im Vergleich zu L4 mit Mn<sup>2+</sup> stabilere Komplexe aus, die Bruttostabilitätskonstante des Mono-Komplexes von L5 ist um 1.8 logK- Einheiten und die des Bis-Komplexes von L5 sogar um 5 logK-Einheiten höher als die entsprechenden Konstanten von L4.

Tabelle 21:Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}^{[a]}$ ) für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L5 in<br/>DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwerte über 6<br/>Messungen).

Ligand L5	DMSO/H <sub>2</sub> O
$[L5]_t \text{ (mmol } l^{-1}\text{)}$	1.0
$[Mn^{2+}]_t (mmol l^{-1})$	0.5
pH-Bereich	2.5 - 11.0
Messpunkte	115
σ	0.77 – 1.01
$\log \beta_{110}$	6.14 (4)
$\log \beta_{120}$	12.54 (2)

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Bei einem Vergleich der individuellen Komplexbildungskonstanten (vgl. Tabelle 22) wird ein wesentlicher Unterschied der beiden Liganden deutlich: L5 besitzt eine sehr ausgeprägte Neigung zur Bildung des Bis-Komplexes.

Tabelle 22:Individuelle Komplexbildungskonstanten (log  $K_i^{[a]}$ ) für  $Mn^{2+}$ -Komplexe mit L4und L5 in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C).

	L4	L5
logK <sub>1</sub>	4.35	6.14
logK <sub>2</sub>	3.15	6.40

[a]  $K_1 = [ML] \cdot [L]^{-1} \cdot [M]^{-1}; K_2 = [ML_2] \cdot [ML]^{-1} \cdot [L]^{-1}.$ 

Während bei L4 logK<sub>2</sub> kleiner als logK<sub>1</sub>, ist im Gegensatz dazu bei L5 logK<sub>1</sub> kleiner als logK<sub>2</sub>. Bei L5 ist daher die Anlagerung eines zweiten Liganden sehr begünstigt, was ein in der Komplexchemie eher unübliches Verhalten darstellt, da man allein aufgrund von rein statistischen Effekten erwarten würde, dass die individuelle Komplexbildungskonstante des Bis-Komplexes um 1.38 logK-Einheiten kleiner ist als die des Mono-Komplexes<sup>72</sup>. Die Anlagerung eines weiteren Liganden ist also normalerweise schon aufgrund von statistischen sowie sterischen Effekten erschwert.

Bei beiden Liganden erfolgt die Anlagerung eines zweiten Liganden jedoch leichter als allein anhand der Statistik zu erwarten wäre, bei L5 sogar leichter als die des ersten Liganden. Die Betrachtung einer mit HySS berechneten Teilchenverteilung des L5-Mn<sup>2+</sup> Systems bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1 : 2$  ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) macht dies besonders deutlich (siehe Abbildung 22, vgl. Abbildung 21).



Abbildung 22. Teilchenverteilungen des Systems  $Mn^{2+}-L5$  in DMSO/Wasser. Es gilt  $[M]_t = 0.5 \text{ mM}, [L]_t = 1.0 \text{ mM}.$  Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Die Komplexbildung beginnt bei einem pH von etwa 4 mit der Bildung des Mono-Komplexes, der jedoch zu keinem pH-Wert die in der Teilchenverteilung dominierende Spezies darstellt. Der MnL<sup>2+</sup> Komplex kommt bei pH = 5.6 zu maximal 27 % vor. Bereits ab einem pH von etwa 5 wird der Bis-Komplex gebildet, der in seiner relativen Häufigkeit rasch ansteigt und schon ab einem pH von 8 und bis zum Ende der Titration zu 97 % vorliegt. Die Teilchenverteilung des L5-Mn<sup>2+</sup> Systems wird also zum größten Teil vom Bis-Komplex MnL<sub>2</sub><sup>2+</sup> bestimmt.

Die Komplexbildung von L4 mit  $Mn^{2+}$  hingegen verlief nach einem anderen Muster (vgl. Abschnitt 2.4.3.5): Hier bildete sich vorwiegend Mono-Komplex, welcher über den gesamten vermessenen pH-Bereich die dominierende Spezies darstellte. Die trotz allem noch geringe Differenz zwischen den individuellen Komplexbildungskonstanten logK<sub>1</sub> und logK<sub>2</sub> der Mn<sup>2+</sup>-Komplexe von L4 wird in der Teilchenverteilung durch das noch relativ häufige Vorkommen des MnL<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Komplexes deutlich: Seine relative Häufigkeit betrug über einen weiten pH-Bereich 32 %.

Von allen bisher untersuchten Liganden ist L5 derjenige mit der höchsten Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen bei einem Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1 : 2$  ([M]<sub>t</sub> = 0.5 mM, [L]<sub>t</sub> = 1.0 mM).

### 2.4.3.7 Mangankomplexe von L6

L6 ist der nicht quaternisierte Vorläufer zu L3, ist daher nicht positiv geladen und dementsprechend in Wasser weniger gut löslich. Die Löslichkeit reicht aber dennoch aus, um potentiometrische Messungen mit  $Mn^{2+}$  neben den in DMSO/Wasser bei einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  durchgeführten, auch in Wasser durchzuführen. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L6 sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

<u>Tabelle 23:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}^{[a]}$ ) für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L6 in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwerte über 6 Messungen) und in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwerte über 8 Messungen).

Ligand L6	DMSO/H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	-	-
$[L6]_t \pmod{1^{-1}}$	1.0	1.0
$[Mn^{2+}]_t (mmol l^{-1})$	0.5	0.5
pH-Bereich	2.3 - 12.0	2.3 - 11.0
Messpunkte	126	125
σ	0.49 - 0.76	1.09 – 1.54
logβ <sub>11-1</sub>	1.95 (3)	0.4 (2)
$\log \beta_{110}$	7.98 (3)	7.07 (5)
$\log \beta_{111}$	13.03 (3)	12.2 (2)
$\log \beta_{112}$	17.51 (7)	-
$\log \beta_{12-2}$	-1.13 (3)	-1.59 (6)
$\log \beta_{12-1}$	5.79 (6)	5.60 (8)

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Tabelle 23 zeigt, dass sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser mit Ausnahme des [112] Komplexes, der lediglich in DMSO/Wasser vorkommt, die gleichen Komplexe gebildet werden. Dabei sind die Stabilitätskonstanten der Mono-Komplexe in Wasser um 0.8 bis 1.6 pK-Einheiten niedriger als in DMSO/Wasser; die Stabilitätskonstanten der Bis-Komplexe unterscheiden sich deutlich weniger:  $\log\beta_{12-2}$  ist in Wasser um 0.5 pK-Einheiten kleiner als im gemischtwässrigen Medium und die Stabilität des [12-1] Komplexes ist im Rahmen der Standardabweichung sogar als gleich anzusehen.

Bei Betrachtung der Konstanten fällt auch die hohe Standardabweichung der Konstanten in Wasser und der im Vergleich zu DMSO/Wasser erhöhte Sigma Wert auf. Die in Wasser geringere Löslichkeit des Liganden wirkt sich hier offenbar negativ aus. So könnten in reinem Wasser Löslichkeitsprobleme des Liganden aber auch des ungeladenen Komplexes MnL<sub>2</sub>H<sub>-2</sub> die Messung und somit auch die Auswertung stören. Die Bildung eines Niederschlages war jedoch während der Messungen nicht zu beobachten, so dass man davon ausgehen kann, dass ungelöste Bestandteile nur in sehr geringen Mengen oder gegebenenfalls kolloidal aufgetaucht sind.

Die mit HySS berechneten und in Abbildung 23 dargestellten Teilchenverteilungen des L6-Mn<sup>2+</sup> Systems in den Medien DMSO/Wasser sowie Wasser machen die bereits angesprochenen Unterschiede in den Komplexbildungskonstanten ebenfalls deutlich.

Während die Komplexbildung in DMSO/Wasser ab einem pH-Wert von 3.5 mit der Bildung der Mono-Komplexe  $MnLH_2^{4+}$  und  $MnLH^{3+}$  beginnt, ist die Bildung von Komplexen in Wasser ab einem pH von 4.5 zu beobachten.



**Abbildung 23.** Teilchenverteilungen der Systeme  $Mn^{2+}$ -L6 in DMSO/Wasser (links) und in Wasser (rechts). Es gilt  $[M]_t = 0.5 \text{ mM}$ ,  $[L]_t = 1.0 \text{ mM}$ . Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Aufgrund der in Wasser schwächeren Komplexbildungskonstanten der Mono Komplexe und der damit erst zu höheren pH-Werten einsetzenden Komplexbildung, reicht der Protonendruck in diesem Lösungsmittel nicht mehr aus um den in DMSO/Wasser noch existenten zweifach protonierten Mono-Komplex  $MnLH_2^{4+}$  zu bilden.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln besteht im Vorkommen der Mono-Komplexe. Die Teilchenverteilung in DMSO/Wasser ist im pH-Bereich von 4.7 - 7.1 geprägt von den Mono-Komplexen MnLH<sup>3+</sup>, MnL<sup>2+</sup> und MnLH.<sub>1</sub><sup>+</sup>; sie kommen als dominierende Teilchen vor und werden erst ab pH = 7.1 vom vollständig deprotonierten Bis-Komplex MnL<sub>2</sub>H<sub>-2</sub> in der relativen Häufigkeit übertroffen. MnL<sub>2</sub>H.<sub>2</sub> erreicht sein Maximum von 96 % ab einem pH von etwa 10. Der einfach deprotonierte Bis-Komplex MnL<sub>2</sub>H.<sub>1</sub><sup>+</sup> wird in einem pH-Bereich von 6 bis 9 zu maximal 24 % gebildet und kommt zu keinem pH-Wert als dominierendes Teilchen vor.

In Wasser hingegen ändern sich diese Verhältnisse. Die Mono-Spezies treten hier in den Hintergrund und dominieren die Teilchenverteilung über einen weitaus kleineren pH-Bereich von lediglich einer pH-Einheit (5.5 bis 6.5), die Spezies  $MnL^{2+}$  erreicht dort das Maximum ihrer relativen Häufigkeit (70 %) bei pH = 6.0. Die in DMSO/Wasser noch dominierenden Teilchen [111] und [11-1] kommen lediglich zu maximal 16 % respektive 24 % vor. Bis-Komplexe bilden sich bereits ab pH = 5.7 und dominieren in der Teilchenverteilung von pH 6.5 – 11.0. Der sich bildende  $MnL_2H_1^+$ -Komplex wird zum  $MnL_2H_2$  deprotoniert, welcher ab pH = 9.7 zu 99 % vorliegt.

Beim Mn<sup>2+</sup>-L6 System zeigen sich demzufolge wesentliche Unterschiede in der Komplexbildung beim Übergang vom gemischtwässrigen Medium DMSO/Wasser zum rein wässrigen Medium. Diese Unterschiede sind weniger ausgeprägt als das beim Mn<sup>2+</sup>-L1 System der Fall war, aber auch hier zeigt sich eindrucksvoll die Unabhängigkeit der beiden unterschiedlichen Medien.

# 2.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse: Die Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup>

## 2.4.4.1 Die Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> in Wasser

Die in Wasser bestimmten Stabilitätskonstanten der Mn<sup>2+</sup> Komplexe der Liganden TP, L1, L3 und L6 sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

TP ist in Wasser lediglich zur Bildung eines Mono-Komplexes befähigt. Die Bildung eines TP-Mn<sup>2+</sup> Bis-Komplexes ist aufgrund von Niederschlagsbildung im alkalischen Milieu nicht zu beobachten.

Im Gegensatz hierzu sind die Terpyridinderivate L1, L3 und L6 durchaus in der Lage, neben Mono-Komplexen auch Bis-Komplexe zu bilden. Die Komplexstabilität der Bis-Komplexe steigt offenbar im Vergleich zum unsubstituierten TP derart an, dass die Bildung eines Hydroxidniederschlages im alkalischen Medium nicht mehr begünstigt ist.

<u>Tabelle 24:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe der untersuchten Liganden in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C), die Werte für TP und L1 sind Literaturangaben.<sup>52, 43a</sup>)

	$TP^{52}$	L1 <sup>43a)</sup>	L3	L6
$\log \beta_{11-1}$	-	-0.9	-1.13 (2)	0.4 (2)
$\log \beta_{110}$	4.4	3.8	-	7.07 (5)
$\log \beta_{111}$	-	-	-	12.2 (2)
$\log \beta_{12-2}$	-	-3.7	-2.61 (3)	-1.59 (6)
$\log \beta_{12-1}$	-	2.7	-	5.60 (8)
$\log \beta_{120}$		8.3	-	

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Die Erhöhung der Stabilität der Mangankomplexe ist offenbar auf die Substitution des Terpyridins mit einer OH-Gruppe in 4'-Position bzw. mit Aminsubstituenten in den 4- und 4''-Positionen zurückzuführen. Während die Einführung von geeigneten Substituenten also allgemein die Stabilität der Komplexe mit Mn<sup>2+</sup> erhöht, bewirkt die Einführung von positiver Ladung in das Ligandgerüst eine Abnahme der Komplexstabilität aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen Metallkation und Ligand.

L1 und L6 bilden sowohl deprotonierte als auch protonierte Mono- und Bis-Komplexe mit Mn<sup>2+</sup>, bei L3 ist lediglich die Bildung der deprotonierten Spezies zu beobachten. Der bereits zweifach positiv geladene Ligand gleicht die durch Komplexbildung entstehende zusätzliche positive Ladung durch Deprotonierung nach Möglichkeit wieder teilweise aus. Dies gelingt jedoch offenbar lediglich bei der [12-2] Spezies in ausreichender Form: Während die Brutto-Stabilitäten der entsprechenden Bis-Komplexe von L1 über L3 zu L6 hin ansteigen, ist bei den Stabilitäten der Mono-Komplexe ein Bruch dieser Reihenfolge zu erkennen. Hier weist der entsprechende L3-Komplex die geringste Stabilität auf. Die Deprotonierung an der OH-Gruppe bewirkt dort wahrscheinlich keine genügende Stabilisierung um die elektrostatische Abstoßung zwischen Metallkation und Ligand auszugleichen.

Es ist zu beachten, dass ein direkter Vergleich der Stabilitätskonstanten der Mangankomplexe von L3 mit den anderen Liganden aufgrund der Ladung von L3 problematisch ist. Hier ist es sinnvoller die Reaktionen

> $[L3H_{-1}]^+$  + Mn<sup>2+</sup>  $\longrightarrow$   $[MnL3H_{-1}]^{3+}$  mit logK = 7.51 und

 $[L6H]^+$  +  $Mn^{2+}$   $\longrightarrow$   $[MnL6H]^{3+}$  mit logK = 4.49 zu betrachten, da sich hier die Ladung der Ligandteilchen entspricht. Anhand dieser Gleichungen und den zugehörigen Stabilitätskonstanten zeigt sich, dass die Komplexbildung ausgehend von Ligandteilchen gleicher Ladung zugunsten des Liganden L3 verläuft, der bei reiner Betrachtung der Bruttostabilitätskonstanten in Tabelle 24 die vermeintlich schwächeren Komplexe bildete.

In Abbildung 24 sind die mit HySS berechneten Teilchenverteilungen der untersuchten  $Mn^{2+}$ -Ligand Systeme bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) aufgetragen.



Abbildung 24. Teilchenverteilungen der Systeme  $Mn^{2+}$ -TP (links oben),  $Mn^{2+}$ -L1 (rechts oben),  $Mn^{2+}$ -L3 (links unten) und  $Mn^{2+}$ -L6 (rechts unten) in Wasser. Es gilt  $[M]_t = 1.0 \text{ mM}, [L]_t = 1.0 \text{ mM}.$  Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Bei Betrachtung der Teilchenverteilungen wird eine bemerkenswerte und zuvor schon kurz angesprochene Eigenart der Terpyridinderivate deutlich: Die untersuchten Terpyridinderivate weisen eine relativ hohe Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen auf. Dies wird bei der Teilchenverteilung des  $Mn^{2+}-L3$ Systems besonders deutlich. Selbst bei einem Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  wird ein hoher Anteil an Bis-Komplex gebildet, so dass im pH-Bereich von 9 – 11 neben 42 % des MnLH.<sub>1</sub> Komplexes auch 29 % des einer Oxidationskatalyse nicht zuträglichen MnL<sub>2</sub>H.<sub>2</sub> Komplexes vorliegen. Das aufgrund dieser Bis-Komplexbildung vorkommende freie  $Mn^{2+}$  wirkt sich ebenfalls störend auf einen eventuell möglichen Katalyseprozess während eines Waschvorgangs aus, da es im alkalischen Milieu als Hydroxid bzw. Braunstein in Form eines Niederschlags anfallen würde. Die Ablagerung von Braunstein auf dem Gewebe und damit die Verfärbung des Textils sind unerwünscht und störend.

Die Liganden L1 und L6 weisen im alkalischen Milieu ein in Bezug auf die Anwendung als Aktivatoren für Wasserstoffperoxid wesentlich besseres Verhältnis von Mono- zu Bis-Komplex auf: In dem für den Waschprozess relevanten pH Bereich von 9 – 11 liegt bei beiden Liganden hauptsächlich Mono-Komplex vor (L1: 82 % MnLH<sub>-1</sub>, L6: 88 % MnLH<sub>-1</sub>); der Anteil an Bis-Komplex beträgt lediglich 9 % bei L1 respektive 6 % bei L6.

Nichtsdestotrotz sind TP Derivate offenbar schwache Komplexbildner für Mn(II). Tabelle 25 zeigt eine Auflistung der literaturbekannten Komplexbildungskonstanten von Übergangsmetallkomplexen des Terpyridins (TP).

<u>Tabelle 25:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}^{[a]}$ ) für Übergangsmetall-Komplexe von Terpyridin in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C), Literaturangaben.<sup>52</sup>

	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
$\log \beta_{110}$	4.44	7.1	9.5	10.7	12.3	6.0
$\log \beta_{120}$	-	20.7	18.6	21.8	19.1	-

Terpyridin bildet in dieser Reihe mit Mn<sup>2+</sup> die schwächsten Komplexe, alle anderen Übergangsmetallkomplexe weisen höhere Stabilitäten auf. Für die

potentielle Anwendung als Oxidationskatalysator und vor dem Hintergrund der möglichen Anwesenheit anderer Metallkationen im Waschwasser ein eher unerwünschter Effekt, da eingesetzte Mn(II)-Komplexe bei der Anwesenheit von beispielsweise  $Zn^{2+}$  oder Cu<sup>2+</sup> im Waschwasser zerfallen würden und somit die erwünschte katalytische Wirkung ausbleiben würde.

## 2.4.4.2 Die Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> in DMSO/Wasser

Die in DMSO/Wasser bestimmten Stabilitätskonstanten der Mn<sup>2+</sup> Komplexe der Liganden TP, L1, L2, L3, L4, L5 und L6 sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

<u>Tabelle 26:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) für Mn<sup>2+</sup>-Komplexe der in dieser Arbeit untersuchten Liganden in DMSO/Wasser (x<sub>DMSO</sub> = 0.2, I = 0.1 M KCl, T = 25 °C).

					1		
	TP	L1	L2	L3	L4	L5	L6
$log\beta_{11-1}$	-	-1.66 (5)	-0.3 (2)	-0.20 (5)	-	-	1.95 (3)
$log\beta_{110}$	4.28 (4)	3.67 (3)	5.46 (4)	4.27 (8)	4.35 (5)	6.14 (4)	7.98 (3)
$log\beta_{111}$	-	-	-	-	-	-	13.03 (3)
$log\beta_{112}$	-	-	-	-	-	-	17.51 (7)
$log\beta_{12-2}$	-	-3.94 (3)	-0.46 (2)	-1.74 (2)	-	-	-1.13 (3)
$log\beta_{12-1}$	-	-	5.68 (2)	3.6 (1)	-	-	5.79 (6)
$log\beta_{120}$	-	-	-	-	7.50 (5)	12.54 (2)	-

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Im gemischtwässrigen Medium DMSO/Wasser liegen zum Teil ähnliche Verhältnisse wie im wässrigen Milieu vor. Abgesehen vom unsubstituierten Terpyridin, welches lediglich einen relativ schwachen Mono-Komplex bildet, werden von den untersuchten Liganden mit Mn<sup>2+</sup> sowohl Mono- als auch Bis-Komplexe gebildet. Einige der Liganden (L1, L2, L3 und L6) bilden dabei auch die deprotonierten Spezies [11-1] und [12-2], L6 bildet zusätzlich protonierte Mono-Komplexe.

Die Einführung einer OH-Gruppe in die 4'-Position bzw. die Einführung von Aminresten in 4- und 4''-Position des Terpyridingrundgerüsts bewirkt generell eine Erhöhung der Komplexstabilität der Mangan(II)-Komplexe. Damit einher geht, wie bereits in der Einleitung erwähnt, eine Erhöhung der katalytischen Aktivität der Komplexe. Hier besteht also wie bereits vermutet ein direkter Zusammenhang zwischen Substitutionsmuster und Stabilität sowie katalytischer Aktivität.

Insgesamt betrachtet sind die Komplexstabilitäten der substituierten Terpyridine in den meisten Fällen höher als die Stabilität des Mn<sup>2+</sup>-Komplexes des unsubstituierten Terpyridins.

Im Einzelnen betrachtet findet man zwar für L1 eine geringere Stabilität des Mono-Komplexes [110] gegenüber TP, jedoch kann L1 zusätzlich einen deprotonierten Mono-Komplex sowie einen vollständig deprotonierten Bis-Komplex bilden.  $Mn^{2+}$ -Komplexe von L1 sind somit bis ins Alkalische stabil und werden nicht durch Bildung des Hydroxids zerstört. Im Gegensatz dazu zerfällt der MnTP<sup>2+</sup>-Komplex jedoch bereits ab pH = 8 unter Hydroxidbildung. Somit weist L1 trotz vermeintlich geringerer Komplexstabilität wesentlich bessere Vorrausetzungen für eine eventuelle Verwendung als Oxidationskatalysator auf.

Die Stabilitäten des Mn<sup>2+</sup>-Mono-Komplexes von L1 und L3 sind innerhalb der Standardabweichung als ähnlich anzusehen, jedoch bildet L3 mehrere Mangan(II)-Spezies, so dass die Komplexe in diesem Fall auch im alkalischen Milieu stabil sind. Die unerwartet niedrige Stabilität des Mono-Komplexes kann sicherlich mit der bereits von vorne herein vorhanden positiven Ladung des Liganden erklärt werden; hier kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen Ligand und Metallkation, die sich negativ auf die Komplexstabilität auswirkt.

Dieser Abstoßung kann offenbar durch die Deprotonierung der Komplexe entgegengewirkt werden. Die positive Ladung des Liganden wird dadurch teilweise ausgeglichen, was die elektrostatische Abstoßung verringert. Die Stabilität der deprotonierten Komplexe steigt damit erneut an, was sich deutlich in der Teilchenverteilung in Abbildung 19 zeigte: Die hochgeladenen Spezies MnL<sup>4+</sup> und MnL<sub>2</sub>H<sub>.1</sub><sup>5+</sup> treten zu keinem pH-Wert als dominierende Spezies auf, MnLH<sub>.1</sub><sup>3+</sup> und MnL<sub>2</sub>H<sub>.2</sub><sup>4+</sup> jedoch werden zu weitaus größeren Anteilen gebildet. Im Lösungsmittel Wasser wirkt sich die elektrostatische Abstoßung in noch größerem Maße aus, so dass dort ausschließlich die vollständig deprotonierten Komplexe MnLH<sub>.1</sub><sup>3+</sup> und MnL<sub>2</sub>H<sub>.2</sub><sup>4+</sup> vorkommen.

Um die Problematik der im Vergleich zu den anderen Liganden unterschiedlichen Ladung von L3 zu umgehen, bietet sich auch in DMSO/Wasser ein Vergleich der folgenden Komplexbildungsreaktionen der Liganden L3 und L6 an:

 $[L3H_{-1}]^+$  + Mn<sup>2+</sup>  $\longrightarrow$  [MnL3H\_{-1}]<sup>3+</sup> mit logK = 8.48 und

 $[L6H]^+$  +  $Mn^{2+}$   $\longrightarrow$   $[MnL6H]^{3+}$  mit logK = 5.83

Die Stabilitätskonstanten zeigen, dass bei der Komplexbildung ausgehend von gleich geladenen Ligandteilchen der Ligand L3 die stabileren Komplexe bildet, was aus Tabelle 26 so nicht ohne weiters zu erkennen ist.

Ein Vergleich von TP, L4 und L5 zeigt eindrucksvoll die Auswirkungen der Substitution des Terpyridins auf die Komplexstabilität: TP und L4 unterscheiden sich lediglich durch das Vorhandensein einer –OCH<sub>3</sub> Gruppe in 4'-Position bei L4. Die Stabilität des Mono-Komplexes bleibt dabei unbeeinflusst, jedoch erhöht sich die Stabilität des Bis-Komplexes derart, dass dieser zu einem relativ hohen Anteil gebildet wird. Die Komplexbildung ist trotzdem als schwach anzusehen, da bereits ab einem pH von 9 ein Zerfall der Komplexe zugunsten der Hydroxide beginnt. Führt man nun jedoch geeignete Amine in die 4- und 4''-Position ein, so erhöht sich die Stabilität der Komplexe soweit, dass die Ausfällung von festem Hydroxid ausbleibt: L5 bildet einen um ca. 2 logK-Einheiten stabileren Mono-Mn<sup>2+</sup>-Komplex als L4 und sogar einen erheblich stabileren Bis-Komplex.

Die höchste Komplexstabilität mit Mn<sup>2+</sup> weist der Ligand L6 auf, er übertrifft in punkto Stabilität und Vielfalt der Spezies alle anderen untersuchten Liganden. L6 zeigt eine weitere Besonderheit: Die L6-Mn<sup>2+</sup> Mono-Komplexe besitzen die höchste individuelle Stabilität von allen untersuchten Liganden. Die Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen ist bei den meisten untersuchten Liganden relativ hoch (vgl. auch Abschnitt 2.4.4.1).

Dies ist tatsächlich eine Spezialität der Terpyridine denn normalerweise würde man eine niedrigere individuelle Stabilitätskonstante für die Bildung eine Bis-Komplexes erwarten, wie dies bei vielen anderen Ligandsystemen der Fall ist. Bei fast allen in dieser Arbeit untersuchten Terpyridinderivaten ist jedoch die individuelle Komplexbildungskonstante für einen Bis-Komplex höher als erwartet (siehe Tabelle 27).

<u>Tabelle 27:</u> Individuelle Komplexbildungskonstanten (logK<sub>i</sub>) für  $Mn^{2+}$ -Komplexe mit den untersuchten Liganden in DMSO/Wasser (x<sub>DMSO</sub> = 0.2, I = 0.1 M KCl, T = 25 °C).

	L1 <sup>[a]</sup>	L2 <sup>[a]</sup>	L3 <sup>[a]</sup>	L4 <sup>[b]</sup>	L5 <sup>[b]</sup>	L6 <sup>[a]</sup>
logK <sub>1</sub>	6.92	9.02	8.46	4.35	6.14	11.1
logK <sub>2</sub>	6.3	9.16	7.16	3.15	6.4	6.07
$\Delta(\log K)^{[c]}$	0.62	-0.14	1.3	1.2	-0.26	5.03

 $[a] K_1 = [MLH_{-1}] \cdot [LH_{-1}]^{-1} \cdot [M]^{-1}; K_2 = [ML_2H_{-2}] \cdot [MLH_{-1}]^{-1} \cdot [LH_{-1}]^{-1}.$ 

[b]  $K_1 = [ML] \cdot [L]^{-1} \cdot [M]^{-1}; K_2 = [ML_2] \cdot [ML]^{-1} \cdot [L]^{-1}.$ 

 $[c] \Delta(\log K) = \log K_1 - \log K_2.$ 

Die Differenz der individuellen Komplexbildungskonstanten ist in fast allen Fällen kleiner als die aufgrund von statistischen Effekten erwarteten 1.4 logK-Einheiten, bei L2 und L5 erfolgt die Anlagerung eines zweiten Liganden an das Zentralatom sogar leichter als die Anlagerung des ersten Liganden.

Diese hervortretende Eigenschaft der Terpyridinderivate kann sehr eindrucksvoll am Beispiel einer Teilchenverteilung des L5-Mn<sup>2+</sup> Systems gezeigt werden, die zusammen mit einer Teilchenverteilung des L6-Mn<sup>2+</sup> Systems in Abbildung 25 dargestellt ist.



Abbildung 25. Teilchenverteilungen der Systeme  $Mn^{2+}-L5$  (links) und  $Mn^{2+}-L6$  (rechts) in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ). Es gilt  $[M]_t = 1.0$  mM,  $[L]_t = 1.0$  mM. Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Selbst bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ( $[M]_t = [L]_t = 1.0$  mM) ist die Tendenz von L5 zur Bildung von Bis-Komplexen sehr hoch. In einem pH-Bereich von 4.0 bis 5.5 wird vorerst der Mono-Komplex bevorzugt gebildet, aber bereits ab einem pH-Wert von 4.7 wird die Bis-Spezies gebildet und ist neben dem freien Metallkation die vorherrschende Spezies in dem für Waschprozesse relevanten pH Bereich von 9 – 11. Der katalytisch aktive Mono-Komplex hingegen kommt in diesem pH-Bereich lediglich zu 26 % vor.

L6 hingegen verhält sich bezüglich seiner Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> wie man dies erwarten würde: Die Anlagerung eines zweiten Liganden ist hier im

Vergleich zu den anderen untersuchten Terpyridinderivaten deutlich erschwert, die Differenz zwischen den individuellen Komplexbildungskonstanten beträgt  $\Delta(\log K) = 5.03$ . Ein dementsprechendes Bild zeigt auch die Teilchenverteilung in Abbildung 25. Das Mn<sup>2+</sup>-L6 System ist bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 1 ([M]<sub>t</sub> = [L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) deutlich von der Bildung der Mono-Komplexe geprägt. Bereits ab pH = 3.5 bildet sich der zweifach protonierte Mono-Komplex MnLH<sub>2</sub><sup>4+</sup>, der mit steigenden pH-Wert sukzessive deprotoniert wird, so dass im für Waschvorgänge interessanten pH-Bereich um pH = 10 ausschließlich der deprotonierte Mono-Komplex MnLH<sub>-1</sub> vorliegt. Die Bis-Komplexe tauchen aufgrund ihrer sehr geringen relativen Häufigkeit in der Teilchenverteilung nicht auf. Dies könnte einer eventuellen Anwendung als Aktivator für Wasserstoffperoxid sehr zuträglich sein.

Die allgemeine Tendenz der Liganden den erwünschten Mono-Komplex zu bilden nimmt in der Reihenfolge L5 < L2 < L1 < L4 < L3 < L6 zu (vergleiche Tabelle 28).

<u>Tabelle 28:</u> Relative Häufigkeit der  $Mn^{2+}$ -Komplexe der Terpyridinderivate bei einem pH von 10 bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1 : 1$  ([M]<sub>t</sub> = 1.0 mM). Die Teilchenverteilungen wurden mit dem Programm HySS berechnet.

Spezies	TP(pH =7)	L1	L2	L3	L4 (pH=9)	L5	L6
1:1	80 %(110)	50%(11-1)	30%(11-1)	70%(11-1)	65%(110)	26%(110)	99%(11-1)
1:2	-	25%(12-2)	35%(12-2)	15%(12-2)	12%(120)	37%(120)	-

Im Hinblick auf die Anwendung als Oxidationskatalysator bei Bleich- und Waschvorgängen sollten beste Effekte bei der Benutzung eines Mn<sup>2+</sup>-L6 Systems im Verhältnis 1 : 1 zu erreichen sein. TP und L4 scheiden aufgrund der Bildung von Hydroxiden im alkalischen Milieu aus, L2 und L5 scheinen aufgrund des geringen Anteils an Mono-Komplex ebenfalls ungeeignete Liganden zu sein.

## 2.4.5 Komplexierungseigenschaften der Liganden mit Fe<sup>2+</sup>

Die Komplexbildung der Terpyridinderivate mit  $Fe^{2+}$  wurde sowohl mittels potentiometrischer Titrationen (Arbeitsweise analog Abschnitt 2.4.3) als auch mittels diskontinuierlicher spektrophotometrischer Titrationen untersucht. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit der meisten Liganden erfolgten die Messungen mit  $Fe^{2+}$  mittels potentiometrischer Titrationen in DMSO/Wasser Mischungen mit einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$ . Von L3 wurden die Komplexstabilitäten mit  $Fe^{2+}$  zusätzlich in Wasser untersucht, die Ergebnisse dieser Messungen werden in Abschnitt 2.4.6 besprochen. Die Definition der Teilchen entspricht der in Abschnitt 2.4.3 dargestellten.

#### 2.4.5.1 Die Liganden TP, L1 und L4

Die Komplexbildung von TP mit  $Fe^{2+}$  im wässrigen Medium wurde in der Literatur bereits ausgiebig untersucht.<sup>70,73,74,75,81</sup> TP bildet mit  $Fe^{2+}$  relativ stabile Komplexe, wobei der Bis-Komplex deutlich bevorzugt wird. Die  $Fe^{2+}$  Komplexe von TP sind tief violett gefärbt und können aufgrund dessen als Indikator für  $Fe^{2+}$  verwendet werden.<sup>76</sup>

Die in der Literatur bestimmten Stabilitätskonstanten für Fe<sup>2+</sup>-Komplexe von TP betragen  $\log\beta_{110} = 7.1$  und  $\log\beta_{120} = 20.7$ . Die individuelle Stabilitätskonstante  $\log K_2$  zur Bildung des Bis-Komplexes beträgt demnach  $\log K_2 = 13.6$  und ist erstaunlich hoch. Diese um 6.5 logK Einheiten höhere individuelle Stabilitätskonstante für die Bindung einer zweiten Ligandeinheit begünstigt die Bildung des Bis-Komplexes derart, dass ein Mono-Komplex weder bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 2 ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) noch bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 1 ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) eine Rolle spielt (siehe Abbildung 26): Der Mono-Komplex kommt in beiden Teilchenverteilungen zu maximal 0.03 % vor.

Des Weiteren beginnt die Komplexbildung von TP mit  $Fe^{2+}$  bereits im stark sauren Milieu bei pH = 0.5 und ist bereits bei einem pH von 2.5 vollständig abgeschlossen.



**Abbildung 26.** Mit HySS berechnete Teilchenverteilung des Systems TP-Fe<sup>2+</sup> bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 (links) und einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 1 (rechts). Es gilt jeweils:  $[L]_t = 1.0$  mM. Die zur Berechnung verwendeten Konstanten wurden der Literatur entnommen.<sup>52</sup>

Da bei den in dieser Arbeit durchgeführten potentiometrischen Messungen stets eine konstante Ionenstärke von 0.1 M KCl während den Messungen gewährleistet werden sollte, wird im Allgemeinen bei den durchgeführten Titrationen in einem pH-Bereich von 2.3 bis 11.5 gearbeitet. Da die Komplexbildung bei einem pH von 2.3 schon nahezu abgeschlossen ist, können die Komplexbildungskonstanten von TP-Fe<sup>2+</sup> Komplexen mittels kontinuierlicher potentiometrischer Titrationen nicht bestimmt werden.

Geht man von einem ähnlichen Komplexbildungsverhalten der Liganden TP, L1 und L4 in DMSO/Wasser aus, so sollte sich die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten der Fe<sup>2+</sup> Komplexe der Liganden mittels der in dieser Arbeit durchgeführten Methoden als schwierig oder gar unmöglich erweisen.

Die potentiometrischen Hin- und Rücktitrationen der Systeme L1-Fe<sup>2+</sup> und L4- $Fe^{2+}$  sind im Vergleich mit den Titrationskurven der freien Liganden in Abbildung 27 dargestellt.



Abbildung 27. Gemessene Titrationskurven der Hin- und Rücktitration des  $Fe^{2+}$ -L1 Systems (links) und des  $Fe^{2+}$ -L4 Systems (rechts), jeweils in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) und im Vergleich mit der Titrationskurve des freien Liganden.

Die Titrationskurven der Fe<sup>2+</sup>-L Systeme zeigen im Fall von L1 wenig und im Fall von L4 und TP (ohne Abbildung) so gut wie keine Abweichung von den Titrationskurven der freien Liganden. Normalerweise wird bei einer Komplexbildung eine Absenkung der Titrationskurve gegenüber der Kurve des freien Liganden erwartet; an den Ligand gebundene Protonen werden aufgrund der Komplexbildung freigesetzt und der pH-Wert sinkt (siehe Abschnitt 2.4.1).

Bei den Terpyridinderivaten TP, L1 und L4 sind jedoch die relativ sauren Pyridinstickstoffatome mit ein Grund für die geringen Unterschiede zwischen den Kurven: Aufgrund der relativ kleinen  $pK_s$ -Werte (die  $pK_s$ -Werte der Pyridinstickstoffatome liegen zwischen 3.5 und 2.0) liegt bereits zu Beginn der Titration ein relativ hoher Anteil an Ligand zum Teil deprotoniert vor (siehe Tabelle 29).

Tabelle 29:Relative Häufigkeit der Spezies  $LH_2^{2^+}$ ,  $LH^+$  und L bei einem pH-Wert von 2.5 in<br/>DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ); pH = 2.5 entspricht dem pH-Wert zu Beginn einer<br/>in dieser Arbeit durchgeführten potentiometrischen Titration. Berechnet mit<br/>HySS unter Verwendung der in dieser Arbeit bestimmten Konstanten.

	LH <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$LH^+$	L
ТР	23 %	69 %	8 %
L1	17 %	59 %	24 %
L4	18 %	73 %	9 %

Ein weiterer Grund für die geringe Abweichung der Kurven ist die vermutlich starke Komplexbildung; würde das bei der Komplexbildung mit Fe<sup>2+</sup> betrachtete Gleichgewicht

 $Fe^{2^{+}} + LH_{x}^{x^{+}} \longrightarrow FeL^{2^{+}} + xH^{+} bzw.$  $Fe^{2^{+}} + 2LH_{x}^{x^{+}} \longrightarrow FeL_{2}^{2^{+}} + 2xH^{+}$ 

bereits bei einem pH-Wert von 2.5 vollständig auf der Seite des jeweiligen Komplexes liegen (auch bei TP, L1 und L4 in DMSO/Wasser wird eine deutliche Bevorzugung des Bis-Komplexes erwartet), so würden im Zuge einer Titration lediglich die in Lösung vorhandenen Protonen neutralisiert und der Verlauf der Kurve entspricht dem Verlauf einer Titrationskurve einer starken Säure, wie dies bei den Systemen Fe<sup>2+</sup>-TP und Fe<sup>2+</sup>-L4 der Fall ist.

Die Abweichung der Kurve beim System  $Fe^{2+}$ -L1 im pH-Bereich von 4.5 bis 10.0 lässt sich mit der Deprotonierung des vermutlich schon vollständig gebildeten  $[Fe(L1)_2]^{2+}$  Komplexes erklären: In dem erwähnten pH-Bereich werden wahrscheinlich die OH-Gruppen der beiden Liganden deprotoniert und ein  $[Fe(L1)_2H_2]$  Komplex entsteht.

Die Vermutung, dass die Komplexbildung von TP, L1 und L4 mit  $Fe^{2+}$  bereits bei pH = 2.5 abgeschlossen sein könnte wurde durch die Tatsache, dass mittels HYPERQUAD keine Komplexbildungskonstanten für Fe<sup>2+</sup>-Komplexe der drei Liganden bestimmt werden konnten noch gestützt. Ein weiteres Indiz dafür war die gleichbleibende tiefviolette Färbung der Titrationslösungen vor und während der Titrationen.

Um ein Bild von der Komplexbildung bei pH-Werten kleiner als 2.5 zu erhalten wurden deshalb diskontinuierliche spektrophotometrische Titrationen der Fe<sup>2+</sup>-L Systeme (L = TP, L1, L4) in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) im pH-Bereich 1.1 bis 2.4 durchgeführt. Abbildung 28 zeigt die aufgenommenen Spektren der Fe<sup>2+</sup>-L Systeme. Über den gesamten spektrophotometrisch untersuchten pH-Bereich ist bei keinem der drei Liganden eine Veränderung in den UV/Vis-Spektren festzustellen.



**Abbildung 28.** Im pH-Bereich 1.1 bis 2.4 aufgenommene UV/Vis Spektren der Systeme TP-Fe<sup>2+</sup>, L1-Fe<sup>2+</sup> und L4-Fe<sup>2+</sup>.

Die jeweils violetten Lösungen zeigten auch keine mit bloßem Auge feststellbare Änderung der Farbintensität, so dass die Vermutung bezüglich des Komplexbildungsverhaltens von TP, L1 und L4 mit  $Fe^{2+}$  bestätigt und sogar erweitert wurde: Die Komplexbildung der Liganden mit  $Fe^{2+}$  ist bei einem pH-Wert von 1.1 bereits abgeschlossen. Infolgedessen war es mit den hier verwendeten Methoden nicht möglich, die Komplexbildungskonstanten von  $Fe^{2+}$ -Komplexen der Liganden TP, L1 und L4 zu bestimmen.

Es wird weiterhin unter Berücksichtigung der Literatur bezüglich der Komplexbildung von TP mit  $Fe^{2+}$  im wässrigen Medium vermutet, dass es sich bei den gebildeten Komplexen nahezu ausschließlich um Bis-Komplexe handelt und Mono-Komplexe der Liganden TP, L1 und L4 mit Fe<sup>2+</sup> in DMSO/Wasser so gut wie nicht vorkommen (vergleiche Abschnitt 2.6).

Die starke Stabilisierung der Fe<sup>2+</sup> Bis-Komplexe von Terpyridinderivaten beruht auf einer hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie aufgrund der d<sup>6</sup> low-spin Elektronenkonfiguration (N6-Koordination) des Fe<sup>2+</sup> Zentrums. Im Mono-Komplex ist die Elektronenkonfiguration von Fe<sup>2+</sup> wahrscheinlich noch highspin, da die Aufspaltung des Ligandenfeldes durch eine N3-O3-Koordination im Allgemeinen nicht ausreicht um einen low-spin-Komplex zu erzeugen. Der Wechsel von der low-spin zur high-spin Konfiguration bringt also einen enormen Energiegewinn mit sich, wodurch der Bis-Komplex derart stabilisiert wird, dass in Lösung faktisch keine Mono-Komplexe mehr vorkommen.

#### 2.4.5.2 Die Liganden L2, L3, L5 und L6

Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt besprochenen Liganden TP, L1 und L4 zeigen die Liganden L2, L3 und L6 erstaunlicherweise keine (L2) bzw. nur sehr wenig (L3, L6) Komplexbildung mit  $Fe^{2+}$  im pH-Bereich von 1.1 bis 2.4. Dies wurde anhand von diskontinuierlichen spektrophotometrischen Titrationen

in diesem pH-Bereich untersucht. Abbildung 29 zeigt die aufgenommenen Spektren der Fe<sup>2+</sup>-L (L = L2, L3, L6) Systeme.



**Abbildung 29.** Im pH-Bereich 1.1 bis 2.4 aufgenommene UV/Vis Spektren der Systeme L2-Fe<sup>2+</sup>, L3-Fe<sup>2+</sup> und L6-Fe<sup>2+</sup>.

Anhand der gezeigten Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die Komplexbildung von L2 mit Fe<sup>2+</sup> erst bei einem pH > 2.4 stattfindet. L3 und L6 bilden erst ab einem pH von 2.4 respektive 2.3 Komplexe mit Fe<sup>2+</sup>, deren Anteil bei pH = 2.4 gegenüber dem Anteil an Fe<sup>2+</sup> Komplexen von TP, L1 oder L4 noch vergleichsweise gering ist. Die Durchführung einer diskontinuierlichen spektrophotometrischen Titration war für das L5-Fe<sup>2+</sup> System aufgrund der geringen Menge an vorrätigem Liganden nicht möglich. Es wird jedoch ein ähnliches Komplexbildungsverhalten wie für die Liganden L2, L3 und L6 erwartet.

Es sollte daher bei den Liganden L2, L3, L5 und L6 durchaus möglich sein, Komplexbildungskonstanten ihrer Fe<sup>2+</sup> Komplexe mittels potentiometrischer Titrationen zu bestimmen. In Abbildung 30 sind beispielhaft die Titrationskurven der Hin- und Rücktitration von L2 und L3 bei Anwesenheit von Fe<sup>2+</sup> und im Vergleich mit den Titrationskurven der freien Liganden dargestellt.



**Abbildung 30.** Gemessene Titrationskurven der Hin- und Rücktitration des  $Fe^{2+}$ -L2 Systems (links) und des  $Fe^{2+}$ -L3 Systems (rechts), jeweils in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) und im Vergleich mit der Titrationskurve des freien Liganden.

Im Vergleich zu den Kurven der Hin- und Rücktitration von L1 und L4 bei Anwesenheit von  $Fe^{2+}$  (vergleiche Abbildung 27) zeigen die Kurven von L2 und L3 grundlegende Unterschiede. Während sich die Titrationskurven des freien Liganden und der Metalltitrationen bei L1 und L4 wenig bis gar nicht unterscheiden, erkennt man im Falle von L2, L3, L5 und L6 (L5 und L6 ohne Abbildung) eine deutliche Absenkung der Titrationskurve der Metalltitration gegenüber der Titrationskurve des freien Liganden aufgrund der durch die Komplexbildung freiwerdenden Protonen. Die vollständige Einstellung des Gleichgewichts wurde mittels acidimetrischer Rücktitrationen überprüft. Die Systeme L-Fe<sup>2+</sup> (L = L2, L3, L5, L6) befinden sich bei einer Mischzeit von 260 s pro Messpunkt im Gleichgewicht, die Kurven von Hin- und Rücktitration liegen jeweils übereinander. Die potentiometrischen Messungen bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 2$  ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mmol/l) wurden in einem pH-Bereich von 2.5 – 11.5 durchgeführt und mittels HYPERQUAD ausgewertet. Die Anzahl der zur Auswertung herangezogenen Messpunkte betrug im Durchschnitt 45 Punkte pro Titration. Die von HYPERQUAD ausgegebenen  $\sigma$ -Werte lagen im Bereich von 1.7 – 2.4. Diese im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit durchgeführten Auswertungen relativ hohen  $\sigma$ -Werte können damit begründet werden, dass die angesetzten Titrationslösungen mit Fe<sup>2+</sup> im gemischtwässrigen Medium aufgrund der starken Volumenkontraktion von DMSO/Wasser Mischungen nicht sofort vermessen werden können sondern nach Ansetzten einige Zeit stehen müssen. Dadurch könnte es trotz größtmöglicher Sorgfalt (Verwendung von entgastem Wasser und Arbeiten unter Argonatmosphäre) zu unerwünschten Redoxreaktionen in der Titrationslösung kommen, was die Ergebnisse zu einem geringen Teil verfälschen würde. Somit erscheinen auch die relativ hohen Standard-abweichungen einiger Fe<sup>2+</sup> Komplexe verständlich.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für Fe<sup>2+</sup>-Komplexe mit L2, L3, L5 und L6 sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Die untersuchten Liganden bilden mit  $Fe^{2+}$  im Allgemeinen wesentlich stabilere Komplexe als mit  $Mn^{2+}$  (vergleiche Tabelle 26).

Die Tendenz zur Ausbildung von Bis-Komplexen ist bei der Komplexbildung mit Fe<sup>2+</sup> deutlich ausgeprägter als bei der Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup>. Bei den Liganden L2 und L3 ist die Bestimmung von Stabilitätskonstanten für Fe<sup>2+</sup>- Mono Komplexe nicht möglich, bei dem Liganden L5 ist ein Mono-Komplex bestimmbar, dieser ist jedoch als Minorspezies anzusehen und weist eine relativ hohe Standardabweichung auf. Die Gründe für die hohe Stabilisierung der Fe<sup>2+</sup> Bis-Komplexe mit Terpyridinderivaten sind in der bereits angesprochenen hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie des low-spin Fe<sup>2+</sup> Zentrums zu suchen.
<u>Tabelle 30:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}^{[a]}$ ) für Fe<sup>2+</sup>-Komplexe der in dieser Arbeit untersuchten Liganden in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ , I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwerte über 6 Messungen).

	L2	L3	L5	L6
$log\beta_{110}$	-	-	10.3 (2)	14.53 (6)
$\log \beta_{111}$	-	-	-	17.81 (9)
$\log \beta_{12-2}$	6.95 (9)	3.76 (9)	-	5.2 (1)
$\log \beta_{12-1}$	13.56 (9)	9.7 (1)	-	12.5 (1)
$\log \beta_{120}$	19.16 (4)	14.81 (4)	21.27 (5)	19.0 (2)

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

L3 bildet erwartungsgemäß aufgrund seiner positiven Ladung die im Vergleich zu L2 und L6 schwächeren Komplexe. Es kommt hier zu elektrostatischer Abstoßung von Ligand und Metallzentrum, was die Komplexstabilität im Vergleich zu den anderen Liganden verringert. Dieser Sachverhalt wurde bereits bei der Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> beobachtet.

Die Differenz  $\Delta(\log K) = \log K_1 - \log K_2$  ist bei L5 mit  $\Delta(\log K) = -0.7$  noch niedriger als bei der Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup>. Auch dort war eine niedrige  $\Delta(\log K)$  Differenz in fast allen Fällen zu beobachten (vergleiche Tabelle 27). Durch kooperative Effekte und die hohe LFSE ist es für die Terpyridinderivate L2, L3, und L5 im Falle von Fe<sup>2+</sup> als Zentralatom sehr viel günstiger die entsprechenden Bis-Komplexe auszubilden.

L6 verhält sich bezüglich seiner komplexbildenden Eigenschaften mit Fe<sup>2+</sup> anders als die Derivate L2, L3 und L5. L6 bildet neben den Bis-Komplexen auch durchaus stabile Mono-Komplexe mit Fe<sup>2+</sup> und die normalerweise niedrige Differenz  $\Delta(\log K) = \log K_1 - \log K_2$  ist hier nicht gegeben.  $\Delta(\log K)$  beträgt hier  $\Delta(\log K) = 10.0$  ( $\log K_2 = 4.5$ ) und ist damit vergleichsweise hoch. Ein ähnlicher Befund zeigt die Komplexbildung von L6 mit Mn<sup>2+</sup>: Auch mit Mn<sup>2+</sup> bildet L6 vergleichsweise stabile Mono-Komplexe, die Tendenz zur Ausbildung von Bis-Komplexen mit  $Mn^{2+}$  ist bei L6 im Vergleich zu allen anderen untersuchten Terpyridinderivaten am Geringsten. Bei den  $Mn^{2+}$ -Komplexen von L6 betrug  $\Delta(\log K) = 5.9$  und war damit im Vergleich zu den anderen Liganden ebenfalls relativ hoch.

Die in Abbildung 31 dargestellten mit HySS berechneten Teilchenverteilungen der Systeme L-Fe<sup>2+</sup> (L = L2, L3, L5, L6) machen das unterschiedliche Komplexbildungsverhalten von L6 besonders deutlich.



Abbildung 31. Teilchenverteilungen der Systeme  $Fe^{2+}-L2$  (Oben links),  $Fe^{2+}-L3$  (Oben rechts),  $Fe^{2+}-L5$  (Unten links) und  $Fe^{2+}-L6$  (Unten rechts) in DMSO/Wasser ( $x_{DMSO} = 0.2$ ). Es gilt  $[M]_t = 0.5$  mM,  $[L]_t = 1.0$  mM. Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Die Liganden L2 und L3 zeigen ein sehr ähnliches Bild bezüglich ihres Komplexbildungsverhaltens mit Fe<sup>2+</sup>: Die Komplexbildung beginnt bei einem pH von etwa 2.5 mit der Bildung eines Bis-Komplexes, welcher dann mit steigendem pH-Wert sukzessive deprotoniert wird.

Ein anderes Bild, jedoch mit ähnlich hohem Vorkommen eines Bis-Komplexes zeigt die Teilchenverteilung des Fe<sup>2+</sup>-L5 Systems. L5 bildet auch einen Mono-Komplex, der aber lediglich im pH-Bereich von 2.5 bis 5.5 und zu maximal 17 % vorkommt.

Die Komplexbildung mit  $Fe^{2+}$  von L6 verläuft gegenüber den bereits besprochenen Liganden grundlegend anders. Ein großer pH-Bereich (3.2 bis 6.5) ist dabei durch das Vorkommen von überwiegend Mono-Komplexen charakterisiert. Bis-Komplexe entstehen erst ab einem pH von 5, wo zunächst der  $FeL_2^{2+}$  Komplex gebildet wird. Dieses Teilchen dominiert die Teilchenverteilung jedoch zu keinem pH-Wert. Erst mit der Deprotonierung zum  $FeL_2H_1^+$  gewinnen die Bis-Spezies an Dominanz, eine weitere Deprotonierung führt zum Entstehen des  $FeL_2H_2$  Komplexes, der ab einem pH von 10 zu 100 % vorliegt.

#### 2.4.6 Komplexierungseigenschaften von L3 mit Übergangsmetallkationen

Ein interessanter Aspekt der Komplexbildung von Terpyridinderivaten ist die Fragestellung wie sich die Komplexstabilität von Mn<sup>2+</sup>-Komplexen im Vergleich zu den Stabilitäten anderer Übergangsmetallkation-Komplexe verhält. Es ist bekannt, dass während eines Wasch- oder Bleichvorgangs im Haushalt mehrere Übergangsmetallkationen in Lösung zugegen sein können. So kann in seltenen Fällen z. B. der Eintrag von Kupferionen aus dem Leitungsrohr in das Leitungswasser erfolgen. Auch Eisen- und Zinkionen können im Waschwasser durchaus vorkommen. Eine weitere Quelle für Metallionen ist der auf den zu

waschenden Textilien befindliche Schmutz durch den Metallionen in das Waschwasser eingetragen werden können.

Falls die im Waschwasser vorhandenen Metallkationen mit dem jeweiligen Terpyridinderivat stabilere Komplexe bilden würden als Mn<sup>2+</sup>, könnten sie einen katalytischen Prozess stören oder gar verhindern. Anhand des in Wasser sehr gut löslichen Terpyridinderivats L3 wurde die Komplexbildung mit den Übergangsmetallkationen Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> stellvertretend für die anderen Terpyridinderivate untersucht.

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Übergangsmetallkomplexe wurden potentiometrische Titrationen des jeweiligen Systems in Wasser bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 2$  ([L3]<sub>t</sub> = 1.0 mmol/l), bei einer Temperatur von 25 °C und einer Ionenstärke von 0.1 M KCl durchgeführt. Die vollständige Einstellung des Gleichgewichts wurde jeweils anhand von Rücktitrationen überprüft, es wurde eine Mischzeit gewählt, bei der sich das jeweilige System zu jedem Messpunkt der Titration im Gleichgewicht befand.

Die gemessenen Titrationskurven der potentiometrischen Titrationen mit Übergangsmetallkationen sind im Vergleich mit der Titrationskurve des freien Liganden in Abbildung 32 dargestellt.

Die Metallkomplexbildung mit den Übergangsmetallen ist deutlich anhand der abgesenkten Titrationskurve aufgrund der pH-Erniedrigung durch Komplexbildung zu erkennen.

Folgende Beobachtungen können gemacht werden: Die Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> scheint eher von schwacher Natur zu sein, da hier die kleinste Absenkung von der Kurve des freien Liganden vorliegt. Die Komplexbildung mit Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> ist offenbar von mittlerer Stärke. Die Metallkationen Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> bilden offenbar stabilere Komplexe als die zuvor genannten Kationen, Fe<sup>3+</sup> zeigt von allen untersuchten Metallkationen die stärkste pH-Absenkung und bildet somit die stabilsten Komplexe. Eine Abweichung im alkalischen Milieu zeigt die Kurve des L3-Fe<sup>3+</sup> Systems: Während sich alle

anderen Kurven wieder mit der Kurve des reinen Liganden vereinen, liegt hier immer noch eine deutliche Absenkung des pH-Wertes vor. Die Bildung von mehrkernigen Komplexen bzw. Deprotonierungen der gebildeten Komplexe wären hier denkbar. Die Vorgänge in diesem pH-Bereich konnten jedoch noch nicht aufgeklärt werden.



mmol KOH / mmol Ligand

Abbildung 32. Gemessene Titrationskurven des Liganden L3 mit verschiedenen Übergangsmetallkationen in Wasser (T = 25 °C, I = 0.1 M KCl) bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 ( $[M^{n+}]_t = 0.5$  mmol/l,  $[L3]_t = 1.0$  mmol/l).

Die potentiometrischen Messungen wurden mittels HYPERQUAD ausgewertet. Die Anzahl der zur Auswertung herangezogenen Messpunkte betrug im Durchschnitt 88 Punkte pro Titration. Die von HYPERQUAD ausgegebenen  $\sigma$ - Werte lagen im Bereich von 0.34 - 0.73. Bei den Metallkationen Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> wurden zusätzlich potentiometrische Titrationen bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 1 ([L3]<sub>t</sub> = 1.0 mmol/l) durchgeführt, die dazu dienten die Stabilitätskonstanten von eventuell vorhandenen Mono-Komplexen zu ermitteln bzw. zu verifizieren.

Die in Wasser bestimmten Stabilitätskonstanten der Übergangsmetallkomplexe des Liganden L3 sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

<u>Tabelle 31:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}{}^{[a]}$ ) für Übergangsmetallkomplexe (M<sup>n+</sup>) des Liganden L3 in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, es sind jeweils Mittelwerte über mindestens 6 Messungen angegeben).

$M^{n+}$	$MLH_{-1}^{(n+1)+}$	$ML^{(n+2)+}$	$ML_2H_{-2}^{(n+2)+}$	$ML_2H_{-1}^{(n+3)+}$	$ML_2^{(n+4)+}$
	$\log eta_{11-1}$	$\log eta_{110}$	$\log \beta_{12-2}$	$\log \beta_{12-1}$	$\log eta_{120}$
Mn <sup>2+</sup>	-1.13 (2)	-	-2.61 (1)	-	-
Fe <sup>2+</sup>	-	-	5.96 (3)	11.83 (3)	16.88 (1)
Fe <sup>3+</sup>	-	10.6 (1)	12.82 (9)	17.0 (1)	20.13 (9)
Co <sup>2+</sup>	3.31 (2)	8.08 (3)	6.21 (3)	11.61 (3)	16.18 (2)
Ni <sup>2+</sup>	6.86 (5)	9.76 (9)	8.40 (7)	13.83 (6)	18.57 (7)
Cu <sup>2+</sup>	7.4 (1)	11.5(1)	6.7 (1)	12.8 (1)	17.1 (1)
Zn <sup>2+</sup>	2.67 (1)	7.50 (1)	4.25 (2)	9.56 (2)	14.22 (1)
$\mathrm{Cd}^{2+}$	0.96 (4)	6.10 (2)	0.09 (2)	5.56 (6)	-

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Bei den in Lösung gebildeten Komplexen handelt es sich in der Hauptsache um die Spezies  $[M(L3)H_{-1}]^{(n+1)+}$  und  $[M(L3)_2H_{-2}]^{(n+2)+}$  und um protonierte Spezies dieser Komplexe. Für  $Mn^{2+}$  konnten jedoch keine protonierten Spezies des Mono- respektive des Bis-Komplexes ermittelt werden. Hier ist die Komplexbildung offensichtlich so schwach, dass bei Bildung der Komplexe, die

erst ab einem pH-Wert von 4 erfolgt, der Protonendruck im System nicht mehr ausreicht um die entsprechenden protonierten Komplexe zu bilden.

Die  $pK_s$ -Werte der protonierten Komplexe liegen zwischen 2.9 und 6.1, die protonierten Spezies sind also allesamt als Säuren mittlerer Stärke anzusehen.

Die mit dem Ni<sup>2+</sup>-L3 System durchgeführten Titrationen stellen einen interessanten Sonderfall dar. Es ist bekannt, dass Komplexe mit Ni<sup>2+</sup> als Zentralatom oftmals sehr langsame Ligandaustauschreaktionen mit bestimmten Liganden durchleben. Es zeigte sich zum Beispiel, dass Aminkomplexe mit Ni<sup>2+</sup> wie [Ni(cis-tach)]<sup>2+</sup> inert sind.<sup>77</sup> Die Gleichgewichtseinstellung während eines Titrationsexperiments geht daher nur sehr langsam von statten, so dass bei einigen Untersuchungen diskontinuierliche Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Ni<sup>2+</sup>-Komplexen in wässriger Lösung durchgeführt wurden.<sup>78</sup> Das in dieser Arbeit untersuchte Ni<sup>2+</sup>-L3 System wurde aufgrund dessen gründlich auf eine vollständige Gleichgewichtseinstellung hin mit Rücktitrationen untersucht. In Abbildung 33 sind die gemessenen Titrationskurven des Ni<sup>2+</sup>-L3 Systems bei verschiedenen Mischzeiten abgebildet.

Bei einer Mischzeit von 300 s ist deutlich eine Hysterese zwischen den Kurven der Hin- und Rücktitration zu erkennen, was ein eindeutiger Hinweis auf ungenügende Gleichgewichtseinstellung vor allem im sauren pH-Bereich von 2.5 – 5 ist. Bei einer Erhöhung der Mischzeit auf 900 s geht die Hysterese deutlich zurück, ist aber immer noch vorhanden. Erst eine Mischzeit von 2400 s (40 min) reichte aus, um eine Gleichgewichtseinstellung des Systems zu gewährleisten. Die Stabilitätskonstanten von Ni<sup>2+</sup> Komplexen des Liganden L3 konnten also in dieser Arbeit ohne die Anwendung von diskontinuierlichen Titrationsmethoden bestimmt werden.



**Abbildung 33.** Gemessene Titrationskurven von Hin- und Rücktitration des Liganden L3 mit Ni<sup>2+</sup> in Wasser (T = 25 °C, I = 0.1 M KCl) bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 2 (c(M<sup>n+</sup>) = 0.5 mmol/l, c(L3) = 1.0 mmol/l).

Aus Tabelle 31 ist ersichtlich, dass die Stabilität der Mangan(II)-Komplexe mit L3 am geringsten ist. Dieser Umstand ist im Hinblick auf eine Anwendung von L3-Mn<sup>2+</sup> Komplexen als Aktivator für Wasserstoffperoxid zwar nicht wünschenswert, wurde aber durchaus in der Weise erwartet, da ja bereits die Mn(II)-Komplexe des unsubstituierten Terpyridins vergleichsweise schwach sind und von den Stabilitäten anderer Übergangsmetallion-Komplexe übertroffen werden (vgl. Abschnitt 2.4.4.1).

Auch die Komplexbildung mit dem Fe<sup>2+</sup>-Kation weist einige Besonderheiten auf. Es bilden sich offenbar keine Mono-Komplexe, bzw. Mono-Komplexe von so geringer Stabilität, dass sie selbst bei Titrationen mit einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) nicht bestimmbar sind. Einige ausgewählte mit HySS berechnete Teilchenverteilungen des Systems L3-

Fe<sup>2+</sup> sind in Abbildung 34 dargestellt.



**Abbildung 34.** Mit HySS berechnete Teilchenverteilungen des Systems L3-Fe<sup>2+</sup>. Oben: Berechnung der Teilchenverteilungen mit den bestimmten Stabilitätskonstanten aus Tabelle 31. Unten: Berechnung unter der Annahme, dass die Stabilitätskonstanten der 1:1 Spezies  $\log \beta_{11-1} = 2.0$  und  $\log \beta_{110} = 7.0$ betragen. Es gilt [L3]<sub>t</sub> = 1.0 mM.

Ab einem pH-Wert von pH = 2.5 beginnt die Komplexbildung mit der Bildung eines [120] Teilchens, welches mit Erhöhung des pH-Wertes sukzessive unter Bildung des [12-1] und des [12-2] Teilchens deprotoniert wird. Es wird weiterhin vermutet, dass die logß Werte hypothetischer Mono-Komplexe kleiner als logß = 2 für die Spezies [11-1] bzw. kleiner als logß = 7 für die Spezies [110] sind. Dadurch würden Mono-Komplexe sowohl bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$  : 2 als auch  $M_t$ :  $L_t = 1$  : 1 jeweils als Minorspezies auftauchen (bei  $[L]_t = 1.0$  mM) und wären somit nicht bestimmbar (vergleiche Abbildung 34, unten).

Die Stabilität der L3-Fe<sup>2+</sup> Bis-Komplexe ist im Vergleich mit den Stabilitäten der anderen L3-M<sup>2+</sup>-Komplexe relativ hoch, was jedoch für ein Ligandsystem wie Terpyridin nicht ungewöhnlich ist. Terpyridine stabilisieren wie Bipyridine oder auch Phenanthroline niedrige Oxidationsstufen und bilden aufgrund von hoher Ligandenfeldaufspaltung in ihren Bis- respektive Tris-Komplexen bevorzugt low-spin-Komplexe mit hoher Ligandenfeldstabilisierungsenergie (siehe Tabelle 32).

<u>Tabelle 32:</u> Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}$ <sup>[a]</sup>) für Fe<sup>2+</sup>-Komplexe der Liganden Bipyridin (Bipy), Phenanthrolin (Phen) und Tepyridin (TP) in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C), Literaturangaben.<sup>52</sup>

	Bipy	Phen	ТР
$\log \beta_{110}$	4.2	5.85	7.1
$log \beta_{120}$	7.9	11.15	20.7
$log \beta_{130}$	17.2	21.0	-

 $[a] \beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ 

Wahrscheinlich findet bei der Komplexbildung von  $Fe^{2+}$  mit L3 ein Wechsel von  $Fe^{2+}$  im high-spin Zustand (freies  $Fe^{2+}$  Aquaion bzw. Mono-Komplex) hin zu  $Fe^{2+}$  im low-spin Zustand (Bis-Komplex) statt (vergleiche Abschnitt 2.6). Das würde die besonders hohe Stabilisierung der  $Fe^{2+}$ -Bis-Komplexe erklären. Die Abwesenheit von Mono- Spezies ist unter diesen Umständen durchaus plausibel. Die Komplexe mit  $Fe^{3+}$  nehmen in Tabelle 31 ebenfalls eine Sonderstellung ein.  $Fe^{3+}$  ist das einzige im Hinblick auf die Komplexbildung untersuchte dreiwertige Übergangsmetallkation, alle anderen untersuchten Metallkationen sind zweifach positiv geladen. Die  $Fe^{3+}$ -L3 Bis-Komplexe weisen eine erstaunlich hohe Stabilität auf und übertreffen damit die Bruttostabilitäten der Bis-Komplexe von L3 mit den zweiwertigen Übergangsmetallkationen zum Teil um mehrere logK-Einheiten. Die im Vergleich zu den anderen Metallkationen relativ starke Komplexbildung mit  $Fe^{3+}$  war schon anhand der starken Absenkung der gezeigten Titrationskurve absehbar. Die Stabilität des  $Fe^{3+}$ -Mono-Komplexes ist ebenfalls relativ hoch und wird lediglich von der Stabilität des  $Cu^{2+}$ -Mono-Komplexes übertroffen.

Beim Vergleich der Stabilitäten der L3-Fe Bis-Komplexe fällt die sehr viel höhere Stabilität der Fe<sup>3+</sup>-Komplexe gegenüber den Fe<sup>2+</sup>-Komplexen auf. Dies ist ein für Terpyridine eigentlich ungewöhnliches Verhalten. Wegen ihrer elektronischen Struktur favorisieren Terpyridine im Allgemeinen niedrige Oxidationstufen, so dass die höhere Komplexstabilität eigentlich bei den Fe<sup>2+</sup>-Komplexen zu erwarten wäre. Am Beispiel des unsubstituierten Terpyridins (TP) wird dies besonders deutlich: Die Stabilitätskonstante des  $[Fe(TP)_2]^{2+}$ Komplexes beträgt  $\log \beta_{120} = 20.7$ , die des  $[Fe(TP)_2]^{3+}$  Komplexes lässt sich zu 15.1 berechnen. Bei L3 scheint sich dieser Fakt jedoch umzukehren, hier ist der Bis-Komplex mit Fe(III) deutlich bevorzugt. Die Substituenten bewirken hier offenbar eine deutliche Stabilisierung des dreiwertigen Metallzentrums. Diese Eigenart sollte sich auch auf die Redoxeigenschaften der Fe-Komplexe auswirken. So würde man bei den Fe-Bis-Komplexen mit L3 ein deutliches Absinken des Redoxpotentials gegenüber dem des freien Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Redoxpaares erwarten, wohingegen beim unsubstituierten TP das Redoxpotential des Bis-Komplexes mit Fe merklich höher als das des freien Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Redoxpaares ausfällt (Vergleiche Abschnitt 2.5 Redoxeigenschaften).

Die Bruttokomplexbildungskonstanten der  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  Komplexe liegen im nach der Irving-Williams Reihe erwarteten Bereich. Aufgrund der angesprochenen Stabilisierung von Fe<sup>2+</sup> im L3-Bis-Komplex sind die Stabilitäten der L3-Co<sup>2+</sup> Bis-Komplexe gegenüber den entsprechenden Fe<sup>2+</sup>-Komplexen nur geringfügig höher. Ni<sup>2+</sup> bildet mit L3 die stabilsten Bis-Komplexe aus.

Von allen untersuchten Metallkationen bildet  $Cu^{2+}$  die stabilsten Mono-Komplexe, was aufgrund der Irving-Williams Reihe durchaus auch in der Weise erwartet wird. Die deutliche Destabilisierung der Bis-Komplexe von  $Cu^{2+}$  beruht auf dem Jahn-Teller-Effekt. Die im  $Cu^{2+}$ -Kation vorherrschende Elektronenkonfiguration d<sup>9</sup> ist bekannt für die Bevorzugung stark verzerrt oktaedrischer Koordinationsgeometrien aufgrund der nicht vollständig besetzten und entarteten e<sub>g</sub>-Orbitale. Aufgrund der Starrheit des Liganden wird diese energieerniedrigende Verzerrung verhindert und der Bis-Komplex somit destabilisiert.

Die Komplexstabilität der Zn<sup>2+</sup>-Komplexe ist gering im Vergleich zu den Stabilitäten der Komplexe von Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup>, jedoch bildet Zn<sup>2+</sup> immer noch wesentlich stabilere Komplexe als Mn<sup>2+</sup>. Dies ist ein sehr unerwünschter Effekt, da während eines Wasch- oder Bleichvorgangs durchaus Zn<sup>2+</sup>-Ionen im Waschwasser zugegen sein können und da die bevorzugte Komplexbildung mit Zn<sup>2+</sup> statt mit Mn<sup>2+</sup> den katalytischen Prozess empfindlich stört.

Cd<sup>2+</sup> zeigt eine schwächere Komplexbildung als Zn<sup>2+</sup>. Die Stabilitäten der Cd<sup>2+</sup>-Komplexe sind allerdings noch immer höher als die Stabilitäten der Mn<sup>2+</sup>-Komplexe.

Eine graphische Übersicht der Komplexbildungskonstanten für Übergangsmetallkomplexe der Liganden TP und L3 ist in Abbildung 35 dargestellt.



**Abbildung 35.** Graphische Übersicht der Komplexbildungskonstanten für Komplexe mit zweiwertigen Kationen ( $M^{2+}$ ) und den Liganden TP und L3. Dabei gilt:  $K_1 = [ML] \times [M]^{-1} \times [L]^{-1}$  und  $K_2 = [ML_2] \times [ML]^{-1} \times [L]^{-1}$  für TP;  $K_1 = [MLH_1] \times [M]^{-1} \times [LH_1]^{-1}$  und  $K_2 = [ML_2H_2] \times [MLH_1]^{-1} \times [LH_1]^{-1}$  für L3.

Die Bindung eines ersten Liganden zeigt ein normales Irving Williams Verhalten sowohl für TP als auch für L3, wobei die Stabilität des  $[Ni(L3)H_{-1}]^+$  Komplexes etwas höher als erwartet ausfällt (Abbildung 35, links).

Die Stabilität der Mono-Komplexe steigt erwartungsgemäß vom  $Mn^{2+}$  zum  $Cu^{2+}$ an, um schließlich zum  $Zn^{2+}$  hin wieder stark abzufallen. Die Stabilität der Mono-Komplexe mit  $Zn^{2+}$  fällt beim TP größenordnungsmäßig in den Bereich zwischen den  $Mn^{2+}$  und Fe<sup>2+</sup> Komplexen, bei L3 liegt die Stabilität der L3-Zn<sup>2+</sup>-Mono-Komplexe knapp unter der Stabilität der Komplexe mit Co<sup>2+</sup>. Mono-Komplexe mit Cd<sup>2+</sup> weisen sowohl bei TP als auch bei L3 eine geringere Stabilität auf als Mono-Komplexe mit Zn<sup>2+</sup>.

Für die Addition eines zweiten Liganden an den Mono-Komplex zeigen beide Liganden ein Nicht-Irving-Williams Verhalten (Abbildung 35, rechts).

Die stabilsten Komplexe die das TP System bildet sind dabei die  $[Fe(TP)_2]^{2+}$ -Komplexe. Diese überaus hohe Stabilität beruht auf der Stabilisierung durch das mit dem Pyridin verwandte Ligandsystem, welches niedrige Oxidationsstufen durch  $\pi$ -Rückbindung und aufgrund der hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie des sich im low-spin Zustand befindlichen Fe<sup>2+</sup> Zentrums stabilisiert. Die Stabilität der  $[M(TP)_2]^{2+}$  Komplexe mit Co<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> liegen im erwarteten Bereich. Der Bis-Komplex mit Cu<sup>2+</sup> hingegen ist deutlich destabilisiert, was auf den bereits erwähnten Jahn-Teller-Effekt aufgrund der Starrheit des Liganden zurückzuführen ist. Die Komplexstabilitäten von TP-Bis-Komplexen mit Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> sind in der Literatur nicht bekannt.

Der Ligand L3 zeigt eine noch stärkere Abweichung von der Irving-Williams Reihe.  $Mn^{2+}$  bildet zwar wie erwartet die schwächsten Bis-Komplexe und die  $Co^{2+}$ -Bis-Komplexe sind wesentlich stabiler, doch bereits die Bis-Komplexe mit Ni<sup>2+</sup> zeigen erhebliche Abweichungen vom "normalen" Irving-Williams Verhalten: Die Bildung eines  $[Ni(L3)_2H_{-2}]^{4+}$  Komplexes weist eine ungewöhnlich niedrige Stabilität auf. Die Komplexstabilität des  $[Ni(L3)_2H_{-2}]^{4+}$ Komplexes liegt sogar unterhalb der Stabilität des  $[Co(L3)_2H_{-2}]^{4+}$  Komplexes, so dass  $Co^{2+}$  von allen untersuchten Metallionen mit L3 hier die stabilsten Komplexe bildet. Der Bis-Komplex mit  $Cu^{2+}$  zeigt die erwartete erhebliche Destabilisierung aufgrund des Jahn-Teller Effekts. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe  $[Zn(L3)_2H_{-2}]^{4+}$  und  $[Cd(L3)_2H_{-2}]^{4+}$  hingegen liegen wieder in einem nach der Irving-Williams Reihe erwarteten Bereich.

Ein bemerkenswerter weiterer Sachverhalt im Bezug auf das Komplexbildungsverhalten von L3 ist die Tatsache, dass die Bindung einer zweiten Ligandeinheit an ein Metallzentrum, also die Bildung von [M(L3)<sub>2</sub>], ein hochfavorisierter Prozess für einige Metallkationen darstellt. Tabelle 30 zeigt den Anteil Monobzw. **Bis-Komplex** für verschiedene an Übergangsmetallkationen bei einem pH-Wert von 10.

Bei den Metallkationen  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Cd^{2+}$  liegt bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) ein signifikanter Anteil an Bis-Komplex vor,  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  bilden bei pH = 10 respektive pH = 9 ausschließlich Bis-Komplexe.

Tabelle 33:Relative Häufigkeit der Mono- sowie Bis-Komplexe von L3 mit verschiedenen<br/>
Übergangsmetallkationen bei einem pH von 10 bei einem Metall zu Ligand<br/>
Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ([L] $_t = 1.0$  mM). Die Teilchenverteilungen wurden<br/>
mit dem Programm HySS berechnet.

	Mn <sup>II</sup>	Fe <sup>II</sup>	Fe <sup>III</sup> (pH=9)	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>	Cd <sup>II</sup>
MLH <sub>-1</sub>	43 %	-	-	44 %	99.5 %	100 %	64 %	80 %
ML <sub>2</sub> H <sub>-2</sub>	28.5 %	50 %	50 %	28 %	-	-	18 %	10 %

Das Verhältnis der individuellen Stabilitätskonstanten log  $K_1/K_2$  von L3 (ausgenommen hiervon sind  $Cu^{2+}$  und  $Ni^{2+}$ ) liegt im Bereich von 0.4 bis 1.8. Ein rein statistischer Ansatz würde ein Verhältnis von  $K_1/K_2 = 24$  voraussetzen, d. h. das Verhältnis log  $K_1/K_2$  sollte aus statistischen Gründen schon 1.4 betragen.<sup>72</sup> Das experimentell bestimmte log  $K_1/K_2$  Verhältnis ist jedoch in den meisten Fällen ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) kleiner als 1.4 und bei  $Cd^{2+}$  nur geringfügig größer (log  $K_1/K_2 = 1.8$ ). Es ist daher offensichtlich, dass die zwei Liganden in einigen der [ $M(L3)_2$ ] Komplexe eine gewisse Kooperativität aufweisen. Diese besonders hohe Kooperativität zwischen den beiden Ligandeinheiten in den [ $M(L3)_2$ ]<sup>(n+2)+</sup> Komplexen ( $M^{n+} = Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) resultiert in einigen Effekten, die eher unüblich in der Lösungschemie sind. Abbildung 36 macht das ungewöhnliche Komplexbildungsverhalten von L3 besonders deutlich.

Für Metallkomplexe von L3 mit eher klassischem Komplexbildungsverhalten  $(\log K_1 > \log K_2, \Delta(\log K) > 1.4, gilt für Ni^{2+} und Cu^{2+})$  sind die Spezies  $[M(L3)]^{4+}$  und  $[M(L3)H_{-1}]^{3+}$  normalerweise die einzigen, die in Lösungen mit gleichen Konzentrationen an Ligand und Metall zu einem signifikanten Anteil anwesend sind. Die Bildung von Bis-Komplexen ist in diesem Fall gewöhnlich zu vernachlässigen. Des Weiteren kommen in Lösungen mit einem Metall zu Ligand Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 2 ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) die Mono-Komplexe von L3 mit Ni<sup>2+</sup> in einem pH-Bereich von 2.3 bis 3.3 als dominierende Spezies vor;

im Falle von  $Cu^{2+}$  dominieren die Mono-Komplexe mit L3 sogar in einem pH-Bereich von 2.3 bis 5.0, was sicherlich auch durch den gehinderten Jahn-Teller Effekt und der damit sehr viel kleineren individuellen Komplexbildungskonstante logK<sub>2</sub> des Bis-Komplexes unterstützt wird.



**Abbildung 36.** Veranschaulichung der unterschiedlichen Lösungseigenschaften für L3 Komplexe mit einer geringen (linke Seite) und einer hohen (rechte Seite) Kooperativität zwischen den beiden Ligandeinheiten in einem Bis-Komplex. Die Teilchenverteilungen wurden für eine totale Ligandkonzentration von  $10^{-3}$  M und eine totale Metallkonzentration von  $10^{-3}$  M (oben) bzw.  $0.5 \times 10^{-3}$ M (unten) berechnet. Zur Berechnung wurden die in dieser Arbeit bestimmten Konstanten benutzt (Tabelle 31).

Im Gegensatz dazu bilden sich bei Komplexbildung mit anderen Übergangsmetallen sogar in Lösungen mit einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) signifikante Mengen an Bis-Komplexen nach dem Gleichgewicht 2ML  $\longrightarrow$  M + ML<sub>2</sub>, beispielsweise die Spezies [ML<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>n+</sup> die bis zu einem Anteil von 10 % bei Cd<sup>2+</sup>, 18 % bei Zn<sup>2+</sup>, ca. 28 % bei Mn<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> und sogar bis zu 50 % beim Fe<sup>3+</sup> vorkommt! Fe<sup>2+</sup> schließlich bildet sogar ausschließlich Bis-Komplexe. In Lösungen mit Ligandüberschuss kommen Mono-Komplexe unter Umständen sogar lediglich als Minorspezies in einem kleinen pH-Bereich vor.

## 2.4.7 Komplexierungseigenschaften von L6 mit Zn<sup>2+</sup>

Ergänzend zu den bisherigen Untersuchungen wurden die Komplexbildungseigenschaften von L6 mit  $Zn^{2+}$  in gleicher Weise wie in Abschnitt 2.4.3 erläutert in Wasser untersucht.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten für  $Zn^{2+}$ -Komplexe mit L6 sind in Tabelle 34 im Vergleich mit den für L6-Mn<sup>2+</sup>-Komplexe bestimmten Komplexbildungskonstanten zusammengefasst.

Der Ligand L6 bildet mit  $Zn^{2+}$  sowohl Mono- als auch Bis-Komplexe. Während jedoch lediglich eine vollständig deprotonierte Bis-Spezies vorkommt, existieren von den Mono-Komplexen auch protonierte Komplexe.

Ein direkter Vergleich der Komplexierungseigenschaften von L6 mit Zn<sup>2+</sup> gegenüber den Komplexierungseigenschaften des Liganden mit Mn<sup>2+</sup> zeigt, dass die Zinkkomplexe den Mangankomplexen in ihrer Stabilität um mehrere logK-Einheiten überlegen sind. Dieser Sachverhalt wurde bereits beim Liganden L3 beobachtet und wirkt sich somit im Hinblick auf eine eventuelle Verwendung der Liganden als Bleichkatalysatoren unter Umständen negativ auf die Leistungsfähigkeit der Mangankomplexe unter realen Bedingungen aus.

Ligand L6	$Zn^{2+}$	Mn <sup>2+</sup>
$[L6]_t (mmol l^{-1})$	1.0	1.0
$[M^{2+}]_t \text{ (mmol } l^{-1})$	0.5	0.5
pH-Bereich	2.3 - 11.0	2.3 - 11.0
Messpunkte	123	125
σ	2.14 - 2.31	1.09 – 1.54
$\log \beta_{11-1}$	6.83 (9)	0.4 (2)
$\log \beta_{110}$	12.68 (7)	7.07 (5)
$\log \beta_{111}$	16.5 (3)	12.2 (2)
$\log \beta_{112}$	21.25 (7)	-
$\log \beta_{12-2}$	4.3 (1)	-1.59 (6)
$\log \beta_{12-1}$	-	5.60 (8)

Tabelle 34:Bruttobildungskonstanten (log  $\beta_{xyz}$  [a]) für Zn<sup>2+</sup>- und Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit L6 in<br/>Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C, Mittelwerte über 6 Messungen)

[a]  $\beta_{xyz} = [M_x L_y H_z] \cdot [M]^{-x} \cdot [L]^{-y} \cdot [H]^{-z}$ . Der in Klammern angegebene Fehler entspricht der dreifachen vom Programm HYPERQUAD ausgegebenen Standardabweichung.

Die bereits in anderen Abschnitten diskutierte hohe Tendenz der Terpyridine zur Bildung von Bis-Komplexen ist offenbar für L6 nicht vorhanden. Nachdem bereits bei der Komplexbildung von L6 mit  $Mn^{2+}$  ein im Vergleich zu den anderen untersuchten Liganden nur geringer Anteil an Bis-Komplexen gebildet wurde (vgl. Abschnitt 2.4.3.7), scheint dies nunmehr auch bei der Komplexbildung von L6 mit Zn<sup>2+</sup> der Fall zu sein.

Die Differenz der individuellen Komplexbildungskonstanten von Mono- und Bis-Komplex mit  $Zn^{2+}$  ist mit  $\Delta(\log K) = \log K_1 - \log K_2 = 9.4$  relativ hoch, dementsprechend erfolgt die Anlagerung eines zweiten Ligandmoleküls an einen bereits gebildeten Mono-Komplex erschwert und der Anteil an Bis-Komplex in den in Abbildung 37 dargestellten Teilchenverteilungen ist im Vergleich zu anderen Liganden relativ niedrig.



Abbildung 37. Mit HySS berechnete Teilchenverteilungen des  $Zn^{2+}$ -L6-Systems bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 1 (links,  $[L]_t = 1.0$  mM) und bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 (rechts,  $[L]_t = 1.0$  mM). Die zur Berechnung verwendeten Konstanten sind die in dieser Arbeit bestimmten.

Bemerkenswert ist die geringe relative Häufigkeit des einfach protonierten Mono-Komplexes ZnLH<sup>3+</sup>, der zu maximal 17 % bei einem pH-Wert von 4.3 vorkommt. Verursacht wird diese relativ geringe Häufigkeit von ZnLH<sup>3+</sup> durch den niedrigeren pK<sub>s</sub>-Wert, den ZnLH<sup>3+</sup> im Vergleich zu den Teilchen ZnLH<sub>2</sub><sup>4+</sup> und ZnL<sup>2+</sup> aufweist (siehe Tabelle 35).

<u>Tabelle 35:</u> pK<sub>S</sub>-Werte für die Mono-Komplexe von L6 mit  $Zn^{2+}$  in Wasser (I = 0.1 M KCl, T = 25 °C).

Spezies	pK <sub>S</sub> -Wert
$ZnLH_2^{4+}$	4.8
ZnLH <sup>3+</sup>	3.8
$ZnL^{2+}$	5.9

Der pK<sub>S</sub>-Wert des Teilchens ZnLH<sub>2</sub><sup>4+</sup> erscheint hier etwas hoch. Normalerweise wird mit zunehmender Protonierung einer Spezies auch eine Zunahme der Acidität erwartet, so dass der pK<sub>S</sub>-Wert von ZnLH<sub>2</sub><sup>4+</sup> kleiner als 3.8 sein sollte. Auch bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 2 ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) dominieren in einem weiten pH-Bereich von 2.3 – 7.0 die Mono-Komplexe. Der vollständig deprotonierte Bis-Komplex entsteht erst ab einem pH-Wert von etwa 6.

#### 2.5 Redoxeigenschaften verschiedener L3 Übergangsmetallkomplexe

Die Redoxeigenschaften der Übergangsmetallkomplexe  $[Mn(L3)_2H_{-2}]^{5+/4+}$ ,  $[Fe(L3)_2H_{-2}]^{5+/4+}$  und  $[Co(L3)_2H_{-2}]^{5+/4+}$  wurden mittels Cyclischer Voltammetrie untersucht. Ziel hierbei war es, das Redoxpotential von M<sup>3+</sup>/M<sup>2+</sup> (M = Mn, Fe, Co) im jeweiligen Bis-Komplex zu bestimmen.

Die cyclovoltammetrischen Messungen mit L3 erfolgten aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des Liganden ausschließlich in Wasser bei einer Ligandkonzentration von  $[L3]_t = 5$  mM, die Metallionenkonzentration betrug jeweils  $[M^{n+}]_t = 2.5$  mM. Die Messungen wurden gegen eine Ag/AgCl Elektrode bei 25 °C durchgeführt, deren Potential in einer 0.01 N NaOH Lösung gegen K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] bestimmt wurde. Die Cyclovoltammogramme wurden jeweils bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten im Bereich von 5 mV/s bis zu 1000 mV/s gemessen.

# $2.5.1 \left[ Mn(L3)_2 H_{-2} \right]^{5+/4+}$

 $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ freien Aquaion Redoxpotential vom liegt Das unter Standardbedingungen bei 1.51 Volt.<sup>79</sup> Das Potential von Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> im Komplex mit unsubstituiertem Terpyridin liegt bei ca. 1.2 V.<sup>69</sup> Für das L3-Mn(III/II) System wurde ein Redoxpotential ähnlicher Größenordnung erwartet. Das Cyclovoltammogramm des [Mn(L3)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>5+/4+</sup> Systems ist in Abbildung 38 dargestellt. Es wurde bei einem pH-Wert von 10.1 aufgenommen, da laut Teilchenverteilung bei diesem pH-Wert bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 2 ([L]<sub>t</sub> = 5 mM) ausschließlich der [Mn(L3)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>4+</sup> Bis-Komplex vorliegt.

Der Reduktionspeak bei ca. -150 mV ist für das System L3-Mn nicht relevant, da er auch in Wasser (c(KCl) = 0.1 M) und in reiner Ligandlösung ([L]<sub>t</sub> = 5 mM, c(KCl) = 0.1 M) auftaucht und sehr wahrscheinlich gerätespezifischer Natur ist.



Abbildung 38. Cyclovoltammogramme des [Mn(L3)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>5+/4+</sup> Systems bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s und einem pH-Wert von 10.1 (Pt-Elektrode).

Die Bedeutung der Peaks bei 380 mV (Oxidationspeak) und bei 180 mV (Reduktionspeak) ist noch ungeklärt, es handelt sich hierbei eventuell um irreversible Oxidation bzw. Reduktion des Liganden im L3-Mn<sup>2+</sup> Komplex (die Aufnahme von Elektronen unter Bildung von Radikalen ist z.B. bei bipy-Komplexen bekannt<sup>80</sup>). Ein CV des reinen Liganden zeigt in diesem Potentialbereich jedoch keine Peaks.

Im Bereich von 750 mV bis 1100 mV findet ein quasireversibler Redox-Prozess statt (Abbildung 38, rechts). Es handelt sich hierbei vermutlich um das Redoxpotential von Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> im Bis-Komplex mit L3. Das Redoxpotential wurde gemessen zu 0.9 V gegen Ag/AgCl und bestimmt zu 1.12 V gegen die Standardwasserstoffelektrode. Das System ist diffusionskontrolliert, wie an der Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit zu erkennen ist (siehe Abbildung 39). Abgebildet ist lediglich die Auftragung des Oxidationspeakstromes gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit, eine

entsprechende Auftragung des Reduktionspeakstromes ergibt für den Korrelationskoeffizienten R = 0.9996.



**Abbildung 39.** Auftragung des Oxidationspeakstroms gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit für das  $[Mn(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  System. Die Auftragung zeigt ein lineares Verhalten, welches typisch für eine diffusionskontrollierte Reaktion ist (pH = 10.1, Pt-Elektrode).

Die pH-Abhängigkeit des bestimmten Redoxpotentials wurde mittels Messungen bei verschiedenen pH-Werten überprüft. Im pH-Bereich von 8 - 11zeigt das Redoxpotential keine Änderung. Bei pH-Werten < 8 nehmen die Peaks an Intensität deutlich ab, bis schließlich bei pH-Werten < 6.5 keine Peaks mehr im CV auftauchen. Ein Vergleich mit der Teilchenverteilung des Systems zeigt, dass bei pH < 8 der Anteil an Bis-Komplex abnimmt, was die verringerte Intensität der CV-Peaks erklärt. Nimmt man Cyclovoltammogramme bei pH-Werten > 11 auf, so zeigt sich auch in diesem Bereich keine Redoxaktivität mehr. Es gibt hier jedoch Hinweise auf ein zerfallen des Komplexes im stark alkalischen Milieu, da sich in der Lösung schon nach kurzer Zeit die Bildung eines weißen Niederschlages zeigte, der sich schnell braun färbte. Daher kann angenommen werden, dass der  $[Mn(L3)_2H_{-2}]^{n+}$  Komplex bei hohen pH-Werten zu Braunstein und freiem Ligand zerfällt.

Bei Kenntnis des  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  Redoxpotentials im Komplex ist es nun möglich, anhand eines Kreisprozesses die Stabilität des  $Mn^{3+}$  [12-2] Komplexes abzuschätzen:

 $\begin{bmatrix} Mn(III)L_{2}H_{-2} \end{bmatrix}^{5+} + e^{-} \xrightarrow{K^{r,cpx}} \begin{bmatrix} Mn(II)L_{2}H_{-2} \end{bmatrix}^{4+} \\ \beta_{12-2}^{III} & \beta_{12-2}^{II} \\ Mn^{3+} + 2 L^{2+} - 2H^{+} + e^{-} \xrightarrow{K^{r,M}} Mn^{2+} + 2 L^{2+} - 2H^{+} \end{bmatrix}$ 

 $\begin{array}{ll} \beta_{12-2}^{III} & : \mbox{Gleichgewichtskonstante für } Mn^{3+} \mbox{ mit } L3 \ ([MnL_2H_2]^{5+}) \\ \beta_{12-2}^{II} & : \mbox{Gleichgewichtskonstante für } Mn^{2+} \mbox{ mit } L3 \ ([MnL_2H_2]^{4+}) \\ K^{r,cpx} & : \mbox{Gleichgewichtskonstante für den Redox-Prozess des Mn-Komplexes} \\ K^{r,M} & : \mbox{Gleichgewichtskonstante für den Redox-Prozess des freien Mangans} \end{array}$ 

Nach Umwandeln des Kreisprozesses in Gleichungen und Anwendung des Nernstschen Gesetzes erhält man folgende, auch für weitere Metallionen gültige Gleichung:  $0.059 \cdot \log\left(\frac{\beta_{12-2}^{II}}{\beta_{12-2}^{II}}\right) = \Delta E$ , wobei  $\Delta E$  die Differenz der Redoxpotentiale

von freiem Metall und komplexgebundenem Metall ist (hier 0.39 V). Der Wert der Stabilitätskonstante  $\beta_{12-2}^{II}$  wurde durch potentiometrische Titration zu -2.61 bestimmt (vgl. Tabelle 19). Demzufolge ergibt sich nun für [Mn(III)L<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>5+</sup> eine Stabilitätskonstante von log  $\beta_{12-2}^{III} = 4.0$ .

Das Ergebnis zeigt eine deutliche Bevorzugung von L3 für  $Mn^{3+}$  im Bis-Komplex und steht im Einklang mit dem aus der Literatur für unsubstituiertes Terpyridin bekannten Komplexbildungsverhalten: Terpyridinkomplexe mit  $Mn^{3+}$  sind wesentlich stabiler als Terpyridinkomplexe mit  $Mn^{2+}$ .<sup>69</sup>

## 2.5.2 [Fe(L3)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>5+/4+</sup>

Das Redoxpotential vom freien Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Aquaion liegt bei 0.77 Volt unter Standardbedingungen.<sup>79</sup> Das Potential von Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> im Komplex mit unsubstituiertem Terpyridin liegt bei ca. 1.1 V und das zweiwertige Kation wird stabilisiert im Vergleich zum freien Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Aquaion.<sup>81</sup> Diese Stabilisierung der niedrigen Oxidationstufe im Komplex durch die Pyridinyl Liganden ist durchaus erwartet und wurde bereits im Abschnitt Komplexbildung besprochen. Für das L3-Fe(III/II) System wurde jedoch trotz des normalerweise Fe<sup>2+</sup> stabilisierenden Grundgerüsts ein erheblich kleineres Redoxpotential erwartet, da es in der Literatur eindeutige Hinweise darauf gibt, dass die N- bzw. O-Substituenten am Terpyridin einen erniedrigenden Einfluss auf das Redoxpotential von Eisen-Terpyridinkomplexen ausüben.<sup>82</sup> Hathcock und Mitarbeiter führten beispielsweise cyclovoltammetrische Messungen mit unterschiedlich substituierten Terpyridinkomplexen  $[Fe(TP)_{2-x}((R)_3TP)_x]^{2+}$ durch, wobei R unter anderem einen Diethylamin-Rest -NEt2 darstellt, mit welchem das jeweilige Terpyridin in 4-, 4'- und 4''-Position substituiert ist. Es zeigte sich eine klare Abhängigkeit des Redoxpotentials von der Anzahl an elektronenschiebenden Substituenten (siehe Abbildung 40). Das Redoxpotential wird pro -NEt<sub>2</sub> Rest um 0.18 V abgesenkt, so dass für den  $[Fe((NEt_2)_3TP)_2]^{2+}$ Komplex ein Potential von 0.12 V gemessen werden kann.

Ein ähnlich gravierender Potentialabfall wurde auch für das hier untersuchte  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  System erwartet, da auch L3 mit elektronenschiebenden Aminresten substituiert ist.

Eine Abschätzung des zu erwarteten Redoxpotentials für  $[Fe(L3)_2H_{-2}]^{5+/4+}$  ist über den bereits bei den Mn-Komplexen erläuterten Kreisprozesses möglich, da die Stabilitätskonstanten für die Komplexe  $[Fe(III)(L3)_2H_{-2}]^{5+}$  und  $[Fe(III)(L3)_2H_{-2}]^{4+}$  bereits potentiometrisch bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 2.4.6).

159



Abbildung 40. Abhängigkeit des Redoxpotentials von Fe-Terpyridin Bis-Komplexen von der Anzahl an Et<sub>2</sub>N Substituenten die sich in 4-, 4'- und 4''-Position des Terpyridins befinden: Je höher die Anzahl an Substituenten, umso niedriger ist das Redoxpotential im entsprechenden Bis-Komplex.

Für die Differenz  $\Delta E = E_M - E_{cpx}$  erhält man  $\Delta E = 0.4$ , woraus sich ein zu erwartendes Redoxpotential von etwa 0.37 V berechnen lässt.

Das Cyclovoltammogramm des  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Systems (Scangeschwindigkeit 100 mV/s, Pt-Elektrode) ist in Abbildung 41 dargestellt.

Das gezeigte Cyclovoltammogramm wurde bei einem pH-Wert von 6.7 aufgenommen, da laut den Teilchenverteilungen bei diesem pH-Wert bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$  : 2 ([L]<sub>t</sub> = 5 mM) ausschließlich Bis-Komplexe vorliegen. Das Cyclovoltammogramm zeigt im Bereich von -150 mV bis 250 mV einen quasireversiblen Prozess, wobei es sich um das Redoxpotential von Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> im Bis-Komplex mit L3 handelt.



Abbildung 41. Cyclovoltammogramm des [Fe(L3)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>5+/4+</sup> Systems bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s und einem pH-Wert von 6.7 (Pt-Elektrode)

Das Redoxpotential wurde zu 0.09 V gegen Ag/AgCl gemessen und zu 0.31 V gegen die Standardwasserstoffelektrode bestimmt. Es kommt also, wie bereits zu erwarten, bedingt durch die Substituenten am Terpyridin, zu einer Erniedrigung des Potentials von 1.1 V im TP-Fe Bis-Komplex auf 0.31 V im L3-Fe Bis-Komplex. Das bestimmte Potential von 0.31 V liegt ungefähr in dem bereits mit Hilfe des Kreisprozess berechneten Wertes.

Um die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom pH-Wert zu bestimmen, wurden CV-Messungen des  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Systems bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Das bestimmte Redoxpotential von 0.31 V ist in einem pH-Bereich von 6.7 bis 9.2 unabhängig vom pH-Wert.

Es handelt sich wie beim bereits untersuchten  $[Mn(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  System um einen diffusionskontrollierten Vorgang ( $R_{pos.Peakstr.} = 0.9997$ ,  $R_{neg.Peakstr.} = 0.9995$ ).

Allgemein betrachtet bestätigen die Ergebnisse der Cyclovoltammetrischen Messungen bereits den aus der Potentiometrie bekannten Sachverhalt bei der Komplexbildung mit Fe: Die Komplexstabilität des Fe(II) Bis- Komplexes von L3 ist kleiner als die des Fe(III) Bis-Komplexes. Durch die Erniedrigung des Redoxpotentials des  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Systems gegenüber dem Redoxpotential des freien Metalls wird die im Abschnitt 2.4.6 aufgestellte Vermutung durchaus gefestigt: Es kommt bei L3 aufgrund seiner Substituenten nicht zu der bei Terpyridinen zu erwartenden hohen Stabilisierung des Fe(II) Komplexes obwohl man eigentlich aufgrund der  $d^6$  low-spin Konfiguration des  $Fe^{2+}$  im Komplex Abschnitt 2.6) und der dadurch hohen (siehe LFSE eine höhere Komplexstabilität erwarten würde.

### 2.5.3 [Co(L3)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>5+/4+</sup>

Das Redoxpotential vom freien  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  Aquaion liegt bei 1.84 Volt unter Standardbedingungen.<sup>79</sup> In wässriger Lösung ist das  $\text{Co}^{3+}$  Ion nicht stabil und wird durch Wasser zu  $\text{Co}^{2+}$  reduziert. In Co Komplexen mit Stickstoffdonoren wird (je nach Koordination) ein niedriges Redoxpotential erwartet: Bei Anwesenheit von Liganden mit mittlerem bis starkem Feld wird Co(II) oft spontan zu Co(III) oxidiert ( $\text{Co}^{2+}$  d<sup>7</sup> hs  $\Rightarrow$  Co<sup>3+</sup> d<sup>6</sup> ls). Dies wird durch die Redoxpotentiale im Allgemeinen bestätigt.<sup>83</sup>

Ein Cyclovoltammogramm des L3-Co(III/II) Systems (Scangeschwindigkeit 100 mV/s, Au-Elektrode) ist in Abbildung 42 dargestellt. Bei einem pH-Wert von 10.0 liegt laut der Teilchenverteilung des Co<sup>2+</sup>-L3 Systems bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$  : 2 ([L]<sub>t</sub> = 5 mM) ausschließlich der deprotonierte Bis-Komplex [Co(L3)<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>]<sup>4+</sup> vor.



Abbildung 42. Cyclovoltammogramm des  $[Co(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Systems bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s und einem pH-Wert von 10.0 (Au-Elektrode)

Das Cyclovoltammogramm zeigt im Bereich von -1000 mV bis 0 mV einen quasireversiblen Prozess, wobei es sich um das Redoxpotential von  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ im Bis-Komplex mit L3 handelt. Das Potential wurde zu -0.52 V gegen Ag/AgCl gemessen und zu -0.28 V gegen die Standardwasserstoffelektrode bestimmt. Das Redoxpotential für das System L3-Co(III/II) liegt demnach in dem zu erwartenden niedrigen Bereich. Es handelt sich auch hier um ein diffusionskontrolliertes System (R<sub>pos.Peakstr.</sub> = 0.9997; R<sub>neg.Peakstr.</sub> = 0.9996).

Um Aussagen über die pH-Abhängigkeit des bestimmten Redoxpotentials machen zu können, wurde cyclovoltammetrische Messungen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Im pH-Bereich von 3.4 bis 11.5 zeigt das Redoxpotential keine pH-Wert Abhängigkeit. Die in dem untersuchten pH-Bereich stattfindenden Protonierungen des Liganden im  $[Co(L3)_2H_2]^{4+}$ 

Komplex zu  $[Co(L3)_2H_{-1}]^{5+}$  und  $[Co(L3)_2]^{6+}$  wirken sich offenbar nicht auf das Redoxpotential aus.

Die Stabilitätskonstante des L3-Co(III) Bis-Komplexes lässt sich bei Kenntnis des Redoxpotentials und unter Verwendung des mittels potentiometrischer Messungen bestimmten logß-Wertes des L3-Co(II) Komplexes ( $\log \beta_{12-2}^{II} = 6.2$ ,  $\Delta E = E_M - E_{cpx} = 2.12$  V) durch Aufstellen des in Abschnitt 2.5.1 erläuterten Kreisprozesses zu  $\log \beta_{12-2}^{III} = 42.1$  berechnen. Der Co<sup>3+</sup>-L3 Bis-Komplex zeigt also die erwartete sehr hohe Stabilität.

#### 2.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse: Redoxeigenschaften von L3

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen von L3-Metallkomplexen sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Komplexe von L3 zeigen ein quasireversibles Redoxverhalten. Des Weiteren zeigen die Peakströme eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel der Scangeschwindigkeit, was typisch für diffusionskontrollierte Vorgänge ist. Verglichen mit unsubstituiertem Terpyridin (TP) liegt das Redoxpotential des  $[Mn(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Komplexes in einem erwarteten Bereich. Die Mn<sup>2+</sup> Bis-Komplexe von TP und L3 sind verglichen mit dem freien Mn<sup>3+/2+</sup> System (E<sub>0</sub> = 1.51 V) offensichtlich die stärker reduzierenden Agenzien, so dass in Terpyridin-Mn Bis-Komplexen [MnL<sub>2</sub>H<sub>-2</sub>] offensichtlich das dreiwertige Kation nach der Gleichung

 $\Delta E^{0} = E^{0}(M) - E_{0}(ML_{2}) = RT/zF \times \ln(\beta_{2}^{III}/\beta_{2}^{II}) = 0.059 \times \log(\beta_{2}^{III}/\beta_{2}^{II})$ stabilisiert wird,  $\beta_{2}^{III}$  and  $\beta_{2}^{II}$  sind dabei die Bildungskonstanten der Bis-Komplexe mit den dreiwertigen respektive den zweiwertigen Kationen.

<u>Tabelle 36.</u> Mittels CV erhaltene elektrochemische Daten für die Redoxpaare  $[Mn(L3)_2H_2]^{5+/4+}$ ,  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  und  $[Co(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  in wässriger Lösung. Die Daten für die TP Komplexe sind der Literatur entnommen bzw. aufgrund von Literaturwerten berechnet.<sup>52,69</sup>

$[ML_2]^{n+/(n-1)+}$	$E_{1/2} \left[ \mathrm{V} \right]^{[\mathrm{a}]}$	$\Delta E_{\rm p}  [{\rm mV}]^{[{\rm b}]}$	$R^{[c]}$	$\log \beta^{II}$	$\log \beta^{III}$
$\left[\mathrm{Mn}(\mathrm{L3})_{2}\mathrm{H}_{-2}\right]^{5+/4+}$	1.12	84, 100	0.9997	-2.61	4.0
$[Mn(TP)_2]^{3+/2+ \text{ Lit: 69}}$	1.3	k. A.	k. A.	9.2	19.7
$[Fe(L3)_2H_{-2}]^{5+/4+}$	0.31	71, 111	0.9997	5.96	12.82
$[Fe(TP)_2]^{3+/2+\text{ Lit: 52}}$	1.1	k. A.	k. A.	20.7	15.1
$[Co(L3)_2H_{-2}]^{5+/4+}$	-0.28	68, 103	0.9997	6.21	42.1

[a] Redoxpotentiale gegen die Standardwasserstoffelektrode.

[b] Abstand des Oxidations- vom Reduktionspeak bei einer Scangeschwindigkeit von 5 mVs<sup>-1</sup> bzw. 1000 mVs<sup>-1</sup>.

[c] Korrelationskoeffizienten für die Gerade der Auftragung I gegen  $(v)^{1/2}$  im Bereich 20 mVs<sup>-1</sup>  $\leq v \leq 1000$  mVs<sup>-1</sup> mit jeweils 12 Datenpunkten pro Redoxpaar.

Für Pyridinyl-Ligandsysteme wird normalerweise eine Stabilisierung des zweiwertigen Kations für Eisenkomplexe erwartet. Das Redoxpotential von  $[Fe(TP)_2]^{3+/2+}$  ist z. B. 1.1 V und Fe<sup>2+</sup> wird im Vergleich zum freien Fe<sup>3+/2+</sup> (E<sub>0</sub> = 0.77) erwartungsgemäß stabilisiert. Für das L3-Eisen System kann jedoch ein Abfall des Redoxpotentials beobachtet werden. Es verschiebt sich von 1.1 V für den Liganden TP auf 0.3 V, so dass im Gegensatz zu TP bei L3 das Fe<sup>3+</sup>-Kation im  $[Fe(L3)_2H_2]^{5+/4+}$  Komplex stabilisiert wird. Diese Verschiebung des Redoxpotentials wird offenbar durch die Einführung der Substituenten verursacht. Die Substitution scheint sich jedoch deutlich weniger auf das Redoxpotential der Bis-Komplexe mit Mn auszuwirken.

# 2.6 Bestimmung des Spinzustands von Übergangsmetallkomplexen von Terpyridin und seinen Derivaten mittels NMR-spektroskopischer Messungen

Bild Spinzustand der Metallzentren Um ein genaueres vom von Metallkomplexen der Terpyridinderivate in Lösung zu erhalten, wurden NMRspektroskopische Messungen mit Übergangsmetallkomplexen der Liganden TP, L1, L2, L3, L4, L5 und L6 durchgeführt. Bei den dabei untersuchten Metallkomplexen handelt es sich um die Mono- und Bis-Komplexe der Liganden mit Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit sowohl einiger Liganden als auch einiger Terpyridinmetallkomplexe wurden die Messungen mit den meisten Metallkomplexen in  $D_2O/d_6$ -DMSO ( $x_{DMSO} = 0.2$ ) durchgeführt. Lediglich die Komplexe von L3 wurden in reinem D<sub>2</sub>O vermessen.

#### 2.6.1 Methode

Methode der Bestimmung Die in dieser Arbeit angewandte der paramagnetischen Suszeptibilität von Substanzen in Lösung mittels NMRspektroskopischer Messungen geht auf D. F. Evans zurück.<sup>84</sup> Dabei wird die durch paramagnetische Substanzen hervorgerufene Verschiebung der Protonenresonanzlinien von inerten Referenzmolekülen gemessen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen diente sowohl in D<sub>2</sub>O als auch in D<sub>2</sub>O/d<sub>6</sub>-DMSO tert-Butanol als Referenzsubstanz. Die Probe beinhaltet dabei 3 % tert-Butanol (interner Standard) und eine Lösung D<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O/d<sub>6</sub>-DMSO der gleichen Konzentration an tert-Butanol dient als externer Standard. Die Messung des externen Standards erfolgt dabei in handelsüblichen NMR-Röhrchen, die zu vermessende Probe befindet sich in einer Glas-Kapillare und

wird in das NMR-Röhrchen gegeben und zusammen mit dem externen Standard vermessen. Man erhält bei der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Vermessung paramagnetischer Proben auf diese Weise eine Resonanzlinie für die Protonen Standards der Methylgruppen des internen und eine weitere Protonenresonanzlinie des externen Standards. In den beiden Lösungen ergeben der Unterschiede in ihren jeweiligen sich dabei aufgrund Volumensuszeptibilitäten X unterschiedliche Verschiebungen.<sup>85, 86</sup>

Der Unterschied zwischen den Frequenzen (δv) korreliert mit den Volumensuszeptibilitäten nach

$$\frac{\delta v}{v_0} = (2\pi/3)\Delta X^{84}$$

Die Auflösung nach der Massensuszeptibilität X<sub>m</sub> der paramagnetischen Lösung ergibt

$$X_{m} = \frac{3}{2\pi m} \cdot \frac{\delta v}{v_{0}} + X_{m}^{0} + X_{m}^{0} \frac{(d_{0} - d_{s})}{m}$$

mit X<sub>m</sub>: Massensuszeptibilität der paramagnetischen Lösung

X<sup>0</sup><sub>m</sub>: Massensuszeptibilität des Lösemittels

d<sub>0</sub>: Dichte des Lösemittels

d<sub>S</sub>: Dichte der paramagnetischen Lösung,

wobei die beiden Terme  $X_m^0$  und  $X_m^0 \frac{(d_0 - d_s)}{m}$  vernachlässigt werden können.<sup>87</sup> Aufgrund des zur Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verwendeten Gerätes Bruker Avance Ultrashield 400 muss der Term  $\frac{3}{2\pi}$  durch den Term  $\frac{-3}{4\pi}$  für supraleitende Magnete ersetzt werden.<sup>88</sup>

Aus der gemessenen Differenz der Verschiebung von internem und externem Standard lässt sich anhand der Formel für einen supraleitenden Magneten

$$\mu_{eff} = \left(\frac{1}{10^3} \cdot \frac{9 \cdot k}{N_0 \cdot \mu_0 \cdot (\mu_B)^2} \cdot \frac{T}{c} \cdot \frac{\delta \nu}{\nu_0}\right)^{1/2}$$

das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  in Bohrschen Magnetonen berechnen mit

$$v_0 = 400 \text{ MHz}$$
  

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$
  

$$N_0 = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$
  

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s}$$
  

$$\mu_B = 9.247 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}.$$

Daraus ergibt sich für  $\mu_{eff}$ :

$$\mu_{eff} = k' \left( T \cdot \frac{\delta v}{c} \right)^{1/2} = 0.00219 \cdot \left( T \cdot \frac{\delta v}{c} \right)^{1/2} \text{ in B. M.}$$

mit T = 298 K

 $\delta v$  = Chemische Verschiebung in Hz

c = eingesetzte Konzentration der paramagnetischen Substanz in mol/l

Um die Genauigkeit der Messmethode zu überprüfen, wurden zunächst <sup>1</sup>H-NMR Messungen mit Übergangsmetallsalzen bekannter Elektronenkonfiguration durchgeführt. Hierzu wurden Lösungen von VO<sup>2+</sup> (d<sup>1</sup>), Ni<sup>2+</sup> (d<sup>8</sup>, 2 ungepaarte Elektronen), Co<sup>2+</sup> (d<sup>7</sup>, high-spin, 3 ungepaarte Elektronen), Fe<sup>2+</sup> (d<sup>6</sup>, high-spin, 4 ungepaarte Elektronen), Mn<sup>2+</sup> (d<sup>5</sup>, high-spin, 5 ungepaarte Elektronen) vermessen und mit Hilfe der für diese Systeme gemessenen Differenz der Verschiebung der Protonensignale von internem und externem Standard und unter Anwendung der obigen Gleichung die effektiven magnetische Moment  $\mu_{eff}$  der Übergangsmetallsalzlösungen berechnet. Abbildung 43 zeigt sowohl die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werte als auch Literaturwerte.<sup>89</sup>

Die gemessenen chemischen Verschiebungen führten nach Anwendung der obigen Gleichung zu den in Abbildung 43 mit × gekennzeichneten Werten. Die theoretischen Werte des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{eff}$  für das jeweilige Metallkation sind mit  $\Delta$  gekennzeichnet (die Balken zeigen dabei das gesamte Gebiet der in der Literatur<sup>89</sup> gemessenen Werte). Die Abbildung macht deutlich, dass die auf dem für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen verwendeten NMR-Spektrometer gemessenen Werte im erwarteten Bereich liegen.



Abbildung 43. Auftragung des nach der Methode von Evans gemessenen effektiven magnetischen Moments  $\mu_{eff}$  gegen die Anzahl an ungepaarten Elektronen.

Aus dem effektiven magnetischen Moment  $\mu_{eff}$  lässt sich mit der Formel  $N \approx -1 + \sqrt{\mu_{eff}^2 + 1}$  die Anzahl an ungepaarten Elektronen (N) in der zu vermessenen Probe berechnen.

Es ist zu erwähnen, dass in den benutzten Formeln lediglich die reinen Spinbeiträge und keine Bahnbeiträge zum magnetischen Moment  $\mu$  berücksichtigt werden, obwohl sich das magnetische Moment aus beiden Beiträgen zusammensetzt. Ebenso wurden diamagnetische Beiträge zum magnetischen Moment vernachlässigt.

### 2.6.2 Komplexe der Liganden mit Mn<sup>2+</sup>

Mangan(II) ist ein Metallkation mit d<sup>5</sup>-Elektronenkonfiguration. In den meisten Mangan(II)-verbindungen liegt das Zentralatom in der Regel im high-spin Zustand mit fünf ungepaarten Elektronen mit einem magnetischen Moment von ca. 5.9 Bohrschen Magnetonen vor. Beispiele hierfür sind das oktaedrische Hexaaqua-Ion  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  oder der oktaedrische Chlorokomplex  $[MnCl_6]^{4-}$ . Da die Spinpaarungsenergie sehr hoch ist, erhält man nur mit den stärksten Liganden, die eine hohe Ligandenfeldaufspaltung bewirken, und nur im oktaedrischen Feld low-spin Komplexe (z. B.  $[Mn(CN)_6]^{4-}$ ).<sup>83,90</sup>

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Messungen der Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit Terpyridinderivaten sind in Tabelle 37 dargestellt. Da die Komplexbildungskonstanten der Mangankomplexe der Liganden bekannt sind (siehe Abschnitt 2.4.3), konnten die Teilchenverteilungen der Mangan(II)-Ligand Systeme für den jeweiligen Ansatz und den jeweiligen pH-Wert mit HySS berechnet werden.

Der Ligand TP bildet mit  $Mn^{2+}$  lediglich einen Mono-Komplex (siehe Abschnitt 2.4.3.1) in dem  $Mn^{2+}$  in der high-spin Elektronenkonfiguration vorliegt.

Bei den Liganden L1, L2, L3, L4 und L6 sind sowohl die gebildeten Mono- als auch die Bis-Komplexe high-spin Komplexe mit jeweils 5 ungepaarten Elektronen.

Da es beim Ansetzen der Proben mit L5 bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1 ([L]_t = 0.04 \text{ M})$  zu einer Niederschlagsbildung kam war es nur möglich den Spinzustand des  $[Mn(L5)_2]^{2+}$  Bis-Komplexes zu bestimmen. Da es sich bei diesem offensichtlich um einen high-spin Komplex mit 5 ungepaarten Elektronen handelt, wird davon ausgegangen, dass der  $[Mn(L5)]^{2+}$  Mono-Komplex ebenfalls ein high-spin Komplex ist, da die Ligandenfeldaufspaltung bei einer N3 O3 Koordination geringer als bei einer N6 Koordination ist.
Tabelle 37:Auflistung der gemessenen Verschiebungen  $\delta v$  der Referenzsignale des internenStandards (tert-Butanol) bei Anwesenheit von  $Mn^{2+}$ , das magnetische Moment $\mu_{eff}$  und die resultierende Anzahl an ungepaarten Elektronen.

Mn <sup>2+</sup>	$M_t$ : $L_t$	pН	δν	Mono-	Bis-	$\mu_{eff}$	N
			[Hz]	Spezies [%]	Spezies [%]	[B.M.]	
ТР	1:1	5.8	1030	96	-	5.94	5.03
	1:2	5.9	569	100	-	6.21	5.29
L1	1:1	4.2	993	81	8	5.90	4.98
	1:2	4.2	1226	56	43	5.85	4.93
L2	1:1	5.6	966	33	33	5.89	4.97
	1:2	5.9	476	6	94	5.86	4.95
L3	1:1	6.9	183	70	15	5.93	5.01
	1:2	6.8	88	2	98	5.85	4.93
L4	1:1	7.2	930	67	17	5.93	5.01
	1:2	8.0	455	17	83	5.86	4.95
L5	1:2	7.5	504	1	99	5.94	5.03
L6	1:1	6.8	982	99	1	5.93	5.01
	1:2	6.7	480	16	84	5.89	4.97

## 2.6.3 Komplexe der Liganden mit Mn<sup>3+</sup>

Mangan(III) ist ein Metallkation mit d<sup>4</sup>-Elektronenkonfiguration. Mangan(III) ist ein starkes Oxidationsmittel und disproportioniert außerdem sehr leicht. Komplexe von Mn<sup>3+</sup> sind gleichfalls wenig stabil.<sup>83</sup> Die meisten Mangan(III)-Komplexe sind high-spin Komplexe, dies wird auch für Mangan(III)-Komplexe der Terpyridinderivate erwartet. Aufgrund der hohen Neigung zur Disproportionierung des Mn(III) wurde beim Ansetzen der Proben besonders darauf geachtet, dass diese möglichst wenig mit Sauerstoff in Berührung kamen und dass sie direkt nach Ansetzen vermessen wurden. Trotz aller Vorsicht gelang es aufgrund von Niederschlagsbildung jedoch nicht, die Mangan(III)-Komplexe von TP und den Liganden L4 (Verhältnis 1 : 1,  $[L]_t = 0.04$  M) und L5 (Verhältnis 1 : 2,  $[L]_t = 0.04$  M) zu untersuchen.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Messungen der Mn<sup>3+</sup>-Komplexe mit Terpyridinderivaten sind in Tabelle 38 dargestellt. Da von Mangan(III)-Komplexen der Terpyridinderivate keine Stabilitätskonstanten bekannt sind, wurde ein ähnliches Komplexbildungsverhalten wie bei der Komplexbildung der Liganden mit Mn<sup>2+</sup> angenommen.

Tabelle 38:Auflistung der gemessenen Verschiebungen  $\delta v$  der Referenzsignale des internenStandards (tert-Butanol) bei Anwesenheit von  $Mn^{3+}$ , das magnetische Moment $\mu_{eff}$  und die resultierende Anzahl an ungepaarten Elektronen.

Mn <sup>3+</sup>	$M_t : L_t$	pН	δν [Hz]	$\mu_{eff}$ [B.M.]	N
L1	1:1	5.9	410	3.89	3.01
	1:2	6.1	280	4.44	3.55
L2	1:1	6.2	626	4.71	3.81
	1:2	6.4	345	4.97	4.07
L3	1:1	4.5	721	4.43	3.57
	1:2	4.6	444	4.86	3.96
L4	1:1	6.1	600	4.63	3.74
L5	1:2	7.1	340	4.92	4.02
L6	1:1	6.7	700	4.99	4.09
	1:2	6.8	355	5.04	4.14

Es wird vermutet, dass bei den Liganden L1, L2, L3, L4 und L6 bei den untersuchten pH-Werten bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 0.04 M) Überwiegend Mono-Komplexe und bei den

Liganden L1, L2, L3, L5 und L6 bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 2 ([L]_t = 0.04 \text{ M})$  überwiegend Bis-Komplexe gebildet werden. Demnach sind sowohl die Mono- als auch die Bis-Komplexe der Liganden mit  $Mn^{3+}$  high-spin Komplexe mit 4 ungepaarten Elektronen.

Für das  $Mn^{3+}$  Zentralatom in den Mono- und Bis-Komplexen von L1 wird trotz der Abweichung der bestimmten Anzahl an ungepaarten Elektronen von der erwarteten Anzahl 4.0 ebenfalls high-spin Zustand angenommen. Die Abweichungen vom erwarteten Wert vor allem bei einem 1 : 1 ([L]<sub>t</sub> = 0.04 M) Ansatz ist wahrscheinlich auf Niederschlagsbildung in der Probe während der Messung zurückzuführen. Es gibt keinen plausiblen Grund, warum das Mn<sup>3+</sup> im Mono-Komplex mit dem Liganden weniger ungepaarte Elektronen aufweisen sollte als im Bis-Komplex.

## 2.6.4 Komplexe der Liganden mit Fe<sup>2+</sup>

Eisen(II) ist ein Metallkation mit  $d^6$ -Elektronenkonfiguration. Bei einer  $d^6$ -Konfiguration erfahren oktaedrische Komplexe mit Liganden, die eine starke Feldwirkung ausüben, die größtmögliche Stabilisierung durch das Ligandenfeld. Eisen(II) ist relativ beständig, wenn auch ein schwaches Reduktionsmittel. Die meisten Fe<sup>2+</sup>-Komplexe sind high-spin Verbindungen, es gibt jedoch Ausnahmen. Beispielsweise sind die Komplexe  $[Fe(phen)_3]X_2$  (phen = 1,10-Phenanthrolin) low-spin Komplexe.<sup>91</sup> Bis-Komplexe von Fe<sup>2+</sup> mit Terpyridinderivaten sind in der Regel ebenfalls low-spin Komplexe, hier kann jedoch durch geeignete Wahl der Substituenten auch ein high-spin Zustand werden.<sup>82,92,93</sup> Favorisierung erzwungen Die hohe der low-spin Elektronenkonfiguration des Fe<sup>2+</sup> in Bis-Komplexen mit Terpyridinderivaten beruht zu einem großen Teil auf den  $\pi$ -Akzeptor und  $\sigma$ -Donor Eigenschaften der

auf dem Pyridinsystem basierenden Liganden welche eine relativ große Feldaufspaltung im Oktaederfeld verursachen.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Messungen der Fe<sup>2+</sup>-Komplexe mit Terpyridinderivaten sind in Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 39:Auflistung der gemessenen Verschiebungen  $\delta v$  der Referenzsignale des internenStandards (tert-Butanol) bei Anwesenheit von Fe<sup>2+</sup>, das magnetische Moment $\mu_{eff}$  und die resultierende Anzahl an ungepaarten Elektronen.

Fe <sup>2+</sup>	$M_t$ : $L_t$	рН	δν	Mono-	Bis-	$\mu_{eff}$	N
			[Hz]	Spezies [%]	Spezies [%]	[B.M.]	
ТР	1:1	5.2	0	-	(50)	0	0
	1:2	5.5	0	-	(100)	0	0
L1	1:1	5.6	0	-	(50)	0	0
	1:2	5.7	0	-	(100)	0	0
L2	1:1	6.0	0	0	50	0	0
	1:2	8.5	0	0	100	0	0
L3	1:1	3.4	464	0	50	3.65	2.78
	1:2	4.5	0	0	100	0	0
L4	1:1	6.7	0	-	(50)	0	0
	1:2	6.6	0	-	(100)	0	0
L5	1:1	7.8	0	16	42	0	0
	1:2	8.1	0	0	100	0	0
L6	1:1	7.5	0	100	0	0	0
	1:2	7.7	0	1	99	0	0

Da die Komplexbildungskonstanten der Eisen(II)-Komplexe der Liganden L2, L3, L5 und L6 bekannt sind (siehe Abschnitt 2.4.5.2) konnten die Teilchenverteilungen der Eisen(II)-Ligand Systeme für den jeweiligen Ansatz und den jeweiligen pH-Wert mit HySS berechnet werden. Für die Liganden L1 und L4 wurde von einem dem TP ähnlichen Komplexbildungsverhalten ausgegangen (Vergleiche Abschnitt 2.4.5.1), so dass in den vermessenen Proben ausschließlich Bis-Komplexe vorliegen sollten.

Da in den Proben mit einem Metall zu Ligand Verhältnisses von  $M_t$ :  $L_t = 1 : 1$  $([L]_t = 0.04 \text{ M})$  bei den Liganden TP, L1, L2, L3, L4 und L5 ausschließlich Bis-Komplexe vorliegen, würde man aufgrund des vorliegenden freien Fe<sup>2+</sup>-Ions in den jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR Spektren eine Verschiebung des Referenzsignals erwarten, die 2 ungepaarten Elektronen entspricht. Die in D<sub>2</sub>O gemessene Probe des Liganden L3 zeigt eine erwartete Verschiebung, wobei der erhöhte Wert (2.8) vermutlich auf Bahnbeiträge zum magnetischen Moment zurückzuführen ist. Bei den in d<sub>6</sub>-DMSO/D<sub>2</sub>O gemessenen Proben konnte jedoch keine kommt Signalverschiebung ausgemacht werden. Hier es zu einem Löslichkeitsproblem des verwenden  $Fe^{2+}$ -Salzes, welches sich in d<sub>6</sub>-DMSO/D<sub>2</sub>O nur sehr wenig löst. Die gebildeten Komplexe hingegen sind gut löslich.

Eine Messung des reinen  $Fe^{2+}$ -Salzes in d<sub>6</sub>-DMSO/D<sub>2</sub>O zeigte, dass hier statt der erwarten Verschiebung für 4 ungepaarten Elektronen lediglich eine Verschiebung auftritt die 0.4 ungepaarten Elektronen entspricht. Die Konzentration des  $Fe^{2+}$ -Ions in Lösung in d<sub>6</sub>-DMSO/D<sub>2</sub>O ist offenbar auch in den gemessenen Proben zu gering, um eine Verschiebung des Referenzsignals zu bewirken.

Ein Sonderfall liegt bei der Komplexbildung des Liganden L6 bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 1 ( $[L]_t = 0.04$  M) vor. Hier liegt laut Teilchenverteilung bei einem pH-Wert von 7.5 zu 100 % der Mono-Komplex vor, bei welchem es sich um einen high-spin Komplex handeln sollte. Hier kam es jedoch innerhalb der Probe zur Bildung eines Niederschlages, so dass hier statt der eigentlich erwarteten Verschiebung für 4 ungepaarte Elektronen keine Verschiebung zu erkennen ist. Der sich nicht absetzende Niederschlag in der Probe stört die Messung derart, dass keine Aussage über den Spinzustand des Mono-Komplexes getroffen werden kann. In den Bis-Komplexen aller untersuchten Liganden mit  $Fe^{2+}$  liegt das Metallzentrum im low-spin Zustand mit 0 ungepaarten Elektronen vor.

## 2.6.5 Komplexe der Liganden mit Fe<sup>3+</sup>

Ein weiteres wichtiges Ion mit 3 d<sup>5</sup>-Konfiguration ist neben  $Mn^{2+}$  das  $Fe^{3+}$ -Ion. Die Spinpaarungsenergie von  $Fe^{3+}$  begünstigt normalerweise die high-spin-Konfiguration und tatsächlich liegen fast alle bekannten Komplexe im high-spin Zustand vor. Zu den wenigen Ausnahmen gehören  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  und  $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ . Die Komplexe von unsubstituiertem TP mit  $Fe^{3+}$  wurden in der Literatur bereits mittels Magnetwaage untersucht. Der  $[Fe(TP)]Cl_3$  Mono-Komplex ist ein highspin Komplex, der Bis-Komplex  $[Fe(TP)_2](CLO_4)_3$  ist im Gegensatz dazu ein low-spin Komplex.<sup>94</sup> Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die  $Fe^{3+}$ -Komplexe der in dieser Arbeit untersuchten Liganden erwartet.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Messungen der Fe<sup>3+</sup>-Komplexe mit Terpyridinderivaten sind in Tabelle 40 dargestellt.

Bei den Komplexen mit Fe<sup>3+</sup> können definitive Aussagen lediglich über die Bis-Komplexe der Liganden gemacht werden. Man kann davon ausgehen, dass alle untersuchten Liganden bei einem Ligand zu Metall Verhältnis von M<sub>t</sub> : L<sub>t</sub> = 1 : 2 ([L]<sub>t</sub> = 0.04 M) überwiegend Bis-Komplexe mit Fe<sup>3+</sup> bilden. Diese sind low-spin Komplexe, womit bei den Messungen jeweils eine Anzahl von etwa einem ungepaarten Elektron zu erwarten wäre. In einigen Fällen wird eine etwas erhöhte Anzahl an ungepaarten Elektronen gemessen, die wahrscheinlich auf das Vorliegen von Mono-Komplex, für den eine high-spin Elektronenkonfiguration zu erwarten wäre, bzw. von freiem Metall in der jeweiligen Lösung hindeutet. Ein erhöhtes magnetisches Moment kann auch auf zusätzliche Bahnbeitrage zurückzuführen sein.

Tabelle 40:Auflistung der gemessenen Verschiebungen  $\delta v$  der Referenzsignale des internenStandards (tert-Butanol) bei Anwesenheit von Fe<sup>3+</sup>, das magnetische Moment $\mu_{eff}$  und die resultierende Anzahl an ungepaarten Elektronen.

Fe <sup>3+</sup>	$M_t$ : $L_t$	pН	δν	Mono-	Bis-	$\mu_{eff}$	N
			[Hz]	Spezies [%]	Spezies [%]	[B.M.]	
ТР	1:1	2.2	274	-	-	3.12	2.28
	1:2	2.6	38	-	-	1.64	0.92
L1	1:1	2.3	507	-	-	4.12	3.24
	1:2	2.5	120	-	-	2.72	1.90
L2	1:1	3.3	446	72	14	3.93	3.05
	1:2	3.9	80	2	98	2.39	1.59
L3	1:1	1.7	524	61	11	3.83	2.96
	1:2	2.1	0	35	63	0	0
L4	1:2	3.5	50	-	-	1.84	1.10
L5	1:1	3.2	352	-	-	3.54	2.68
	1:2	7.2	40	-	-	1.69	0.96
L6	1:1	4.1	235	-	-	2.90	2.07
	1:2	6.6	103	-	-	2.70	1.88

Bei den vermessenen Proben mit einem Ligand zu Metall Verhältnis von  $M_t : L_t = 1 : 1$  ([L]<sub>t</sub> = 0.04 M) können anhand der Ergebnisse keine genauen Aussagen gemacht werden. Da Teilchenverteilungen nur für die Systeme L2-Fe<sup>3+</sup> und L3-Fe<sup>3+</sup> bekannt sind, können in den meisten Fällen lediglich Vermutungen über die in Lösung gebildeten Spezies angestellt werden. So ist aufgrund der bisherigen Kenntnis der komplexbildenden Eigenschaften von Terpyridinderivaten mit anderen Übergangsmetallen zu vermuten, dass sich bei den Liganden TP, L1 und L5 trotz des 1 : 1 Ansatzes Bis-Komplexe (low-spin) bilden, neben denen freies Fe<sup>3+</sup> in Lösung vorliegt. Dies würde die experimentell bestimmte Anzahl von 2 bis 3 ungepaarten Elektronen erklären.

L6 weist bei der Komplexbildung mit  $Fe^{2+}$  und  $Mn^{2+}$  im Gegensatz zu den anderen Liganden keine erhöhte Tendenz zur Ausbildung von Bis-Komplexen auf, so dass man bei einem Ligand zu Metall Verhältnis von  $M_t$ :  $L_t = 1$ : 1 ([L]<sub>t</sub> = 0.04 M) bei pH = 4.1 eigentlich von der Bildung des Mono-Komplexes ausgehen kann. Die bestimmte Anzahl an 2 ungepaarten Elektronen widerspricht dabei den bisherigen Erfahrungen.

## 3 Schlussfolgerungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Synthese der Liganden L1, L2 und L5 durchaus im Labormaßstab durchgeführt werden können. Dabei können L1 und L2 ohne große Schwierigkeiten und in relativ hoher Ausbeute dargestellt werden. Die Synthese und insbesondere die Aufreinigung von L5 erwiesen sich als schwierig, jedoch durchführbar. So musste das dort erhaltene Rohprodukt mehrfach umkristallisiert werden, was die Ausbeute merklich schmälerte. Für zukünftige L5 Synthesen sollte die Reaktionszeit bei der Umsetzung des 4,4"-Bis-chloro-4'-methoxy-[2,2':6',2'']terpyridins zum gewünschten Produkt L5 entsprechend verlängert werden, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Dies würde eventuell nachfolgende Reinigungsschritte ersparen.

Eine vollständige Charakterisierung der synthetisierten Liganden in Lösung war mittels 2D-korrelierten NMR-Spektren möglich. Leider erwies es sich als schwierig, Kristallstrukturen von den untersuchten Liganden zu erhalten. Lediglich von L1 und L5 konnte die Struktur im Festkörper untersucht werden. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche gelang es jedoch nicht, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Liganden L2, L3, L4 und L6 zu erhalten. Die Liganden fielen entweder als Pulver an oder kristallisierten in sehr feinen Nadeln und Büscheln.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die  $pK_s$ -Werte der Liganden in DMSO/Wasser und teilweise auch in Wasser zu bestimmen. Das Ausweichen auf das gemischtwässrige Lösemittel DMSO/Wasser war aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der meisten untersuchten Liganden und um eine gewisse Vergleichbarkeit unter gleichen Bedingungen zu gewährleisten angebracht. Es konnte gezeigt werden, dass der  $pK_s$ -Wert der sich bei den Liganden L1, L2, L3 und L6 in 4'-Position befindlichen OH-Gruppe in Wasser zwischen 8.6 und 10.1 liegt, während er sich in DMSO/Wasser im Bereich von 4.8 bis 7.6 bewegt. Für

die in 4- und 4''-Position befindlichen Amine konnten in Wasser pK<sub>S</sub>-Werte von 5.0 - 8.7 und in DMSO/Wasser (hier kommen die Liganden L4 und L5 hinzu) Werte zwischen 4.8 und 7.6 bestimmt werden. Die pK<sub>S</sub>-Werte der Pyridinstickstoffatome der mit Aminen substituierten Terpyridinderivate sind sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser generell kleiner als 2.0, bei den Derivaten TP, L1 und L4 (keine Aminsubstituenten!) sind die entsprechenden Funktionen basischer und besitzen pK<sub>S</sub>-Werte zwischen 2.0 und 4.7. Es ist hier anzumerken, dass eine genaue Zuordnung der pK<sub>S</sub>-Werte zu den einzelnen Funktionen nicht gemacht werden kann, da mittels der in dieser Arbeit durchgeführten potentiometrischen Titrationen lediglich Makrokonstanten bestimmt werden können. Die in dieser Arbeit gemachte Zuordnung soll lediglich eine Tendenz darstellen und erfolgte nach chemischem Sachverstand und mit den aus der mit dem Liganden L2 durchgeführten <sup>1</sup>H-NMR-Titration gewonnenen Erkenntnissen.

Ein Vergleich der in beiden Lösungsmitteln erhaltenen Ergebnisse zeigt einen eindeutigen Trend: Die bestimmten  $pK_s$ -Werte sind in DMSO/Wasser oftmals kleiner als in Wasser, ein Übergang von Wasser zu DMSO/Wasser bewirkt offenbar eine Erniedrigung der Basizität.

Die Komplexbildung der Liganden mit Mn<sup>2+</sup> und Fe<sup>2+</sup> wurde in dieser Arbeit ausführlich untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass Terpyridinderivate mit Mn<sup>2+</sup> bis auf wenige Ausnahmen sowohl Mono- als auch Bis-Komplexe bilden. Die Komplexbildung mit Mn<sup>2+</sup> ist dabei eher als schwach anzusehen, einige Komplexe zerfallen im alkalischen Medium unter Bildung von Manganhydroxiden. Des Weiteren wurde bei fast allen Liganden sowohl in Wasser als auch in DMSO/Wasser eine relativ hohe Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen festgestellt. Diese Tendenz könnte sich auf die mögliche Anwendung der Mn-Komplexe als Oxidationskatalysatoren negativ auswirken, da man für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid zumindest eine freie Koordinationstelle am Metallzentrum benötigt. Lediglich der Ligand L6 weist ein eher klassisches Komplexbildungsverhalten auf, dort ist die Anlagerung eines zweiten Liganden an einen bereits gebildeten Mono-Komplex nicht begünstigt.

Die Substitution des TPs in 4- und 4" Position mit elektronenschiebenden Aminresten bringt eine signifikante Erhöhung der Stabilitäten der Mn<sup>2+</sup>-Komplexe mit sich. Eine Methylierung der OH-Funktion der Liganden L1 und L2 bewirkt eine weitere Erhöhung der Komplexstabilitäten.

Im Gegensatz zu der Komplexbildung mit  $Mn^{2+}$  entstehen bei der Komplexbildung mit Fe<sup>2+</sup> äußerst stabile Komplexe, die mit einigen Liganden (TP, L1 und L4) schon im stark Sauren Milieu gebildet werden. Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten war für diese Komplexe im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Stabilität der Fe<sup>2+</sup>-Komplexe von L2, L3, L5 und L6 konnte jedoch bestimmt werden. Die genannten Liganden zeichnen sich zwar ebenfalls durch die Bildung stabiler Fe<sup>2+</sup>-Komplexe aus, jedoch beginnt diese erst bei pH-Werten von etwa 2.3. Die Tendenz zur Bis-Komplexbildung ist bei Fe<sup>2+</sup> derart erhöht, dass die Liganden fast ausschließlich Bis-Komplexe bilden. Die Ausnahme ist auch hier wieder der Ligand L6 mit eher klassischem Komplexbildungsverhalten. Die Methylierung der OH-Funktion des Liganden L2 bewirkt auch bei der Komplexbildung mit Fe<sup>2+</sup> eine geringfügige Erhöhung der Komplexstabilität.

Die Untersuchung der Metallkomplexe im Festkörper erwies sich als äußerst schwierig. Es wurden zahlreiche Kristallisationsversuche in verschiedenen Medien durchgeführt. Allerdings führten diese Experimente nicht zu den gewünschten Ergebnissen. In einigen Fällen konnten unter dem Mikroskop betrachtet sehr schöne Kristalle erhalten werden, die sich jedoch als nicht geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen. Lediglich von einem L1-Mn-Bis-Komplex konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden.

Am Beispiel von L3 wurde das Irving-Williams Verhalten von Terpyridinderivaten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass L3 mit den Übergangsmetallen Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> Komplexe bildet. Die mit zweiwertigen Metallkationen gebildeten Mono-Komplexe verhalten sich entsprechend der Irving-Williams-Reihe. Die Komplexstabilitäten steigen bis zum Cu<sup>2+</sup> an und nehmen zum Zn<sup>2+</sup> hin erneut ab. Die Ausnahme stellt hier Fe<sup>2+</sup> dar, welches keine Mono-Komplexe bildet. Für die Bis-Komplexe der zweiwertigen Übergangsmetallkationen konnte ein Verhalten entgegen der Irving-Williams-Reihe festgestellt werden. Hohe individuelle Komplexbildungskonstanten weisen hier die Co<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup>-Komplexe auf. Die Stabilität des Bis-Komplexes mit Cu<sup>2+</sup> ist so stark erniedrigt, dass sogar die **Bis-Komplexes** mit Zn<sup>2+</sup> höher des individuelle Stabilität ausfällt. Erwähnenswert ist auch die schwache Stabilität der Mn<sup>2+</sup>-Komplexe. Sowohl Mono- als auch Bis-Komplexe mit  $Mn^{2+}$  besitzen im Vergleich zu den anderen untersuchten Übergangsmetallkomplexen die geringsten Stabilitäten. Dieser Sachverhalt wird aufgrund der Irving-Williams-Reihe auch so erwartet. Es kann vermutet werden, dass es sehr schwierig ist Terpyridinderivate herzustellen, die mit Mn<sup>2+</sup> stabilere Komplexe bilden als mit anderen Übergangsmetallkationen. Wie die Kristallstrukturen der Bis-Komplexe mit L1 gezeigt haben, ist die Kavität des Terpyridinsystems für das Mn<sup>2+</sup>-Ion zu klein.

Die Redoxeigenschaften eines mit Aminresten substituierten Terpyridinderivats wurden ebenfalls am Beispiel von L3 untersucht. Dabei zeigte sich, dass die bestimmten Potentiale der Co<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup>-Bis-Komplexe durchaus in einem für Terpyridine erwarteten Bereich liegen. Des Weiteren konnten die Untersuchungen von Hathcock und Mitarbeitern bestätigt werden: Das Redoxpotential des Fe-Bis-Komplexes fällt bei Substitution des Terpyridins mit elektronenschiebenden Resten massiv ab.

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Oxidationskatalysatoren scheinen einige Terpyridinderivate gut und einige nur bedingt geeignet zu sein. Die Mangankomplexe der Liganden TP und L4 beispielsweise sind im alkalischen nicht stabil genug und zerfallen leicht zu Manganhydroxiden. Die

182

Liganden L1, L2 und L5 zeichnen sich durch höhere Komplexstabilitäten im alkalischen Milieu aus, jedoch wirkt sich hier die hohe Tendenz zur Bis-Komplexbildung negativ aus. Die Liganden L3 und L6 scheinen aufgrund der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse am besten für eine potentielle Anwendung in der Oxidationskatalyse geeignet. L3 und seine Mangankomplexe zeichnen sich durch hohe Wasserlöslichkeit und eine geringere Tendenz zur Bildung von Bis-Komplexen aus und L6 besticht durch sein im Vergleich zu den anderen Derivaten eher klassisches Komplexbildungsverhalten. So beträgt bei einem Metall zu Ligand Verhältnis von Mn<sub>t</sub> : L6<sub>t</sub> = 1 : 1 ([L]<sub>t</sub> = 1.0 mM) der Anteil an Mono-Komplex bei einem pH von 10 nahezu 100 %, was aufgrund der so stets vorhandenen freien Koordinationsstellen beste Vorraussetzungen für die Aktivierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> darstellt. Des Weiteren bildet L6 von allen untersuchten Liganden die stabilsten Mangan(II)-komplexe.

Vorraussetzung für eine gut funktionierende Katalyse ist jedoch in allen Fällen ein mit anderen Übergangsmetallionen wenig belastetes Waschwasser, da die Mangankomplexe deutlich schwächer als andere Übergangsmetallkomplexe sind.

## **4 Experimenteller Teil**

#### 4.1 Elementaranalysen

Ein Teil der Elementaranalysen wurde von Frau H. Feuerhake an einem Elemental Analyzer CHN-900 der Firma LECO durchgeführt (Institut Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes). Hierzu wurden 1-2 mg der zu bestimmenden Substanz eingewogen und im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Bestimmung des Kohlenstoff- bzw. des Wasserstoffgehalts erfolgte durch  $CO_2$ -bzw. H<sub>2</sub>O-Bestimmung in einer Infrarot-Zelle. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts erfolgte durch N<sub>2</sub>-Bestimmung in einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle.

Ein weiterer Teil der Elementaranalysen wurde von Herrn A. Zaschka an einem vario EL der Firma elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Hierzu wurden die zu bestimmenden Proben durch oxidative Verbrennung in die Oxidationsprodukte CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO und NO<sub>2</sub> aufgeschlossen, die Stickoxide werden anschließend zu N<sub>2</sub> reduziert. Als Detektionseinheit dient eine besonders empfindliche Wärmeleitfähigkeitsmesszelle, in der nacheinander die Anteile an N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bestimmt werden.

#### 4.2 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker Avance DRX500 bei 500.13 MHz für <sup>1</sup>H- und 125.9 MHz für <sup>13</sup>C-Messungen und mit einem Bruker Avance Ultrashield 400 bei 400.13 MHz für <sup>1</sup>H- und 100.6 MHz für <sup>13</sup>C-Messungen. Die Messtemperatur betrug 303 K wenn keine anderen Angaben

gemacht wurden. Das verwendete Lösemittel ist in Klammern bei den angegebenen Resonanzen vermerkt. Spektren bei verschiedenen pH\*-Werten wurden durch Zugabe von DCl, KOD oder NaOD zur jeweiligen Probe erhalten. Die Messung des  $pH^*$ -Wertes erfolgte mit einer im wässrigen Medium kalibrierten Glaselektrode der Firma Metrohm (Dreipunktkalibrierung mit Standardpuffern pH 4.0, pH 7.0, pH 10.0 der Firma Fluka AG). Chemische Verschiebungen sind in ppm bezüglich TMS = 0 ppm oder TMPS = 0 ppm als interner Standard angegeben. Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, wobei die Multiplizitäten der Signale mit s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, dt = Doppeltriplett, q = Quartett und m = Multiplett abgekürzt sind. Die Anzahl der Protonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurde aus den Integralen bestimmt.

#### 4.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte mit einem Zweistrahlspektrometer Uvikon 941 der Firma Kontron Instruments bei 25 °C in 1 cm Quarzküvetten. Die Absorption der Proben sollte dabei zwischen 0.2 und 1.0 liegen. Das verwendete Lösemittel ist bei den UV/Vis-Daten mit angegeben. UV/Vis-Titrationen wurden an einem Tidas-UV NIR/100-1 Diodenarray-Spektrophotometer der Firma J&M mit einer Hellma Tauchsonde (Schichtdicke 1 cm Strahlendurchgang) durchgeführt.

#### 4.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem Bruker Vektor 22 MIR mit einer ATR-Einheit aufgenommen. Die Signallagen sind in cm<sup>-1</sup> angegeben und breite Signale mit br abgekürzt.

#### 4.5 Cyclische Voltammetrie

Die Aufnahmen der Cyclovoltammogramme erfolgten an einem Zellstand BAS C2 mit einem Potentiostaten 100BW 2 unter Verwendung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, eines Platindrahtes als Gegenelektrode und einer Gold- oder Platinarbeitselektrode. Die Messgeräte stammen von der Firma Bioanalytical Systems Inc. Als Referenz diente im wässrigen Medium Kaliumhexacyanoferrat, dessen Potential gegen NHE in 0.01 N NaOH zu 460 mV bestimmt wurde.<sup>79</sup> Um eine pH-Konstanz zu gewährleisten, wurden verschiedene Messungen mit bezüglich Redox- und Komplexierungseigenschaften inerten Puffern durchgeführt. Bei den verwendeten Puffern handelt es sich um CAPS (3-(Cyclohexylamino)-1-propansulfonsäure; pH-Bereich 9.7 - 11.1), MES (2-Morpholinoethansulfonsäure; pH-Bereich 5.8 -6.5) und MOPS (3-Morpholino-1-propansulfonsäure; pH-Bereich 6.5 - 7.9).<sup>95</sup>

#### 4.6 Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. V. Huch (Institut für anorganische Chemie, Universität des Saarlandes) auf einem Stoe IPDS oder Stoe STADI 4 gemessen. Die Messtemperatur ist im kristallographischen Anhang jeweils vermerkt. Zur Strukturlösung wurde das Programm SHELXS97 und zur Strukturverfeinerung das Programm SHELXL97 verwendet.<sup>96</sup>

#### 4.7 Verwendete Chemikalien

Die zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden entweder bei der Firma FLUKA oder bei der Firma Aldrich in größtmöglicher Reinheit käuflich erworben und ohne vorherige Reinigung benutzt. Als weitere Lösemittel kamen handelsübliche Produkte der Firma FLUKA und chemisch reine Lösemittel des zentralen Chemikalienlagers der Universität des Saarlandes zum Einsatz, welche vor Gebrauch destilliert wurden. Die Liganden L1, L2, L3, L4, L5 und L6 wurden teilweise selbst synthetisiert und zum Teil von der Firma Ciba Spezialitätenchemie Grenzach GmbH zur Verfügung gestellt. 4-Chlorpicolinsäureethylester wurde von der Firma Ciba Spezialitätenchemie Grenzach GmbH zur Verfügung gestellt. DMSO: FLUKA, puriss p. a. ACS; 99.9 %

d<sub>6</sub>-DMSO: Aldrich, 99.9 % D

Metallsalze: FLUKA, Sigma Aldrich

#### 4.8 Potentiometrische Titrationen

Potentiometrische Titrationen wurden mit einem pH-Meter 713 oder 780 der Firma Metrohm AG und einer pH-Einstabmesskette 6.0222.100 oder 6.0232.100 (Metrohm AG) mit interner AG/AgCl-Referenzelektrode durchgeführt. Titriert wurden jeweils 50 ml Lösung (50 ml Vollpipette) mit 0.1 M KOH oder 0.1 M HCl Maßlösungen der Firma Merck. Es wurden sowohl fertig angesetzte Titrationslösungen (Titrationen im wässrigen Medium) als auch selbst mittels Titrisol angesetzte Lösungen (Titrationen im partiell wässrigen Medium) verwendet. Die Zugabe des Titranden erfolgte computergesteuert mit einer Kolbenbürette 665 oder 765 der Firma Metrohm AG. Die Ionenstärke der Titrationslösungen wurde mittels eines Inertelektrolyten (KCl) auf 0.1 M eingestellt.

Die Konstanz des Referenzpotentials der pH-Elektrode wurde durch eine Kalibriertitration vor und nach jeder Messung kontrolliert. Hierzu wurden jeweils 50 ml einer 2 mM Eichsäurelösung (HCl), deren Ionenstärke ebenfalls auf 0.1 M (KCl) eingestellt war, mit 0.1 M KOH titriert. Die Auswertung der Kalibriermessung mit dem Programm TITKURVE<sup>97</sup> lieferte das Standardpotential E<sup>0</sup> der Elektrode sowie das pK<sub>w</sub>. Dabei ist anzumerken, dass das mittels TITKURVE bestimmte pK<sub>w</sub> lediglich zu Kontrollzwecken dient und für die Auswertung der potentiometrischen Messungen stets der Literaturwert des entsprechenden Mediums eingesetzt wurde.

Zur automatisierten Aufnahme der Daten und zur Steuerung der Zugabe des Titranden wurde das Programm Messlabor verwendet.<sup>98</sup>

Alle Titrationen wurden in thermostatisierten Gefäßen bei einer Temperatur von 25 °C und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wobei das Schutzgas durch eine Waschflasche geleitet wurde, die eine Lösung der gleichen Inertsalzkonzentration der zu messenden Lösung enthielt. Potentiometrische Messungen mit Fe<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Herstellung der Titrationslösungen erfolgte jeweils in 110 ml Messkolben. Dabei wurden Inertsalz und Ligand in Pulverform abgewogen. Von L3 wurde zum Ansetzten der Titrationslösungen eine Stammlösung hergestellt, deren Gehalt mittels potentiometrischer Titrationen bestimmt wurde. Die Titrationslösungen wurden vor den Messungen mit 1 M HCl auf einen pH-Wert von etwa 2.3 eingestellt. Die Zugabe von Metallionen zu den Titrationslösungen erfolgte mit Hilfe von Stammlösungen des jeweiligen Metalls, von denen jeweils entsprechende Mengen abgewogen wurden.

#### 4.9 Titrationen im partiell wässrigen Medium

Die Messungen im partiell wässrigen DMSO wurden bei einem Molenbruch von  $x_{DMSO} = 0.2$  durchgeführt. Aufgrund der relativ hohen Volumenkontraktion, die sich beim Mischen von DMSO und Wasser einstellt, wird für die Herstellung von jeweils einem Liter Lösung 509.12 ml (= 557.83g) DMSO und 515.98 ml (= 514.45 g) Wasser bei einer Temperatur von 25 °C benötigt.

Für das Titrationsmittel (0.1 M KOH bei alkalimetrischen Titrationen und 0.1 M HCl bei acidimetrischen Titrationen) wurde unter Stickstoffatmosphäre zunächst die entsprechende Menge an DMSO in einem 1 L Messkolben eingewogen ( $\delta_{DMSO, T=25} = 1.09566 \text{ g/cm}^3$ ), dann das entsprechende Titrisol hinzugegeben und der Kolben mit entgastem Wasser (Wasser wurde mit Argon jeweils über einen Zeitraum von 24 h entgast) aufgefüllt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde der Kolben sukzessive mit entgastem Wasser bis zur Volumenkonstanz aufgefüllt. Um eine Volumenkonstanz zu gewährleisten wurde der Messkolben bei 20 °C im Wasserbad über Nacht temperiert. Nach erneutem Auffüllen mit entgastem Wasser bis zur Eichmarke kann die hergestellte Lösung verwendet werden.

Zur Herstellung der Eichsäure wurde nach dem Abwiegen der entsprechenden Menge des Inertsalzes KCl ebenfalls zuerst die entsprechende Menge an DMSO eingewogen, danach zur Herstellung einer 2 mM Salzsäurelösung die entsprechende Menge Salzsäure aus einer 1 M HCl-Lösung mit einer Eppendorfpipette zugegeben und mit Wasser bis zur Eichmarke des Messkolbens aufgefüllt. Danach wurde wie im obigen Abschnitt bei der Herstellung des Titrationsmittels verfahren. Die Herstellung der Titrationslösungen erfolgte jeweils in 110 ml Messkolben. Zuerst wurden die entsprechenden Mengen Inertsalz (KCl) und Ligand abgewogen und anschließend eine entsprechende Menge an HCl zugegeben. Danach wurde wie in den vorigen Abschnitten beschrieben verfahren: Einwaage von DMSO und anschließende Zugabe von Wasser bis zur Volumenkonstanz. Zur Herstellung von Titrationslösungen die neben Ligand auch Metallionen enthalten, wurde nach dem Abwiegen von Inertsalz und Ligand zusätzlich eine entsprechende Menge an Metallionen aus einer Metallionen Stammlösung zugegeben.

#### 4.10 Spektrophotometrische Titrationen

Die spektrophotometrischen Titrationen wurden mit einem Diodenarray Spektrophotometer Tidas UV-NIR 100/1 der Firma J&M aufgenommen. Als Küvette diente eine über einen Lichtleiter mit dem Spektrophotometer verbundene Ultra-Mini Tauchsonde 661.622 UV mit 10 mm Küvettenlänge (2 x 5 mm Strahlendurchgang) der Firma Hellma.

Die Durchführung der kontinuierlichen pH-abhängigen Titrationen erfolgte analog der in Abschnitt 4.8 beschriebenen Vorgehensweise.

Bei diskontinuierlichen spektrophotometrischen Titrationen unterhalb pH = 2 wurden alle Spektren einzeln aufgenommen. Die jeweiligen pH-Werte wurden aus den zugegebenen Säuremengen berechnet. Die pH-Werte wurden durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an 0.1 M HCl- und 0.1 M KCl-Lösungen eingestellt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Ionenstärke in allen Lösungen auf 0.1 M eingestellt war. Die Zugabe der unterschiedlichen Mengen an HClund KCl-Stammlösung erfolgte mit einer Eppendorf Multipette plus. Die entsprechenden Mengen an Metallkomplexstammlösung wurden mit einer Eppendorfpipette [100 – 1000 µl] zudosiert. Zusätzlich wurde der pH-Wert der so erhaltenen Lösungen mit einer pH-Einstabmesskette 6.0222.100 oder 6.0232.100 mit interner Ag/AgCl-Referenzelektrode der Firma Metrohm AG überprüft. Die Abweichungen des berechneten pH-Wertes zu dem bestimmten pH-Wert lagen stets unter 0.01 pH-Einheiten.

Da die diskontinuierlichen Titrationen im partiell wässrigen Medium erfolgten, wurden entsprechend gemischtwässrige 0.1 M HCl- und KCl-Stammlösungen verwendet. Die jeweilige Metallkomplexstammlösung wurde ebenfalls im partiell wässrigen Medium angesetzt.

# 4.11 Bestimmung des Spinzustands von Übergangsmetallkomplexen von Terpyridinderivaten mittels NMR-spektroskopischer Messungen

Die Experimente erfolgten nach der Methode von Evans.<sup>84</sup> Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen diente sowohl in D<sub>2</sub>O als auch in D<sub>2</sub>O/d<sub>6</sub>-DMSO tert-Butanol als Referenzsubstanz. 3 % des tert-Butanols werden dabei in die Probe integriert (interner Standard) und eine Lösung D<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O/d<sub>6</sub>-DMSO Lösung der gleichen Konzentration an tert-Butanol dient als externer Standard. Die Messung des externen Standards erfolgt dabei in handelsüblichen NMR-Röhrchen (18 cm Länge, 5 mm Durchmesser), die zu vermessende Probe befindet sich in einer Glas-Kapillare und wird in das NMR-Röhrchen gegeben und zusammen mit dem externen Standard vermessen.

Die Proben wurden in 1.5 ml Eppendorf Gefäßen wie folgt angesetzt: Die Menge an Ligand (jeweils 0.04 mmol) wurde mit der entsprechenden Menge an Metallsalz (0.02 mmol bei einem 1 : 2 Ansatz und 0.04 mmol bei einem 1 : 1 Ansatz) direkt im Eppendorf Gefäß eingewogen. Anschließend erfolgte des Lösungsmittels. Bei Messungen in reinem D<sub>2</sub>O wurden 970  $\mu$ l an D<sub>2</sub>O und 30  $\mu$ l an tert-Butanol hinzugegeben. Bei Messungen im gemischtwässrigen Medium wurden 509  $\mu$ l d6-DMSO und 486  $\mu$ l D<sub>2</sub>O gefolgt von 30  $\mu$ l tert-Butanol hinzugegeben. Die Herstellung des externen Standards erfolgte in der gleichen Art und Weise, jedoch ohne Ligand und Metallsalz hinzuzusetzen. Es wurden jeweils 600  $\mu$ l des externen Standard in ein NMR-Röhrchen gegeben. Die Probenlösung wurde mit Hilfe einer Spritze und einer dünnen Kanüle in eine auf eine Seite offene Glaskapillare (Marienfeld, Kapillarröhrchen für Schmelzpunkt-Bestimmung, 100 × 1.2 mm) gefüllt, die mit Parafilm verschlossen wurde. Nach Vermessen des externen Standards im NMR-Spektrometer (<sup>1</sup>H-NMR Spektrum), wurde die Kapillare mit der Probenlösung in das NMR-Röhrchen gegeben und ein weiteres <sup>1</sup>H-NMR Spektrum aufgezeichnet.

#### 4.12 Synthesevorschriften

#### 4.12.1 Synthese von 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion



Kalium-tert.-butoxid (7.43 g, 66.2 mmol) wurde in einer Stickstoffatmosphäre in 45 ml m-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension ließ man bei einer Ölbadtemperatur von 55 °C innerhalb von drei Stunden eine Lösung von 2-Picolinsäure-ethylester (10.0 g, 66.2 mmol)

und Aceton (1.75 g, 30.1 mmol) in 30 ml m-Xylol zutropfen. Aus der weißen Suspension entstand eine dickflüssige orange-rote Mischung. Man ließ eine Stunde bei 55° C Badtemperatur und anschließend 18 h bei Raumtemperatur rühren.

Zu der Reaktionsmischung gab man nacheinander innerhalb von 15 Minuten 90 ml bidest. Wasser und 1 ml 4 molare Natronlauge. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 40 ml bidest. Wasser extrahiert und verworfen. Die vereinigten wässrigen Phasen (rotbraune klare Lösung) wurden mit 10 ml 1 molarer Salzsäure und ca. 2 ml Eisessig neutral gestellt, wobei das gelbe Produkt unter Bildung einer dickflüssigen Suspension ausfällt. Das Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum bei 40 °C (Ölbad) für 3 – 4 Tage getrocknet. Durch erneutes Ansäuern des Filtrates mit ca. 1 ml Eisessig konnte eine 2. Fraktion des Produktes erhalten werden. Man erhielt 1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion als gelben Feststoff (6.34 g, 79 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 8.75-8.72 (m, 2H); 8.06-8.02 (m, 4H); 7.62-7.60 (m, 2H); 7.44 (m, 1H); 6.87 (m, 1H); 4.51 (m, 2H)
IR (cm<sup>-1</sup>) 1605 (m); 1557 (s); 1444 (m); 1371 (m); 1277 (m); 1145 (s); 1073 (w); 993 (w); 982 (w); 834 (w); 784 (s); 731 (m); 646 (w).
CHN C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2/3 H<sub>2</sub>O (280.28 g/mol), berechnet [%]: C 64.28, H 4.80, N 10.0; gefunden [%] C 64.10, H 4.28, N 10.23.

#### 4.12.2 Synthese von 1'H-[2,2';6',2'']Terpyridin-4-on (L1)



1,5-Di-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion (5.20 g, 19.4 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre mit Ammoniumacetat (10.46 g, 135.1 mmol, 7 Äqu.) in 115 ml absolutem Ethanol in der Hitze gelöst und für 24 h unter Rückfluss gekocht. Die braun-schwarze Lösung wurde am

Rotationsverdampfer bei 50 mbar und 40 °C auf 1/3 ihres Volumens eingeengt und im Eisbad ca. 1 Stunde lang gekühlt. Das auskristallisierte Rohprodukt (L1-Essigsäure Addukt) wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Zur Reinigung durch Umfällung wurde das graue Pulver in ca. 150 ml dest. Wasser suspendiert und so lange mit NaOH versetzt bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde mit 1 M HCl wieder neutralisiert (pH  $\sim$  7), das Produkt so erneut ausgefällt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 1'H-[2,2';6'2'']Terpyridin-4'-on (L1) als gebrochen weißen Feststoff (3.77 g, 78% Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 10.99 (s, 1H); 8.72 (d, 2H); 8.61 (d, 2H); 8.01 (m, 2H); 7.90 (s, 2H); 7.49 (m; 2H) <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 165.84; 156.47; 155.11; 149.12; 137.16; 124.19; 120.67; 108.03 IR: 1580 (m), 1431(m), 1365 (m), 1248 (w), 1208 (w), 1083 (m), 989 (m), 859 (m), 785 (s), 735 (m) CHN  $C_{15}H_{11}N_{3}O$  (249.27 g/mol), berechnet [%]: C 72.28, H 4.45, N 16.86, gefunden [%]: C 72.00, H 4.47, N 16.53

#### 4.12.3 Synthese von L1·Essigsäure Kristallen

500 mg des auskristallisierten L1-Rohproduktes (siehe Synthese von 1'H-[2,2';6'2'']Terpyridin-4'-on (L1)) wurden in der Hitze in wenig absolutem Ethanol gelöst. Aus der bräunlichen Lösung kristallisierten bei Raumtemperatur nach wenigen Tagen kleine, farblose, nadelförmige Kristalle aus.

CHN: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sup>•</sup>CH<sub>3</sub>COOH (309.33 g/mol), berechnet [%]: C 66.01, H 4.89, N 13.58, gefunden [%]: C 65.81, H 4.74, N 13.68

#### 4.12.4 Synthese von 1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion



Natriumhydrid (1.5 g, 37.5 mmol, 60%-ige Suspension in Öl) wurde unter Stickstoff zweimal mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend in 30 ml absolutem THF suspendiert. 4-Chlorpicolinsäureethylester (5.0 g, 26.9

mmol) und Aceton (792 µl, 10.8 mmol) wurden in 20 ml THF gelöst und bei 40 - 45 °C innerhalb von zwei Stunden zu der vorgelegten Natriumhydrid-THF Suspension getropft. Während der Reaktion erfolgte ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von hellgelb über rot-orange bis rotbraun. Nach Beendigung der Zugabe wurde 30 min. bei 40-45 °C gerührt. Die Mischung wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in 90 ml Eiswasser gegossen. Zu der entstandenen orangenen Suspension wurde unter Rühren innerhalb von 30 min. 3 molare Salzsäure getropft bis eine hellgelbe Färbung entstanden war und der pH-Wert der Mischung bei ca. 7 lag. Das dabei ausfallende Reaktionsprodukt wurde bei 0 °C abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. 1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion Man erhielt als gelben Feststoff (3.20 g, 88 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), Enol Tautomer: 8.60 (d, J = 5.3 Hz, 2H); 8.05 (d, J = 1.9 Hz, 2H); 7.48-7.45 (m, 2H); 6.95 (s, 2H).

IR (cm<sup>-1</sup>) 1615 (m); 1563 (s); 1545 (s); 1438 (m); 1372 (s); 1153 (s); 984 (w); 822 (s).

CHN  $C_{15}H_{10}N_2O_3Cl_2 \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O$  (364.17 g/mol), berechnet [%]: C 49.47, H 3.60, N 7.69; gefunden [%] C 49.46, H 3.13, N 7.33.

#### 4.12.5 Synthese von 4,4"-Bis-Chloro-1'H-[2,2":6',2"]terpyridin-4'-on



1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion (3.1 g, 9.2 mmol) wurde in 2-Propanol (110 ml) suspendiert und mit wässriger Ammoniak-Lösung (9.5 ml einer 25 %igen Lösung) versetzt. Die Mischung wurde für 7 ½ Stunden

auf 70 °C erhitzt. Während dieser Zeit gab man alle 1.5 Stunden zusätzliche Ammoniak-Lösung hinzu (5 x 3 ml, Zugabe erfolgte jeweils bei ca. 50 °C) und ließ anschließend bei 70 °C über Nacht rühren. Es entstand eine klare rot-braune Lösung, welche am Rotationsverdampfer auf 2/3 ihres Volumens eingeengt wurde. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung im Eisbad wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit wenig kaltem 2-Propanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 4,4"-Bis-Chloro-1'H[2,2':6'2'']terpyridine-4'-on als gebrochen weißen Feststoff (1.64 g, 56 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 11.15 (s, 1H); 8.67 (d, J = 5.3 Hz, 2H); 8.59 (s, 2H); 7.88 (s, 2H); 7.64-7.62 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 166.2; 156.7; 155.3; 150.6; 144.1; 124.2; 120.6; 109.2.

IR (cm<sup>-1</sup>) 1572 (m); 1549 (s); 1432 (w); 1340 (w); 1205 (m); 989 (w); 874 (w); 824 (m); 757 (s).

CHN C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub> · <sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O (327.16 g/mol), berechnet [%]: C 55.07, H 3.08, N 12.84; gefunden [%] C 55.23, H 3.31, N 12.80.

# 4.12.6 Synthese von 4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-1'H-[2,2':6',2"] terpyridin-4'-on (L2)



4,4''-Bis-Chloro-1'H[2,2':6'2'' ]terpyridine-4'-on (3.6 g, 11.3 mmol) wurde in 2-Methyl-2-Butanol (57 ml) suspendiert. 2-Methylaminoethanol (17.35 g, 0.23 mol, 20 Äqu.) und

trockenes Zinkchlorid (46 mg, 0.3 mmol, 0.03 Äqu.) wurden hinzugegeben und die Mischung für zwei bis drei Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei zu Beginn eine rotbraune Lösung entstand, die im Zuge der Reaktion zu einer Suspension wurde. Die entstandene Suspension wurde heiß abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser suspendiert und abfiltriert. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man 4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-1'H-[2,2':6'2''] terpyridin-4'-on (L2) als weißen Feststoff (3.40 g, 76 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, pH\* = 2.0): 7.91 (d, J = 7.2 Hz, 1H); 7.85 (d, J = 6.9 Hz, 1H); 7.24 (s, 1H); 7.23 (s, 2H); 7.01 (s, 1H); 6.99 (d, J = 7.2 Hz, 1H); 6.84 (d, J = 5.6 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, pH\* = 2.0): 166.2; 156.7; 155.3; 150.6; 144.1; 124.2; 120.6; 109.2.

IR (cm<sup>-1</sup>) 3317 (m); 3257 (s); 2848 (s); 1604 (m); 1578 (s); 1517 (vs); 1445 (s); 1363 (s); 819 (vs).

CHN  $C_{21}H_{25}N_5O_3$  (395.47 g/mol), berechnet [%]: C 63.78, H 6.37, N 17.71; gefunden [%] C 63.26, H 6.31, N 17.60.

#### 4.12.7 Synthese von L2 Hydrochlorid

L2 (0.2 g, 0.51 mmol) wurden in 3 M Salzsäure gelöst und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man L2 · 2 HCl als schwach gelbliches Pulver (0.2 g, 75 % Ausbeute). CHN  $C_{21}H_{25}Cl_2N_5O_3 \cdot \frac{1}{4}$  H<sub>2</sub>O (525.81 g/mol), berechnet [%]: C 47.97, H 4.89, N 13.32; gefunden [%] C 47.98, H 4.64, N 13.28.

#### 4.12.8 Synthese von 4,4"-Bis-Chloro-4'-methoxy-[2,2":6',2"]terpyridin



4,4''-Bis-Chloro-1'H-[2,2':6'2''] terpyridine-4'-on (2.00 g, 6.1 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C zu einer Suspension von Natriumhydrid (318 mg, 7.96 mmol, 60 %ige Suspension in Öl) in 60 ml

absolutem DMF gegeben und 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Die Suspension wurde anschließend weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde Methyliodid (0.50 ml, 8.0 mmol) zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur für 90 Minuten gerührt. Zu dem Gemisch wurden dann 60 ml dest. Wasser gegeben, wobei ein beigefarbene Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgetrennt, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum 24 h getrocknet. Man erhielt 4,4"-Bis-Chloro-4'-methoxy-[2,2':6',2'']terpyridin als beigefarbenen Feststoff (1.79 g, 88 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O, pH\* ~ 2.0): 8.68 (d, 2H); 8.60 (d, 2H); 7.96 (s, 2H); 7.65 (m, 2H); 4.00 (s, 3H)

<sup>13</sup>C-NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O, pH\* ~ 2.0): 167.4; 156.3; 155.4; 150.6; 144.2; 124.4; 120.7; 107.4; 55.7

# 4.12.9 Synthese von 4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-4"-methoxy-[2,2":6",2"]terpyridin (L5)



4,4''-Bis-Chloro-1'H [2,2':6'2''] terpyridine-4'-on (1.68 g, 5.1 mmol) wurde unter Stickstoff in 60 ml 2-Methyl-2-butanol suspendiert. Hierzu gab man N-Methylaminoethanol (8.09 ml,

101.3 mmol, 20 Äqu.) und Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat (2.01 g, 10.2 mmol, 2 Äqu.). Es entstand eine braune Suspension, welche über Nacht bei ca. 130 °C unter Rückfluss gerührt wurde. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer bei 60 °C das Lösungsmittel vollständig entfernt. Zum Freisetzen des Liganden aus dem Mangankomplex wurde der braune Feststoff mit einer Lösung aus EDTA (4.13 g, 11.1 mmol) in 75 ml Wasser bei pH = 9 (NaOH) versetzt und bei 80 – 100 °C für 2 ½ h gerührt, wodurch das Reaktionsgemisch aufklarte. Nach Abkühlen im Eisbad wurde der entstandene weiß-graue Niederschlag abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mehrfach aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 4,4"-Bis(2-hydroxyethyl-methylamino)-4'-methoxy-[2,2':6',2'']terpyridin als weißen Feststoff (0.74 g, 35 % Ausbeute).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O, pH\* ~ 2.0): 8.22 (d, 2H); 7.94 (d, 2H); 7.92 (d, 2H); 6.70 (m, 2H); 4.81 (m, 2 OH); 3.97 (s, 3H); 3.63 (m, 4H); 3.55 (m, 4H); 3.09 (s, 6H) <sup>13</sup>C-NMR (400MHz, D<sub>2</sub>O, pH\* ~ 2.0): 170.5; 160.6; 158.4; 157.6; 152.6; 110.5; 109.4; 106.7; 61.6; 58.9; 56.7; 41.4 IR (cm<sup>-1</sup>) 2821 (w); 1579 (s); 1539 (s); 1346 (m); 1275 (w); 1217 (m); 1032 (s); 994 (s); 860 (m); 788 (m). CHN  $C_{22}H_{27}N_5O_3$  (409.49 g/mol), berechnet [%]: C 64.53, H 6.65, N 17.10, gefunden [%]: C 65.03, H 6.97, N 16.87

#### 4.12.10 Komplexsynthesen

#### 4.12.10.1 Synthese von [Mn(L1)Cl<sub>2</sub>]

 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (198 mg, 1.00 mmol) wurde in 10 ml Ethanol gelöst. Hierzu gab man portionsweise und unter Rühren L1 (285 mg, 1.00 mmol) und ließ die gelbe Suspension 4 Tage lang bei Raumtemperatur kräftig rühren. Der gelbe Niederschlag wurde anschließend abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt [Mn(L1)Cl<sub>2</sub>] als gelben Feststoff (0,35 g, 93 % Ausbeute)

IR: 1613 (m), 1567 (m), 1447 (m), 1356 (m), 1224 (s), 1169 (m), 1011 (s), 951 (m), 866 (m), 797 (s), 749 (m)
CHN C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>MnCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O (375,12 g/mol), berechnet [%]: C 48.03, H 2.96, N 11.20, gefunden [%]: C 49.01, H 2.98, N 11.40

#### 4.12.10.2 Synthese von [Mn(L2)Cl<sub>2</sub>]

MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.25 g, 1.27 mmol) wurde in 10 ml Ethanol gelöst. Hierzu gab man portionsweise und unter Rühren L2 (0.51 g, 1.27 mmol) und ließ die gelbliche Suspension über Nacht bei Raumtemperatur kräftig rühren. Das hellgelbe Pulver wurde anschließend abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt [Mn(L1)Cl<sub>2</sub>] als gelben Feststoff (0,58 g, 88 % Ausbeute)

IR: 1604 (s), 1578 (m), 1536 (m), 1499 (m), 1356 (w), 1011 (s), 863 (m), 810 (m)

CHN: C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (521.31 g/mol), berechnet [%]: C 48.38, H 4.83, N 13.43, gefunden [%]: C 49.36, H 5.06, N 13.27

#### 4.12.10.3 Synthese von [Mn(L3)Cl<sub>2</sub>]

Eine Lösung von MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (56.86 mg, 0.29 mmol) in wenig Methanol wurde langsam zur einer Suspension von L3 (202.5 mg, 0.29 mmol) in 10 ml Methanol getropft, wobei sich die Reaktionsmischung gelb färbte. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt [Mn(L3)Cl<sub>2</sub>] als gelbes Pulver (0.15 g, 63 % Ausbeute).

IR (cm<sup>-1</sup>) 1610 (m); 1574 (w); 1472 (w); 1433 (w); 1218 (m); 1005 (s); 957 (w); 748 (s); 631 (w); 570 (s). CHN C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>7</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub> (823.68 g/mol), berechnet [%]: C 42.29, H 5.26, N 11.90; gefunden [%] C 42.40, H 5.67, N 12.05.

#### 4.12.10.4 Synthese von [Mn(L5)Cl<sub>2</sub>]

L5 (250 mg, 0.61 mmol) wurde portionsweise zu einer Lösung aus  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (121 mg, 0.61 mmol) in 15 ml Ethanol gegeben. Die gelbliche Suspension wurde 3 Tage lang bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Der Niederschlag wurde anschließend abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt [Mn(L5)Cl<sub>2</sub>] als hellgelbes Pulver (0.30 g, 92 % Ausbeute).

IR: 1602 (s), 1561 (m), 1517 (w), 1417 (m), 1350 (m), 1235 (m), 1046 (m), 1014 (s), 855 (m), 827 (m)
CHN C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>MnN<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (535.34 g/mol), berechnet [%]: C 49.36, H 5.08, N 13.08, gefunden [%]: C 49.31, H 5.26, N 12.97

#### 4.12.10.5 Synthese von [Mn(L1)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Eine Lösung von MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in Wasser (78.7 mg, 0.40 mmol) wurde langsam zu einer Suspension von L1 (0.2 g, 0.80 mmol) in 10 ml Wasser getropft, wobei eine Gelbfärbung auftrat. Die Suspension wurde auf 100 °C erhitzt und ca. 3 h gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wurde in 100 ml Wasser gegeben, in welchem 0.65 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> vorgelegt wurden. Ein gelber Niederschlag fiel aus, wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt [Mn(L1)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> als hellgelbes Pulver (0.27 g, 80 % Ausbeute).

IR (cm<sup>-1</sup>) 3480 (w); 1622 (m); 1587 (s); 1482 (w); 1455 (m); 1429 (m); 1351 (w); 1221 (m); 1161 (m); 1014 (m); 952 (w); 816 (s); 726 (m); 622 (w). CHN  $C_{30}H_{22}MnN_6O_2P_2F_{12}$  (843.42 g/mol), berechnet [%]: C 42.72, H 2.63, N 9.96; gefunden [%] C 42.82, H 2.55, N 9.95.

#### 4.12.10.6 Synthese von [Mn(L2)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

Eine Lösung von MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in Wasser (50.0 mg, 0.25 mmol) wurde langsam zur einer Suspension von L2 (0.2 g, 0.51 mmol) in 10 ml Wasser getropft, wobei eine Gelbfärbung auftrat. Die Suspension wurde auf 100 °C erhitzt und ca. 3 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die orange-rote Suspension abfiltriert, der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt [Mn(L2)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> als orange-gelbes Pulver (0.07 g, 31 % Ausbeute).

IR (cm<sup>-1</sup>) 2915 (w); 1602 (s); 1512 (m); 1384 (w); 1350 (w); 1284 (w); 1129 (w); 1069 (w); 1014 (s); 804 (w); 619 (w). CHN  $C_{42}H_{50}Cl_2MnN_{10}O_6$  (916.77 g/mol), berechnet [%]: C 55.03, H 5.50, N 15.28; gefunden [%] C 54.67, H 5.87, N 15.14.

### 4.12.10.6 Synthese von [Fe(L1)Cl<sub>3</sub>]

Zu einer Lösung von FeCl<sub>3</sub> (wasserfrei, 82 mg, 0.51 mmol) in Ethanol wurden 0.2 g L1 (0.51 mmol) portionsweise hinzugegeben, wobei eine tiefviolette Lösung entstand. Nach Rühren über Nacht wurde die Reaktionsmischung abfiltriert, und man erhielt [Fe(L1)Cl<sub>3</sub>] als violettes Pulver das mit wenig Ethanol gewaschen und getrocknet wurde.

IR (cm<sup>-1</sup>) 2983 (w); 1600 (m); 1564 (m); 1475 (s); 1422 (w); 1367 (w); 1222 (s); 1153 (m); 1021 (s); 865 (m); 798 (s); 755 (m); 727 (w); 646 (s); 629 (s). CHN C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>FeN<sub>3</sub>O (411.48 g/mol), berechnet [%]: C 43.79, H 2.69, N 10.21; gefunden [%] C 43.68, H 2.50, N 10.37.

# A Kristallographischer Anhang

# A.1 L1·Essigsäure Addukt

Tabelle 1.	Kristallogra	phische Daten
		4

Operator	Dr. Iris Müller	
Diffraktometer	Sapphire2-CCD, Oxfo	ord Diffraction
Zusammensetzung	$C_{17}H_{15}N_3O_3$	
Molmasse [g/mol]	309.32	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	1.54178 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Zellkonstanten	a = 10.3492(12) Å	$\alpha = 90^{\circ}$ .
	b = 5.2942(6) Å	$\beta = 91.135(10)^{\circ}$ .
	c = 26.659(3)  Å	$\gamma = 90^{\circ}$ .
V	1460.4(3) Å <sup>3</sup>	
Ζ	4	
Berechnete Dichte	1.407 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.813 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	648	
Kristallgröße	0.64 x 0.26 x 0.25 mm	3
Theta-Bereich	4.27 bis 64.98°.	
h,k,l Bereich	-11<=h<=11, -5<=k<=	=3, -31<=1<=29
Gemessene Reflexe	11542	
Unabhängige Reflexe	2356 [R(int) = 0.0598]	]
Vollständigkeit zu theta = $64.98^{\circ}$	94.8 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0.853 und 0.762	
Verfeinerung	Full-matrix least-squar	res on F <sup>2</sup>
Data / restraints / Parameter	2356 / 0 / 214	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.155	
R/wR für I>2sigma(I)	R1 = 0.0534, WR2 = 0	.1495
R für alle Reflexe	R1 = 0.0659, wR2 = 0	.1648
Extinktionskoeffizient	0.0027(6)	
Restelektronendichte	0.256 und -0.296 e.Å-	3

	x	у	Z	U(eq)	
N(1)	5300(2)	14730(3)	1369(1)	22(1)	
C(2)	6306(2)	15063(4)	1689(1)	24(1)	
C(3)	6611(2)	13430(4)	2076(1)	24(1)	
C(4)	5839(2)	11344(4)	2148(1)	25(1)	
C(5)	4798(2)	10939(4)	1822(1)	22(1)	
C(6)	4567(2)	12680(4)	1438(1)	19(1)	
C(7)	3483(2)	12304(4)	1070(1)	19(1)	
C(8)	2590(2)	10428(4)	1099(1)	20(1)	
C(9)	1566(2)	10198(4)	731(1)	20(1)	
O(9)	707(1)	8470(3)	758(1)	24(1)	
C(10)	1558(2)	12001(4)	335(1)	19(1)	
C(11)	2485(2)	13838(4)	316(1)	19(1)	
C(12)	2584(2)	15775(4)	-85(1)	18(1)	
C(13)	1663(2)	15967(4)	-471(1)	21(1)	
C(14)	1792(2)	17889(4)	-818(1)	23(1)	
C(15)	2835(2)	19506(4)	-775(1)	24(1)	
C(16)	3727(2)	19142(4)	-388(1)	22(1)	
N(17)	3620(2)	17322(3)	-44(1)	20(1)	
N(18)	3419(2)	13975(3)	683(1)	20(1)	
O(21)	305(2)	5351(3)	1446(1)	33(1)	
O(22)	2051(2)	6147(3)	1928(1)	33(1)	
C(21)	1087(2)	4905(4)	1827(1)	23(1)	
C(22)	691(2)	2685(4)	2138(1)	30(1)	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>), U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> tensors.

N(1)-C(6)	1.339(3)	
N(1)-C(2)	1.345(3)	
C(2)-C(3)	1.378(3)	
C(3)-C(4)	1.378(3)	
C(4)-C(5)	1.386(3)	
C(5)-C(6)	1.397(3)	
C(6)-C(7)	1.489(3)	
C(7)-N(18)	1.360(3)	
C(7)-C(8)	1.360(3)	
C(8)-C(9)	1.435(3)	
C(9)-O(9)	1.279(2)	
C(9)-C(10)	1.423(3)	
C(10)-C(11)	1.368(3)	
C(11)-N(18)	1.363(3)	
C(11)-C(12)	1.487(3)	
C(12)-N(17)	1.352(3)	
C(12)-C(13)	1.391(3)	
C(13)-C(14)	1.385(3)	
C(14)-C(15)	1.380(3)	
C(15)-C(16)	1.386(3)	
C(16)-N(17)	1.337(3)	
O(21)-C(21)	1.308(3)	
O(22)-C(21)	1.221(3)	
C(21)-C(22)	1.500(3)	
C(6)-N(1)-C(2)	116.90(17)	
N(1)-C(2)-C(3)	123.8(2)	
C(2)-C(3)-C(4)	118.8(2)	
C(3)-C(4)-C(5)	118.87(19)	
C(4)-C(5)-C(6)	118.50(19)	
N(1)-C(6)-C(5)	123.14(19)	
N(1)-C(6)-C(7)	116.07(17)	
C(5)-C(6)-C(7)	120.78(18)	
N(18)-C(7)-C(8)	119.80(19)	
N(18)-C(7)-C(6)	115.90(18)	
C(8)-C(7)-C(6)	124.30(18)	
C(7)-C(8)-C(9)	121.03(18)	

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].
```
O(9)-C(9)-C(10) 121.84(19)
O(9)-C(9)-C(8)
                 121.81(18)
C(10)-C(9)-C(8) 116.34(18)
C(11)-C(10)-C(9) 120.72(19)
N(18)-C(11)-C(10)119.94(17)
N(18)-C(11)-C(12)114.93(17)
C(10)-C(11)-C(12)125.13(19)
N(17)-C(12)-C(13)123.16(18)
N(17)-C(12)-C(11)115.11(18)
C(13)-C(12)-C(11)121.73(18)
C(14)-C(13)-C(12)118.32(18)
C(15)-C(14)-C(13)119.07(19)
C(14)-C(15)-C(16)118.93(19)
N(17)-C(16)-C(15)123.29(19)
C(16)-N(17)-C(12)117.20(18)
C(7)-N(18)-C(11) 122.15(17)
O(22)-C(21)-O(21) 124.4(2)
O(22)-C(21)-C(22) 122.1(2)
O(21)-C(21)-C(22)113.52(19)
```

## A.2 L5

## Tabelle 1. Kristallographische Daten

Dr. Volker Huch	
Siemens Stoe IPDS	
$C_{24}H_{35}N_5O_5$	
473.57	
200(2) K	
0.71073 Å	
Monoklin	
P2(1)/c	
a = 6.8740(10) Å	$\alpha = 90^{\circ}$ .
b = 15.471(3) Å	$\beta = 92.18(3)^{\circ}$ .
c = 23.516(5)  Å	$\gamma = 90^{\circ}$ .
2499.1(8) Å <sup>3</sup>	
4	
1.259 g/cm <sup>3</sup>	
0.089 mm <sup>-1</sup>	
1016	
0.4 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>	5
2.18 bis 24.02°.	
-7<=h<=7, -17<=k<=3	l7, -26<=l<=26
15510	
3717 [R(int) = 0.0822]	]
94.4 %	
Full-matrix least-square	res on F <sup>2</sup>
3717 / 1 / 325	
0.965	
R1 = 0.0537, wR2 = 0	.1463
R1 = 0.0708, wR2 = 0	.1573
0.555 und -0.249 eÅ-3	3
	Dr. Volker Huch Siemens Stoe IPDS $C_{24}H_{35}N_5O_5$ 473.57 200(2) K 0.71073 Å Monoklin P2(1)/c a = 6.8740(10) Å b = 15.471(3) Å c = 23.516(5) Å 2499.1(8) Å <sup>3</sup> 4 1.259 g/cm <sup>3</sup> 0.089 mm <sup>-1</sup> 1016 0.4 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup> 2.18 bis 24.02°. -7<=h<=7, -17<=k<=1 15510 3717 [R(int) = 0.0822] 94.4 % Full-matrix least-squar 3717 / 1 / 325 0.965 R1 = 0.0537, wR2 = 0 R1 = 0.0708, wR2 = 0

	Х	У	Z	U(eq)	
N(1)	-4763(3)	3133(1)	845(1)	40(1)	
N(2)	-6982(3)	3068(1)	2494(1)	36(1)	
N(3)	-2905(3)	4516(1)	2730(1)	29(1)	
N(4)	757(3)	5876(1)	3437(1)	32(1)	
N(5)	2970(3)	5743(1)	1784(1)	39(1)	
O(1)	-6678(4)	4041(2)	-108(1)	80(1)	
O(2)	-5209(3)	4735(1)	4331(1)	45(1)	
O(3)	-992(3)	5747(1)	1092(1)	50(1)	
C(1)	-7430(4)	3253(2)	96(1)	51(1)	
C(2)	-5796(4)	2714(2)	358(1)	44(1)	
C(3)	-3053(5)	3654(2)	733(1)	56(1)	
C(4)	-5520(4)	3113(1)	1376(1)	32(1)	
C(5)	-7186(4)	2636(1)	1500(1)	38(1)	
C(6)	-7826(4)	2631(2)	2049(1)	39(1)	
C(7)	-4633(3)	3581(1)	1834(1)	31(1)	
C(8)	-5433(3)	3549(1)	2371(1)	30(1)	
C(9)	-4525(3)	4086(1)	2847(1)	29(1)	
C(10)	-5406(4)	4125(1)	3373(1)	34(1)	
C(11)	-4516(4)	4634(1)	3797(1)	33(1)	
C(12)	-2826(4)	5079(1)	3686(1)	33(1)	
C(13)	-2044(3)	5001(1)	3150(1)	28(1)	
C(14)	-6926(4)	4263(2)	4465(1)	48(1)	
C(15)	-197(3)	5433(1)	3007(1)	28(1)	
C(16)	489(3)	5377(1)	2459(1)	31(1)	
C(17)	2411(4)	6267(1)	3295(1)	37(1)	
C(18)	3205(4)	6246(2)	2766(1)	36(1)	
C(19)	2230(3)	5779(1)	2320(1)	32(1)	
C(20)	4788(4)	6178(2)	1670(1)	53(1)	
C(21)	2218(4)	5144(2)	1344(1)	38(1)	
C(22)	889(4)	5557(2)	897(1)	45(1)	
O(1LM)	1175(3)	2374(1)	3443(1)	48(1)	
C(1LM)	-615(5)	2822(2)	3406(2)	61(1)	
O(2LM)	28(3)	1497(2)	471(1)	65(1)	
C(2LM)	-1433(5)	1339(2)	62(1)	65(1)	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>), U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> tensors.

N(1)-C(4)	1.372(3)
N(1)-C(3)	1.457(3)
N(1)-C(2)	1.474(3)
N(2)-C(8)	1.340(3)
N(2)-C(6)	1.356(3)
N(3)-C(9)	1.334(3)
N(3)-C(13)	1.359(3)
N(4)-C(17)	1.341(3)
N(4)-C(15)	1.367(3)
N(5)-C(19)	1.379(3)
N(5)-C(20)	1.454(3)
N(5)-C(21)	1.469(3)
O(1)-C(1)	1.416(4)
O(2)-C(11)	1.368(3)
O(2)-C(14)	1.433(3)
O(3)-C(22)	1.419(3)
C(1)-C(2)	1.511(4)
C(4)-C(5)	1.402(3)
C(4)-C(7)	1.417(3)
C(5)-C(6)	1.379(3)
C(7)-C(8)	1.396(3)
C(8)-C(9)	1.509(3)
C(9)-C(10)	1.400(3)
C(10)-C(11)	1.394(3)
C(11)-C(12)	1.384(3)
C(12)-C(13)	1.393(3)
C(13)-C(15)	1.485(3)
C(15)-C(16)	1.393(3)
C(16)-C(19)	1.398(3)
C(17)-C(18)	1.380(3)
C(18)-C(19)	1.420(3)
C(21)-C(22)	1.508(3)
O(1LM)-C(1LM)	1.412(3)
O(2LM)-C(2LM)	1.386(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

```
C(4)-N(1)-C(3)
                 120.84(19)
                  120.6(2)
C(4)-N(1)-C(2)
C(3)-N(1)-C(2)
                  118.2(2)
C(8)-N(2)-C(6)
                 115.54(19)
C(9)-N(3)-C(13)
                 118.03(18)
C(17)-N(4)-C(15) 115.43(19)
C(19)-N(5)-C(20) 120.1(2)
C(19)-N(5)-C(21) 122.52(19)
C(20)-N(5)-C(21) 116.3(2)
C(11)-O(2)-C(14) 117.53(18)
O(1)-C(1)-C(2)
                  109.7(2)
N(1)-C(2)-C(1)
                  113.7(2)
N(1)-C(4)-C(5)
                  122.9(2)
N(1)-C(4)-C(7)
                  121.0(2)
C(5)-C(4)-C(7)
                  116.1(2)
C(6)-C(5)-C(4)
                  119.4(2)
N(2)-C(6)-C(5)
                  125.2(2)
C(8)-C(7)-C(4)
                  119.8(2)
N(2)-C(8)-C(7)
                  123.9(2)
N(2)-C(8)-C(9)
                 117.14(18)
C(7)-C(8)-C(9)
                  119.0(2)
                 123.56(19)
N(3)-C(9)-C(10)
N(3)-C(9)-C(8)
                 116.55(18)
C(10)-C(9)-C(8)
                  119.9(2)
C(11)-C(10)-C(9) 117.6(2)
O(2)-C(11)-C(12) 116.18(19)
O(2)-C(11)-C(10) 124.2(2)
C(12)-C(11)-C(10) 119.6(2)
C(11)-C(12)-C(13) 119.0(2)
N(3)-C(13)-C(12) 122.2(2)
N(3)-C(13)-C(15) 115.92(18)
C(12)-C(13)-C(15)121.89(19)
N(4)-C(15)-C(16) 123.1(2)
N(4)-C(15)-C(13) 116.64(18)
C(16)-C(15)-C(13)120.25(19)
C(15)-C(16)-C(19) 120.7(2)
N(4)-C(17)-C(18) 125.6(2)
C(17)-C(18)-C(19) 119.1(2)
N(5)-C(19)-C(16) 123.0(2)
```

N(5)-C(19)-C(18) 121.0(2) C(16)-C(19)-C(18) 116.0(2) N(5)-C(21)-C(22) 114.3(2) O(3)-C(22)-C(21) 113.5(2)

# A.3 Mn<sup>2+</sup> Bis-Komplex von L1, L1 liegt im Komplex als Keto Tautomer vor

### Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch	
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS	
Zusammensetzung	$C_{60}H_{52}MnN_{12}O_9$	
Molmasse [g/mol]	1140.08	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zellkonstanten	a = 16.012(3) Å	$\alpha = 90^{\circ}$ .
	b = 20.332(4)  Å	$\beta = 113.64(3)^{\circ}$ .
	c = 18.200(4)  Å	$\gamma = 90^{\circ}$ .
V	5427.9(19) Å <sup>3</sup>	
Ζ	4	
Berechnete Dichte	1.395 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.315 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2372	
Kristallgröße	0.4 x 0.3 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Theta-Bereich	2.44 bis 28.05°.	
h,k,l Bereich	-21<=h<=20, -26<=k<	<=26, -23<=l<=23
Gemessene Reflexe	51344	
Unabhängige Reflexe	12900 [R(int) = 0.0449	9]
Vollständigkeit zu theta = 28.05°	98.0 %	
Verfeinerung	Full-matrix least-square	res on F <sup>2</sup>
Data / restraints / Parameter	12900 / 0 / 751	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.946	
R/wR für I>2sigma(I)	R1 = 0.0496, wR2 = 0	.1317
R für alle Reflexe	R1 = 0.0715, wR2 = 0	.1429
Restelektronendichte	1.670 und -0.282 eÅ-3	3

	Х	У	Z	U(eq)	
Mn(1)	995(1)	8183(1)	2499(1)	27(1)	
N(11)	2043(1)	8948(1)	3203(1)	31(1)	
C(12)	1939(2)	9371(1)	3730(1)	42(1)	
C(13)	2619(2)	9801(1)	4191(1)	49(1)	
C(14)	1565(2)	4795(1)	900(1)	46(1)	
C(15)	3555(1)	9365(1)	3559(1)	35(1)	
C(16)	2841(1)	8943(1)	3116(1)	26(1)	
N(21)	2134(1)	8091(1)	2151(1)	23(1)	
C(22)	2903(1)	8454(1)	2523(1)	22(1)	
C(23)	3677(1)	8374(1)	2374(1)	26(1)	
C(24)	3714(1)	7876(1)	1824(1)	28(1)	
C(25)	2885(1)	7504(1)	1441(1)	26(1)	
C(26)	2138(1)	7628(1)	1612(1)	23(1)	
O(24)	4417(1)	7771(1)	1686(1)	39(1)	
N(31)	604(1)	7424(1)	1485(1)	31(1)	
C(32)	1256(1)	7265(1)	1220(1)	25(1)	
C(33)	1111(1)	6793(1)	625(1)	32(1)	
C(34)	262(1)	6485(1)	287(1)	41(1)	
C(35)	-403(1)	6644(1)	557(2)	48(1)	
C(36)	-203(1)	7114(1)	1159(1)	43(1)	
N(41)	1415(1)	7440(1)	3536(1)	34(1)	
C(42)	2245(1)	7164(1)	3902(2)	49(1)	
C(43)	2449(1)	6699(1)	4505(2)	54(1)	
C(44)	1770(1)	6504(1)	4737(2)	49(1)	
C(45)	910(1)	6783(1)	4368(1)	38(1)	
C(46)	750(1)	7252(1)	3771(1)	28(1)	
N(51)	-141(1)	8070(1)	2838(1)	24(1)	
C(52)	-142(1)	7597(1)	3365(1)	24(1)	
C(53)	-896(1)	7450(1)	3521(1)	28(1)	
C(54)	-1734(1)	7808(1)	3126(1)	26(1)	
C(55)	-1701(1)	8318(1)	2596(1)	26(1)	
C(56)	-921(1)	8423(1)	2464(1)	22(1)	
O(54)	2549(1)	7321(1)	-1759(1)	36(1)	
N(61)	-80(1)	8927(1)	1771(1)	29(1)	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>), U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> tensors.

C(62)	-861(1)	8928(1)	1891(1)	23(1)
C(63)	-1558(1)	9377(1)	1501(1)	32(1)
C(64)	-1451(1)	9825(1)	970(1)	41(1)
C(65)	-657(1)	9818(1)	837(1)	41(1)
C(66)	8(1)	9365(1)	1252(1)	37(1)
N(71)	2145(1)	10044(1)	1491(1)	34(1)
C(72)	3000(1)	5491(1)	3025(1)	42(1)
C(73)	2327(2)	5908(1)	2525(1)	48(1)
C(74)	3532(2)	10866(1)	2479(2)	50(1)
C(75)	3704(1)	10415(1)	1984(1)	39(1)
C(76)	2988(1)	10016(1)	1498(1)	29(1)
N(81)	2363(1)	9119(1)	581(1)	24(1)
C(82)	3099(1)	9521(1)	939(1)	26(1)
C(83)	3839(1)	9456(1)	754(1)	31(1)
C(84)	3856(1)	8969(1)	181(1)	30(1)
C(85)	3044(1)	8569(1)	-179(1)	29(1)
C(86)	2325(1)	8657(1)	27(1)	24(1)
O(84)	4524(1)	8911(1)	-16(1)	40(1)
N(91)	770(1)	8570(1)	-160(1)	36(1)
C(92)	1433(1)	8312(1)	-344(1)	24(1)
C(93)	1299(1)	7779(1)	-861(1)	30(1)
C(94)	427(1)	7516(1)	-1226(1)	38(1)
C(95)	-266(1)	7790(1)	-1060(2)	47(1)
C(96)	-65(1)	8304(1)	-518(2)	48(1)
N(101)	-198(1)	10162(1)	3480(1)	41(1)
C(102)	-25(2)	10635(1)	3050(2)	53(1)
C(103)	679(2)	8916(1)	-2582(2)	59(1)
C(104)	-1542(2)	11037(1)	2551(2)	56(1)
C(105)	-1744(2)	10549(1)	2994(1)	44(1)
C(106)	-1050(1)	10123(1)	3455(1)	33(1)
N(111)	-418(1)	9234(1)	4381(1)	29(1)
C(112)	-1177(1)	9599(1)	3975(1)	30(1)
C(113)	1961(1)	10533(1)	5923(1)	33(1)
C(114)	1992(1)	11049(1)	5387(1)	33(1)
C(115)	3836(1)	6421(1)	3(1)	32(1)
C(116)	-398(1)	8734(1)	4886(1)	29(1)
O(114)	2302(1)	6163(1)	-257(1)	42(1)
N(121)	1176(1)	8699(1)	5128(1)	41(1)
C(122)	508(1)	8413(1)	5287(1)	32(1)

#### Kristallographischer Anhang

C(123) 56	654(1) 71	19(1) 804	4(1) 41(1)
C(124) 15	530(2) 76	41(1) -381.	5(2) 52(1)
C(125) 22	226(2) 79	40(2) 6044	4(2) 59(1)
C(126) 20	021(1) 84	63(1) 5512	2(2) 54(1)
O(1W) 7	725(1) 56	95(1) -1430	54(1) 54(1)
O(2W) -41	140(1) 105	30(1) 1599	9(1) 66(1)
O(3W) -10	015(1) 56	84(1) 1774	4(1) 77(1)
O(4W) -38	811(1) 92	32(1) 1264	4(1) 45(1)
O(5W) 10	000(1) 65	53(1) -2548	8(1) 40(1)

Symmetrietransformationen zu Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #3 x-1/2,-y+3/2,z+1/2 #4 x+1/2,-y+3/2,z-1/2 #5 -x,-y+2,-z #6 -x,-y+2,-z+1 #7 x+1/2,-y+3/2,z+1/2 #8 x-1/2,-y+3/2,z-1/2 #9 x,y,z-1 #10 x,y,z+1

# A.4 Mn<sup>2+</sup> Bis-Komplex von L1, L1 liegt im Komplex als Enol Tautomer vor

### Tabelle 1. Kristallographische Daten

Operator	Dr. Volker Huch		
Diffraktometer	Siemens Stoe IPDS		
Zusammensetzung	$C_{30}H_{30.50}Cl_{0.25}Mn_{0.25}N_6O_7$		
Molmasse [g/mol]	609.70		
Temperatur	200(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Zellkonstanten	a = 28.360(6) Å	$\alpha = 90^{\circ}$ .	
	b = 17.613(4)  Å	$\beta = 102.26(3)^{\circ}$ .	
	c = 24.819(5)  Å	$\gamma = 90^{\circ}$ .	
V	12114(4) Å <sup>3</sup>		
Ζ	16		
Berechnete Dichte	1.337 g/cm <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	0.216 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	5104		
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>		
Theta-Bereich	1.98 bis 24.06°.		
h,k,l Bereich	-32<=h<=32, -20<=k<	<=20, -28<=l<=28	
Gemessene Reflexe	37485		
Unabhängige Reflexe	9446 [R(int) = 0.0789]	]	
Vollständigkeit zu theta = 24.06°	98.5 %		
Verfeinerung	Full-matrix least-square	res on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / Parameter	9446 / 0 / 814		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.001		
R/wR für I>2sigma(I)	R1 = 0.0818, $wR2 = 0$	.2285	
R für alle Reflexe	R1 = 0.1292, wR2 = 0	.2508	
Restelektronendichte	0.889 und -0.804 e.Å-	3	

	Х	У	Z	U(eq)	
Mn(1)	0	8453(1)	2500	34(1)	
N(1C)	610(1)	9289(2)	2544(2)	40(1)	
N(2C)	-475(1)	8335(2)	1686(2)	31(1)	
N(3C)	337(1)	7594(2)	2019(2)	38(1)	
OC	-1459(1)	7898(2)	245(1)	49(1)	
C(1C)	768(2)	7257(3)	2214(2)	45(1)	
C(2C)	966(2)	6732(3)	1915(2)	50(1)	
C(3C)	718(2)	6563(4)	1388(2)	56(2)	
C(4C)	278(2)	6903(3)	1177(2)	44(1)	
C(5C)	92(2)	7419(3)	1499(2)	32(1)	
C(6C)	-380(2)	7813(3)	1327(2)	31(1)	
C(7C)	-705(2)	7657(3)	833(2)	35(1)	
C(8C)	-1141(2)	8051(3)	714(2)	35(1)	
C(9C)	-1237(2)	8597(3)	1088(2)	35(1)	
C(10C)	-894(1)	8726(3)	1571(2)	30(1)	
C(11C)	957(2)	9289(3)	3008(2)	34(1)	
C(12C)	1352(2)	9789(3)	3077(2)	45(1)	
C(13C)	1378(2)	10296(3)	2651(3)	58(2)	
C(14C)	1025(2)	10288(4)	2177(3)	61(2)	
C(15C)	647(2)	9778(3)	2145(2)	56(2)	
N(11)	-1911(1)	7733(2)	2064(2)	42(1)	
N(21)	-1792(1)	6793(2)	1282(2)	32(1)	
N(31)	-997(1)	6079(2)	1670(2)	42(1)	
O(1)	-2768(1)	6330(2)	-116(1)	49(1)	
C(11)	-1928(2)	8241(3)	2458(2)	54(2)	
C(21)	-2254(2)	8832(4)	2395(3)	58(2)	
C(31)	-2575(2)	8911(3)	1905(3)	56(2)	
C(41)	-2573(2)	8387(3)	1491(2)	48(1)	
C(51)	-2240(2)	7803(3)	1585(2)	35(1)	
C(61)	-2204(2)	7216(3)	1168(2)	32(1)	
C(71)	-2536(2)	7069(3)	694(2)	37(1)	
C(81)	-2457(2)	6487(3)	325(2)	37(1)	
C(91)	-2009(2)	6092(3)	463(2)	36(1)	
C(101)	-1683(2)	6253(3)	941(2)	32(1)	

Tabelle 2. Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotropische Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>), U(eq) = 1/3 der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> tensors.

C(111)	-1205(2)	5891(3)	1146(2)	37(1)
C(121)	-987(2)	5419(3)	828(2)	49(1)
C(131)	-536(2)	5122(4)	1061(3)	61(2)
C(141)	-323(2)	5299(3)	1595(3)	58(2)
C(151)	-560(2)	5771(3)	1880(3)	56(2)
N(12)	-2879(2)	6947(3)	2467(3)	74(2)
N(22)	-1980(1)	5506(2)	2476(2)	42(1)
N(32)	-1227(2)	4126(3)	1994(2)	60(1)
O(2)	-2857(2)	5009(3)	946(2)	75(1)
C(12)	-2422(3)	7012(5)	3589(4)	89(2)
C(22)	-2798(3)	7538(4)	3334(5)	92(3)
C(32)	-3001(3)	7456(5)	2794(4)	87(2)
C(42)	-2287(2)	6471(4)	3241(3)	66(2)
C(52)	-2523(2)	6463(3)	2682(3)	54(2)
C(62)	-2394(2)	5888(3)	2299(2)	45(1)
C(72)	-2700(2)	5736(4)	1789(3)	56(2)
C(82)	-2567(2)	5198(4)	1446(2)	56(2)
C(92)	-2138(2)	4813(3)	1615(2)	50(1)
C(102)	-1862(2)	4984(3)	2131(2)	42(1)
C(112)	-1408(2)	4549(3)	2353(2)	44(1)
C(122)	-1200(2)	4576(3)	2916(2)	53(1)
C(132)	-817(2)	3718(4)	2204(4)	73(2)
C(142)	-598(2)	3714(4)	2748(3)	75(2)
C(152)	-795(2)	4135(4)	3108(3)	68(2)
N(13)	393(2)	10584(3)	3696(2)	65(1)
N(23)	-325(2)	9622(3)	532(2)	46(1)
N(33)	528(2)	9018(3)	822(2)	57(1)
O(3)	-3628(2)	5832(3)	812(2)	90(2)
C(13)	390(3)	11088(4)	3282(3)	87(2)
C(23)	752(4)	11591(5)	3259(5)	113(3)
C(33)	1132(4)	11586(5)	3683(5)	100(3)
C(43)	1166(3)	11085(5)	4121(3)	83(2)
C(53)	777(2)	10578(4)	4108(3)	59(2)
C(63)	-756(2)	10019(4)	461(2)	53(2)
C(73)	-3891(2)	5134(4)	-13(3)	61(2)
C(83)	-1034(2)	9327(4)	-377(3)	64(2)
C(93)	-587(2)	8940(4)	-291(2)	62(2)
C(103)	-230(2)	9092(3)	182(2)	47(1)
C(113)	254(2)	8740(3)	339(2)	51(1)

C(123)	410(3)	8201(4)	28(3)	69(2)
C(133)	867(3)	7936(4)	200(4)	88(2)
C(143)	1163(3)	8190(5)	679(4)	93(3)
C(153)	972(2)	8755(4)	993(3)	77(2)
Cl(1)	-206(1)	6242(2)	-218(1)	85(1)
OK2	-2715(2)	3907(4)	84(2)	114(2)
OK3	-3584(2)	7197(4)	1382(3)	124(2)
OK4	1277(3)	3448(4)	4095(3)	139(3)
OK5	-3709(3)	8469(5)	647(4)	159(3)
OK6	-4493(3)	6998(5)	1620(5)	202(4)
OK7	2015(7)	2946(15)	4839(7)	590(30)
OK81	-3792(8)	11012(10)	212(8)	77(6)
OK82	-4087(18)	10770(30)	176(18)	320(40)
OK83	-4559(8)	10292(16)	348(8)	175(11)
OK9	2306(2)	9976(3)	4286(2)	76(1)
OK10	217(2)	6935(3)	-1088(2)	90(2)
OK11	-3359(2)	10028(3)	799(2)	73(1)

Symmetrietransformationen zu Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x,y,-z+1/2 #2 -x-1/2,-y+3/2,-z

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1997**.
- <sup>2</sup> L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1998**.
- <sup>3</sup> A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, Plenum Press, New York, **1996**.
- <sup>4</sup> J. N. Butler, D. R. Cogley, *Ionic Equilibrium Solubility and pH Calculations*, Wiley, New York, NY, **1998**.
- <sup>5</sup> Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Aufl. (Hrsg.: J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, New York, **1991**.
- <sup>6</sup> R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 212.
- <sup>7</sup> N. J. Milne, J. Surfactants Deterg. **1998**, 1, 253.
- <sup>8</sup> E. Haslam, *Practical Polyphenolics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1998
- <sup>9</sup> K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993, 89, 4035.
- <sup>10</sup> S.-J. Kim, E. Nara, H. Kobayashi, J. Terao, A. Nagao, *Lipids* **2001**, *36*, 191.
- <sup>11</sup> R. C. Mordi, J. C. Walton, G. W. Burton, L. Hughes, K. U. Ingold, D. A. Lindsay, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4203.

<sup>12</sup> a) A C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.* **1992**, *111*, 117; b) A C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.* **1994**, *137*, 1.

- <sup>13</sup> H. H. Tonnesen, J Karlsen, Z. Lebensm.-Unters. Forsch. 1985, 180, 132.
- <sup>14</sup> R. Appel, R. Hage, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>15</sup> a) D. Phillips, J. Taylor, R. Lakhanpal, R. Hall, J. Bailey, G. Bevan, J. Lloyd, J. Hoffmeister, D. McKelvey, J.
- Soc. Dyers Colour. 2000, 116, 229; b) D. Phillips, M. Duncan, E. Jenkins, G. Bevan, J. Lloyd, J. Hoffmeister, J. Soc. Dyers Colour. 1996, 112, 287.
- <sup>16</sup> K. Fukatsu, S. Kokot, D. P. Schweinsberg, *Text. Res. J.* **1999**, *69*, 769.
- <sup>17</sup> A. Meller, *Holzforschung* **1960**, *14*, 129.
- <sup>18</sup> Chemistry and Chemical Technology of Cotton (Hrsg.: K. Ward), Interscience Publishers, London, 1955.
- <sup>19</sup> J. Oakes (Unilever), EP-A-0082563, **1981** [*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 72622].
- <sup>20</sup> J. Oakes (Unilever), EP-A-0111963, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 93290].
- <sup>21</sup> C. G. van Kralingen, R. J. Martens, M. E. Rerek, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (Unilever), EP-B-392592, **1989** [*Chem. Abstr.* **1990**, *114*, 231053].
- <sup>22</sup> R. J. Martens, E. K. Poels, L. H. Staal, M. R. P. van Vliet, M. M. J. van Zandvoort (Unilever), EP-B-0408131, **1989** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 13680].
- <sup>23</sup> M. Rerek (Unilever), EP-B-0237111, **1986** [*Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 23743].
- <sup>24</sup> K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J. J. Girerd, J. Am. Chem. Soc. **1988**, issue (22), 110, 7398
- <sup>25</sup> F. Favre, R. Hage, K. van der Helm-Rademaker, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R: P. van Vliet (Unilever), EP-B-0458397, **1990** [*Chem. Abstr.* **1991**, *116*, 154241]
- <sup>26</sup> M. Verrall, *Nature* **1995**, *373*, 181.
- <sup>27</sup> a) D. Reinehr, G. Metzger (Ciba), WO-A-9719162, **1995** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 67687]; b) F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dbaly, R. H. Traber (Ciba), WO-A-200105925, **1999**

[*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 133329]; c) M. Hazenkamp, F. Bachmann, C. Makowka, M.-J. Dubs, G. Richter, G. Schlingloff, J. Dannacher, P. Weingartner (Ciba), WO-A-200053712, **1999** [*Chem. Abtstr.* **2000**, *133*, 239758].

<sup>28</sup> B. Nestler (Clariant), EP-B-869171, **1997** [Chem. Abtstr. **1998**, 129, 291445].

<sup>29</sup> H. Blum, C. Nitsch, P. Jeschke, J. Haerer, U. Pegolow (Henkel), WO-A-9707191, **1997** [*Chem. Abtstr.* **1997**, *126*, 239902].

<sup>30</sup> Chem. Eng. News **2003**, 81, 20. Januar.

<sup>31</sup> G. T. Morgan, F. H. Burstall, J. Chem. Soc. 1932, 20.

<sup>32</sup> G. T. Morgan, F. H. Burstall, J. Chem. Soc. 1937, 1649.

- <sup>33</sup> F. H. Burstall, J. Chem. Soc. 1938, 1662.
- <sup>34</sup> F. H. Case, W. A. Butte, J. Org. Chem. 1961, 26, 4415.

<sup>35</sup> K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, J. Org. Chem. 1982, 47, 3027.

<sup>36</sup> E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1990, 1405.

<sup>37</sup> E. C. Constable, A. M. W. Thompson, New. J. Chem. 1992, 16, 855

<sup>38</sup> G. R. Pabst, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6687.

<sup>39</sup> T. Umemoto, M. Nagayoshi, K. Adachi, G. Tomizawa, J. Org. Chem. 1998, 63, 3379.

<sup>40</sup> G. Lowe, A. S. Droz, T. Vilaivan, G. W. Weaver, L. Tweedale, J. M. Pratt, P. Rock, V. Yardley, S. L. Croft, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 999.

<sup>41</sup> a) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter (Ciba), WO-A-2002088289, 2001 [*Chem. Abstr.* 2002, *137*, 354716]; G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, U. Heinz, M. Frey, A. Schneider (Ciba), WO-A-2004007657, 2004 [*Chem. Abstr.* 2004, *140*, 113271].

<sup>42</sup> T. Wieprecht, G. Schlingloff, J. Xia, U. Heinz, A. Schneider, M.-J. Dubs, F. Bachmann (Ciba), WO-A-2004039933, **2002** [*Chem. Abstr.* **2004**, *140*, 392559].

<sup>43</sup> a) T. Wieprecht, J. Xia, U. Heinz, J. Dannacher, G. Schlingloff, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *203*, 113; b) T. Wieprecht, U. Heinz, J. Xia, G. Schlingloff, J. Dannacher, *J. Surfactants Deterg.* **2004**, *7*, 59.

<sup>44</sup> S. V. Jovanovic, S. Steenken, M. Tosic, B. Marjanovic, M. G. Simic, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116 (11), 4846.

<sup>45</sup> F. Bachmann, J. J. Dannacher, B. Freiermuth, M. Studer, J. Kelemen, J. Soc. Dyers Colour. 2000, 116, 108.

<sup>46</sup> D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.

<sup>47</sup> Katritzky and Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 2, Oxford, **1984**.

<sup>48</sup> D. Hänssgen, T. Eicher, *Chemie für Pharmazeuten und Naturwissenschaftler, 2. Auflage*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, **1997**.

<sup>49</sup> A. Guy Orpen, L. Brammer, Supplement. Tables of Bond lengths determined by X-ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Coordination Complexes of the d- and f-Block Metals, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989** (12).

<sup>50</sup> E. Murguly, T. B. Norsten, N. Branda, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1999, 2789.

<sup>51</sup> Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, 3. Auflage,* Springer Verlag, Berlin, **1986**.

<sup>52</sup> A. E. Martell, R. M. Smith, R. J. Motokaitis *NIST Standard Reference Database 46*, *Critically selected stability constants of metal complexes*, Version 8.0 **2004**.

- <sup>53</sup> a) U. Heinz, *1-substituierte Derivate von 3,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazol als neue Eisenkomplexbildner* – *Synthese und koordinationschemische Eigenschaften*, Dissertation, Saarbrücken **2001**; b) S. Steinhauser, *Die Komplexbildung von ICL670 und ausgewählter Derivate mit Eisen*, Dissertation, Saarbrücken **2005**.
- <sup>54</sup> H. L. Schläfer, W. Schaffernicht, *Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen, Angew. Chem.* **1960**, *Volume 72 (17)*, 618.
- <sup>55</sup> D. Martin, A. Weise, H.-J. Niclas, *Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid*, *Angew. Chem.* **1967**, *Volume* 79 (8), 340.
- <sup>56</sup> X. Quian, B. Han, Y. Liu, H. Yan, R. Liu, Vapor Pressure of Dimethyl Sulfoxide and Water Binary System, J.l Sol. Chem. **1995**, 24(11), 1183
- <sup>57</sup> E. M. Woolley, G. L. Hepler, Anal. Chem. 1972, 44(8), 1520.
- <sup>58</sup> P. Fiordiponti, F. Rallo, F. Rodante, Z. Phys. Chem. Neue Folge 1974, 88, 149.
- <sup>59</sup> S. Steinhauser, U. Heinz, M. Bartholomä, T. Weyhermüller, H. Nick, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *21*, 4177.
- <sup>60</sup> I. A. Koppel, J. B. Koppel, V. O. Pihl, Organic Reactivity **1988**, 25(1(89)), 77.
- <sup>61</sup> Y. Fu, L. Liu, R.-Q. Li, R. Liu, Q.-X. Guo, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126(3), 814.
- <sup>62</sup> U. Heinz, K. Hegetschweiler, P. Acklin, B. Faller, R. Lattmann, H. P. Schnebli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38(17)*, 2568.
- <sup>63</sup> K. Hegetschweiler, O. Maas, A. Zimmer, R. J. Geue, A. M. Sargeson, J. Harmer, A. Schweiger, I. Buder, G. Schwitzgebel, V. Reiland, W. Frank, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *7*, 1340.
- <sup>64</sup> a) R. Delgado, J. J. R. Frausto Da Silva, M. T. S. Amorim, M. F. Cabral, S. Chaves, J. Costa, *Anal Chim. Acta* 1991, 245, 271; b) Z. Szakacs, G. Hägele, R. Tyka, *Anal. Chim. Acta* 2004, 522, 247.
- <sup>65</sup> A. Ries, Diplomarbeit, Saarbrücken **1997.**
- <sup>66</sup> R. A. Binstead, A. D. Zuberbühler, B. Jung, *SPECFIT Global Analysis System, Version 3.0.38*, Spectrum Software Associates **2006**.
- <sup>67</sup> J. W. Pauly, J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, J. R. Guido, F. Zürcher, R. Hoffmann, T. F. Fässler, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*(15), 2830.
- <sup>68</sup> I. Krossing, I. Raabe, Angew. Chem. 2004, 116(16), 2116.
- 69 M. Ignaczak, G. Andrijewski, Russ. J. Inorg. Chem. 1992, 37 (4), 417.
- <sup>70</sup> R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*(4), 622.
- <sup>71</sup> R. Mohr, R. van Eldik, H. Kelm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3396.
- <sup>72</sup> R. Pizer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3027.
- <sup>73</sup> R. B. Martin, J. A. Lissfelt, J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 938.
- <sup>74</sup> J. I. Bullock, P. W. G. Simpson, J. Chem. Soc. Faraday I 1981, 77, 1991.
- <sup>75</sup> A. A. Schilt, S. W. Wong, J. Coord. Chem. 1984, 13, 331.
- <sup>76</sup> Z. Q. Liang, C. X. Wang, J. X. Yang, H. W. Gao, Y. P. Tian, X. T. Tao, M. H. Jiang, *New J. Chem.* **2007** *31*(6), 906.
- <sup>77</sup> a) R. F. Childers, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2218; b) G. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, W. P. Jensen, G. A. Lawrance, L. Mønsted, A. M. Sargeson , *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4029.
- <sup>78</sup> a) J. W. Pauly, J. Sander, D. Kuppert, M. Winter, G. J. Reiss, F. Zürcher, R. Hoffmann, T. F. Fässler, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2830; b) M. Weber, D. Kuppert, K. Hegetschweiler, V. Gramlich, *Inorg.*

*Chem.* **1999**, *38* (*5*), 859; c) K. Hegetschweiler, V. Gramlich, M. Ghisletta, H. Samaras, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2341.

- <sup>79</sup> D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 74<sup>th</sup> edition 1993-1994.
- <sup>80</sup> G. F. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outerstep, D. J. Stufkens; Organometallics; 14; 1995; 1115-1131
- <sup>81</sup> W. W. Brandt, J. P. Wright, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 3082.
- <sup>82</sup> D. J. Hathcock, K. Stone, J. Madden, S. J. Slattery, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 131.
- <sup>83</sup> J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, 2. Auflage, Berlin **1995**.
- <sup>84</sup> D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.
- <sup>85</sup> Evans, Proc. Chem. Soc. **1958**, 115.
- <sup>86</sup> Dickinson, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 717.
- <sup>87</sup> D. H. Grant, J. Chem. Ed. **1995**, 39.
- <sup>88</sup> D. M. Corsi et al., Magn. Reson. Chem. 2001, 39, 723.

<sup>89</sup> H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, **1967**.

- <sup>90</sup> A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, 101. Auflage, Berlin **1995**.
- <sup>91</sup> a) S. Sudgen, J. Chem. Soc. 1943, 3570; b) F. H. Burstall, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1952, 3570; c) W. W.

Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 959; d) H. Irving, D. H. Mellor, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5222; e) J. F. Duncan, K. F. Mok, *J. Chem. Soc.* **1966**, 1493.

- 92 E. C. Constable, M. D. Ward, Inorg. Chim. Acta 1988, 141, 201.
- <sup>93</sup> E. C. Constable, G. Baum, E. Bill, R. Dyson, R. van Eldik, D. Fenske, S. Kaderli, D. Morris, A. Neubrand, M. Neuburger, D. R. Smith, K. Wieghardt, M. Zehnder, A. D. Zuberbühler, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, No. 2, 498.
- <sup>94</sup> W. M. Reiff, W. A. Baker, Jr., N. E. Erickson, JACS 1968, 90:18, 4794.
- <sup>95</sup> Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag KG 1995.

<sup>96</sup> a) G. M. Sheldrick, *SHELXS97, Program fort he solution of crystal structures*, University of Göttingen, Germany **1997**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the refinement of crystal structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.

- <sup>97</sup> K. Hegetschweiler, *TITKURVE Programm Titrationskurven Version 1.1*, unveröffentlicht **1993**.
- <sup>98</sup> ScienTec GmbH, *Messlabor*, Saarbrücken 2002.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, 22.01.2008

Unterschrift