# Ein unerwarteter Effekt der Reaktivitätssteigerung bei Catechol-Oxidase-Modellen

vorgelegt von Master of Science Jana Gülzow

geb. in Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Martin Schön
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Fabian Mohr

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14. Juli 2017

#### Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst Prof. Andreas Grohmann und Dr. Gerald Hörner für die Betreuung meiner Doktorarbeit. Andreas, ich danke dir sehr für das interessante Thema, all das, was ich bei dir lernen durfte und vor allem die Möglichkeit, meine eigenen chemischen Wege zu ergründen. Gerald, dir danke ich besonders für die vielen Diskussionen, kritischen Fragestellungen und deine Hilfsbereitschaft; du hast mich sehr vorangebracht.

Ich danke Prof. Fabian Mohr für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Martin Schön für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Dem Arbeitskreis und ehemaligen Mitgliedern danke ich für die tolle Zusammenarbeit, die Witzchen hier und da, die für Aufmunterung sorgten, und die Freundschaften, die sich daraus entwickelt haben. Anika, Gerald, Marek und Nadine, euch danke ich für das Korrigieren einzelner Abschnitte meiner Dissertation. Den Mitarbeitern des Institutes, wie Juana Krone, Maria Schlangen-Ahl, Paula Nixdorf, Elisabeth Irran und Samantha Voges, danke ich für die zahlreichen Service-Messungen, die sie durchgeführt haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt dir, Anika, für die tolle Zusammenarbeit im Labor, unsere *trash fridays* und dein offenes Ohr auch für private Belange. Du warst ein Grund dafür, dass ich mich morgens auf die Arbeit gefreut habe. Bei dir konnte ich jede Dummbatzfrage loswerden, ohne mich zu schämen, es hat einfach Spaß gemacht. Du bist zu einer guten Freundin geworden! Danke.

Till und Marek, ich danke euch für eure unendliche Geduld mit mir, eure aufbauenden Worte, wenn es mal nicht so lief wie geplant, und natürlich euren eisernen, unterhaltsamen Willen, mich weniger lieb zu machen. Ohne euch wäre es wirklich trist gewesen!

Meine lieben Freunde, auch ihr bildet einen unverzichtbaren, sehr wichtigen Teil in meinem Leben! Danke für all unsere schönen Erlebnisse und eure Geduld, euch mein Chemiegefasel anzuhören. Ihr zeigt mir immer wieder, worauf es im Leben ankommt. Vici, mein Schmetterling, du bist die beste Stütze, die man sich wünschen kann und hast es drauf, mich immer wieder von der Palme zu holen. Danke für alles.

Neil, I thank you so much for all you have done for me. No one knows me better than you do. You supported me and gave me strength like no one else. You did an amazing job and took care that I was blooming xxx

All das wäre nicht möglich gewesen ohne euch: Mama, Papa, Klaus und Nina! Ihr habt mich zu dem gemacht, was ich heute bin. Ihr seid all das, was man sich von einer Familie nur erträumen kann. Ihr habt mir den Rückhalt gegeben, den ich brauchte, mir Mut gemacht, nicht aufzugeben und immer an mich geglaubt! Ihr seid einfach die Besten!!! \*Tollkirsche\*

# Abstract in deutscher Sprache

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung der zwei neuartigen tetradentaten Liganden 2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1,3-diol (**Py<sub>3</sub>OH**, **L**<sub>1</sub>) und 2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1-amin (**Py<sub>3</sub>N**) sowie der Kupfer(II)- (**1**, **3**(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) und Zink(II)-Komplexe (**2**) von **L**<sub>1</sub>. Zusätzlich werden die Komplexierungsreaktionen des Liganden **Py<sub>3</sub>OH**<sub>2</sub> (**L**<sub>2</sub>) mit Fe<sup>II</sup>- (**7**, **8**(Br), **9**(BF<sub>4</sub>)), Fe<sup>III</sup>- (**10**), Cu<sup>I</sup>- (**12**, **13**(PF<sub>6</sub>)) und Cu<sup>II</sup>-Salzen (**6**(Cl), **6**(PF<sub>6</sub>)) vorgestellt und entsprechende Kristallstrukturen diskutiert. Verwendung der Base NEt<sub>3</sub> als Hilfsreagenz zur Deprotonierung der Hydroxylfunktionen von **L**<sub>1</sub> und **L**<sub>2</sub> führte in Anwesenheit von CuCl<sub>2</sub> zur Bildung von dinuklearen Komplexen (**4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub>) mit bis- $\mu$ -Alkoxido-verbrückten Kupfer(II)-Zentren. Der gezielte Versuch des Aufbaus eines dinuklearen Komplexes aus seinen einkernigen Komplexkomponenten führte unter Verwendung von NEt<sub>3</sub> zum trinuklearen Cu<sup>II</sup>-Komplex **5**(Cl).

Das Verhalten des Cu<sup>I</sup>-Komplexes **13**(PF<sub>6</sub>) gegenüber Sauerstoff wurde UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Ein Vergleich des Absorptionsspektrums der oxidierten Verbindung mit dem des zweikernigen Komplexes **11**(Cl)<sub>2</sub> zeigte sehr gute Übereinstimmung. Die Kristallstruktur bestätigte, dass Oxidation mit Luftsauerstoff die spontane Entstehung eines dinuklearen Kupfer(II)-Komplexes mit verbrückenden Alkoxido-Donoren bedingt (**11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>). Verwendung von 3,5-Ditertbutylchinon (**Q**) als Oxidationsmittel führte zum gleichen Resultat.

Die mono- und dinuklearen Kupfer(II)-Komplexe **1**, **4**(Cl)<sub>2</sub>, **6**(Cl) und **11**(Cl)<sub>2</sub> wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Modellsysteme der Catechol-Oxidase (CatOx) untersucht. Dafür wurde 3,5-Ditertbutylcatechol (**C**) als Testsubstrat verwendet. Im Unterschied zu den einkernigen Komplexen sind die zweikernigen Komplexe in der Lage, **C** zu **Q** zu oxidieren. Die zeitaufgelöste UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Produktbildung erlaubte die Bestimmung kinetischer Größen, wie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k*. Verwendung des Michaelis-Menten-Modells und Auswertung der Daten nach Lineweaver-Burk und Hanes-Woolf ergab konsistente Ergebnisse für die Michaelis-Menten-Konstante *K*<sub>M</sub>, die maximale Geschwindigkeit der Reaktion  $v_{max}$  und die kinetische Wechselzahl  $k_{cat}$ .

Weiter wurde der Einfluss von zusätzlichem Sauerstoff auf die Reaktivität des Katalysators untersucht. Dabei wurde die kupferkatalysierte Oxidation von **C** in sauerstoffgesättigter methanolischer Lösung studiert. Das Einleiten von Sauerstoff durch eine Glasfritte in die Lösung steigert die Reaktivität des Katalysators **11**(Cl)<sub>2</sub> um den Faktor 21. Es handelt sich um einen bisher nicht beschriebenen Effekt. Je besser dispergiert der Sauerstoff vorliegt, desto stärker ausgeprägt ist der Effekt. Er beruht darauf, dass zusätzlich zugeführter Sauerstoff die Produkthemmung senkt. Flankierend wurden zwei literaturbekannte, vielfach zitierte Modellsysteme synthetisiert, um die Übertragbarkeit des beobachteten Effekts zu prüfen. Auch hier führt zusätzlich dargebotener Sauerstoff zu einer beträchtlichen Reaktivitätssteigerung.

Im Lichte der erhobenen Befunde schlüssige mechanistische Betrachtungen sind abschließend diskutiert. Zur Bestimmung des gebildeten Produkts neben **Q** wurde eine quantitative Nachweismethode genutzt, die in dieser Form, im Zusammenhang mit Modellsystemen der CatOx, bisher nicht genutzt worden ist. Unter Verwendung einer Peroxidase kann H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als stöchiometrisches Produkt nachgewiesen werden. Im Zuge dessen zeigt sich, dass ein weiteres Produkt, sehr wahrscheinlich H<sub>2</sub>O, gebildet werden muss. Im Unterschied zu vielen bisher beschriebenen Modellsystemen verläuft die Oxidation von **C** unter Verwendung von **11**(Cl)<sub>2</sub> ausschließlich in Anwesenheit von Sauerstoff. Das Redoxsystem Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> ist, im Unterschied zu den Gegebenheiten in der Natur, an der Oxidation von **C** zu **Q** unbeteiligt. Ein aus diesen Ergebnissen abgeleiteter plausibler mechanistischer Vorschlag wird präsentiert.

# Abstract in englischer Sprache

This dissertation presents the synthesis and characterisation of two new tetradentate ligands, 2-(6-(1,1-di(pyridine-2-yl)ethyl)pyridine-2-yl)-2-methylpropane-1,3-diol ( $Py_3OH$ ,  $L_1$ ) and 2-(6-(1,1-di(pyridine-2-yl)ethyl)pyridine-2-yl)-2-methylpropane-1-amine ( $Py_3N$ ), as well as the copper(II) (1, 3(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) and zinc(II) complexes (2) of  $L_1$ . Furthermore, the complexation reaction of  $Py_3OH_2$  ( $L_2$ ) with Fe<sup>III</sup> (7, 8(Br), 9(BF<sub>4</sub>)), Fe<sup>IIII</sup> (10), Cu<sup>I</sup> (12, 13(PF<sub>6</sub>)) and Cu<sup>II</sup> salts (6(Cl), 6(PF<sub>6</sub>)) is described, and discussed on the basis of crystal structures. Use of the base NEt<sub>3</sub> as an auxiliary reagent for deprotonating the hydroxyl functions of  $L_1$  or  $L_2$  in the presence of CuCl<sub>2</sub>, leads to the binuclear complexes 4(Cl)<sub>2</sub> and 11(Cl)<sub>2</sub>, both of which have bis- $\mu$ -alkoxido bridged copper(II) centres. A reaction aiming to synthesise the binuclear complex from its mononuclear constituents, in the presence of NEt<sub>3</sub>, led to the trinuclear complex 5(Cl).

The behaviour of  $13(PF_6)$  in the presence of dioxygen was studied by UV/Vis spectroscopy. The absorption spectrum of the oxidised complex is in good agreement with the absorption spectrum of the binuclear complex  $11(CI)_2$ . A crystal structure determination confirmed the spontaneous assembly of a binuclear complex having bridging alkoxido donors  $(11'(PF_6)_2)$ . The use of 3,5-ditertbutyl-quinone (Q) as an oxidising agent leads to the same result.

The mono- and binuclear copper(II) complexes **1**, **4**(Cl)<sub>2</sub>, **6**(Cl), and **11**(Cl)<sub>2</sub> have been investigated regarding their suitability as model systems for the enzyme catechol oxidase (CatOx). In this context, 3,5-ditertbutyl-catechol (**C**) was used as a prototypical substrate. In contrast to the mononuclear complexes, the binuclear complexes are capable of oxidising **C** to **Q**. UV/Vis spectroscopic time-resolved tracking of product formation allowed the determination of kinetic parameters, such as the rate constant *k*. Using the Michaelis-Menten model and evaluating according to the Lineweaver-Burk and Hanes-Woolf procedures, respectively, leads to consistent results for the Michaelis-Menten constant  $K_{M}$ , the maximum rate of the reaction  $v_{max}$ , and the kinetic exchange rate  $k_{cat}$ .

Further, the influence of additionally administered dioxygen on the reactivity of the catalyst was investigated. For this, the copper-catalysed oxidation of **C** in dioxygen-saturated methanolic solution was followed by UV/Vis spectroscopy. Administering additional dioxygen to the solution through a glass frit increases the reactivity by a factor of 21. This is an unprecedented effect. The more highly dispersed the dioxygen, the stronger the observed reactivity increase. The effect is caused by the additionally administered dioxygen, which removes product inhibition. In order to assess its general validity, two established model systems were selected from the literature, and synthesised. In line with the initial observations, purging the reaction solution with dioxygen brings about a marked reactivity increase in both cases.

In addition to the synthetic work, mechanistic investigations have also been carried out. For the determination of a second product, formed alongside **Q**, a quantitative method was used which had not previously been employed in the field of CatOx model systems. By adding a peroxidase to the assay,  $H_2O_2$  was verified as the stoichiometric second product of the reaction. This necessitates the formation of a further product, very likely  $H_2O$ . In contrast to most of the published model systems, the oxidation of **C**, when using **11**(Cl)<sub>2</sub> as the catalyst, proceeds only in the presence of dioxygen. The redox pair  $Cu^{2+}/Cu^{+}$  is thus not involved in the oxidation of **C** to **Q**, unlike the natural enzyme. All of the relevant observations concerning the reactivity of **11**(Cl)<sub>2</sub> have been combined into a plausible proposal for the reaction mechanism.

# INHALTSVERZEICHNIS

D	anksag	ung		I
A	bstract	in de	eutscher Sprache	11
A	bstract	in er	nglischer Sprache	III
1	. Einl	leitun	ng	1
	1.1	Кир	ofer in der Natur	2
	1.1	.1	Sauerstoffaktivierung durch Cu-Metalloproteine	5
	1.2	Stru	uktur und Funktion der Catechol-Oxidase	7
	1.2	.1	Biomimetische Modellsysteme	. 10
	1.3	Mo	tivation	. 13
2	. Erg	ebnis	se und Diskussion	. 16
	2.1	Syn	these des Liganden <b>Py₃N</b>	. 16
	2.2	Syn	these der Komplexe	. 22
	2.2	.1	Übergangsmetallkomplexe des Liganden L1 (Py3OH)	. 22
	2.2	.2	Übergangsmetallkomplexe des Liganden L <sub>2</sub> (Py <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> )	. 31
	2.2	.3	Vergleich der mono- und dinuklearen Cu <sup>II</sup> -Komplexe der Liganden $L_1$ und $L_2$	. 43
	2.3	Кир	oferkatalysierte Oxidation von Catechol	. 45
	2.3	.1	Katalytischer Umsatz – Allgemeiner Überblick	. 45
	2.3	.2	Einfluss von zusätzlichem Sauerstoff	. 49
	2.3	.3	Kinetische Charakterisierung des Systems	. 52
	2.3	.4	Produkthemmung	. 60
	2.3	.5	Übertragbarkeit des Effekts	. 62
	2.3	.6	Mechanistische Betrachtung	. 63
3	. Exp	erim	enteller Teil	. 79
	3.1	Ana	alytische Methoden	. 79
	3.2	Rea	ktivitätsuntersuchungen	. 80
	3.3	Rea	igenzien und Lösemittel	. 82

3.	.4	Synthese des Liganden $L_1$ 8	2		
	3.4.1	2,2'-(1-(6-Isopropylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin ( <b>Py<sub>3</sub><sup>i</sup>Prop</b> )8	2		
	3.4.2	2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1,3-diol ( <b>Py₃OH</b> , L₁)8	3		
	3.4.3	2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropyl-methansulfonat ( <b>Py₃OMs</b> )8	4		
	3.4.4	2,2'-(1-(6-(1-Azido-2-methylpropan-2-yl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)-dipyridin ( <b>Py<sub>3</sub>Az</b> )	4		
	3.4.5	2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1-amin ( <b>Py</b> <sub>3</sub> N)8	5		
3.	.5	Synthese der Übergangsmetallkomplexe von L18	5		
	3.5.1	<b>1</b> bzw. [ <b>L</b> <sub>1</sub> Cu(Cl) <sub>2</sub> ]8	5		
	3.5.2	<b>2</b> bzw. [ <b>L</b> <sub>1</sub> Zn(Cl) <sub>2</sub> ]8	6		
	3.5.3	<b>3</b> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> bzw. [ <b>L</b> <sub>1</sub> Cu](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7		
	3.5.4	<b>4</b> (Cl) <sub>2</sub> bzw. [( <b>L</b> <sub>1</sub> -H) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ](Cl) <sub>2</sub>	7		
	3.5.5	5(Cl) bzw. [(L <sub>1</sub> –H)Cu(Cl) <sub>3</sub> (L <sub>1</sub> –H)](Cl)8	8		
3.	.6	Synthese der Übergangsmetallkomplexe von L28	8		
	3.6.1	<b>6</b> (Cl) bzw. [ <b>L</b> <sub>2</sub> CuCl](Cl)8	8		
	3.6.2	<b>6</b> (PF <sub>6</sub> ) bzw. [ <b>L</b> <sub>2</sub> CuCl](Cl]8	9		
	3.6.3	<b>7</b> (OTf) <sub>2</sub> bzw. [ <b>L</b> <sub>2</sub> Fe(MeCN)](OTf) <sub>2</sub> 8	9		
	3.6.4	<b>8</b> (Br) bzw. [ <b>L</b> ₂FeBr](Br)9	0		
	3.6.5	<b>9</b> (BF <sub>4</sub> ) bzw. [ <b>L</b> <sub>2</sub> FeF](BF <sub>4</sub> )9	0		
	3.6.6	<b>10</b> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> –2H)FeCl]9	0		
	3.6.7	<b>11</b> (Cl) <sub>2</sub> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ](Cl) <sub>2</sub>	1		
	3.6.8	<b>12</b> bzw. [ <b>L</b> <sub>2</sub> CuCl]9	2		
	3.6.9	<b>13</b> (PF <sub>6</sub> ) bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu](PF <sub>6</sub> )9	2		
	3.6.1	0 <b>11</b> ′(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> –H) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 9	3		
4.	Zusar	nmenfassung9	4		
5.	Ausb	lick10	2		
6.	Anha	ng10	7		
6.	6.1 Abkürzungsverzeichnis				

6.2	Kris	tallografische Daten
6.2	.1	<b>Py₃<sup>i</sup>Prop</b>
6.2	.2	L <sub>1</sub> bzw.[ <b>Py<sub>3</sub>OH</b> ]
6.2	.3	<b>1</b> bzw. [( <b>L</b> <sub>1</sub> )Cu(Cl) <sub>2</sub> ] 111
6.2	.4	<b>2</b> bzw. [( <b>L</b> <sub>1</sub> )Zn(Cl) <sub>2</sub> ]112
6.2	.5	<b>3</b> (ClO <sub>4</sub> ) bzw. [( <b>L</b> <sub>1</sub> )Cu(DMF)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · MeOH
6.2	.6	<b>4</b> (Cl)₂ bzw. [(L <sub>1</sub> −H)₂Cu₂](Cl)₂ · 4 MeOH
6.2	.7	5(Cl) bzw. [(L₁−H)₂Cu₃(Cl)₃](Cl) · 2 MeOH 115
6.2	.8	<b>6</b> (Cl) bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> )Cu(Cl)](Cl) · MeOH
6.2	.9	<b>6</b> (PF <sub>6</sub> ) bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> )Cu(Cl)](PF <sub>6</sub> ) · MeOH117
6.2	.10	<b>7</b> (OTf) <sub>2</sub> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> )Fe(MeCN)](OTf) <sub>2</sub> · DEE
6.2	.11	<b>8</b> (Br) bzw. [( <b>L</b> ₂)Fe(Br)](Br) · MeOH119
6.2	.12	<b>9</b> (BF <sub>4</sub> ) bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> )Fe(F)](BF <sub>4</sub> ) · DEE
6.2	.13	<b>10</b> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> -2H)Fe(Cl)] · NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>
6.2	.14	<b>11</b> (Cl) <sub>2</sub> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> –H) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ](Cl) <sub>2</sub> · MeOH
6.2	.15	<b>12</b> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> )Cu(Cl)]
6.2	.16	<b>13</b> (PF <sub>6</sub> ) bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu](PF <sub>6</sub> )
6.2	.17	<b>11</b> ′(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> bzw. [( <b>L</b> <sub>2</sub> −H) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · MeOH
6.3	Lite	raturverzeichnis

Einleitung

# 1. EINLEITUNG

Die Natur stellt das beste Beispiel eines Systems dar, in dem alle Prozesse mit faszinierender Perfektion aufeinander abgestimmt sind. Lebenswichtige Stoffwechselvorgänge wurden über Jahrmillionen optimiert und den herrschenden Bedingungen angepasst. Erst die Beteiligung in Proteinen eingebetteter Metallionen am eindrucksvoll eleganten Metabolismus ermöglicht eine Vielzahl essenzieller Reaktionen.

Dabei ist die Funktion der Übergangsmetall-Ionen in den Cofaktoren der Metalloenzyme sehr vielfältig: So befinden sich beispielsweise Eisen(III)-Ionen im katalytisch aktiven Zentrum der Katalase, welche für den Abbau von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser verantwortlich ist.<sup>[1]</sup> Diese Reaktion ist bedeutsam, da die Bildung des starken Oxidationsmittels H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aeroben Stoffwechselprozessen unvermeidlich ist und es überdies zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies beitragen kann, welche z. B. das Genom verändern oder Proteine funktionsunfähig werden lassen können. In der Carboanhydrase ist ein Zink-Ion zugegen, welches die Hin- und Rückreaktion der Hydratisierung von CO<sub>2</sub> zu Hydrogencarbonat katalysiert. Diese Reaktion ist u. a. für die Regulierung des pH-Wertes im Blut notwendig.<sup>[2]</sup>

Die Bioanorganische Chemie beschäftigt sich mit der Rolle dieser anorganischen (Komplex-) Verbindungen in Metalloproteinen und -enzymen, sowohl im Rahmen der Strukturaufklärung aktiver Zentren als auch der Entwicklung biomimetischer Modellsysteme. Das Verständnis von Mechanismus und Eigenschaften von Metalloenzymen, chemische Reaktionen streng spezifisch und energieeffizient zu katalysieren, sowie die Übertragung dieser Erkenntnisse auf Modellsysteme, sind Hauptziele dieses Forschungsgebietes. Auf diese Weise entwickelte neue, hochwirksame Katalysatoren stellen interessante Alternativen in Bezug auf technische Anwendungen dar.<sup>[3]</sup> Dabei steht die Nutzung umweltfreundlicher und leicht verfügbarer Agenzien im Mittelpunkt, um den Schutz der Natur und Kosteneffizienz zu gewährleisten.<sup>[4]</sup> Die Aktivierung molekularen Sauerstoffs unter milden Bedingungen ist dabei von besonders großem Interesse, da dieser als natürliches Oxidationsmittel leicht zugänglich ist.<sup>[5]</sup> Sauerstoff ist gegenüber organischen Substraten sehr reaktionsträge, weshalb Aktivatoren benötigt werden. Die Natur hält dafür effiziente Lösungen bereit: eisen- oder kupferbasierte Metalloproteine. Verwendung dieser Metall-Ionen in biomimetischen Katalysatoren ist aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Toxizität, hohen Verfügbarkeit und moderaten Redoxpotentiale äußerst attraktiv.<sup>[4]</sup>

Interessant ist, dass Kupfer- und Eisen-Ionen an vielen gleichartigen biologischen Reaktionen beteiligt sind. Ihre Metalloproteine zeigen analoge Funktionalitäten, unterscheiden sich allerdings

1

im Hinblick auf den Organismus, in dem sie agieren. So werden im Hämoglobin (in Wirbeltieren) Eisen(II)-Ionen oxygeniert, im Hämocyanin (in Gliederfüßlern und Weichtieren) sind es Kupfer(II)-Ionen.<sup>[6]</sup> Beide Metalloproteine (bzw. Metalloproteinklassen) sind für den Sauerstofftransport durch reversible Koordination von O<sub>2</sub> verantwortlich. Die Eigenschaft, Sauerstoff zu aktivieren und auf Substrate zu übertragen, wird sowohl von der eisenbasierten Catechol-Dioxygenase (oxidative Spaltung von Catechol zu *Z,Z*-Muconsäure) als auch von der kupferbasierten Tyrosinase (*ortho*-Hydroxylierung von Phenol und Weiteroxidation zu Chinon) gezeigt. Auch bei der Disproportionierung von Superoxiden kann das redoxaktive Metall-Zentrum ein Kupfer- (Cu-Zn-Superoxid-Dismutase) oder ein Eisen-Ion (Mn-Fe-Superoxid-Dismutase) sein.<sup>[7]</sup>

Enzymkatalysierte Reaktionen zählen zur Klasse der homogenen Katalyse. Unter Betrachtung dieser Eigenschaft stellt sich die Frage, wie der Sauerstoff aus der Atmosphäre (Gasphase) für das entsprechende Metalloenzym oder -protein in Lösung verfügbar gemacht wird. Wie dies im Detail abläuft, bleibt eines der vielen Geheimnisse, das die Natur bisher wahrt. Es ist davon auszugehen, dass es zur Übertragung des Sauerstoffmoleküls an der Phasengrenze gasförmig/flüssig kommt. Passiver Transport durch Diffusion zum Sauerstofftransport-Protein resultiert in dessen Oxygenierung. Der zuvor reaktionsträge Sauerstoff liegt aktiviert vor, wird durch den Organismus in Bereiche befördert, in denen er benötigt wird, und kann dann beispielsweise von anderen Enzymen als Substrat verwendet werden.

## 1.1 KUPFER IN DER NATUR

Mit 0.005 Gew.-% ist Kupfer als vergleichsweise seltenes Metall am Aufbau der Erdhülle beteiligt. Infolge seiner Korrosionsbeständigkeit zählt es neben Silber und Gold zu den Münzmetallen.<sup>[8]</sup> Neben seiner bedeutenden Rolle in der metallverarbeitenden Industrie ist es ein wichtiger Bestandteil in verschiedenen Metalloproteinen der Natur. Das Kupfer-Ion stellt nicht nur für den Menschen (3 mg pro Kg Körpergewicht), sondern auch für Tiere (Gliederfüßler und Weichtiere) und vielen Pflanzen ein essenzielles Spurenelement dar.<sup>[9]</sup>

Kupfer-Proteinen lassen sich vier Hauptfunktionen zuweisen. Sie sind für zum einem für die Aufnahme, zum anderen für die Speicherung und weiterhin für den Transport von Kupfer-Ionen und von Sauerstoff zuständig. So fungiert das Caeruloplasmin beispielsweise als Kupferspeicher und Ferroxidase im menschlichen Körper, das Hämocyanin als Sauerstofftransport-Protein. Außerdem sind sie maßgeblich an vielfältigen Katalysereaktionen und Elektronenübertragungsprozessen beteiligt.<sup>[10]</sup> Ein Beispiel hierfür ist das Enzym Tyrosinase, welches für die *ortho*-Hydroxylierung von Phenol und Oxidation zu Chinon verantwortlich ist.<sup>[6]</sup> Chinone können zum Pigment Melanin

Einleitung

polymerisieren, welches für die Braunfärbung von Haut, Haaren und Federn, aber auch zum Schutz verletzten Gewebes in Pflanzen verantwortlich ist.

Dass es sich um ein essenzielles Spurenelement handelt, zeigen Krankheitsbilder, die auf genetisch bedingte Störungen des Kupferstoffwechsels im menschlichen Körper zurückzuführen sind: Bei *Morbus Wilson* handelt es sich um eine Beeinträchtigung der Kupfer-Speicherfunktion im Protein Caeruloplasmin. Das führt zur Anreicherung von Kupfer-Ionen in Gehirn und Leber, was sowohl Demenz als auch Leberversagen verursachen kann. Ist der intrazelluläre Kupfer-Transport hingegen gestört, kommt es zum Kupfermangel in der Zelle. Resultierende Symptome können Störungen in der Entwicklung von Kleinkindern oder krauses Haar (*Menkes-Syndrom*) sein.<sup>[6]</sup>

Lösliche Kupferverbindungen sind für den Menschen mäßig giftig. Anders liegen die Verhältnisse bei niedrigen Organismen, wie Algen, Bakterien oder Pilzen. Kleinste Mengen können als starkes Gift wirken und zum Sterben des Organismus führen.<sup>[9,11]</sup> Die antiseptische Eigenschaft von Kupferverbindungen ist seit langem bekannt. So wurden bereits im Altertum Lebensmittel in Gefäßen aus Kupfer gelagert. Heute wird die Anwendung von kupferhaltigen Reinigungsmitteln in Krankenhäusern genauer untersucht, um Bakterien und resistente Keime zu eliminieren.<sup>[12,13]</sup>

Aus chemischer Sicht eignet sich Kupfer hervorragend als Zentralmetallion in aktiven Zentren von Metalloproteinen. Neben der stabilsten Wertigkeitsstufe +2 zeichnet es sich durch einen im Vergleich zu anderen Elementen der 3*d*-Übergangsmetalle recht stabilen Zustand in der Oxidationsstufe +1 aus. Geringere Redoxpotentiale ( $E^0(Cu^{2+}/Cu^{+}) = 0.16 V$  und  $E^0(Cu^{+}/Cu^{0}) = 0.52 V$ ) im Vergleich zu anderen biologisch relevanten Redox-Paaren, wie  $E^0(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 0.77 V$ , prädestinieren Kupfer zur Funktion als redoxaktives Metall in Elektronentransfer-Proteinen.<sup>[9,14]</sup>

Cu<sup>I</sup>-Komplexe weisen als d<sup>10</sup>-Systeme eine Ligandfeldstabilisierungsenergie (LFSE) von 0 auf und sind bevorzugt tetraedrisch (statt tetragonal bzw. quadratisch planar) koordiniert, da ein größerer Ligand-Metall-Abstand zum Energiegewinn führt. Lineare oder trigonal planare Koordination ist ebenfalls möglich, wobei beide durch schwach gebundene Liganden in axialer Position stabilisiert werden.<sup>[14]</sup> Wegen der höheren Hydratationsenthalpie des Cu<sup>2+</sup>-Ions ( $\Delta H_{Hydr} = 2100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) disproportionieren Cu<sup>I</sup>-Verbindungen ( $\Delta H_{Hydr} = 582 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) in Lösung zum stabileren Cu<sup>2+</sup>-Ion und Cu<sup>0</sup>.<sup>[9]</sup> Mit einer LFSE von –6 Dq werden Cu<sup>2+</sup>-Ionen bevorzugt oktaedrisch koordiniert. Nicht zu vernachlässigen ist dabei allerdings die Verzerrung des Koordinationspolyeders, hervorgerufen durch den Jahn-Teller-Effekt. Dabei wird die Entartung der  $t_{2g}$ - und  $e_{g}$ -Orbitale in oktaedrischem Ligandenfeld unter Erniedrigung der Symmetrie aufgehoben und Orbitale mit z-Anteil energetisch abgesenkt.<sup>[15]</sup> Diese Verzerrung resultiert in einem Energiegewinn und führt häufiger zur Streckung des Polyeders als zur Stauchung (entlang der *z*-Achse). Extreme Streckung des Oktaeders hat den

Verlust eines oder beider axialen Liganden zur Folge und resultiert in quadratisch pyramidaler (KZ = 5) oder quadratisch planarer (KZ = 4) Koordination des  $Cu^{2+}$ -Ions.

Im klassischen Sinne lassen sich Kupfer-Zentren in Metalloproteinen aufgrund unterschiedlicher struktureller und spektroskopischer Eigenschaften in drei Klassen unterteilen:

	Тур І	Тур II	Typ III
Koordination	<ul> <li>2 His-N-Donoren</li> <li>1 Cys-S<sup>-</sup>-Donor</li> <li>1 schwache Koordination von Met-S → stark verzerrte (3+1)-Koordination</li> </ul>	<ul> <li>4 N- oder O- Donoren</li> <li>quadratisch planar oder verzerrt tetraedrisch</li> </ul>	<ul> <li>zweikerniges Cu<sup>II</sup>-Zentrum</li> <li>3 His-N-Donoren pro Cu<sup>2+</sup>-Ion</li> <li>verbrückender O-Donor</li> </ul>
spektro- skopische Eigenschaften	• starke Extinktion bei $\lambda$ = 600 nm (LMCT von S auf Cu <sup>II</sup> )	<ul> <li>schwache</li> <li>Extinktion im</li> <li>sichtbaren Bereich</li> <li>(<i>d-d</i>-Übergang)</li> </ul>	<ul> <li>nach O<sub>2</sub>-Aufnahme starke Extinktion bei λ = 350 nm und λ = 600 nm (LMCT aus der O-Spezies)</li> <li>Antiferromagnetische Kopplung</li> </ul>
Beispiel	Elektronentransfer- proteine wie Plastocyanin	Cu-Zn-Superoxid- Dismutase	<ul> <li>Catechol-Oxidase;</li> <li>Hämocyanin;</li> <li>Tyrosinase</li> </ul>

**Tabelle 1**. Klassische Einteilung von Kupfer-Zentren in biologischen Systemen.

Nicht alle aktiven Zentren kupferbasierter Metalloproteine lassen sich diesen drei Typen zuordnen. So gibt es die später eingeführten nicht-klassischen Kupferzentren, welche sich durch folgende Charakteristika auszeichnen:

 Tabelle 2. Eigenschaften der nicht-klassischen Kupferzentren in Metalloproteinen.

	Тур 4	Cu <sub>A</sub>	Cu <sub>B</sub>	Cuz
Koordination	<ul> <li>Mix aus Typ II und Typ III, 21 Å Abstand</li> <li>trinuklear</li> </ul>	<ul> <li>zweikerniger Komplex</li> <li>Cu-Zentren tetraedrisch koord.</li> <li>verbrückt über 2 Thiolat-Fkt.</li> </ul>	<ul> <li>3 His-N- Donoren, kein 4. Donor</li> <li>räumliche Nähe zum Fe- Zentrum</li> </ul>	<ul> <li>gemischt valente Spezies mit Cu<sup>1</sup><sub>3</sub>Cu<sup>11</sup>-Kern</li> <li>Sulfid-verbrückter Cluster (μ<sub>4</sub>- Fasson)</li> </ul>
spektro- skopische Eigenschaften	<ul> <li>intensiver LMCT- Übergang</li> </ul>	• ESR: 7-Linien- Spektrum	<ul> <li>antiferroma- gnetische</li> <li>Kopplung der</li> <li>Metallzentren</li> </ul>	<ul> <li>ESR: Kupfer in 2 verschiedenen Oxidationsstufen</li> </ul>
Beispiel	<ul> <li>Partikuläre Methan- Monooxygenase</li> </ul>	• N <sub>2</sub> O-Reduktase	Cytochrom-c- Oxidase	• N <sub>2</sub> O-Reduktase

#### 1.1.1 SAUERSTOFFAKTIVIERUNG DURCH CU-METALLOPROTEINE

Die reduktive Aktivierung von Sauerstoff ist zentraler Baustein einer Vielzahl biologischer Prozesse.<sup>[16,17]</sup> Neben eisenbasierten Proteinen, wie Cytochrom P<sub>450</sub> oder Hämoglobin, sind auch kupferbasierte Metalloproteine fähig, Sauerstoff oder daraus abgeleitete Spezies zu aktivieren. Fungieren sie als Monooxygenase-Enzyme, übertragen sie ein Sauerstoffatom des O<sub>2</sub>-Moleküls auf das Substrat unter Reduktion des zweiten O-Atoms zu Wasser. Der bekannteste Vertreter ist die Tyrosinase, welche ein Typ III-Cu-Zentrum aufweist.<sup>[18]</sup> Werden beide O<sub>2</sub>-Sauerstoffatome auf ein Substrat übertragen, handelt es sich um eine Dioxygenase. In der Regel enthalten Dioxygenasen Eisen-Ionen im katalytisch aktiven Zentrum. Bis heute ist genau ein Beispiel einer kupferbasierten Dioxygenase bekannt, die Quercetinase.<sup>[19]</sup> Diese ist in der Lage, die oxidative Spaltung von Quercetin (Pentahydroxyflavon) in Pilzen zu katalysieren. Kommt es ausschließlich zum Elektronentransfer, einhergehend mit der Reduktion von Sauerstoff und einer Protonenübertragung, handelt es sich um die Reaktivität einer Oxidase. In einer 2 Elektronen-/2 Protonen-Übertragungsreaktion entsteht H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ein 4 Elektronen-/4 Protonen-Transfer führt zur Bildung zweier Äquivalente H<sub>2</sub>O. Ein prominenter Vertreter dieser Enzymklasse ist die Catechol-Oxidase (CatOx), welche ebenfalls zwei kooperierende Kupfer-Ionen im aktiven Zentrum aufweist.<sup>[20]</sup>

Stehen zwei Kupfer-Ionen in direkter, enger Nachbarschaft, fungieren die Proteine häufig als Sauerstoff-Aktivator.<sup>[16,21,22]</sup> Das Sauerstofftransport-Protein Hämocyanin<sup>[23]</sup>, die Monooxygenase Tyrosinase<sup>[24]</sup> sowie die Catechol-Oxidase<sup>[20]</sup> weisen alle Cu-Zentren des Typs III auf und zeigen ähnliche spektroskopische Eigenschaften.<sup>[25]</sup> Trotzdem zeichnen sie sich durch unterschiedliche physiologische Funktionen aus, die allein auf den Einfluss der Proteinmatrix zurückzuführen sind.<sup>[26]</sup> Nach Aktivierung von Sauerstoff weisen die drei Proteine in ihrer *oxy*-Form dasselbe Strukturmotiv auf: zwei  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -peroxido-verbrückte Kupfer(II)-Ionen (siehe Abbildung 1). Dies wurde für alle Proteine mittels Röntgenstrukturanalyse und detaillierter spektroskopischer Untersuchung belegt.<sup>[25,27–30]</sup>

5



**Abbildung 1**. Geometrie der *oxy*-Form der Tyrosinase aus dem Bakterium *Streptomyces Castaneoglobisporus*.<sup>[30]</sup>

Ausgehend von dieser oxygenierten Form unterscheiden sich die Proteine dann in ihrer Folgechemie. Die Tyrosinase oxidiert Phenol zu *o*-Catechol, indem ein Sauerstoff-Atom auf das Substrat übertragen wird. In einem nachgeschalteten Schritt agiert sie wie eine Catechol-Oxidase und oxidiert gebildetes *o*-Catechol zu *o*-Chinon unter Bildung eines weiteren Äquivalentes Wasser.<sup>[31]</sup> Im Unterschied zu diesen Enzym-katalysierten Reaktionen fungiert das Hämocyanin als O<sub>2</sub>-Transport-Protein. So wird (aus der *oxy*-Form) durch Oxidation der Peroxido-Einheit Sauerstoff zurückgebildet, welcher in Regionen mit niedrigem O<sub>2</sub>-Partialdruck abgegeben wird.<sup>[32]</sup> Das Protein liegt wieder in seiner ursprünglichen *desoxy*-Form vor. Die Tatsache, dass Hämocyanin für die Sauerstoffversorgung in Weichtieren und Gliederfüßlern verantwortlich ist, setzt hohe Reversibilität der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe voraus.<sup>[6]</sup>

Zweikernige Kupfer-Sauerstoff-Spezies werden (neben einer einkernigen Kupfereinheit und einer Zinkeinheit) auch im aktiven Zentrum der partikulären Methan-Monooxygenase (pMMO) vermutet.<sup>[22,33–35]</sup> Die Methan-Monooxygenase katalysiert die Oxidation von Methan zu Methanol, eine Reaktion von sehr großem Interesse für die Industrie. Die Aktivierung von C–H-Bindungen ist mit hohem energetischem Aufwand verbunden, weshalb der Einsatz von Katalysatoren von großem Interesse ist.

Im Hinblick auf diese relevanten Reaktivitäten kupferbasierter Metalloproteine ist die Synthese von Modellsystemen, die in der Lage sind, solche reaktiven Cu–O-Spezies zu stabilisieren, äußerst interessant.<sup>[16,36–38]</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit bildet die Catechol-Oxidase das inspirierende Enzym, dessen Reaktivität in einem biomimetischen Modell nachgestellt werden soll.

## **1.2 STRUKTUR UND FUNKTION DER CATECHOL-OXIDASE**

Die Catechol-Oxidase katalysiert die Oxidation von *o*-Diphenol (Catechol), Kaffeesäure (*trans*-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)propensäure) und ihren Derivaten zu den entsprechenden *o*-Chinonen unter Reduktion von Sauerstoff. Während des oxidativen Metabolismus werden Produkt und Wasser in stöchiometrischem Verhältnis gebildet. Autopolymerisation gebildeten *o*-Chinons zum Pigment Melanin ist in der Natur eine wichtige Reaktion zum Schutz verletzten Gewebes. So ist das Enzym in Pflanzengewebe, einigen Insekten und manchen Krebstieren vorzufinden.<sup>[39]</sup> Ablagerung des Pigments am Ort der Verwundung verhindert das Eindringen von Pathogenen und minimiert den Verlust von Hämolymphe.<sup>[10,40]</sup> Melanin wirkt sowohl fungistatisch als auch bakteriostatisch und besitzt antivirale Aktivität.<sup>[41]</sup>

Das Enzym wurde erstmals 1937 isoliert.<sup>[42]</sup> Das katalytisch aktive Zentrum zählt im klassischen Sinne zu den Typ III-Kupferzentren, deren Struktur 1998 von der Arbeitsgruppe um KREBS *et al.* charakterisiert wurde und in **Abbildung 2** dargestellt ist.<sup>[43]</sup> In der *met*-Form des Enzyms werden zwei Cu<sup>2+</sup>-Ionen von jeweils drei Histidin-Resten koordiniert. Verbrückt über ein Hydroxid-Anion liegen die Metallionen entsprechend tetraedrisch koordiniert vor und koppeln antiferromagnetisch miteinander.



**Abbildung 2**. Struktur des katalytisch aktiven Zentrums der Catechol-Oxidase in oxidierter Form (*met*-Form); Bild entnommen aus <sup>[43]</sup>.

Zusätzlich gelang es der Arbeitsgruppe, drei verschiedene, an der Katalyse beteiligte Verbindungen zu kristallisieren, folglich den Reaktionsmechanismus des Enzyms, dargestellt in **Schema 1**, aufzuklären. Dieser wurde durch biochemische, spektroskopische<sup>[20,44,45]</sup> und strukturelle Daten belegt.<sup>[46]</sup>



**Schema 1**. Katalysezyklus der Catechol-Oxidase, gefolgert aus Struktur-, spektroskopischen und biochemischen Daten (Abbildung entnommen aus <sup>[46]</sup>).

In der oxidierten Form (d. h. der met-Form) des Enzyms weisen die Kupferzentren mit  $d(Cu\cdots Cu) = 2.9$  Å einen kurzen Metall-Metall-Abstand auf. Angriff des Substrats als einzähniger Ligand am Cu<sub>B</sub>-Zentrum, unter Abgabe eines Protons, ermöglicht die Übertragung zweier Elektronen auf die Kupfer-Ionen. Die reduzierte, d. h. die deoxy-Form und das erste Äquivalent Produkt werden gebildet. Gestützt wird die Annahme eines derartigen Reaktionsschrittes durch die Beobachtung, dass die Umsetzung des ersten Äquivalents Substrat zu Chinon auch unter anaeroben Bedingungen stattfindet. Zusätzlich konnte die deoxy-Spezies kristallisiert werden. Der Kupfer-Kupfer-Abstand weitet sich auf d(Cu - Cu) = 4.4 Å auf, außerdem koordiniert ein Wasserligand am Cu<sub>A</sub>-Zentrum. Im nächsten Schritt erfolgt die Reoxidation zu Cu<sup>II</sup> vor dem Angriff des zweiten Äquivalents Substrat. Das niedrige Redoxpotential des Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>-Redoxpaares ist die thermodynamische Triebkraft für die Oxidation von Cu<sup>1</sup> durch O<sub>2</sub>. Raman- und UV/Visspektroskopische Messungen zeigen, dass die gebildete Peroxido-Einheit die Cu<sup>ll</sup>-Ionen side-on in einem  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Bindungsmodus koordiniert. Übertragung der zwei Elektronen des Substrats auf die Peroxido-Einheit führt zu homolytischem Bindungsbruch. Neben Wasser wird die met-Form des zurückgebildet. In der Summe handelt es sich Enzyms um eine 4 Protonen-/4 Elektronen-Übertragung auf Sauerstoff unter Bildung zweier Äquivalente Produkt.

SIEGBAHN *et al.* stellten theoretische Rechnungen zu dem von KREBS *et al.* postulierten Mechanismus an (siehe **Schema 2**).<sup>[47]</sup> Ein wesentlicher Kritikpunkt SIEGBAHNS liegt in der Änderung der Gesamtladung des Systems beim Durchlaufen des Katalysezyklus. Dies bedeute, dass in räumlicher Nähe eine Base als Protonenspeicher vorhanden sein müsse, was durch Röntgenstrukturdaten nicht bestätigt wird.



**Schema 2**. Postulierter Katalysezyklus der Catechol-Oxidase basierend auf DFT-Rechnung von SIEGBAHN *et al.*; Abbildung entnommen aus <sup>[10]</sup>.

Ausgehend von der (Cu<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-*deoxy*-Spezies zeigen DFT-Rechnungen starke Abweichungen zum von KREBS *et al.* postulierten Mechanismus. Anstelle eines koordinierten Wasser-Liganden postuliert SIEGBAHN ein koordiniertes Hydroxid-Anion an einem der beiden Cu<sup>1</sup>-Zentren. Angreifendes Catechol koordiniert in symmetrischer Fasson und es kommt sukzessiv zur Übertragung eines Protons auf das Hydroxid-Ion. Koordinierender Sauerstoff verdrängt den gebildeten Wasser-Liganden und koordiniert zunächst als Superoxid-Radikalanion. Es entsteht eine gemischt-valente Cu<sup>1</sup>Cu<sup>II</sup>-Spezies. Über einen protonengekoppelten Elektronentransfer kommt es zur Bildung eines Semichinonat-Liganden (SQ) und einer Hydroperoxido-Spezies. Übertragung eines weiteren

9

Elektrons vom SQ-Liganden auf das Cu<sup>II</sup>-Zentrum resultiert in der Bildung eines Äquivalentes Produkt und Reduktion zum Cu<sup>I</sup>-Ion. Erneuter Angriff eines Substrates führt zur Übertragung eines Elektrons vom Substrat und eines Elektrons vom Cu<sup>I</sup>-Ion auf die Hydroperoxido-Spezies. Anschließende O–O-Bindungsspaltung und Bildung von Wasser lässt die gemischt-valente Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>-Spezies mit einem koordinierten SQ-Liganden entstehen. In einem letzten Schritt wird ein Elektron vom SQ-Liganden aufs Cu<sup>II</sup>-Ion übertragen, die ursprüngliche *deoxy*-Form des katalytisch aktiven Zentrums und je ein zweites Äquivalent Produkt und Wasser werden gebildet.<sup>[47]</sup> Der gesamte Zyklus verläuft unter Erhalt der Gesamtladung von +1.

SIEGBAHNS theoretische Rechnungen sind bis heute Bestandteil mechanistischer Diskussionen, können aber bisher nicht mit experimentellen Daten belegt werden. Die Frage, wie genau das Substrat am CuCu-Zentrum koordiniert, bleibt bis heute ungeklärt.<sup>[10,48–50]</sup>

#### 1.2.1 BIOMIMETISCHE MODELLSYSTEME

Seit über 50 Jahren ist die kupfervermittelte Oxidation von Catecholen zu Chinonen bekannt. GRINSTEAD *et al.* beschreiben diese 1964 erstmals unter Verwendung von CuCl<sub>2</sub> als Katalysator.<sup>[51]</sup> Eine der ersten mechanistischen Studien auf diesem Gebiet wurde von ROGIć und DEMMIN durchgeführt.<sup>[52]</sup> Sie untersuchten die Kinetik der Reaktion und fanden heraus, dass die Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Substrates und 2. Ordnung bezüglich des zweikernigen Cu<sup>II</sup>-Komplexes verläuft. Sie formulierten als Erste, dass die Bildung der katalytisch aktiven Spezies am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt sein muss.

Die Arbeitsgruppe um OISHI postulierte 1980 auf Basis verschiedener synthetisierter Cu<sup>II</sup>-Modellsysteme, dass zweikernige Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplexe höhere Reaktivitäten zeigen als entsprechende einkernige.<sup>[53]</sup> Als Grund nennen sie den Abstand der Kupfer-Zentren. Andere Gruppen berichten ähnliches: So wird allgemein beschrieben, dass ein Abstand von d(Cu···Cu) > 5 Å zu sehr viel kleinerer Aktivität des Katalysators führt.<sup>[24,54,55]</sup>

In den frühen Neunzigerjahren wird erstmals von der Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anstelle von Wasser als Produkt neben Chinon berichtet.<sup>[56,57]</sup> Seither wurden mehr als 250 Modellsysteme der CatOx postuliert.<sup>[10,48,49,58–65]</sup> Dabei agieren die Modellsysteme nur sehr selten als echte biomimetische Systeme, was neben zwei Äquivalenten Produkt auch die Bildung zweier Äquivalente Wasser erfordert.<sup>[66–69]</sup> Deutlich häufiger wird die (nicht-physiologische) Bildung eines Äquivalentes Produkt und von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beschrieben.<sup>[56,59,70–75]</sup> Viele dieser Modellsysteme beruhen auf ähnlichen mechanistischen Vorstellungen (siehe Schema 3).



**Schema 3.** Allgemeine Vorstellung des Reaktionsmechanismus eines CatOx-Modellsystems unter Bildung von  $H_2O_2$ .

Den meisten mechanistischen Postulaten ist die Bildung des ersten Äquivalents Chinon über die Reduktion des Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplexes zur Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Spezies gemein. Im Unterschied zur Natur folgt nun nicht der Angriff eines zweiten Substratmoleküls, sondern der des Sauerstoffs. Es wird eine Peroxido-Spezies gebildet, welche den Kupfer-Komplex nach Protonierung als Wasserstoffperoxid verlässt. Der Ausgangskomplex wird zurückgebildet. In Summe handelt es sich um eine 2 Elektronen-/2 Protonen-Übertragung. Eine Ausnahme bildet ein Modellsystem der Gruppe um BELLE, die die Bildung des ersten Äquivalentes Produkt erst in Anwesenheit von O<sub>2</sub> beobachten. Sie formulieren eine zweikernige Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Catecholat-Zwischenstufe.<sup>[76]</sup>

Es existiert eine Vielzahl an Untersuchungen zu diesem Thema. Eine Reihe an mechanistischen Postulaten entstand zu Beginn des 21. Jahrhunderts. Leider wird der Eindruck erweckt, dass diese Postulate allgemein gültig seien. Sie werden auf verschiedenste, später entwickelte Modellsysteme übertragen, obwohl Nachweise für ihre Gültigkeit fehlen oder gar zweifelhaft sind.<sup>[48,66–68,71,77]</sup>

Dass das Geschehen nicht strikt nach dem einen oder dem anderen Reaktionsmechanismus ablaufen muss, zeigt die Gruppe um CASELLA.<sup>[72]</sup> Hier entsteht neben Wasserstoffperoxid auch Wasser. Zwei weitere Male wird dies von den Arbeitskreisen um MEYER<sup>[59]</sup> und REEDIJK<sup>[63]</sup> postuliert.

Da während des oxidativen Metabolismus Sauerstoff zu Wasser bzw. Wasserstoffperoxid reduziert wird, ist anzunehmen, dass die Aktivität des Katalysators ebenfalls von der Sauerstoffkonzentration im entsprechenden Medium abhängt. Überraschender Weise wurde dieser Zusammenhang äußerst selten untersucht.<sup>[72,77,78]</sup> So beschreibt die Gruppe um CASELLA, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration gelösten Sauerstoffs im Lösemittel abhängt. Sie beobachten einen dreifachen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sie das Medium mit Sauerstoff statt synthetischer Luft sättigen.<sup>[72]</sup> 2003 beschreiben SPEIER *et al.*, dass eine bestimmte Konzentration gelösten Sauerstoffs vorhanden sein muss, um diesen als limitierenden Faktor für die Katalyse auszuschließen. Sie beobachten schlechtere Umsätze bei geringer Sauerstoffkonzentration.<sup>[78]</sup> Als allgemeine Strategie zur Bestimmung der Effizienz eines Modellsystems der CatOx gilt heute das Messen in sauerstoffgesättigten Lösungen.

Die Effizienz des Enzyms bleibt bisher durch Modellsysteme unangefochten ( $k_{cat} = 8.25 \cdot 10^6 h^{-1}$ ).<sup>[20]</sup> Mit katalytischen Wechselzahlen von  $3.24 \cdot 10^4 h^{-1} < k_{cat} < 0.5 \cdot 10^4 h^{-1}$  zählen die zweikernigen Kupfer(II)-Komplexe der Arbeitsgruppen DAS<sup>[48,58]</sup>, JÄGER und KLEMM<sup>[67]</sup> sowie CASELLA<sup>[72]</sup> zu den bisher aktivsten Modellsystemen. Um die Effizienz eines Modellsystems zu steigern, haben viele Arbeitsgruppen Struktur-Aktivitätsbeziehungen untersucht, um mögliche Zusammenhänge aufzuklären:

KARLIN *et al.* beschreiben einen Cu···Cu Abstand zwischen d(Cu···Cu) = 2.9 Å und d(Cu···Cu) = 3.2 Åals ideal, um maximale Aktivität des Katalysators zu beobachten.<sup>[79]</sup> Doch ein großer Abstand zwischen den Kupfer-Zentren impliziert nicht zwangsläufig Inaktivität des Systems, was aktuell von der Gruppe um GASQUE gezeigt wird (d(Cu···Cu) = 7.4 Å).<sup>[80]</sup>

Bekanntermaßen verläuft die Oxidation von **C** zu **Q** über eine Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Spezies. Folglich wurde vielfach versucht, einen Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Effizienz des Katalysators herzustellen. Hier lässt sich allerdings keine einfache Beziehung feststellen. Es existieren Beispiele, die die Aussage "je niedriger das Redoxpotential, desto höher die Aktivität des Katalysators" sowohl bestätigen als auch widerlegen.<sup>[59,76,64]</sup>

Die Affinität zwischen Substrat und Metall-Zentrum hat großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators.<sup>[81]</sup> Die Natur des verbrückenden Liganden bildet einen Indikator hierfür. Der Brückenligand ist einerseits für die räumliche Nähe der Kupfer-Zentren verantwortlich, muss allerdings weichen, wenn es zum Angriff des Substrats kommt. Je schwächer gebunden dieser exogene Ligand vorliegt, desto effizienter ist das System.<sup>[64]</sup> Die Natur zeigt, dass die Verwendung anionischer Liganden sinnvoll ist. So befindet sich ein koordiniertes Cysteinat-Anion am Eisen-Zentrum im Cytochrom P450<sup>[82]</sup>, welches die Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen katalysiert, oder ein Hydroxylat-Anion als Brücke zwischen den Kupfer(II)-Zentren in der Catechol-Oxidase<sup>[43]</sup>. Aufgrund ihrer stärkeren  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronendonorwirkung sind anionische Liganden geeignet, die Aktivität eines Modellsystems zu steigern.<sup>[83,84]</sup> Es kommt zur Ausbildung von Coulomb-Wechselwirkungen, die die Stabilisierung höherer Oxidationsstufen am Metall-Zentrum begünstigen. So eignen sich Hydroxid-<sup>[59,64]</sup>, Alkoxid-<sup>[67,85]</sup> und Carboxylat-Ionen<sup>[59,73]</sup> hervorragend für Modellsysteme der CatOx; Halogenid-verbrückte Komplexe zeigen allerdings keine katalytische Aktivität.<sup>[86,87]</sup>

Das Design des Chelat-Liganden hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Effizienz des Katalysators. Die Anforderungen an den Liganden sind zum einen Rigidität, um die Kupfer-Zentren nach Reduktion weiterhin zusammenzuhalten, zum anderen hinreichende Flexibilität, um Geometrieänderung durch Reduktion von Cu<sup>2+</sup> nach Cu<sup>+</sup> zu erlauben. In der Natur werden die

12

Einleitung

Kupfer-Ionen der CatOx jeweils von drei Histidin-Resten und einem verbrückenden Hydroxid-Anion tetraedrisch koordiniert. Für biomimetische Systeme werden demzufolge häufig Liganden mit aromatischen Iminen verwendet.<sup>[48,58,63,72,88]</sup> Es ist ebenfalls gezeigt, dass das Einführen elektronenschiebender Substituenten am Aromaten die Aktivität des Kupfer-Komplexes drastisch steigern kann.<sup>[76]</sup> Für eine hohe Effizienz des Katalysators ist gute Angreifbarkeit der Metallzentren durch das Substrat obligatorisch. Das Einführen schwach koordinierender Donoren ist Teil einer typischen Synthesestrategie, um freie Koordinationsstellen am Metall-Zentrum zu erzeugen, wenn es zum Angriff des Substrates kommt.<sup>[67,72,80,64]</sup> Eine Zusammenfassung dieser Aspekte führt zu folgenden Anforderungen an den Liganden:

• sollte Cu<sup>II</sup>- und Cu<sup>I</sup>-Ionen koordinieren

→ hinreichende Flexibilität, um verschiedene Koordinationspolyeder stabilisieren zu können

- festes Rückgrat, um Zusammenhalt der Kupfer-Zentren zu gewährleisten
- schwach koordinierende Donoren mit genügend Freiheit, um zu weichen und Angriff des Substrats zu ermöglichen
- sollte Imin-Donoren enthalten
- sollte Alkoholfunktionen enthalten, die entweder verbrückend wirken oder über Deprotonierung in verbrückende Alkoxido-Funktion umgewandelt werden können.

Berücksichtigung dieser Faktoren sollte zu einem Liganden führen, dessen zweikerniger Kupfer-Komplex ein Modellsystem der Catechol-Oxidase darstellt.

## **1.3 MOTIVATION**

Inspiriert von den im Arbeitskreis GROHMANN entwickelten Liganden, bietet sich die Synthese eines polydentaten Liganden mit unsymmetrischem Donorsatz an, der den zuvor beschriebenen Ansprüchen gerecht wird. Um die Koordinationsumgebung des natürlichen Systems möglichst genau nachzubilden, wird ein vierzähniger Ligand entwickelt, der drei Pyridin-Donoren und eine Hydroxylfunktion enthält. Über Deprotonierung der Alkoholfunktion und Nutzung der Affinität von Cu<sup>2+</sup>-Ionen zu harten Donoren (z. B. Alkoxiden) soll Dinuklearität aufgebaut werden. Die Idee ist in folgendem Schema verdeutlicht.



**Schema 4**. Vorschlag eines tetradentaten Liganden, der den Anforderungen an einen Liganden zum Aufbau eines aktiven Modellsystems der CatOx gerecht wird und Darstellung möglicher Kupfer-Komplexe; L bezeichnet ggf. verfügbare "freie" bzw. labile Koordinationsstellen am Kupfer-Zentrum.

Der Charme eines solchen vierzähnigen Liganden liegt, nach Wahl eines geeigneten Übergangsmetallions, in der Existenz zweier "freier" bzw. labiler Koordinationsstellen. Diese können von Zuschauer-Liganden, wie z. B. Lösemittelmolekülen oder Anionen, besetzt werden und weichen, wenn es zum Angriff eines Substratmoleküls kommt. Genau diese Labilität wird für ein effizientes Modellsystem benötigt. Zusätzlich können labile Liganden zum Aufbau von Mehrkernigkeit verwendet werden, was für ähnliche Systeme bereits gezeigt ist.<sup>[44,89–91]</sup>

Zum anderen bringt das Einführen von Hydroxylfunktionen ein äußerst interessantes Säure/Base-Verhalten mit sich. Die Funktionen lassen sich leicht deprotonieren. Durch auftretende Coulomb-Wechselwirkungen zwischen anionischem Liganden und Metall-Ion ist es möglich, höhere Oxidationsstufen des Metallzentrums zu stabilisieren. Diese Eigenschaft bildet den Schlüssel vieler Enzym-katalysierter Reaktionen, wie beispielsweise im Falle der Tyrosinase oder Catechol-Oxidase.

ÜNAL entwickelte den neuartigen tetrapodalen, pentadentaten Liganden **Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**. Auf dem Weg zu diesem Liganden liegt das Zwischenprodukt **Py<sub>3</sub>(OH)**<sub>2</sub>, welches den gewünschten N/O-Donorsatz aufweist. Das Koordinationsverhalten dieses Liganden wurde bisher ausschließlich am Cobalt-Ion untersucht. Hier stellte ZIRNSTEIN im Rahmen seiner Masterarbeit erste Untersuchungen bezüglich der katalytischen Wasserstofferzeugung durch Protonenreduktion unter Verwendung dieser Cobalt-Komplexe an. Die Synthesestrategie von ÜNAL sollte so angepasst werden, dass ein vierzähniger Ligand mit vergleichbarem N/O-Donorsatz zugänglich wird. Neben der Untersuchung des Koordinationsverhaltens des neuen Liganden **Py<sub>3</sub>OH**, sollten mono- und dinukleare

Einleitung

Cu<sup>II</sup>-Komplexe synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als Modellsystem der CatOx untersucht werden. Es bot sich an, Gleiches unter Verwendung des fünfzähnigen Liganden **Py<sub>3</sub>(OH)**<sub>2</sub> durchzuführen. Da ÜNALS Ligand einen zusätzlichen Sauerstoff-Donor aufweist, war davon auszugehen, dass die Übergangsmetall-Komplexe unterschiedliches Koordinationsverhalten aufweisen werden. Solche Unterschiede lassen sich nutzen, die Reaktivität mit der Struktur in einen von anderen Einflüssen isolierten Zusammenhang zu bringen. Dies kann für ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus sorgen und Faktoren zur Steuerung der Reaktivität offenbaren. Die Identifizierung solcher Parameter fällt in die Domäne der Grundlagenforschung und bringt die Gemeinschaft dem Ziel, die Natur effizient nachzubilden, näher.

Wie zuvor beschrieben, spielt Sauerstoff als eines der Edukte eine große Rolle bei der kupfervermittelten Oxidation von Catechol zu Chinon. Der Einfluss seiner Darreichung wurde bisher ausschließlich und nur wenige Male im Rahmen der homogenen Katalyse untersucht. Bekanntermaßen bildet die Atmosphäre die Sauerstoff-Quelle für das Enzym. Wie genau dieser aus der Gasphase für die homogene Katalyse im Enzym zugänglich gemacht wird, ist im Detail nicht bekannt. Es stellt sich also die Frage, ob es eine Rolle für die Aktivität eines Modellsystems der CatOx spielt, wenn Sauerstoff als dispergiertes Gas zur Verfügung gestellt wird. Hat diese "Übersättigung" einen Einfluss auf die Reaktion? Was passiert also, wenn die Grenzen der homogenen Katalyse verlassen werden?

Mit diesen Fragen in Bezug auf Modellsysteme der CatOx hat sich bisher niemand auseinandergesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Antworten zu finden.

# 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

# 2.1 SYNTHESE DES LIGANDEN PY<sub>3</sub>N

Die Darstellung des tetradentaten Liganden **Py<sub>3</sub>OH** mit gemischtem Donorsatz wird unter Verwendung der von ÜNAL entwickelten Syntheseroute zur Generierung des tetrapodalen, pentadentaten Liganden **Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** geführt (siehe **Schema 5**). Auf dem Weg zu **Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>** wird die Stufe **Py<sub>3</sub>(OH)**<sub>2</sub> durchlaufen. Dieses Diol unterscheidet sich von der Zielverbindung **Py<sub>3</sub>OH** lediglich durch eine zusätzliche Hydroxylfunktion. Beide Liganden besitzen den äußerst interessanten, gemischten N/O-Donorsatz und erfüllen die erwähnten Anforderungen an Liganden zum Aufbau von Modellsystemen der CatOx.

Der Charme der Zielverbindung **Py<sub>3</sub>OH** liegt sowohl in ihrer zu erwartenden Säure/Base-Chemie, als auch in der Mischung verschiedener Donor- und Akzeptoreigenschaften innerhalb eines Moleküls. So sind Imine  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren, stabilisieren also niedrige Oxidationsstufen des Metall-Ions; Alkoholate sind als  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren hingegen in der Lage, hohe Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die Synthese von **Py<sub>3</sub>OH** wird im Folgenden erläutert.

Darüber hinaus wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch gezeigt, dass es möglich ist, die vollständige Syntheseroute von ÜNAL zu übertragen und den Liganden **Py<sub>3</sub>N** zu synthetisieren. Die folgende Beschreibung umfasst deshalb den gesamten Syntheseweg.



**Schema 5**. Syntheseroute zur Darstellung des Liganden **Py**<sub>3</sub>**N** (grau hinterlegt das von ÜNAL entwickelte Konzept).

Ausgehend von 2-Ethylpyridin verläuft die Synthese des *C*<sub>5</sub>-symmetrischen Liganden **Py**<sub>3</sub>**N** über sechs Zwischenstufen (Schema 5). Der für die Darstellung von **Py**<sub>3</sub><sup>i</sup>**prop** benötigte Präkursor **Py**<sub>3</sub>**CI** wird auf dem von ÜNAL beschriebenen Weg in sehr guten Ausbeuten erhalten.<sup>[92]</sup> Eisenkatalysierte Aryl-Alkyl-Kupplung des Grignard-Reagenzes Isopropylmagnesiumchlorid mit **Py**<sub>3</sub>**CI** liefert die erste Zwischenstufe **Py**<sub>3</sub><sup>i</sup>**prop** analysenrein. In Anlehnung an FÜRSTNER *et al.* wird das genannte Grignard-Reagenz zu einer Lösung des Vorläufers **Py**<sub>3</sub>**CI** und 5 mol% des Katalysators Fe(acac)<sub>3</sub> gegeben.<sup>[93]</sup> Unvollständigem Umsatz wird mit erneuter Zugabe des Grignard-Reagenzes begegnet. Nach der Hydrolyse wird das Produkt mit MTBE extrahiert und die leicht flüchtigen Bestanteile am Rotationsverdampfer entfernt. Ein Versuch der Reinigung des Rohproduktes über fraktionierte Vakuumdestillation gelang nicht. Es wurden zwei Fraktionen erhalten, die sich NMR-spektroskopischer Analyse zufolge jeweils als ein Gemisch aus Edukt, 1,1,1-Tripyridylethan und Produkt erweisen. Säulenchromatografische Aufreinigung mit DEE hingegen ist erfolgreich und führt mit einer Ausbeute von 55 % zu analysenreinem Produkt. Die erfolgte Substitution des Chlorid-Atoms in *ortho*-Position des Aromaten durch eine Isopropyl-Einheit lässt sich aus der chemischen Verschiebung und der Multiplizität der aliphatischen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ablesen. Es finden sich ein Dublett bei 1.16 ppm (<sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 6.9 Hz), welches den sechs Wasserstoffatomen der Methylgruppen der Isopropylfunktion zugeordnet werden kann, und ein Septett bei 2.96 ppm (<sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 6.9 Hz), welches durch die Kopplung des Methinprotons mit diesen entsteht. Langsames Verdampfen des Lösemittels einer Lösung von **Py**<sub>3</sub><sup>1</sup>**prop** in DEE führt zu farblosen Kristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Eine ORTEP-Abbildung ist in folgender **Abbildung 3** dargestellt. Die Verbindung kristallisiert solvatfrei in der monoklinen Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/c. Es kommt zur Ausbildung intermolekularer  $\pi$ -Stapel zwischen den Pyridinringen, die das Atom N2 enthalten.



**Abbildung 3.** Kristallstruktur des Vorläufers **Py**<sub>3</sub><sup>i</sup>**prop**. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Hydroxymethylierung von Alkylpyridinen ist seit über 100 Jahren bekannt<sup>[94]</sup> und wird seitdem vielfach in der Synthese derivatisierter Pyridin-Liganden angewendet.<sup>[95,96]</sup> Grohmann *et al.* berichteten 1998, dass der Zusatz eines Äquivalents MgSO<sub>4</sub> bei der vierfachen Hydroxymethylierung von 2,6-Diethylpyridin zu sehr guten Ausbeuten für diese Art von Reaktion führt.<sup>[97]</sup> Sie postulieren, dass eine Koordination der Pyridineinheit am Magnesium-Kation dirigierend auf den Angriff der Aldehyd-Einheit wirkt. Demgemäß wird der Vorläufer **Py<sub>3</sub>**<sup>i</sup>**prop** mit doppeltem Überschuss wässriger Formaldehyd-Lösung in einem MeOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch gelöst und mit einem Äquivalent MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O für einen Tag im Autoklav bei 120 °C Innentemperatur und

einem Druck von 8 bar gerührt. Nach Extraktion des Gemisches mit Chloroform und Waschen der organischen Phase mit H<sub>2</sub>O zeigt die Analyse des Rohproduktes mittels ESI(+)-MS-Spektrometrie und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie das Vorliegen von Edukt und Produkt im Verhältnis 1:1. Kieselgelfiltration mit DEE als Laufmittel führt zu der gewünschten Trennung beider Spezies. Als wesentlich effizienter erweist sich jedoch das "Ausrühren" des Rohproduktes in DEE. Das in Ether unlösliche Produkt fällt aus und kann durch Filtration isoliert werden. Der Ligand **Py<sub>3</sub>OH** wird analysenrein mit einer Ausbeute von 37 % erhalten. Eine Erhöhung der Reaktionszeit im Autoklav auf 5 d führt zu keiner signifikanten Steigerung der Ausbeute.



Abbildung 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz) des Liganden Py<sub>3</sub>OH in d<sup>4</sup>-MeCN.

Die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Liganden **Py<sub>3</sub>OH** (siehe **Abbildung 4**) konnten mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie (H,H-COSY, H,C-HSQC und H,C-HMBC) vollständig zugeordnet werden. So zeigen die Resonanzen der *ortho*-Protonen der Pyridinringe (16-H) eine hohe chemische Verschiebung und das charakteristische kronenförmige Signal, welches durch die Kopplung zu den benachbarten Wasserstoffatomen 15-, 14- und 13-H entsteht. Das Multiplett bei  $\delta$  = 7.63 ppm kann den Protonen 14-H und 7-H zugeordnet werden. Neben dem Multiplett bei  $\delta$  = 7.21 ppm, welches 8-H und 15-H zugeordnet werden kann, wird das als Triplett vom Dublett erscheinende Signal bei  $\delta$  = 7.09 ppm durch Kopplung des Protons an Position 13 mit dem benachbarten Wasserstoffatom 14-H und 75-H gebildet. Die stärkste Abschirmung der aromatischen Protonen kann dem Wasserstoffatom an Position 6, mit einer Aufspaltung zum Dublett vom Dublett, zugeschrieben werden. Charakteristisch für die Signale im aliphatischen Bereich sind die

Singuletts bei  $\delta$  = 2.23 ppm und  $\delta$  = 1.19 ppm, welche den Methylgruppen 11-H bzw. 4-H zugeordnet werden. Die Methylgruppe am quartären Kohlenstoffatom C-10 ergibt dabei das im tieferen Feld lokalisierte Signal. Das Singulett bei 3.44 ppm kann den Methylenprotonen 2-H zugeordnet werden und bildet das neue charakteristische Signal nach erfolgreicher Synthese von **Py<sub>3</sub>OH** ausgehend von **Py<sub>3</sub>iprop**.

Langsames Verdampfen des Lösemittels aus einer Lösung von **Py<sub>3</sub>OH** in DEE führt zu farblosen Kristallen, die für die Einkristalldiffraktometrie geeignet sind. Die ORTEP-Abbildung des Liganden ist in **Abbildung 5** dargestellt. Die Anordnung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle führt zur Ausbildung eines Netzwerkes intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylfunktionen benachbarter Moleküle.



**Abbildung 5.** Kristallstruktur des Liganden **Py3OH**. Thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Um Hydroxylfunktionen in bessere Abgangsgruppen zu überführen, werden diese nach gängiger organisch-chemischer Synthesestrategie mesyliert.<sup>[98]</sup> Dazu wird **Py<sub>3</sub>OH** in DCM gelöst und mit vier Äquivalenten Hünig-Base (Diisopropylethylamin) versetzt. Bei –10 °C erfolgt die Zugabe von 1.3 Äquiv. Mesylchlorid in DCM durch langsames Zutropfen. Nach 30-minütigem Rühren bei tiefer Temperatur und zweistündigem Rühren bei RT erfolgt wässrige Aufarbeitung. Die organische Phase wird von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit und das zurückbleibende orangefarbene Öl NMR-spektroskopisch und MS-spektrometrisch untersucht. Es können alle Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zugeordnet werden. Es handelt sich nicht um eine elementaranalysenreine Substanz, da noch Spuren der Hünig-Base enthalten sind. Trotzdem liegt die Verbindung **Py<sub>3</sub>OMes** mit Ausbeuten von ca. 90 % in ausreichender Reinheit vor, um die Umsetzung zum Azid anzuschließen.

Die nukleophile Substitution des Mesylats durch Azid erfolgt unter inerten Bedingungen in absolutem DMSO. **Py<sub>3</sub>OMes** wird mit einem moderaten Überschuss an Natriumazid (1.5 Äquiv.) versetzt und fünf Tage bei T = 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT und dem Hydrolysieren

erfolgt die Extraktion des Gemisches mit DCM. Die organischen Phasen werden vereinigt und eingeengt.

In sehr kleinem Maßstab und unter äußerster Vorsicht (Minimierung thermischer Belastung im Anbetracht der potentiellen Zersetzlichkeit organischer Azide) wird das Lösemittel einer kleinen Portion dieser Lösung im Feinvakuum vollständig entfernt. Untersuchungen des orangefarbenen Öls mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie werden angeschlossen. Alle Signale können vollständig zugeordnet werden. Das wohl charakteristischste Zeichen für die chemische Veränderung des Mesylats ist das Verschwinden des Singuletts bei 2.53 ppm, welches der Methylfunktion der Mesylat-Gruppe zuzuordnen ist. Ein weiteres unverkennbares Zeichen für die gelungene Umsetzung zu **Py<sub>3</sub>Az** liefert das ESI(+)-MS Spektrum, welches ausschließlich das Kation der Zielverbindung [**Py<sub>3</sub>Az** + H]<sup>+</sup> (100 %) bei 359.1970 *m/z* als Basispeak und [**Py<sub>3</sub>Az** + Na]<sup>+</sup> (8 %) bei 381.1798 *m/z* zeigt.

Angesichts der potentiellen Brisanz organischer Azide wird von einer Isolierung im Volumen abgesehen. Bei den folgenden Umsetzungen des Azids beruht die Ansatzberechnung auf Annahme eines quantitativen Umsatzes des Mesylats zum Azid. Letztgenanntes wird in Form der bei seiner Synthese erhaltenen orangefarbenen Lösung weiter umgesetzt.

Die Darstellung primärer Amine aus Aziden wurde erstmals vor etwa 100 Jahren von dem deutschen Chemiker HERMANN STAUDINGER beschrieben und wird seitdem als schonende Methode zur Gewinnung primärer Amine verwendet.<sup>[99]</sup> Nach nukleophilem Angriff von Triphenylphosphan am Azid kommt es zur Bildung eines Phosphazids. Unter Abspaltung von N<sub>2</sub> und anschließender Hydrolyse des gebildeten Phosphoranimins entsteht das primäre Amin mit Triphenylphosphanoxid als Nebenprodukt. Wie bei der Synthese des Azids angedeutet, ist eine exakte Einstellung der Stöchiometrie der Edukte hier nicht möglich. Zu einer auf T = 0 °C gekühlten Lösung von **Py<sub>3</sub>Az** in Pyridin wird PPh₃ portionsweise in leichtem Überschuss zugegeben. Gasbildung ist zu beobachten, was für die Abspaltung von N<sub>2</sub> spricht und auf das Gelingen der Reaktion hindeutet. Aufarbeitung durch Waschen der wässrigen Phase mit MTBE führt zum Rohprodukt. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse zeigt, dass noch ein erheblicher Anteil Triphenylphosphanoxid enthalten ist. Das Ausrühren in wenig DEE führt zum Ausfallen des Oxids als farbloser Feststoff, welcher durch Filtration abgetrennt werden kann. Mehrmaliges Wiederholen dieses Vorgangs führt zu einer deutlichen Verbesserung des Verhältnisses von Produkt zu Nebenprodukt; allerdings kann dieses so nicht vollständig abgetrennt werden. Die Zielverbindung Py<sub>3</sub>N fällt nach Kugelrohrdestillation bei 6.5·10<sup>-3</sup> mbar und einer Temperatur von 152 °C als gelbes Öl an. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen das Molekülkation [Py<sub>3</sub>N + H]<sup>+</sup> (100 %) als Basispeak. Mit geringer Intensität werden, als Zerfallsprodukt nach Ionisierung der Probe, noch das Monokation [**Py**<sub>3</sub><sup>i</sup>**prop**+H]<sup>+</sup> (35 %) und [**OPPH**<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> (15 %) detektiert (siehe **Abbildung 6**).



Abbildung 6. ESI(+)-Massenspektrum von  $Py_3N$  (Rohprodukt), gemessen in MeCN. Die simulierten Signale entsprechen den gemessenen Signalen und sind ihren Strukturformeln zugeordnet.

Mit der beschriebenen Synthese wurden zwei neue tetradentate Liganden mit gemischtem N/O- (**Py<sub>3</sub>OH**) und Amin/Imin-Donorsatz (**Py<sub>3</sub>N**) auf einem effizienten Weg synthetisiert.

Im Mittelpunkt der folgenden Ausführungen steht nunmehr die Koordinationschemie des vierzähnigen Liganden **Py<sub>3</sub>OH**. Dieser ist über eine dreistufige Synthese mit einer Gesamtausbeute von 20 % (bezogen auf 2-Ethylpyridin) zugänglich, welche im Grammmaßstab reproduzierbar ist.

Der N/O-Donorsatz bietet Zugang zu interessanter Säure/Base-Chemie und verspricht variables Koordinationsverhalten. Gleiches gilt für den analogen Diolligand  $Py_3(OH)_2$ , der von ÜNAL als Zwischenprodukt der Synthese von  $Py_3N_2$  beschrieben wird, aber hinsichtlich seiner Koordinationschemie noch unzureichend untersucht ist. Beide Liganden sind in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7. Strukturformeln der Liganden L1 und L2.

#### 2.2 SYNTHESE DER KOMPLEXE

#### 2.2.1 ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE DES LIGANDEN L1 (PY3OH)

#### 2.2.1.1 EINKERNIGE KOMPLEXE AUSGEWÄHLTER 3D-ÜBERGANGSMETALLE

Die 3*d*-Metallkomplexe **1**, **2** und **3**(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden ausgehend vom jeweiligen Metall(II)-Salz in methanolischer Lösung dargestellt. Abhängig von der Wahl der Gegenionen zeigt sich eine Variabilität in der Koordination: So gehen entweder nur zwei Imin-Stickstoffatome oder aber alle vier Donoren koordinative Bindungen zum Metall-Ion ein.



Schema 6. Darstellung ausgewählter 3d-Metallkomplexe ausgehend vom Liganden L1.

Das Fällen des jeweiligen Komplexes mit DEE aus der Reaktionslösung und Filtration führt zu analysenreinem Material von **1**, **2** und **3**(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Einkristalle wurden durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine konzentrierte methanolische Lösung der Komplexe erhalten. Alle Komplexe konnten vollständig durch ESI(+)-MS, Elementaranalyse, UV/Vis-Spektroskopie und Einkristalldiffraktometrie (s. Anhang) charakterisiert werden. Zusätzlich wurden **1** ESR- und **2** NMRspektroskopisch untersucht. Die Charakteristik von Verbindung **1** wird im Folgenden genauer beschrieben, da diese für die weitere Arbeit von großer Bedeutung sein wird.

Die Analyse von **1** mittels ESI(+)-Massenspektrometrie zeigt neben dem einfach protonierten Liganden als Basispeak  $[L_1 + H]^+$  (100 %) den Komplex an, vorliegend als Monokation nach Verlust eines Chlorido-Liganden,  $[1-CI]^+$  (45 %), sowie das Dikation (entstanden aus der Abspaltung beider Chlorido-Liganden),  $[1-2 CI]^{2+}$  (45 %). **1** kristallisiert solvatfrei in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , die Struktur ist in **Abbildung 8** dargestellt. Das Cu<sup>II</sup>-Zentrum ist quadratisch planar von zwei Imin-Stickstoffatomen und zwei Chlorid-Ionen koordiniert. Überraschend ist dabei, dass lediglich zwei der drei Pyridin-Donoren des tetradentaten Liganden koordinieren. Offenbar überwiegt die Ladungskompensation dem Chelateffekt. Ein Maß für die Abweichung der Geometrie vom idealen Koordinationspolyeder liefert das kontinuierliche Symmetriemaß *S*.<sup>[100]</sup> Dieses kann Werte zwischen 0 (ideale Symmetrie) und 100 (kleinstmögliche Übereinstimmung) annehmen. Mit einem Symmetriemaß von  $S_{sq} = 1.59$  wird eine nur geringe Verzerrung der quadratisch planaren Geometrie um das Cu<sup>II</sup>-Ion verdeutlich.



**Abbildung 8.** ORTEP-Abbildung des Neutralkomplexes **1** (T = 150 K). Nahkontakt zur zweiten Cu-Einheit und Wasserstoffbrückenbindung sind über gestrichelte Linien dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

d(H1…Cl1) = 2.29 Å Mit Abstand von bildet sich eine intramolekulare einem Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der Hydroxylfunktion und dem Chlorido-Liganden aus. Zusätzlich existiert ein Nahkontakt zur benachbarten Cu<sup>ll</sup>-Einheit. Es handelt sich dabei um keine echte Dinuklearität des Komplexes, sondern eine sekundäre Wechselwirkung des Chlorido-Liganden Cl2 mit dem angrenzenden Cu<sup>II</sup>-Zentrum (d(Cu'…Cl2) = 3.04 Å; in der Abbildung 8 durch gestrichelte Linien dargestellt).

ESR-spektroskopische Untersuchungen im Pulver und in Lösung jeweils bei RT und 150 K zeigen konsistente Ergebnisse; die Gestalt der Verbindung ist wohl in beiden Aggregatzuständen identisch. Das Spektrum bei 150 K, gemessen im Pulver ist typisch für ein axialsymmetrisches Kristallfeld, wobei  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  hinreichend gut voneinander separiert sind. Die stabilen Kupferisotope <sup>63</sup>Cu und <sup>65</sup>Cu mit relativen Häufigkeiten von 69.09 % bzw. 30.91 % besitzen jeweils einen Kernspin von I = 3/2.<sup>[5]</sup> Eine doppelte Hyperfeinaufspaltung der Signale wäre zu erwarten, ist allerdings aufgrund ähnlicher magnetogyrischer Verhältnisse beider auflösbar. Isotope nicht Eine Superhyperfeinkopplung mit den Kernspins der anderen Donoren, wie <sup>14</sup>N (/ = 1) und <sup>35</sup>Cl bzw. <sup>37</sup>Cl (beide mit l = 3/2), ist angesichts der Linienbreite nicht aufzulösen. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren der einzelnen Komplexe ergeben sich für den Festkörper weniger gut aufgelöste Spektren. Dem wird durch Verdünnung entgegengewirkt. Das Lösen von **1** in Methanol sorgt für eine effektivere Trennung der Cu<sup>II</sup>-Zentren, was der Auflösung des Spektrums zugutekommt (T = 150 K, gefrorene Lösung; siehe **Abbildung 11**). Die Hyperfeinkopplung des Kupfers im Parallel-Teil wird nun erkennbar. Simulation der Spektren liefert die *g*-Faktoren  $g_{II} = 2.25(1)$  und  $g_{\perp} = 2.09(1)$ . Das Verhältnis von  $g_{II} > g_{\perp}$  ist typisch für Cu<sup>II</sup>-Komplexe mit quadratisch planarer Koordinationsumgebung.<sup>[102]</sup>

Der Zn<sup>II</sup>-Komplex **2** dient als Referenzsystem für **1**, da Cu<sup>II</sup>- und Zn<sup>II</sup>-Ionen mit r = 0.71 Å bzw. r = 0.74 Å<sup>[9]</sup> sehr ähnliche Ionenradien besitzen. Ein großer Vorteil des Zn<sup>II</sup>-Ions besteht in seiner d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration. Da keine ungepaarten Elektronen vorhanden sind, eignen sich Zn<sup>II</sup>-Komplexe als diamagnetische Systeme hervorragend für NMR-spektroskopische Untersuchungen (siehe Abbildung 9).



**Abbildung 9.** Vergleich eines Ausschnitts der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des freien Liganden  $L_1$  (oben) und des Zink(II)dichloridokomplexes **2** (unten), jeweils aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> (RT, 200 MHz).

Es wird gezeigt, dass die beobachtete Festkörper-Struktur von **2** nach Wahl eines nicht-koordinierenden Lösemittels (hier deuteriertes Chloroform) erhalten bleibt. Die Chlorido-Liganden werden nicht durch Lösemittelmoleküle ausgetauscht, Rückschlüsse auf die Struktur in Lösung sind demzufolge möglich.

Koordination des Liganden  $L_1$  an Zink(II)-Ionen bewirkt in CDCl<sub>3</sub> vor allem eine zusätzliche Tieffeld-Verschiebung der Signale der Aren-Protonen. Durch die Koordination der zwei Pyridin-Stickstoffatome an Zn<sup>II</sup> erfahren die dazugehörigen Wasserstoffatome H-13 bis H-16 eine weitere Verschiebung ins tiefe Feld. Das Streben des Metall-Kations nach Ladungskompensation hat das Abziehen von Elektronendichte aus koordinierten Pyridin-Ringen zur Folge. Dies führt zu einer Entschirmung der Protonen am Heteroaromaten und resultiert in einer Tieffeldverschiebung. Auffällig ist die starke Verschiebung eines Signals in entgegengesetzte Richtung, nämlich das des Wasserstoffatoms H-8. Dieses erfährt eine Verschiebung um etwa 0.7 ppm zu hohem Feld. Gemäß der Festkörperstruktur führt die tetraedrische Koordination des Zink(II)-Ions zu einem Nahkontakt des Wasserstoffatoms H-8 mit einem der beiden koordinierten Pyridinringe. Unter der Annahme einer in Lösung konservierten Struktur sollte sich der räumliche Nahkontakt in einer deutlichen Hochfeldverschiebung des Signals, infolge stärkerer Abschirmung des Protons, widerspiegeln. Beschriebenes ist anhand der Verschiebung des Pseudodubletts von  $\delta$  = 7.12 ppm im freien Liganden nach  $\delta$  = 6.35 ppm im Komplex erkennbar. Die Wasserstoffatome H-6 und H-7 werden durch die Koordination nicht beeinflusst, was durch gleichbleibende Lage der entsprechenden Signale belegt wird. Dasselbe gilt für die Signale der aliphatischen Protonen im hohen Feld (nicht abgebildet).

**L**<sub>1</sub> wirkt als vierzähniger Ligand, sobald die Halogenid-Anionen durch schwach koordinierende Gegenionen ersetzt werden. In Komplex **3**(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird das Cu<sup>II</sup>-Ion nun von allen vier Donoren und einem DMF-Molekül koordiniert. Ein Kriterium zur Unterscheidung einer quadratisch pyramidalen von einer trigonal bipyramidalen Koordinationsgeometrie bildet der Strukturparameter  $\tau$ . Dieser kann Werte zwischen null und eins annehmen. Je kleiner er ist, desto eher handelt es sich um eine quadratisch pyramidale als um eine trigonal bipyramidale Koordination.<sup>[103]</sup> Im Falle des Komplexes **3**(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> handelt es sich mit  $\tau_5 = 0.12$  deutlich um eine nur leicht verzerrte quadratisch pyramidale Koordination des Cu<sup>II</sup>-Zentrums.

Die zuvor diskutierten Resultate zeigen einwandfrei, dass es sich bei L<sub>1</sub> tatsächlich um einen vierzähnig koordinierenden Liganden handelt. Für ausgewählte Übergangsmetallionen variiert, je nach Art des Gegenions, die Anzahl der ans Metallion koordinierenden Donoratome.

## 2.2.1.2 DINUKLEARER CU<sup>II</sup>-KOMPLEX (4(CL)<sub>2</sub>)

Der Aufbau eines zweikernigen Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplexes unter Verwendung des Liganden  $L_1$  in MeOH gelingt durch Zusatz von CuCl<sub>2</sub> in Anwesenheit eines Überschusses der Base NEt<sub>3</sub>. Es kommt zu schlagartigem Farbumschlag von gelb nach grün, was der Komplexierung der Cu<sup>II</sup>-Ionen geschuldet

ist. Der Komplex wird durch Diethyletherzugabe gefällt, filtriert und drei Mal mit DEE gewaschen.  $4(Cl)_2$  wird dabei in sehr guten Ausbeuten (> 90 % bezogen auf Cu) analysenrein gewonnen. Die Elementaranalyse des grünen Pulvers zeigt eine Zusammensetzung der Stöchiometrie [(L<sub>1</sub>–H)CuCl] an, welches als methanolisches Solvat anfällt. ESI(+)-MS Untersuchungen zeigen neben dem einfach protonierten Liganden L<sub>1</sub> als Basispeak ([L<sub>1</sub>+H]<sup>+</sup>, 100 %) den einkernigen Komplex mit deprotoniertem Liganden [(L<sub>1</sub>–H)Cu]<sup>+</sup> (30 %) und den zweikernigen Komplex [4(Cl)<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> als Monokation mit einer relativen Intensität von 4 %. Das Chlorid-Salz des dinuklearen Komplexes lässt sich durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine methanolische Lösung von  $4(Cl)_2$  in Form von Einkristallen quantitativ erhalten (siehe Abbildung 10).



**Tabelle 3**. Ausgewählte Bindungslängen und winkel des Komplexes **4**(Cl)<sub>2</sub> im Festkörper.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		
Cu101'	1.981(3)	N1-Cu1-O1'	170.11(2)	
Cu1-01	1.907(3)	N1-Cu1-O1	96.28(12)	
Cu1-N1	2.025(3)	N3-Cu1-O1	159.62(1)	
Cu1–N2	2.218(3)	01–Cu1–O1'	76.44(2)	
Cu1–N3	1.967(3)	N2-Cu1-O1	109.43(1)	
Abstand [Å]		N3-Cu1-N1	89.20(1)	
Cu1…Cu1'	3.054(1)	Cu1–O1–Cu1'	103.56(1)	

**Abbildung 10.** ORTEP-Abbildung des Dikations **4**<sup>2+</sup>. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, zwei Solvatmoleküle (MeOH) und zwei Chlorid-Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

**4**(Cl)<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei eingelagerten MeOH-Molekülen. Das kristallografische Inversionszentrum führt zu identischen Bindungslängen und -winkeln in der jeweiligen [(L<sub>1</sub>–H)Cu]-Einheit. Die Kupfer(II)-Zentren befinden sich in einer sehr regulären quadratisch pyramidalen [N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]-Koordinationsumgebung mit  $\tau_5$  = 0.09. Eine nur geringe Wellung der Grundfläche der Pyramide, aufgespannt durch die Donoren N1, N3, O1 und O1', zeigt der Diederwinkel (N1–O1'–O1–N3) von 7.8 ° an. Die geringe Verzerrung des Koordinationspolyeders wird ebenfalls durch den Vergleich der Bindungswinkel in dieser Ebene erkennbar. Der Winkel O1– Cu1–O1' ist mit 76.44 ° spitzer als die anderen. Zusätzlich fällt eine Cu–N-Bindungslänge besonders auf. Mit *d*(Cu1–N2) = 2.22 Å ist diese deutlich länger und ein Resultat der Jahn-Teller-Verzerrung des Moleküls.

Die beiden Kupfer-Einheiten sind über Alkoxido-Donoren miteinander verbrückt. Diese entstehen durch Deprotonierung des Liganden L<sub>1</sub>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie belegt, dass die Base NEt<sub>3</sub> allein
nicht in der Lage ist, die Hydroxylfunktion des Liganden zu deprotonieren. Offenbar basiert die Deprotonierung in erster Linie auf der Wirkung der Cu<sup>II</sup>-Ionen als Kationensäure und wird von der Base assistiert. Die resultierende bis- $\mu$ -Alkoxido-Brücke hat eine planare Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einheit mit einem Cu1–O1–Cu1'-Winkel von 103.56(1) ° und einem Kupfer-Kupfer-Abstand von d(Cu1…Cu1') = 3.05 Å zur Konsequenz; beide Werte liegen in der Größenordnung, die für die native, oxidierte Form der Catecholoxidase beschrieben ist.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 11.** ESR-Spektren (9.4 GHz, 150 K), gemessen an Pulver und methanolischer Lösung von (a) einkernigem Cu<sup>II</sup>-Komplex **1** und (b) dinuklearem Cu<sup>II</sup>-Komplex **4**(Cl)<sub>2</sub>.

Weiterführende Analytik spricht eindeutig für einen Erhalt der dinuklearen Struktur in Lösung. So zeigen die ESR-Spektren von  $4(CI)_2$  im Festkörper und in gefrorener methanolischer Lösung (beide bei 150 K gemessen) Signale nur sehr geringer Intensität (siehe Abbildung 11). Es werden lediglich Spuren des paramagnetischen Monomers detektiert, dessen Signalauflösung mit Trennung der Cu<sup>II</sup>-Zentren durch Lösen verbessert wird (entspricht dem Signal in Abbildung 11b). Das Dimer selbst ist offensichtlich ESR-inaktiv, was einen eindeutigen Hinweis auf eine starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Cu<sup>II</sup>-Zentren gibt. Dem jeweils einzelnen ungepaarten Elektron an einem d<sup>9</sup>-Cu<sup>II</sup>-Zentrum wird durch Alkoxido-Verbrückung Spinpaarung mit dem ungepaarten Elektron des benachbarten Cu<sup>II</sup>-Zentrums zu einem offenschaligen Singulett aufgeprägt. Der paramagnetische Charakter verschwindet, das ESR-Spektrum liefert kein Signal. Es handelt sich hierbei um ein System mit einem Elektronenspin von *S* = 0. Die Aufhebung des Paramagnetismus ist ebenfalls im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennbar. So tritt hier eine Reihe scharfer Signale im Bereich von 2.32 ppm <  $\delta$  < 14.05 ppm auf, die allerdings ohne Nutzung von 2D-Methoden nicht weiter zuzuordnen sind.

Ein weiteres starkes Indiz für den Erhalt des dinuklearen Komplexes in Lösung liefert ein UV/Visspektroskopischer Vergleich der ein- und zweikernigen Komplexe in Lösung, welcher in Abbildung 12 dargestellt ist.



**Abbildung 12.** UV/Vis-Spektren von **1** (grüne Kurve) und **4**(Cl)<sub>2</sub> (blaue Kurve) in Methanol mit [**1**] =  $30 \,\mu\text{M}$  und [**4**<sup>2+</sup>] =  $30 \,\mu\text{M}$ . Inset: Detaillierte Ansicht des sichtbaren Bereichs mit [**1**] =  $5 \,\text{mM}$  und [**4**<sup>2+</sup>] =  $5 \,\text{mM}$ .

Sowohl der einkernige Dichloridokomplex **1** als auch das dinukleare Pendant **4**(Cl)<sub>2</sub> haben ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 259$  nm ( $\varepsilon_1 = 12900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{4(Cl)_2} = 25000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), welches typischerweise einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang im Liganden zuzuordnen ist (ILCT - *intraligand charge transfer*).<sup>[72,85]</sup> Die Absorptionsbanden bei  $\lambda = 379$  nm ( $\varepsilon = 1700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) für **1** und  $\lambda = 376$  nm ( $\varepsilon = 4500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) für **4**(Cl)<sub>2</sub> hingegen sind der Anregung von Elektronen aus besetzten Orbitalen des Liganden in ein unbesetztes Orbital des Metallzentrums (LMCT - *ligand-to-metal charge transfer*) zuzuordnen. Ein Vergleich mit ähnlichen, literaturbekannten Komplexen bestätigt, dass es sich bei dem LMCT in **4**(Cl)<sub>2</sub> um einen elektronischen Übergang von einem Alkoxido-Liganden auf ein Cu<sup>II</sup>-Zentrum handelt.<sup>[48,104,105]</sup> Die ähnliche Lage der LMCT-Übergänge in **1** und **4**(Cl)<sub>2</sub> zeigt, dass die Koordination eines Chlorid-Ions oder einer Alkoxido-Einheit kaum einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Komplexes hat.

Die Absorption beider Verbindungen unterscheidet sich jedoch im sichtbaren Bereich deutlicher, sowohl in der Lage als auch in der Intensität des Absorptionsmaximums: So liegt das Absorptionsmaximum des *d-d*-Übergangs von **1** bei  $\lambda = 674$  nm ( $\varepsilon = 82 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), für **4**<sup>2+</sup> dagegen deutlich hypsochrom verschoben bei  $\lambda = 635$  nm ( $\varepsilon = 120 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Dies zeigt deutlich, dass es sich in Lösung um zwei verschieden koordinierte Kupfer(II)-Spezies handelt. Begleitet von zuvor diskutierten Ergebnissen wird deutlich, dass es sich bei  $4(CI)_2$  sowohl im Festkörper als auch in Lösung um einen zweikernigen Komplex handelt.

### 2.2.1.3 DREIKERNIGER CU<sup>II</sup>-KOMPLEX MIT L1

Der gezielte Versuch, den zweikernigen Komplex aus der Umsetzung von zwei Äquivalenten des einkernigen Komplexes **1** in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> zu synthetisieren, führt überraschender Weise nicht zum  $Cu_2O_2$ -Strukturmotiv, sondern zu einem dreikernigen  $Cu^{II}$ -Komplex (siehe **Schema 7**).



Schema 7. Übersicht der Reaktivität von 1 in Anwesenheit einer moderaten Base.

**1** wird mit 2.5 Äquiv. NEt<sub>3</sub> in Methanol umgesetzt, die Mischung 2 h zum Rückfluss erhitzt, auf RT abgekühlt und das Produkt mit DEE gefällt. Filtration führt zu einem homogenen, grünen Pulver. Massenspektrometrische Untersuchungen des Produktes zeigen den einfach protonierten Liganden [L<sub>1</sub> + H]<sup>+</sup> (100 %) als Basispeak, das einkernige Komplexkation [(L<sub>1</sub>–H)Cu]<sup>+</sup> (65 %), ein zweikerniges Fragment [**4**(Cl)<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> (5 %) und mit sehr geringer Intensität ein dreikerniges Komplexkation [**5**(Cl)]<sup>+</sup> (1 %). Diffusion von Diethyletherdampf in eine konzentrierte methanolische Lösung von **5**(Cl) führt zur quantitativen Kristallisation des Produktes. Die Einkristalle wurden mittel Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Kristallstruktur ist in **Abbildung 13** dargestellt.



**Abbildung 13.** ORTEP-Abbildung des Dikations **5**<sup>+</sup>. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, zwei Solvatmoleküle (MeOH) und ein Chlorid-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das fehlgeordnete Molekül ist in repräsentativer Orientierung dargestellt. Thermische Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

5(Cl) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Entgegen der Erwartung, den zweikernigen Komplex 4(Cl)<sub>2</sub> gezielt aus dem einkernigen Pendant zu synthetisieren, kommt es hier zum selbstorganisierten Aufbau eines trinuklearen Komplexes. In 5(Cl) sind zwei Cu<sup>II</sup>-Einheiten von jeweils einem deprotonierten Liganden,  $L_1^{-H}$ , koordiniert und über eine [CuCl<sub>3</sub>]-Einheit miteinander verbrückt. Die zuvor intakte Hydroxylfunktion wird in Gegenwart der Base NEt<sub>3</sub> deprotoniert und bildet als Alkoxido-Einheit eine Brücke zwischen zwei Kupfer-Ionen. Das Molekül liegt mit 85 % Wahrscheinlichkeit in abgebildeter Konformation vor. Die statistische Fehlordnung des Moleküls kann mit einer pseudo-Spiegelebene durch die äquatoriale Ebene des Moleküls beschrieben werden. So werden die Atome O1, Cl1, Cu2, Cl2, Cl3 und O2 an dieser gespiegelt und bilden das zu 15 % vorliegende zweite Konformer. Bindungslängen und -winkel der vom Liganden koordinierten Kupfer-Einheiten liegen in der gleichen Größenordnung wie in  $4(CI)_2$ . Das zentrale Cu<sup>2+</sup>-Ion ist im Unterschied zu den benachbarten Kupferzentren nicht eindeutig quadratisch pyramidal koordiniert, sondern in einer stark verzerrten Fasson. Dies wird anhand des Strukturparameters  $\tau_5$  = 0.68 deutlich. Trinukleare Cu<sup>II</sup>-Komplexe sind literaturbekannt.<sup>[106,107]</sup> 5(Cl) bildet in Bezug auf Koordinationsgeometrie der Kupfer-Zentren und beobachtete Kupfer-Stickstoff- bzw. Kupfer-Sauerstoff-Bindungslängen keine Ausnahme.

Das Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Strukturmotiv konnte im Rahmen dieser Arbeit einzig durch Komplexierung des Liganden in Anwesenheit von NEt<sub>3</sub> und CuCl<sub>2</sub> erhalten werden. Es ist zwar gelungen, die Deprotonierung der Hydroxylfunktion nach der Komplexierung in Gegenwart von Base durchzuführen, allerdings kommt es dabei zum Aufbau eines trinuklearen Komplexes.

# 2.2.2 Übergangsmetallkomplexe des Liganden $L_2$ (Py<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) 2.2.2.1 Einkernige komplexe ausgewählter 3D-übergangsmetalle

Das Koordinationsverhalten des Liganden L<sub>2</sub>, der eine Stufe auf der zu Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub> führenden Syntheseroute ist<sup>[92]</sup>, wurde erstmals im Rahmen der Masterarbeit von ZIRNSTEIN ausschließlich unter Verwendung verschiedener Co(II, III)-Salze und Kupfer(II)chlorid untersucht.<sup>[108]</sup> Wie in Schema 8 gezeigt, ist dieser Ligand in der Lage, per Koordination seiner Imin- und Alkohol-/Alkoxidodonoren ans Metall(II/III)-Ion verschiedene 3*d*-Übergangsmetalle zu komplexieren.



**Schema 8.** Übersicht der synthetisierten mononuklearen 3*d*-Übergangsmetallkomplexe des Liganden  $L_2$  in An- und Abwesenheit der Base NEt<sub>3</sub>.

Die sechs dargestellten Komplexe werden durch Ausfällen aus der Reaktionslösung mit DEE in guten Ausbeuten als farbige Pulver erhalten (62 % - 82 %). Durch langsame Diffusion von Diethyletherdampf in methanolische Lösungen der Komplexe (im Falle von **7**(OTf)<sub>2</sub> und **9**(BF<sub>4</sub>) eine Lösung in Acetonitril) werden Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die entsprechenden Daten sind im Anhang aufgeführt. Auffällig ist, dass in allen Fällen der vollständige [N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] Donorsatz an der Koordination beteiligt ist. Die sechste Koordinationsstelle wird, mit Ausnahme von  $7(OTf)_2$ , von einem ionischen Liganden besetzt. In allen sechs Komplexen liegt regelmäßige, oktaedrische Koordination des Metallzentrums vor (0.13 <  $S(O_h)$  < 1.23). In den Komplexen mit intakten Hydroxyl-Funktionen kommt es zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Proton der Hydroxylfunktion und einem Gegenion (in 6(CI),  $6(PF_6)$ ,  $7(OTf)_2$  und 8(Br)) bzw. einem kokristallisierten Solvensmolekül (in 6(CI),  $6(PF_6)$  und 8(Br)). Da der Komplexe 6(CI) im Verlauf der Arbeit eine wesentliche Rolle spielen wird, wird dessen Charakterisierung genauer diskutiert.

Die Analyse mittels ESI(+)-Massenspektrometrie liefert eine Reihe diagnostischer Signale. Die prominentesten Vertreter sind zum einen das Dikation  $[6^+-CI]^{2+}$  (100 %) als Basispeak und der einfach protonierte Ligand  $[L_2 + H]^+$  (80 %) und zum anderen die Monokationen  $[6^+-HCI]^+$  (m/z = 411.1003) und  $[6(CI)-CI]^+$  (m/z = 447.0769) mit relativen Intensitäten von etwa 60 %. Elementaranalytische Untersuchungen bestätigen, dass es sich um eine reine Substanz mit einer 1:1-Stöchiometrie zwischen Ligand und Metallzentrum handelt.

**6**(Cl) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Im Festkörper besetzen die fünf Donoren des tetrapodalen Liganden die Positionen einer quadratischen Pyramide. Ein sechster Chlorid-Ligand führt in der Gesamtheit zu einer Jahn-Teller-verzerrten oktaedrischen Koordinationsumgebung des Cu<sup>2+</sup>-Ions mit einem Verzerrungsparameter von  $S(O_h) = 1.10$ . Abweichungen der Winkel von den Idealwerten 90 ° und 180 ° bestätigen leichte Verzerrung. Die axiale Streckung des Polyeders tritt entlang der Achse O1-Cu1-N2 auf (Abbildung 14). Anionenaustausch mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> führt zum Cu<sup>II</sup>-Komplex **6**(PF)<sub>6</sub> und hat keine signifikanten Auswirkungen auf Bindungslängen und -winkel des Komplexions im kristallinen Festkörper.



Tabelle4.AusgewählteBindungslägenund-winkeldesKomplexes6(Cl)imFestkörper.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		
Cu101'	2.312(18)	N1–Cu1–Cl1'	178.05(5)	
Cu1-O2	1.983(17)	N1-Cu1-N2	85.72(1)	
Cu1–N1	2.059(17)	01–Cu1–N2	93.74(3)	
Cu1–N2	2.234(18)	01–Cu1–O2	85.61(7)	
Cu1–N3	2.003(18)	O1–Cu1–N3	86.68(7)	
Cu1–Cl1	2.283(5)	O1–Cu1–Cl1	99.31(5)	

**Abbildung 14.** ORTEP-Abbildung des Monokations **6**<sup>+</sup>. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, ein Solvatmolekül (MeOH) und ein Chlorid-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Der paramagnetische Komplex (150 K im Pulver) zeigt ein für ein axialsymmetrisches Kristallfeld typisches ESR-Spektrum. Die Auflösung ist hinreichend groß, um  $g_{\parallel} = 2.252(\pm 0.005)$  und  $g_{\perp} = 2.089(\pm 0.005)$  bestimmen zu können. Eine Verbesserung der Auflösung gelingt durch Verdünnung (in methanolischem Glas bei 150 K) und die damit verbundene räumliche Trennung paramagnetischer Zentren. Der Effekt ist in **Abbildung 16** (weiter unten) dargestellt. Hier wird die Hyperfeinkopplung des Kupfers im Parallelteil erkennbar. Mit  $g_{\parallel} = 2.2584(\pm 0.005)$  und  $g_{\perp} = 2.1000(\pm 0.005)$  ist  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ , was für ein elongiert oktaedrisches Koordinationspolyeder um ein Cu<sup>II</sup>-Zentrum ein typisches Verhältnis ist.<sup>[102]</sup>

Gleiche analytische Untersuchungen (mit Ausnahme von ESR-Messungen) wurden an den anderen Komplexen (**6**(PF<sub>6</sub>), **7**(OTf)<sub>2</sub>, **8**(Br), **9**(BF<sub>4</sub>), **10**) ebenfalls durchgeführt und mit entsprechender Sorgfalt ausgewertet. Auffälliger Weise gelingt die Deprotonierung der Alkoholfunktionen von **L**<sub>2</sub> mit NEt<sub>3</sub> lediglich im Falle von Fe<sup>III</sup> als Metallion (siehe **Schema 8**). Bei gleicher Vorgehensweise unter Verwendung eines Eisen(II)-Salzes zeigen die verfeinerten Röntgenbeugungsdaten eindeutig zwei intakte Hydroxylfunktionen. Eine Erklärung für diese unterschiedliche Reaktivität ist zum einen in der Funktion von Fe<sup>III</sup> als Kationensäure zu suchen und zum anderen im Pearson-Konzept verankert: So besitzt das Fe<sup>III</sup>-Ion ( $r_{Ion} = 65$  Å) den kleineren Ionenradius und ist eine härtere Lewis-Säure als das Fe<sup>III</sup>-Ion ( $r_{Ion} = 78$  Å).<sup>[109]</sup> Deprotonierte Alkohole, d. h. Alkoholat-Donoren, sind sehr harte Basen, weshalb es eher unwahrscheinlich ist, dass das weichere Fe<sup>II</sup>-Ion von solch einem Donor koordiniert wird.

### 2.2.2.2 DINUKLEARER CU<sup>II</sup>-KOMPLEX 11(CL)<sub>2</sub>

Auch im Falle des Cu<sup>II</sup>-Ions führte eine Umsetzung des Liganden L<sub>2</sub> mit NEt<sub>3</sub> und anschließender Komplexierung zur Deprotonierung einer Alkoholfunktion. Dazu wird der Ligand, gelöst in Methanol, mit einem vierfachen Überschuss an Base mindestens 15 min bei RT gerührt. Eine Verlängerung der Rührzeit auf 2 h führt zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Nach der Zugabe eines Äquivalentes Kupferdichlorid wird die grüne Lösung 1 h bei RT gerührt. Auch hier sorgt eine Verlängerung der Reaktionszeit um weitere 20 h für keine Erhöhung der Ausbeute. Der Komplex wird mit DEE gefällt, filtriert und mehrfach mit DEE gewaschen. Nach Trocknung werden sehr gute Ausbeuten von 96 % erzielt (bezogen auf Kupfer). ESI(+)-massenspektrometrische Untersuchungen liefern neben dem einkernigen Komplexkation [(L<sub>2</sub>–H)Cu]<sup>+</sup> (m/z = 411.1005) als Basissignal auch das Dikation [L<sub>2</sub>Cu]<sup>2+</sup> (m/z = 206.0539) mit einer relativen Intensität von 60 %. Bei höherem m/z-Verhältnis werden die dinuklearen Cu<sup>II</sup>-Komplexkationen [**11**<sup>2+</sup>–H]<sup>+</sup> (m/z = 821.1943), [**11**<sup>2+</sup>–CI]<sup>+</sup> (m/z = 857.1670) und [**11**(Cl)<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> (m/z = 895.1457) mit relativen Intensitäten von jeweils etwa 8 % detektiert. Durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine methanolische Lösung des analysenreinen Komplexes werden Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (siehe **Abbildung 15**). Auffällig ist, dass trotz vierfachen Überschusses an Base eine intakte Alkoholfunktion verbleibt. Dies wird durch Elementaranalyse (Anionenbilanz) und Röntgenstrukturanalyse hoher Qualität bestätigt.



**Tabelle 5.** Übersicht der Bindungslängenund -winkel erhalten aus Röntgen-beugungsdaten von **11**(Cl)2.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		
Cu1-01'	1.989(2)	N1-Cu1-O1'	168.96(1)	
Cu1-01	1.902(2)	N1-Cu1-O1	96.28(1)	
Cu102	2.714(3)	N3-Cu1-O1	159.62(1)	
Cu1–N1	2.048(3)	01–Cu1–O1'	76.44(1)	
Cu1–N2	2.225(3)	N2-Cu1-O1	109.43(1)	
Cu1–N3	1.966(3)	N3-Cu1-N1	89.20(1)	
Abstand [Å]		Cu1–O1–Cu1'	103.56(2)	
Cu1…Cu1'	3.069(4)			

**Abbildung 15**. ORTEP-Abbildung des Dikations **11**<sup>2+</sup>. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, drei Solvatmoleküle (MeOH) und zwei Chlorid-Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, fehlgeordnete Hydroxylfunktionen mit 50 % Wahrscheinlichkeit in abgebildeter Orientierung. Thermische Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

11(Cl)<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\overline{1}$  mit drei eingelagerten MeOH-Molekülen. Die Molekülstruktur des Kations  $11^{2+}$  ist der des Komplexes  $4(CI)_2$  (siehe Abschnitt 2.2.1.2) sehr ähnlich. Die Kupfer(II)-Zentren der asymmetrischen Einheit befinden sich in guter Näherung in quadratischpyramidaler [N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]-Koordinationsumgebung. Der Strukturparameter von  $\tau_5$  = 0.02 belegt praktisch reguläre Koordination. Eine Elongation des Koordinationspolyeders, resultierend aus einer Jahn-Teller-Verzerrung entlang der Achse Cu1–N2, ist anhand der Bindungslänge d(Cu1–N2) = 2.23 Å erkennbar. Leichte Winkelverzerrung der basalen [N2O2]-Ebene führt zu einem Diederwinkel N1-N3-O1-O1' von 5.7(2) °. Die fehlgeordnete, intakte Hydroxylfunktion, die als sechster Donor in der Hälfte der Fälle die pseudo-axiale Position besetzt, übt angesichts des großen Cu-N-Abstandes allenfalls eine schwach bindende Wechselwirkung aus. Dieser Aspekt macht die deprotonierte Form von L<sub>2</sub> zu einem "superdentaten" Liganden, dessen überzähliger Donor Wasserstoffbrückenbindungen in der Peripherie des Komplexes ausüben kann.<sup>[110]</sup>

Die  $[Cu_2O_2]$ -Ebene im Zentrum des Komplexes weist einen Cu1…Cu1'-Abstand von d(Cu1…Cu1') = 3.07 Å und einen (Cu1–O1–Cu1')-Winkel von 103.6 ° auf und liegt damit in einer für solche Cu<sup>II</sup>-Cu<sup>II</sup>-Systeme bereits vielfach beschriebenen Größenordnung.<sup>[48,49,65,111,112]</sup>



**Abbildung 16.** ESR-Spektren (9.4 GHz, 150 K), gemessen an Pulver und methanolischer Lösung von (a) einkernigem  $Cu^{II}$ -Komplex **6**(Cl) und (b) dinuklearem  $Cu^{II}$ -Komplex **11**(Cl)<sub>2</sub>.

Um zu prüfen, ob das Strukturelement auch in Lösung vorliegt, wird weiterführende Analytik betrieben. So zeigen die ESR-Spektren von **11**(Cl)<sub>2</sub> im Festkörper und in gefrorener methanolischer Lösung (beide bei 150 K gemessen) allein die geringen Beiträge von mononuklearen Verunreinigungen mit *S* = 1/2 (siehe **Abbildung 16**). Es handelt sich bei **11**(Cl)<sub>2</sub> selbst wieder um ein ESR-inaktives System, das analog **4**(Cl)<sub>2</sub> stark antiferromagnetisch gekoppelte Cu<sup>2+</sup>-Ionen (d<sup>9</sup>) beinhaltet. Das resultierende offenschalige aber diamagnetische System in Lösung weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entsprechend scharfe Signale im Bereich von 1.57 ppm <  $\delta$  < 13.37 ppm auf.

Da die zweikernigen Komplexe hinsichtlich ihrer Eignung als Modellsystem der CatOx untersucht werden sollen und diese Messungen häufig in Methanol durchgeführt werden, ist zu prüfen, ob der zweikernige Charakter der Verbindungen in Lösung erhalten bleibt. Es ist prinzipiell denkbar, dass ein protisches Lösemittel wie Methanol zur Protonierung der Alkoxido-Brücke führen und in der Folge Zerfall zu mononuklearen Cu<sup>II</sup>-Komplexen einsetzen könnte. Nicht nur ESR- und NMR-Spektroskopie geben einen Hinweis auf den Erhalt der bis- $\mu$ -Alkoxidobrücken in Lösung. Dieselbe Diagnose folgt aus dem Vergleich des Reflektionsspektrums des Festkörpers **11**(Cl)<sub>2</sub> mit dem Absorptionsspektrum des gelösten Komplexes.



**Abbildung 17**. Absorptionsspektren von **6**(Cl) (blau) und **11**(Cl)<sub>2</sub> (grün) in Lösung als Transmissionsspektren und im Festkörper als Reflektionsspektrum (schwarz, 1:4 Verdünnung mit MgO).

Weder das Spektrum von  $\mathbf{11}(CI)_2$  im Festkörper noch das in Lösung geben einen Hinweis auf das Vorliegen des mononuklearen Komplexes  $\mathbf{6}(CI)$ . Die Spektren des dinuklearen Komplexes im Festkörper und in Lösung sind über weite Strecken in sehr guter Übereinstimmung. Dies wird besonders im Bereich des *d*-*d*-Chromophors ( $\lambda = 610$  nm) deutlich, welcher signifikant hypsochrom zum *d*-*d*-Übergang des einkernigen Komplexes  $\mathbf{6}(CI)$  ( $\lambda = 696$  nm) verschoben ist.

Aus der Lage des Absorptionsmaximums im sichtbaren Bereich sind Rückschlüsse auf die Koordinationsumgebung des Cu<sup>2+</sup>-Ions möglich. So wird einem Maximum bei  $\lambda$  = 600 nm in Reflektionsspektren eine Koordination in quadratisch-planarer<sup>[113,114]</sup> und bei  $\lambda$  = 650 nm in quadratisch-pyramidaler Fasson<sup>[115]</sup> zugeschrieben. Bei der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie ist für den *d-d*-Übergang eines quadratisch-planar koordinierten d<sup>9</sup>-Systems ein Maximum im Wellenlängenbereich von 555 nm <  $\lambda$  < 575 nm zu erwarten.<sup>[116,117]</sup> Bei quadratisch-pyramidaler dazu Koordination ist das Absorptionsmaximum bathochrom verschoben nach 620 nm <  $\lambda$  < 676 nm.<sup>[48,118]</sup> Demzufolge befinden sich die Kupfer(II)-Zentren in **11**(Cl)<sub>2</sub> in Lösung mit  $\lambda = 610$  nm in einer Koordinationsumgebung, die zwischen einer verzerrten quadratischen Pyramide und einer quadratisch-planaren Koordination liegt. Dies steht in sehr gutem Einklang mit der beobachteten Jahn-Teller-Verzerrung im Festkörper entlang der Cu1–N2-Achse.

Deutlich stärkere Absorptionsbanden sind im UV-Bereich erkennbar. Sowohl der einkernige Komplex **6**(Cl) als auch der dinukleare Verwandte **11**(Cl)<sub>2</sub> haben ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 260$  nm, welches einem  $\pi$ - $\pi$ \*-Übergang im Liganden (ILCT) zuzuordnen ist.<sup>[72,85]</sup> Die Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich bei  $\lambda$  = 375 nm für **6**(Cl) und  $\lambda$  = 372 nm für **11**(Cl)<sub>2</sub> sind hingegen einem LMCT-Übergang, resultierend aus der Übertragung von Valenzelektronen des Sauerstoff-Donors aufs Metallzentrum, zuzuordnen.<sup>[48,104,105]</sup>

Die Konsistenz der Resultate der verwendeten analytischen Methoden bestätigt zweifelsfrei, dass es sich bei **11**(Cl)<sub>2</sub> sowohl im Festkörper als auch in Lösung um einen zweikernigen Komplex handelt.

#### 2.2.2.3 KUPFER(I)-KOMPLEXE

Neben den oxidationsunempfindlichen 3*d*-Metall-Komplexen des Liganden  $L_2$ , wie 6(Cl), 6(PF<sub>6</sub>), 10 und 11(Cl)<sub>2</sub>, sind auch oxidationsempfindliche Cu<sup>I</sup>-Komplexe zugänglich.



Schema 9. Übersicht der synthetisierten Cu<sup>I</sup>-Komplexe des Liganden L<sub>2</sub>.

Komplexierung von L<sub>2</sub> mit CuCl führt zur Bildung eines einkernigen Kupfer(I)-Komplexes mit zwei intakten Hydroxylfunktionen. Nach Fällung mit Diethylether und Filtration wird der Neutralkomplex 12 in moderater Ausbeute (40 %) als gelbes Pulver erhalten. Durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung von 12 in Methanol werden nach drei Tagen Einkristalle, die für röntgendiffraktometrische Analyse geeignet sind, erhalten. Der Versuch, einen zweikernigen Cu<sup>1</sup>-Neutralkomplex der Struktur [(L<sub>2</sub>–H)Cu<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>–H)] nach zuvor beschriebener Vorgehensweise, also in Anwesenheit eines Metallsalzes und einer Base, zu synthetisieren, führt ausschließlich zur Bildung von 12, wie die Kristallstruktur belegt.

**12** kristallisiert solvatfrei in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Das Cu<sup>I</sup>-Ion ist in erster Koordinationssphäre trigonal planar von zwei Stickstoff-Donoren und einem Chlorido-Liganden koordiniert. Das Kupfer-Ion liegt mit einem Abstand von 0.39 Å außerhalb dieser Ebene. Über einen Nahkontakt mit dem Chlorido-Liganden des benachbarten Komplexes befindet sich das Cu<sup>I</sup>-Ion in zweiter Näherung in tetraedrischer Koordinationsumgebung ( $S_{Td}$  = 2.72). Innerhalb des Moleküls bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton einer Hydroxylfunktion und dem Chlorido-Liganden aus.

Bei Vorliegen nicht-koordinierender Gegenionen ändert sich die Koordinationsgeometrie gänzlich: Ausgehend von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat und L<sub>2</sub> in Acetonitril im Verhältnis 1:1 wird der Komplex **13**(PF<sub>6</sub>) isoliert, welcher ein Cu:L<sub>2</sub> Verhältnis von 1:2 aufweist. Fällung mit DEE und anschließende Filtration führt zur Isolierung eines hellgelben Pulvers (Ausbeute 45 %). Nach bereits beschriebener Methode werden auch hier nach vier Tagen Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Daten bestätigen, dass zwei Liganden an der Koordination eines Cu<sup>1</sup>-Ions beteiligt sind. In Folge dessen liegt die maximale Ausbeute bei 50 %. Eine Änderung des eingesetzten Verhältnisses von Ligand zu Metallsalz hin zu 2:1 ist demzufolge für zukünftige Versuche sinnvoll.



Tabelle 6.Ausgewählte Bindungslängenund -winkel 13<sup>+</sup> (150 K).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		
Cu-N1	1.984(1)	N1-Cu-N2	92.69(7)	
Cu–N2	2.110(1)	N1-Cu-N3	140.92(7)	
Cu-N3	1.992(2)	N2-Cu-N3	107.05(7)	
Cu–N4	2.096(2)	N4–Cu–N2	108.05(7)	

**Abbildung 18.** ORTEP-Abbildung des Monokations **13**<sup>+</sup>. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und das Hexafluorophosphat-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

**13**(PF<sub>6</sub>) kristallisiert in Form von orangefarbenen, hexagonalen Kristallen ohne Einlagerung von Solvatmolekülen in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit Z = 4. Das Metallion ist von zwei Liganden in der für Cu<sup>1</sup>-Verbindungen typischen tetraedrischen Weise koordiniert.<sup>[109]</sup> Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel zeigt deutliche Abweichungen von einem idealen Tetraeder, welches sich durch homogene Bindungslängen und Winkel von 109.5 ° auszeichnet. Verdeutlicht wird dies ebenfalls durch den Verzerrungsparameter  $S_{Td}$ , der hier 3.01 beträgt. Interessant ist, dass trotz ausreichender Anzahl an potentiellen Donoren des ersten Liganden ein zweiter Ligand an der Koordination beteiligt ist. Dies kann an fehlender Flexibilität des Chelatliganden liegen, die eine tetraedrische Koordination *eines* Liganden unter Einsatz von vier seiner Donoratome nicht erlaubt.

Da das Kupfer-Ion in der Oxidationsstufe +1 vorliegt und demzufolge ein d<sup>10</sup>-System ist, eignet sich die diamagnetische Verbindung hervorragend für NMR-spektroskopische Untersuchungen unter streng anaeroben Bedingungen. Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie (H,H-COSY, H,C-HSQC, H,C-HMBC). Alle Signale erscheinen mit sehr gut aufgelösten Aufspaltungsmustern, die aus Kopplungen mit benachbarten Wasserstoffatomen resultieren. Die Anzahl und Definiertheit der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt deutlich, dass es sich bei **13**<sup>+</sup> in

Lösung um eine hoch symmetrische Verbindung handelt und die Protonen des zweiten Liganden äquivalent erscheinen.



**Abbildung 19**. Auszug aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (200 MHz; RT;  $[D_3]$ -MeCN) von  $L_2$  (oben) und **13**(PF<sub>6</sub>) (unten) inklusive Protonenzuordnung (vgl. Legende in den abgebildeten Molekülstrukturen).

Im aliphatischen Bereich (hier nicht abgebildet, da keine weiteren Signalverschiebungen ersichtlich sind) ist neben den Singulett-Signalen der Methylgruppen mit passender Integration von jeweils sechs auch ein Multiplett erkennbar, welches den Methyleneinheiten zuzuordnen ist. Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  = 3.1 ppm ist ein verbreitertes Signal in Form eines Singuletts erkennbar, welches mit einer Integration von vier den Protonen der Hydroxylfunktionen zugeordnet werden kann.

Der in Abbildung 19 dargestellte aromatische Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **13**(PF<sub>6</sub>) zeigt im Vergleich zum freien Ligand deutliche Veränderungen: Durch die Koordination wird die Elektronendichte im Liganden verringert, es kommt zu einer Entschirmung der Protonen, welche Verschiebung der Signale zu tiefem Feld bewirkt. So erfahren alle Protonen der an der Koordination beteiligten Pyridinringe (H-12...H-15) diese zusätzliche Verschiebung. Die Lage der Signale der Wasserstoffatome H-5 und H-6 bleibt demgegenüber unverändert. Auffällig ist allerdings die Verschiebung des Signals von H-7. Im Gegensatz zur Tieffeldverschiebung der an der Koordination beteiligten Protonen (H-12...H-15) erfährt dieses eine Verschiebung zum hohen Feld. Die tetraedrische Koordination des Cu<sup>1</sup>-lons führt zu räumlicher Nähe des Wasserstoffatoms H-7 zum Anisotropiekegel eines der koordinierenden Pyridinringe. Diese Wechselwirkung sorgt für eine Abschirmung des Protons und resultiert in einer Hochfeldverschiebung des Pseudodubletts von  $\delta$  = 7.15 ppm nach  $\delta$  = 6.60 ppm.

### 2.2.2.4 OXIDATION DES CU<sup>I</sup>-KOMPLEXES **13**(PF<sub>6</sub>)

Im Folgenden wird das Oxidationsverhalten von **13**(PF<sub>6</sub>) im Festkörper und in Lösung beschrieben. Das Lösen des hellgelben Pulvers in nicht absolutem MeOH führt schlagartig zu einem Farbumschlag nach grün. Durch Diffusion von Diethyletherdampf in diese Lösung können Einkristalle der Verbindung **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



**Abbildung 20**. ORTEP-Abbildung des dikationischen Komplexes **11**<sup>• 2+</sup>. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, ein Solvatmolekül (MeOH) und zwei Hexafluorophosphat-Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Thermische Ellipsoide liegen bei 50 % Wahrscheinlichkeit.

Es ist zunächst überraschend, dass es in selbstorganisierter Weise zum Aufbau der Dinuklearität kommt. Unter Veränderung des stöchiometrischen Verhältnisses von Metallion zu Ligand von 1:2 nach 1:1 als Folge der Oxidation bildet sich ein im Rahmen dieser Arbeit bereits beschriebenes Strukturmotiv aus: zwei bis- $\mu$ -Alkoxido-verbrückte Cu<sup>II</sup>-Zentren (vgl. **4**(Cl)<sub>2</sub> im Abschnitt 2.2.1.2 und **11**(Cl)<sub>2</sub> im Abschnitt 2.2.2.2). Das Cu<sup>II</sup>-Zentrum der asymmetrischen Einheit befindet sich in quadratisch-pyramidaler Koordinationsumgebung ( $\tau_5 = 0.08$ ). Die Elongation des Koordinationspolyeders entlang der Cu1–O2-Achse resultiert aus einer Jahn-Teller-Verzerrung.

Ein ganz erstaunlicher Unterschied zwischen  $11^{2+}$  und  $11^{2+}$  sticht allerdings sofort ins Auge: Sind es in  $11^{2+}$  die drei Pyridin-Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom desselben Liganden, welche ein Cu<sup>2+</sup>-Ion koordinieren, so sind es nach Oxidation von  $13^+$  lediglich zwei Pyridin-Stickstoffatome, dafür aber beide Sauerstoffatome. Hier ist der N2-Donor mit  $d(Cu1\cdotsN2) = 3.69$  Å nicht an der Koordination des Kupfer-Ions beteiligt. Dieser signifikante Unterschied zeigt, dass die Zahl der an der Koordination beteiligten Donoratome des Chelatliganden durch die Wahl des Gegenions gesteuert werden kann. Dies wird nur durch hinreichende Flexibilität des Liganden möglich.

Die basale  $[N_2O_2]$ -Ebene ist in beiden Fällen identisch, was anhand von gut übereinstimmenden Bindungslängen und -winkeln erkennbar ist. Abweichungen von maximal 1 % sind wohl auf das Vorliegen unterschiedlicher Gegenionen zurückzuführen. Handelt es sich im Komplex **11**(Cl)<sub>2</sub> um Chlorid-Gegenionen, sind es im Falle von **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> Hexafluorophosphat-Gegenionen. Eine Gemeinsamkeit in beiden Strukturen besteht in der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen H2 und dem kokristallisierten Solvatmolekül.

Der spontane Aufbau der Alkoxido-verbrückten Cu<sup>II</sup>-Zentren gelang zuvor gezielt durch den Einsatz von Metallsalz und Base. Bestätigt durch die Kristallstruktur, gelingt es hier offenbar allein durch Oxidation von **13**(PF<sub>6</sub>) mit Sauerstoff zu **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, eine der beiden Alkoholfunktionen zu deprotonieren. Eine mögliche Erklärung wird im Folgenden geliefert:

Neben dem Cu<sup>I</sup>-Komplex ist lediglich Sauerstoff an der Reaktion beteiligt. Weder Cu<sup>I</sup>-Ionen noch O<sub>2</sub>-Moleküle stellen Basen dar, die in der Lage wären, die Hydroxylfunktion zu deprotonieren. Werden diese allerdings zur Reaktion gebracht, kommt es zur Übertragung eines Elektrons auf O<sub>2</sub>. Beteiligung von zwei Kupfer-Zentren führt dann zur Bildung einer Peroxidospezies, die beide oxidierte Cu<sup>II</sup>-Zentren miteinander verbinden kann. Die Situation hat sich umgekehrt, das Cu<sup>II</sup>-Ion stellt eine Kationensäure dar, die Peroxido-Einheit eine starke Base (der *p*K<sub>B</sub>-Wert des O<sub>2</sub><sup>2–</sup>-Anions ist  $-2.8^{[9]}$ ). In einer konzertierten Reaktion kommt es direkt zur Deprotonierung der Alkoholfunktionen und Abspaltung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Bildung des gezeigten Strukturmotivs [Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>].

Das Durchlaufen einer Peroxidospezies in Verbindung mit der Oxidation von Cu<sup>I</sup>- zu Cu<sup>II</sup>-Komplexen ist in der Literatur ein weit verbreitetes, anerkanntes Modell. Es spielt eine wichtige Rolle in der Erforschung der katalytischen Aktivität der Tyrosinase und bei der Nachbildung in Form von Modellsystemen. Dabei wird die durch Oxidation von Cu<sup>I</sup>-Komplexen gebildete Peroxido-Einheit zur Hydroxylierung von Phenolen genutzt.<sup>[119–122]</sup>

Offenbar wird ein im Ligandrückgrat fest verankerter Zuschauer-Ligand (die Hydroxyl-Funktion) durch Oxidation des Metallzentrums mit Sauerstoff deprotoniert und in die Koordinationssphäre eingebracht. Ein solcher Ansatz ist bisher einmal in der Literatur beschrieben.<sup>[166]</sup> Im Unterschied zur Gruppe um RAUCHFUSS ist im vorliegenden Fall keine zusätzliche Base an der Oxidationsreaktion beteiligt. Die Deprotonierung gelingt schon bei Zugabe von Sauerstoff ( $O_2^{2-}$  kann als Base fungieren). Wohlbekannt ist hingegen, dass Umsetzung von Cu<sup>I</sup>-Komplexen mit Sauerstoff zur Oxygenierung des Liganden führen kann.<sup>[123–125]</sup>

Die Oxidation des Cu<sup>I</sup>-Komplexes in Lösung an Luft kann mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die in Abbildung 21 dargestellten Spektren sind bei RT in Acetonitril aufgenommen. Beginnend unter anaeroben Bedingungen wird das Absorptionsspektrum des Cu<sup>I</sup>-Komplexes aufgezeichnet. Über eine Pipette wird 30 s reiner Sauerstoff in die Schlenkküvette gegeben. Es werden alle 3 s Absorptionsspektren registriert. Bei Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit der Extinktion bei  $\lambda$  = 371 nm wird erneut Sauerstoff in die Küvette eingeleitet. Der Endpunkt der Reaktion, hier in blau dargestellt, wird aus der Stagnation der Intensitätszunahme der Extinktion bei  $\lambda$  = 371 nm nach mehrfacher Zugabe von Sauerstoff gefolgert.



**Abbildung 21**. Verlauf der Oxidation von **13**(PF<sub>6</sub>) ([**13**<sup>+</sup>] = 0.6 mM) in MeCN bei RT. *Links*: Beginn der Messung, ausgehend vom Cu<sup>1</sup>-Komplex (pink); eine Auswahl von Absorptionsspektren, die während der Oxidation detektiert werden (schwarz) und Endspektrum des gebildeten Komplexes **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (blau). *Rechts*: Vergleich des Start-, Endund Absorptionsspektrums von **13**(PF<sub>6</sub>) (pink), **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (blau) und **11**(Cl)<sub>2</sub> (grün, gestrichelt).

Cu<sup>1</sup> besitzt als d<sup>10</sup>-System vollbesetzte *d*-Orbitale, was einen Elektronenübergang von einem besetztem *d*-Orbital in ein unbesetztes nicht zulässt. Typisch ist das Fehlen einer *d*-*d*-Absorptionsbande im sichtbaren Bereich. Trotzdem erscheinen Cu<sup>1</sup>-Komplexe oft farbig, wie in diesem Fall als hellgelbes Pulver. Dies ist auf einen MLCT-Übergang (MLCT - *metal-to-ligand charge transfer*) zurückzuführen. Mit einer Schulter bei  $\lambda$  = 371 nm liegt dieser am äußeren Rand des sichtbaren Bereichs. Der Komplex absorbiert blaues Licht, erscheint demzufolge gelb. Dass es sich dabei um einen MLCT-Übergang handelt, ist aus der Größe des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  = 1300 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> erkennbar. Besitzen ILCT-Übergänge, die meist auf  $\pi$ - $\pi$ \*-Übergängen im Liganden zurückzuführen sind, sehr hohe Extinktionskoeffizienten von etwa  $\varepsilon$  = 50000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>,

so sind MLCT-Banden von Cu<sup>I</sup>-Komplexen bei niedrigerer Energie und mit Extinktionskoeffizienten kleiner als  $\varepsilon$  = 10000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> zu finden.<sup>[126]</sup>

Die Oxidation zum Cu<sup>II</sup>-Komplex impliziert eine Änderung der elektronischen Struktur des Komplexes. Wachstum der Extinktion bei  $\lambda = 371$  nm und die Bildung einer neuen Absorptionsbande bei  $\lambda = 622$  nm verdeutlicht dies. Die Lage dieser Bande entspricht typischen *d-d*-Übergängen in Cu<sup>II</sup>-Komplexen und erklärt den Farbumschlag nach grün. Ein Vergleich des Endspektrums (blau) mit dem Absorptionsspektrum der bekannten Verbindung **11**(Cl)<sub>2</sub> (grün, gestrichelt), zeigt sehr gute Übereinstimmung. Die Lage des LMCT-Übergangs in **11**(Cl)<sub>2</sub> bei  $\lambda = 372$  nm und des *d-d*-Übergangs bei  $\lambda = 610$  nm stimmen sehr gut mit denen von **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> überein. Es ist also auch in Lösung möglich, den zweikernigen Komplex aufzubauen. Die Stöchiometrie und der Einfluss überschüssigen Ligands bleiben dabei ungeklärt.

Die hypothetische Peroxido-Spezies konnte bisher UV/Vis-spektroskopisch nicht belegt werden. Peroxido-Einheiten zeigen ausgesprochen typische Absorptionsbanden im Bereich von 340 nm <  $\lambda$  < 380 nm mit 18000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> <  $\varepsilon$  < 25000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> und 510 nm <  $\lambda$  < 550 nm mit  $\varepsilon$  = 1000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.<sup>[127]</sup> Verschiedenen Forschungsgruppen ist es bereits mehrfach gelungen diese Spezies spektroskopisch zu untersuchen und anschließend zu kristallisieren.<sup>[120,122,128,129]</sup> Dies ist allerdings, mit einer Ausnahme, nur bei tiefer Temperatur möglich.<sup>[130]</sup> Entsprechend wurden Tieftemperaturexperimente mit UV-Detektoren unternommen. Dazu wird eine Lösung von  $13(PF_6)$ in Methanol in einer Messzelle mit externem Lichtleiter präpariert. Die Lösung wird auf -78  $^{\circ}$ C gekühlt, das Ausgangsspektrum aufgenommen und über eine Dauer von 15 s mit Sauerstoff versetzt. Mit einer Frequenz von 6 s werden die Absorptionsspektren detektiert. Nach einer Messzeit von 20 min ist allerdings keine signifikante Änderung erkennbar, so dass die Sauerstoffzugabe wiederholt wird. Da auch das nicht zum gewünschten Resultat führt, werden Absorptionsspektren während des Erwärmens der Lösung auf RT aufgenommen. Hierbei wachsen ab einer Temperatur von -40 °C Absorptionsbanden bei Wellenlängen von  $\lambda$  = 371 nm und  $\lambda$  = 622 nm in das Spektrum. Es handelt sich dabei um die charakteristischen Absorptionsbanden des Kupfer(II)-Komplexes. Das typische Erscheinungsbild des UV/Vis-Spektrums einer [Cu<sup>II</sup>–O<sub>2</sub><sup>2–</sup>–Cu<sup>II</sup>]-Spezies bleibt aus. Ein möglicher Grund könnte sein, dass die Peroxido-Spezies schneller zerfällt, als sie detektiert werden kann.

# 2.2.3 Vergleich der mono- und dinuklearen Cu<sup>II</sup>-Komplexe der Liganden $L_1$ und $L_2$

Im nachfolgenden Kapitel wird es um die Eignung ausgewählter Komplexverbindungen als Modellsysteme der Catechol-Oxidase (CatOx) gehen. Es soll hier noch einmal kurz zusammengefasst werden, auf welche vier Verbindungen der Schwerpunkt gelegt wird, worin sie sich unterscheiden aber auch ähneln, und warum diese Komplexe prinzipiell als Modellsysteme der CatOx wirken können.



**Schema 10**. Synthese und ORTEP-Abbildungen der mono- und dinuklearen Cu<sup>II</sup>-Komplexe ausgehend vom tetradentaten Liganden L<sub>1</sub> (X = H, links) und pentadentaten Liganden L<sub>2</sub> (X = OH, rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, eingelagerte Solvatmoleküle und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Anzahl der Donoren im Liganden hat einen erheblichen Einfluss auf die Koordinationsgeometrie der einkernigen Kupfer-Komplexe. Während im Falle des grundsätzlich tetradentaten Liganden L<sub>1</sub> lediglich zwei Donoren an der Koordination des Cu<sup>II</sup>-Ions beteiligt sind, sind es im Falle des pentadentaten Liganden L<sub>2</sub> alle fünf Donoren. Diese Divergenz ist bei den zweikernigen Komplexen weniger stark ausgeprägt. Das zentrale Strukturmotiv beider bis- $\mu$ -Alkoxido-verbrückter Cu<sup>II</sup>-Zentren mit  $d(Cu\cdots Cu) \approx 3.1$  Å ist in den Komplexen  $4(CI)_2$  und  $11(CI)_2$  hinsichtlich des Koordinationspolyeders, des Grades der Verzerrung und der Bindungslängen und -winkel nahezu identisch. Der einzige strukturelle Unterschied ist in der zweiten Koordinationsphäre zu finden: In  $11^{2+}$  ist in einer der fehlgeordneten Festkörperstrukturen eine Wechselwirkung zwischen der überzähligen, intakten Hydroxylfunktion und dem Kupfer(II)-Ion in axialer Position zu verzeichnen.

In Lösung bleibt das Strukturmotiv in beiden Fällen erhalten. Im Unterschied zu den einkernigen Cu<sup>II</sup>-Komplexen ist der *d*-*d*-Übergang in den zweikernigen Komplexen hypsochrom von  $\lambda_1$  = 674 nm

nach  $\lambda_{4(Cl)^2} = 635$  nm und von  $\lambda_{6(Cl)} = 696$  nm nach  $\lambda_{11(Cl)^2} = 610$  nm verschoben. Der LMCT-Übergang ist hingegen in allen vier Fällen bei nahezu identischer Wellenlänge von  $\lambda \approx 375$  nm zu verzeichnen.

Auffällig sind die strukturellen Analogien der zweikernigen Komplexe mit bereits beschriebenen Modellsystemen der Catechol-Oxidase und dem Enzym selbst. In der nativen Form bilden zwei  $\mu$ -Hydroxido-verbrückte Cu<sup>II</sup>-Zentren das zentrale Strukturmotiv. Die Metallionen im katalytisch aktiven Zentrum des Enzyms werden zusätzlich von drei Hystidinresten koordiniert, was in der Gesamtheit zu einer tetraedrischen Koordinationsumgebung führt. Kurze Cu···Cu-Abstände mit d(Cu···Cu) = 2.9 Å und die  $\mu$ -Hydroxido-Einheit ermöglichen antiferromagnetische Kopplung beider Kupferzentren.<sup>[131]</sup> Typischerweise besitzen Modellsysteme, die die Reaktivität der CatOx modellieren bzw. nachahmen sollen, gleiche charakteristische Merkmale.<sup>[49,63,70,132,133]</sup> Ähnliches ist in den synthetisierten Komplexen 4(Cl)<sub>2</sub> und 11(Cl)<sub>2</sub> der Fall, weshalb Untersuchungen zur Reaktivität als Modellsysteme der CatOx unternommen wurden. Zusätzlich existiert eine Vielzahl an einkernigen Cu<sup>II</sup>-Modellsysteme der CatOx.<sup>[134–136]</sup> Folglich wurden die Komplexe 1 und 6(Cl) ebenfalls hinsichtlich ihrer Eignung als Modellsysteme untersucht.

Der strukturell ähnliche Aufbau beider Liganden und die resultierende Ähnlichkeit der dinuklearen Komplexe lassen einen direkten Vergleich der reaktionskinetischen Eigenschaften bei der Oxidation von Catecholen zu Chinonen zu. Unterschiede in der zweiten Koordinationssphäre lassen sich nutzen, die Reaktivität mit der Struktur in einen Zusammenhang zu bringen. Dies kann für ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus sorgen und Faktoren zur Steuerung der Reaktivität offenbaren.

## 2.3 KUPFERKATALYSIERTE OXIDATION VON CATECHOL

# 2.3.1 KATALYTISCHER UMSATZ – ALLGEMEINER ÜBERBLICK

Die Catecholoxidase ist in der Lage, Catechol zu *o*-Chinon zu oxidieren. Um die katalytische Aktivität eines Modellsystems der CatOx zu quantifizieren, wird 3,5-Ditertbutylcatechol (**C**) als Surrogat des biologischen Substrates verwendet. Die elektronenschiebenden Alkylfunktionen sorgen für eine Absenkung des Redoxpotentials, was die Oxidation zu 3,5-Ditertbutylchinon (**Q**) erleichtert. Durch die Substituenten werden Nebenreaktionen unterdrückt. Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass die sterische Auffrachtung des Catechols den katalytischen Umsatz der Reaktion beeinflussen kann. So wird ein Angriff des Substrates am Metallzentrum erschwert.

Das Produkt besitzt eine charakteristische Absorptionsbande bei  $\lambda$  = 400 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon$  = 1900 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>. Neben dem Produkt absorbieren die

(Cu)<sub>2</sub>-Komplexe **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> ebenfalls bei  $\lambda = 400$  nm ( $\varepsilon_{4(Cl)^2} = 3050 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $\varepsilon_{11(Cl)^2} = 2850 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Angesichts der gewählten geringen Konzentrationen fallen diese Beiträge allerdings nur minimal ins Gewicht. Dennoch wird die Eigenabsorption des Komplexes im Folgenden berücksichtigt, so dass die Differenz der Absorption zwischen Start- und Endpunkt der Reaktion bei genannter Wellenlänge proportional zur gebildeten Menge des Produktes ist. Diese Tatsache erlaubt eine Verfolgung der Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie.

Die Reaktion wird in sauerstoffgesättigter methanolischer Lösung durchgeführt. Variation der Dauer der Sättigung des Methanols zwischen 15 min und 120 min führt zu keiner Veränderung des beobachteten Umsatzes.



**Abbildung 22.** a) Zeitlicher Verlauf der Produktbildung (5-Minuten-Intervalle) über einen Zeitraum von 160 min in einer methanolischen Lösung von  $11(Cl)_2$  ( $[11^{2+}] = 6.9 \mu M$ ) und 100 Äquiv. C ([C] = 0.69 mM).  $A_{max}$  entspricht vollständigem Umsatz zu Q. b) Vergleich eines Reaktionsspektrums (schwarz) mit einem Additionsspektrum (grau), erzeugt durch Summierung der Einzelkomponenten; C: rot,  $11(Cl)_2$ : blau, Q: grün.

Die abgebildete Spektrenschar in Abbildung 22a zeigt die Bildung von **Q** in Abhängigkeit der Zeit, gemessen in einer Lösung des Komplexes  $11(CI)_2$  und 100 Äquiv. **C**. Die Abnahme der Absorptionsbande des Eduktes **C** bei  $\lambda = 280$  nm wird von dem Anstieg der produktzugehörigen Absorptionsbanden bei  $\lambda = 250$  nm und  $\lambda = 400$  nm begleitet. Das Durchlaufen zweier isosbestischer Punkte bei  $\lambda = 274$  nm und  $\lambda = 290$  nm ist ein Indiz für das Fehlen spektroskopisch aktiver Intermediate oder Nebenprodukte.

Die Zerlegung eines aus der Reaktionsverfolgung extrahierten Spektrums in einzelne Komponenten ergibt ein konsistentes Ergebnis (siehe Abbildung 22b): So ergibt Addition der Absorptionsspektren

der Edukte  $\mathbf{11}^{2+}$  (blaue Kurve) und **C** (rote Kurve) und des Produkts **Q** (grüne Kurve) ein Absorptionsspektrum (graue Kurve), welches sehr gute Übereinstimmung mit dem Reaktionsspektrum zeigt. Interessant ist, dass das UV/Vis-Spektrum des Ausgangskomplexes  $\mathbf{11}$ (Cl)<sub>2</sub> für eine zufriedenstellende Übereinstimmung berücksichtigt werden muss. Das bedeutet, dass die Komplexkonzentration im Gleichgewicht von Null verschieden sein muss. Weiterführende Analyse der Spektrenschar mittels MCR (*multivariate curve resolution*) wurde von Dipl. Chem. Roman-David Kulko (TU Berlin) durchgeführt. Nach Abzug der bereits berücksichtigten drei beteiligten Spezies  $(\mathbf{11}^{2+}, \mathbf{C} \text{ und } \mathbf{Q})$  zeigt sich eine weitere spektroskopisch aktive Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 310$  nm. Die Konzentration dieser steigt zu Beginn der Reaktion leicht an, bleibt dann aber über den gesamten Verlauf der Reaktion konstant. Um welche chemische Spezies es sich dabei handelt, kann zum gegebenen Zeitpunkt nicht geklärt werden.

Die Umsatzzahl (TON) spiegelt die Produktivität eines Katalysators wieder. Sie ist das Verhältnis von umgesetztem Produkt zu eingesetzter Menge des Katalysators. Mit TON = 78 (vollständiger Umsatz würde zu  $A_{max}$  mit TON = 100 führen) in 160 min handelt es sich bei  $11(CI)_2$  zweifelsfrei um einen Katalysator für die Oxidation von C zu Q. Unter gleichen Bedingungen ([kat] = 6.9  $\mu$ M, [C] = 0.69 mM) wurde ebenfalls die Aktivität des zweikernigen Komplexes  $4(CI)_2$  und die der mononuklearen Komplexe 1 und 6(CI) untersucht. Die einkernigen Komplexe zeigen keinerlei katalytische Aktivität. Der dinukleare Komplex  $4(CI)_2$  hingegen fungiert ebenfalls als Katalysator genannter Reaktion. Allerdings ist er weniger reaktiv und erreicht in gleicher Zeit eine Umsatzzahl von TON = 63.

Die Abwesenheit der Komplexe führt zu Spektren qualitativ gleicher Erscheinung, welche die Autoxidation von **C** zu **Q** widerspiegeln. Allerdings ist der Umsatz im Vergleich zu in Anwesenheit der Kupfer-Komplexe gemessenen Umsätzen marginal (in O<sub>2</sub>-gesättigtem MeOH; [**C**] = 5 mM; nach 10 min [**Q**] = 0.03 mM), wird der Sorgfalt halber aber trotzdem in allen berechneten Größen und Konstanten berücksichtigt.

# 2.3.1.1 REAKTIVITÄTSUNTERSCHIEDE DER DINUKLEAREN KOMPLEXE **4**(CL)<sub>2</sub> UND **11**(CL)<sub>2</sub>

Die Komplexe  $4(Cl)_2$  und  $11(Cl)_2$  zeigen verschiedene katalytische Aktivität. Dies kann auf die Unterschiede in ihrer Struktur zurückgeführt werden. Zwar ist der gleiche [N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]-Donorsatz an der Koordination beider Cu<sup>II</sup>-Zentren beteiligt, in zweiter Koordinationssphäre aber wird ein wesentlicher Unterschied erkennbar: In  $11^{2+}$  ist eine Wechselwirkung zwischen der intakten Hydroxylfunktion und dem Kupfer(II)-Ion in axialer Position zu verzeichnen.

47

7+2 +2 +2 ≥ N2′ 02 H2 ( 12 N1' 01 N1 N2 N1 N2' N: N3 N1 02 H2\ 02 N2 4<sup>2+</sup> 11<sup>2+</sup> 11' <sup>2+</sup>

Der in 4(Cl)<sub>2</sub> verwendete Ligand bietet keine Möglichkeit, solch eine assistierende Wechselwirkung aufzubauen, da ihm im Vergleich zu **11**(Cl)<sub>2</sub> genau diese zusätzliche Hydroxylfunktion fehlt.

Bindungslängen [Å]			
Cu1-01'	1.981(3)	1.989(2)	1.900(4)
Cu1-01	1.907(3)	1.902(2)	1.940(4)
Cu1-02		2.714(3)	2.327(4)
Cu1-N1	2.025(3)	2.048(3)	2.010(4)
Cu1-N2	2.218(3)	2.225(3)	3.685(5)
Cu1-N3	1.967(3)	1.966(3)	1.975(4)
Abstand [Å]			
Cu1…Cu1'	3.054(1)	3.069(4)	3.006(4)

**Abbildung 23**: Vergleich der ORTEP-Abbildungen, der Bindungslängen und Cu…Cu-Abstände der zweikernigen Komplexe 4<sup>2+</sup>, 11<sup>2+</sup> und 11<sup>· 2+</sup>.

Austausch der Chlorid-Gegenionen in  $11(Cl)_2$  gegen Hexafluorophosphat-Anionen führt zum Umbau der Koordinationssphäre (vgl.  $11^{2+}$  und  $11'^{2+}$  in Abbildung 23). Die Kristallstruktur bestätigt, dass im Unterschied zum anderen zweikernigen Komplex  $11(Cl)_2$  ein  $[N_2O_3]$ -Donorsatz an der Koordination eines  $Cu^{II}$ -Ions beteiligt ist. Anstelle der Koordination des N-Atoms der terminalen Pyridin-Einheiten kommt es zur Ausbildung einer koordinativen Bindung zum O-Atom der Hydroxylfunktion. Folglich ist es allein über die Wahl des Gegenions möglich, den Donor an fünfter Position zu variieren. Das bedeutet, dass  $L_2$  ausreichend flexibel ist, um unsymmetrische Koordination der Kupfer-Zentren zu bewerkstelligen. Folglich könnten ein terminaler Pyridin-Donor einer asymmetrischen Einheit des Komplexes  $11(Cl)_2$  und die Hydroxylfunktion der anderen Einheit aus der Koordination entfernt werden. Es würden zwei freie Koordinationsstellen auf derselben Seite erzeugt werden, und der Angriff des Substrates als zweizähniger Ligand würde sterisch erleichtert. Die Donoren des Komplexes  $4(Cl)_2$  sind fest in der Koordinationssphäre verankert. Die fehlende Variationsmöglichkeit koordinierter Donoren erschwert den Angriff des Substrates, was ein Grund für die schlechtere Reaktivität dieses Katalysators sein dürfte.

### 2.3.2 EINFLUSS VON ZUSÄTZLICHEM SAUERSTOFF

Im Rahmen der homogenen Katalyse, in der alle Reagenzien im selben Aggregatzustand vorliegen, kann das Nachliefern des Substrates, sobald Konzentration und Reaktionsdauer geeignet gewählt sind, nicht zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden, da von homogener Verteilung der Teilchen in Lösung auszugehen ist.

Die zuvor diskutierte kupfervermittelte Oxidation von **C** zu **Q** wird in O<sub>2</sub>-gesättigter methanolischer Lösung durchgeführt und liefert nach 160 min eine Produktkonzentration von [**Q**] = 0.56 mM. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff in Methanol bei RT ist  $[O_2]_0 = 11 \text{ mM.}^{[137]}$  Unter der Annahme, dass 1 Äquivalent Sauerstoff zu 2 Äquivalenten Wasser umgesetzt wird (Mechanismus der CatOx),<sup>[138]</sup> führt beobachteter Catecholumsatz zu einem Sauerstoffverbrauch von nur 5 %. Es handelt sich also nach erfolgter Reaktion noch immer um eine quasi-gesättigte methanolische Lösung; der Sauerstofftransport sollte im Rahmen der homogenen Katalyse keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Gleiches wird in der Literatur beschrieben: Es wird von O<sub>2</sub>-gesättigten Lösungen ausgegangen und die Reaktion abgebrochen, bevor die Sauerstoffverfügbarkeit kinetisch relevant wird.<sup>[48,63,139,140]</sup> Dieses Vorgehen wird hier adaptiert (stationäres System, **Methode A**), um die Aktivität der Modellsysteme **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> zu untersuchen. Die Reaktion wird mittels UV/Vis-Spektroskopie anhand des Anstiegs der Extinktion bei  $\lambda$  = 400 nm verfolgt und ist für den Kupferkomplex **11**(Cl)<sub>2</sub> in **Abbildung 24** dargestellt.



**Abbildung 24**. Produktbildung bei  $\lambda$  = 400 nm unter aeroben Bedingungen in methanolischer Lösung von **11**(Cl)<sub>2</sub> ([**11**<sup>2+</sup>] = 6.9 µM) und **C** ([**C**] = 0.69 mM); a) in O<sub>2</sub>-gesättigtem MeOH (**Methode A**, graue Kurve); nach 50 min wird periodisch Sauerstoff in die Lösung geleitet (**Methode B**, blaue Kurve); b) in O<sub>2</sub>-gesättigter Lösung (**Methode A**, grau); bei *t* = 42 min beginnend wird periodisch O<sub>2</sub> in die Lösung geleitet (**Methode B**, blau), bei t = 57 min wird das Einleiten gestoppt, also Rückkehr zum stationären System (**Methode A**, grau); c) in O<sub>2</sub>gesättigter, methanolischer Lösung, die über den gesamten Messbereich periodisch mit Sauerstoff versetzt wird (**Methode B**, blau: Einleiten über Pipette; **Methode C**, rot: Einleiten über Glasfritte).

Unter den Bedingungen von **Methode A**, also in O<sub>2</sub>-gesättigter methanolischer Lösung, ergibt sich eine Umsatzzahl von 14 innerhalb von 50 min. Ähnliches, allerdings mit geringerem Umsatz, gilt unter Verwendung des Katalysators **4**(Cl)<sub>2</sub>. Im weiteren Verlauf wurde aber etwas gänzlich Unvorhergesehenes beobachtet: Wird nach 50 min Sauerstoff in Form des reinen Gases in die Lösung geleitet, kommt es zu einem drastischen Anstieg der Extinktion (blaue Kurve in **Abbildung 24a**). Dieser sprunghafte Anstieg in der Aktivität wird durch periodisches Einleiten des Gases hervorgerufen (**Methode B**, dynamisches System) und ist zweifelsfrei der Änderung der experimentellen Parameter geschuldet. Triviale Konzentrationseffekte, hervorgerufen etwa durch Verdampfen des Lösemittels oder Verschleppung durch Ein- und Ausführen der Pipette in die Küvette, können ausgeschlossen werden: Während einer Standardmessung kommt es durch die Sauerstoffzufuhr zu einem Massenverlust von  $\bar{m} = 22.8$  mg. Das führt zu einem Konzentrationsunterschied von  $\Delta$ [**Q**] = 3  $\mu$ M, was in einem Fehler der Extinktion von 1.5 % resultiert. Der tatsächlich beobachtete Anstieg liegt aber deutlich über diesem Fehlerbereich.

Die Reversibilität des Effekts wird in Abbildung 24b verdeutlicht: Der Übergang von Methode A zu Methode B führt anfangs zu gleichem Kurvenverlauf wie in Abbildung 24a bereits gezeigt, nämlich zu einem stärkeren Anstieg der Extinktion infolge regelmäßiger Zugabe von zusätzlichem Sauerstoff

(graue Kurve vs. blaue Kurve). Ein Wechsel der Methode zurück nach **A** zum Zeitpunkt t = 57 min führt zurück zur anfangs beobachteten Kinetik im ersten grau dargestellten Bereich (0 min < t < 42 min), also zu einem Abflachen der Extinktion. Die Verstärkung der Aktivität ist demzufolge reversibel.

In Abbildung 24c ist die Produktbildung unter ausschließlicher Verwendung von Methode B dargestellt. Es wird innerhalb von 30 min fünfmal mehr Produkt gebildet als es unter Verwendung von Methode A der Fall ist. Der Befund ist, zumindest im Begriffsrahmen der homogenen Katalyse, durchaus überraschend. So stellt sich die Frage, wie die Aktivität eines Systems so stark von der Komponente Sauerstoff abhängig sein kann, wenn nominell ausreichend Sauerstoff in Lösung vorhanden ist.

Eine mögliche und auch die wahrscheinliche Erklärung liegt in der Heterogenität des Stoffgemisches verborgen: Das Einleiten von Sauerstoffgas in die Lösung führt zur Dispersion kleiner Gasblasen. Diese besitzen im Vergleich zur Umgebung eine sehr hohe Konzentration an Sauerstoff und könnten als alternative, aber nur temporär verfügbare, Quelle für die Oxidation genutzt werden. Dies impliziert eine Reaktion an der Phasengrenze gasförmig/flüssig und geht folglich über die Grenzen der homogenen Katalyse hinaus. In der Konsequenz muss eine höhere Anzahl an Gasblasen, also stärker dispergierter Sauerstoff in Lösung, zu einer Verstärkung des Effekts führen. Dies ist tatsächlich der Fall, wie in **Abbildung 24c** mit dem Verlauf der roten Datenpunkte gezeigt wird. Statt Verwendung einer Pipette zum Einleiten des Sauerstoffs (**Methode B**) wird ein Glasrohr benutzt (**Methode C**), dessen Ende mit einem Frittenboden (Porengröße G0) versehen ist. Das Einleiten des Gases durch die Fritte sorgt für eine bessere Verteilung von Blasen mit kleinerem Durchmesser. Es ist ein drastischer Anstieg der Extinktion um den Faktor sechs im Vergleich zur **Methode B** zu verzeichnen. Je mehr Gasblasen dispergiert vorliegen, desto größer ist der Umsatz. Im Vergleich zur **Methode A** handelt es sich um eine Steigerung der Aktivität des Katalysators **11**(Cl)<sub>2</sub> um den Faktor 21 (!).

Das Reaktionsverhalten des Komplexes **4**(Cl)<sub>2</sub>, unter variierter Sauerstoffzufuhr, ergibt qualitativ gleich erscheinende Kurvenverläufe. Es handelt sich grundsätzlich um ein weniger aktives System, aber die Auswirkungen der Methoden **B** und **C** auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den damit verbundenen Anstieg des Umsatzes sind dieselben.

51

#### 2.3.3 KINETISCHE CHARAKTERISIERUNG DES SYSTEMS

### 2.3.3.1 BESTIMMUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE

Um den Reaktionsmechanismus eines katalytischen Systems quantifizieren zu können, ist die Bestimmung kinetischer Größen der Reaktion notwendig. UV/Vis-spektroskopisch zeitaufgelöste Verfolgung der Produktbildung, also des Anstieges der Absorption bei  $\lambda$  = 400 nm, liefert die erforderlichen Daten. Die Variation der Komplexkonzentration unter Konstanz der Substratkonzentration führt zu Kurvenverläufen, deren Auswertung die gewünschten kinetischen Größen liefert.

Integration des Geschwindigkeitsgesetzes für Reaktionen *pseudo*-erster Ordnung (Gl. 1) führt zur zeitabhängigen Substratkonzentration (Gl. 2). [**C**]<sub>0</sub> entspricht dabei der Anfangskonzentration des Substrats zum Zeitpunkt t = 0 min:

$$d[\mathbf{Q}]/dt = -d[\mathbf{C}]/dt = k_{\text{obs}} \cdot [\mathbf{C}] \cdots (1)$$

$$[\mathbf{C}]_{t} = [\mathbf{C}]_{0} \cdot \exp(-k_{obs}t) \cdots (2)$$

Die aktuelle Substratkonzentration zum Zeitpunkt t ergibt sich aus der bekannten Startkonzentration und der gemessenen Produktkonzentration,  $[C]_t = [C]_0 - [Q]_t$ . Ersetzen der Größe  $[C]_t$  durch genannte Beziehung führt zu Gl. 3.

$$[\mathbf{Q}]_{t} = [\mathbf{C}]_{0} \cdot (1 - \exp(-k_{obs}t)) \cdots (3)$$

Die Konzentration des Produkts **Q** zum Zeitpunkt *t* kann aus der beobachteten Absorption  $A_Q$  bei  $\lambda = 400$  nm bestimmt werden. Diese setzt sich aus der Differenz der gemessenen Absorption  $A_t$  zum Zeitpunkt *t* und der Absorption  $A_0$  anderer absorbierender Spezies bei genannter Wellenlänge zusammen.  $A_0$  entspricht der Absorption bei *t* = 0 min und entsteht durch die Eigenabsorption des Komplexes bei  $\lambda = 400$  nm. Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetztes ergibt Gl. 4, wobei der Extinktionskoeffizient des Produktes  $\varepsilon_{400nm} = 1900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und die Weglänge des Lichtstrahls d = 1 cm sind.

$$A_{\mathbf{Q}} = A_{t} - A_{0} = [\mathbf{Q}]_{t} \cdot \varepsilon_{400nm} \cdot d$$
 (4)

Im Falle des vollständigen Umsatzes von **C** bei t =  $\infty$  ergibt sich für die beobachtete Absorption  $A_{\infty}$ Gl. 5:

$$A_{\infty} = [\mathbf{C}]_0 \cdot \mathcal{E}_{400nm} \cdot d$$
 (5)

Ersetzen der Größen  $[\mathbf{Q}]_t$  und  $[\mathbf{C}]_0$  aus Gl. 3 durch die in Gl. 4 und Gl. 5 dargestellten Zusammenhänge führt zur Gl. 6. Für eine geeignete Auftragung des mathematischen Sachverhaltes wird Gl. 6 linearisiert. Es resultiert Gl. 7, welche einen direkten Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  und der gemessenen Absorption  $A_{Q}$  herstellt.

$$A_{Q} = A_{\infty} \cdot (1 - \exp(-k_{obs}t))$$
 (6)

$$\ln\{(A_{\infty}-A_{Q})/A_{\infty}\} = -k_{obs} \cdot t \cdots (7)$$

Diese Beziehung wird im Folgenden genutzt, um aus  $k_{obs}$  der einzelnen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zweiter Ordnung zu bestimmten.

$$d(k_{obs})/d([\mathbf{11}^{2+}]) = k \cdot [\mathbf{11}^{2+}]$$
 .....(8)

Dazu wird die Komplexkonzentration variiert, die des Substrats bleibt hingegen unverändert. Entsprechende zeitliche Kurvenverläufe sind in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25.** UV/Vis-spektroskopisch verfolgte Produktbildung in einer methanolischen Lösung von **11**(Cl)<sub>2</sub> ([**11**<sup>2+</sup>] = 8  $\mu$ M < [**11**<sup>2+</sup>] < 450  $\mu$ M) und **C** ([**C**]<sub>0</sub> = 5.0 mM) unter Verwendung von a) **Methode A** und b) **Methode B**. Die Autoxidation von **C** zu **Q** ist in Rot dargestellt. c) Konzentrationsabhängigkeit von  $k_{obs}$  unter Verwendung von **Methode A** und **B**; lineare Anpassung führt zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k.

Zunehmender Anstieg der Kurven in den  $A_t/t$ -Auftragungen zeigt allgemein, dass die Erhöhung der Katalysatorkonzentration, unabhängig von der Art der Sauerstoffzugabe, zu höherem Umsatz führt. Im Einzelnen wird deutlich, dass periodisch zugeführter Sauerstoff (**Methode B, Abbildung 25b**) ausnahmslos höheren Gesamtumsatz mit sich bringt. Die Reaktivität des Systems steigt.

Auftragung des logarithmischen Terms aus Gl. 7 über t (hier nicht abgebildet) führt zu linearen Kurvenverläufen der einzelnen Komplexkonzentrationen, deren Anstieg  $k_{obs}$  entspricht. Wird  $k_{obs}$  in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration aufgetragen, entsteht das in **Abbildung 25c** dargestellte

Diagramm.  $k_{Obs}$  steigt proportional zur Katalysatorkonzentration, was eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Komplexkonzentration impliziert. Der Anstieg der linearen Regressionsgerade entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung *k* der Reaktion (siehe Gl. 8).

Unter Verwendung der **Methode A** ergibt sich hierbei  $k_A = (0.54 \pm 0.04) \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Es handelt sich über den gesamten Konzentrationsbereich um eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Komplexkonzentration. Verwendung von **Methode B** führt bis zu  $[\mathbf{11}^{2+}] = 71 \,\mu\text{M}$  zu einer Reaktion erster Ordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration, mit  $k_B = (4.77 \pm 0.36) \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Es zeigt sich auch hier wieder der Einfluss zusätzlich zugeführten Sauerstoffs während der Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die damit verbundene Reaktionsgeschwindigkeit steigen um den Faktor acht unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen.

Bei höheren Konzentrationen besteht kein linearer Zusammenhang zwischen [ $11^{2+}$ ] und  $k_{Obs}$  mehr. Die Kurve flacht ab, die Reaktion geht in einen Sättigungsbereich über. Assoziation der Komplexe und damit verbundenes Minimieren der katalytisch aktiven Zentren kann als Grund für die auftretende Sättigung ausgeschlossen werden. Die Messung der Absorption des Komplexes über den gesamten spektralen Bereich zeigt einen linearen Zusammenhang mit der Konzentration. Allerdings gibt diese Beobachtung einen ersten Hinweis auf eine mögliche Produkthemmung der Reaktion. Eine höhere Komplexkonzentration führt zur Bildung von mehr Produkt in gleicher Zeit, welches inhibierend auf die Reaktion wirken kann. Folglich ergäbe sich mit steigender Komplexkonzentration eine Abweichung von proportionalem Verhalten zwischen dieser und dem Umsatz.

Ein Vergleich der erzielten Umsätze bei Verwendung von Komplex  $4(CI)_2$  an Stelle von  $11(CI)_2$  ist in Abbildung 26 gezeigt. Qualitativ gleichen die gemessenen Kurven einander. Durch höheren Umsatz in gleicher Zeit wird deutlich, dass das System  $11^{2+}$  das Aktivere ist.



**Abbildung 26**. Zeitabhängige Verfolgung der Produktbildung in einer methanolischen Lösung aus C([C] = 5.0 mM) und Katalysator ( $4(CI)_2 \text{ rot}$ ,  $11(CI)_2 \text{ blau}$ ) unter Verwendung von a) **Methode A** und b) **Methode B**.

Unter Verwendung von **Methode A** ist der Unterschied der Aktivität beider Komplexe für beide Konzentrationen mit 30 % zu bemessen (siehe **Abbildung 26a**). Drastischer wirkt sich die Zufuhr zusätzlichen Sauerstoffs aus (siehe **Abbildung 26b**). Bei kleiner Konzentration ist **11**(Cl)<sub>2</sub> acht Mal aktiver als **4**(Cl)<sub>2</sub>, bei höherer Komplexkonzentration verdoppelt sich die Aktivität.

Die Zunahme der Aktivität steigt nicht proportional mit der Komplexkonzentration. Das rührt aus der bereits diskutierten Beobachtung, dass die Reaktion nur bis  $[11^{2+}] = 71 \,\mu\text{M}$  erster Ordnung bezüglich der Komplexkonzentration ist. Die gewählte Konzentration von  $[Cu] = 93 \,\mu\text{M}$  liegt demzufolge außerhalb dessen; die Folgen der Produkthemmung gewinnen an Bedeutung. Trotzdem ist der Unterschied in der Aktivität der Systeme  $4^{2+}$  und  $11^{2+}$  signifikant.

### 2.3.3.1 MICHAELIS-MENTEN-MODELL

Um eine Einordnung der Aktivität des Komplexes  $\mathbf{11}(Cl)_2$  als Modellsystem der CatOx vornehmen zu können, ist die Bestimmung der Michaelis-Menten-Konstante  $K_M$ , der maximalen Geschwindigkeit der Reaktion  $v_{max}$  und der katalytischen Wechselzahl  $k_{cat}$  vonnöten. Diese charakteristischen Größen sind wesentlicher Bestandteil der Enzymkinetik und können durch Anwendung des Michaelis-Menten-Modells bestimmt werden.<sup>[141]</sup> Die Übertragung dieses Prinzips zur Charakterisierung von Enzymen auf Modellsysteme ist eine gängige Strategie in der Bioanorganischen Chemie.<sup>[48,59,63,139,142]</sup>

Der Grundgedanke des Modells basiert auf der Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes *ES* aus Enzym *E* und Substrat *S*, der zum Produkt P und Enzym zerfällt. Die Bildung von *ES* ist dabei der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Zu Beginn einer Reaktion ist [S] deutlich höher als [E], demzufolge hängt die Konzentration von *ES* ausschließlich von der Enzymkonzentration ab. Es handelt sich um eine Reaktion 0. Ordnung bezüglich der Substratkonzentration. Je weiter die Reaktion voranschreitet, desto geringer wird [S]. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung des *ES* sinkt, und der Einfluss der Substratkonzentration auf die Geschwindigkeit der Reaktion steigt. Dieser mathematische Zusammenhang wird in der Michaelis-Menten-Gleichung (Gl. 9) beschrieben.

$$[\mathsf{ES}] = \frac{[\mathsf{E}]_0 \cdot [\mathsf{S}]}{\kappa_{\mathsf{M}} + [\mathsf{S}]} \dots (9)$$

Die Geschwindigkeit der Produktbildung ist von dem Zerfall des *ES* abhängig und kann als  $v = k_{obs} \cdot [ES]$  beschrieben werden. Die maximale Geschwindigkeit der Reaktion  $v_{max}$  setzt sich aus dem Produkt von  $k_{obs}$  und  $[E]_0$  zusammen. Einsetzen dieser Zusammenhänge in Gl. 9 liefert Gl. 10.

$$v = \frac{v_{\text{max}} \cdot [S]}{K_{\text{M}} + [S]}$$
(10)

Die Anwendung dieses Enzymkinetik-Modells auf die katalytische Aktivität von **11**(Cl)<sub>2</sub> bezüglich der Oxidation von **C** zu **Q** ist in Gl. 11 beschrieben.

Die Michaelis-Menten-Konstante  $K_{M}$  beschreibt die Affinität zwischen Substrat und Komplex. Als Konzentration definiert, entspricht der Wert der Halbsättigung vorhandener katalytisch aktiver Zentren. Eine weitere wichtige Größe ist die katalytische Wechselzahl  $k_{cat}$ , welche die Umsetzung von Substrat pro Zeit bei vollständiger Sättigung der aktiven Zentren angibt (Gl.12).

$$k_{\text{cat}} = \frac{v_{\text{max}}}{[\mathbf{11}^{2+}]_0}$$
....(12)

Umstellung der Michaelis-Menten-Gleichung (Gl. 11) liefert die Hanes-Woolf-Auftragung (Gl. 13), mit linearem Zusammenhang zwischen der bestimmbaren Größe  $k_{obs}$  und [**C**]<sub>0</sub>.<sup>[143,144]</sup> Linearisierung der Gl. 11 hinsichtlich der Geschwindigkeit führt zur Lineweaver-Burk-Auftragung (Gl. 14).<sup>[145]</sup> Beide Verfahren ermöglichen die Bestimmung der Konstanten  $K_M$ ,  $v_{max}$  und  $k_{cat}$ .

$$\frac{1}{v} = \frac{K_{\rm M}}{v_{\rm max}} \cdot \frac{1}{[C]_0} + \frac{1}{v_{\rm max}}$$
(14)

Doppelt-reziproke Auftragungen haben die Schwäche, dass den Werten mit größtem Fehler der stärkste Einfluss zugeschrieben wird. Es werden daher beide Auftragungsmethoden angewendet,

um verlässliche Ergebnisse zu erhalten. Im Bereich der Fehlergrenzen sollten beide Methoden zu konsistenten Ergebnissen führen, um eine sichere Aussage bezüglich der Aktivität des Katalysators treffen zu können.

Zur Bestimmung der enzymkinetischen Konstanten wird die Produktbildung bei  $\lambda$  = 400 nm UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Dabei ist die Komplexkonzentration konstant zu halten, die Substratkonzentration hingegen zu variieren. Der Katalysator wird so an die Grenzen seiner Leistungsfähigkeit gebracht.

Die Autoxidation von **C** zu **Q** wird dabei berücksichtigt. Verwendung verschiedener [**C**]<sub>0</sub> resultiert in verschiedenen Umsätzen an **Q** und damit unterschiedlichen Nullgeschwindigkeiten der Autoxidation. Diese werden unter Verwendung von **Methode A** bzw. **B** folgendermaßen bestimmt: Aus der zeitabhängigen Messung der Extinktion einer 5-millimolaren Lösung von **C** in O<sub>2</sub>-gesättigtem Methanol bei  $\lambda$  = 400 nm wird [**Q**]<sub>t</sub> zu jedem Zeitpunkt berechnet. Division dieses Wertes durch [**C**]<sub>0</sub> liefert die Bildungsrate  $x_t$  in Abhängigkeit der Zeit ([**Q**]<sub>t</sub> =  $x_t \cdot$  [**C**]<sub>0</sub>). Dieser Wert ermöglicht es nun, für jede eingesetzte [**C**]<sub>0</sub> die Extinktion des Produktes zu jedem Zeitpunkt zu berechnen, die durch Autoxidation hervorgerufen wird ( $A_t = \varepsilon \cdot d \cdot x_t \cdot$ [**C**]<sub>0</sub>). Berücksichtigung dieser Extinktionen durch Subtraktion liefert den "reinen", durch den Komplex hervorgerufenen Umsatz der Reaktion. Es folgt die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten nach v = d[**Q**]/d*t*, welche in **Abbildung 27a** in einem Michaelis-Menten-Diagramm aufgetragen sind.



**Abbildung 27.** a) Reaktionsgeschwindigkeit der Produktbildung in einer methanolischen Lösung von  $11(Cl)_2$  ( $[11^{2+}]_0 = 50 \mu M$ ) und C ( $60 \mu M < [C]_0 < 5000 \mu M$ ) unter Verwendung von **Methode A** (grau) und **Methode B** (blau); b) Lineweaver-Burk- und c) Hanes-Woolf-Auftragung der Daten.

Auch dieses Modell verdeutlicht die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, die durch Verwendung der **Methode A** oder **B** zustande kommen. Linearisierung der Daten nach Gl. 13 führt zum Lineweaver-Burk-Plot, gezeigt **Abbildung 27b**. Das Reziproke des Achsenabschnitts der dargestellten Geraden liefert die maximale Geschwindigkeit der Reaktion. Aus dem Anstieg wird  $K_{\rm M}$  berechnet. In **Abbildung 27c** findet Gleichung 13 Anwendung (Hanes-Woolf-Auftragung). Die abgeleiteten Daten sind in **Tabelle 8** zusammengefasst. Die bestimmten Konstanten  $K_{\rm M}$  und  $v_{\rm max}$  sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Auswertungsmethode.

	Lineweaver-Burk			Hanes-Woolf		
	<i>К</i> <sub>М</sub> [mM]	$v_{max}$ [10 <sup>-4</sup> M min <sup>-1</sup> ]	$k_{\rm cat}$ [h <sup>-1</sup> ]	<i>К</i> <sub>М</sub> [mM]	$v_{max}$ [10 <sup>-4</sup> M min <sup>-1</sup> ]	k <sub>cat</sub> [h <sup>-1</sup> ]
Methode A	0.83±0.18	0.17±0.03	20±3	1.10±0.07	0.20±0.01	24±2
Methode B	0.97±0.29	0.96±0.23	115±28	1.13±0.09	1.22±0.04	146±5

Tabelle 8. Michaelis-Menten-Parameter der Produktbildung in Anwesenheit von 11(Cl)2.

Auswertung der Auftragungen nach Lineweaver-Burk und Hanes-Woolf unter Verwendung von **Methode A** ergibt Michaelis-Menten-Konstanten von  $K_{M, LB} = (0.83 \pm 0.18)$  mM und  $K_{M, HW} = (1.10 \pm 0.07)$  mM. Wünschenswert ist hier eine möglichst kleine Konzentration, da dies für eine hohe Affinität des Substrats zum Katalysator spricht. Im biologischen System, der CatOx aus der Süßkartoffel, ist  $K_{M} = 2.5$  mM. Die bisher effizientesten Modellsysteme (unter der Voraussetzung, dass publizierte Daten korrekt sind) sind in **Tabelle 9** aufgelistet und weisen Michaelis-Menten-Konstanten in gleicher Größenordnung auf.  $K_{M}$  von **11**(Cl)<sub>2</sub> liegt deutlich unter diesen Werten. Dies zeigt, dass es sich bei dem hier diskutierten Modellsystem um ein System mit höherer Substrat-Komplex-Affinität handelt.

Allerdings besitzen die aktivsten Modellsysteme sehr viel höhere katalytische Wechselzahlen. Diese werden aus dem Quotienten der maximalen Geschwindigkeit und eingesetzter Katalysatorkonzentration bestimmt. Bisher bleibt die katalytische Wechselzahl des Enzyms CatOx unerreicht ( $k_{cat} = 8.25 \cdot 10^6 h^{-1}$ ). Nach Hanes-Woolf ergibt sich für **11**(Cl)<sub>2</sub> eine katalytische Wechselzahl von  $k_{cat} = (24 \pm 2) h^{-1}$ . Änderung der Art der Sauerstoff-Zufuhr hin zur **Methode B** liefert ein eindeutiges Ergebnis: Das periodische Einleiten von Sauerstoff hat ausschließlich Einfluss auf die maximale Geschwindigkeit der Reaktion.  $K_{\rm M}$  bleibt, im Rahmen der Fehlergrenzen, unverändert. Die Affinität des Substrates zum Komplex wird durch zusätzlichen Sauerstoff nicht verändert. Die Reaktion wird um den Faktor sechs schneller. Folglich erhöht sich die Wechselzahl von  $k_{cat} = (24 \pm 2) h^{-1}$  auf  $k_{cat} = (146 \pm 5) h^{-1}$ .

Arbeitsgruppe	Strukturformel	<i>К</i> <sub>М</sub> [mM]	<i>k</i> <sub>cat</sub> [h <sup>-1</sup> ]
Banu et al. <sup>[48]</sup>	$(NO_{3}^{-})_{3}$	2.3	32400
Wegner <i>et al</i> . <sup>[67]</sup>	$ \begin{pmatrix} 0 \\ H \\ H \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\$	5.09±0.4	9471±255
Ording-Wenker <i>et al.</i> <sup>[136]</sup>	$[Cu_2(L_1)](BF_4)_4 \text{ verwendet}$	1.2	6900
Monzani <i>et al.</i> <sup>[72]</sup>	N = N + 20 $N = N + 20$	1.5±0.2	5040±216

Tabelle 9. Übersicht der effizientesten Modellsysteme der CatOx, sortiert nach ihrer katalytischen Wechselzahl.

Die Häufigkeitsverteilung in Diagramm 1 zeigt die Einordnung von 120 Modellsystemen der CatOx in Abhängigkeit ihrer katalytischen Wechselzahlen. Die Daten wurden dem Reviewartikel von DEY *et al.*<sup>[49]</sup> entnommen und unter der Voraussetzung verwendet, dass publizierte Größen korrekt bestimmt wurden. Das Histogramm verdeutlicht, dass etwa 50 % der 120 gewählten Systeme katalytische Wechselzahlen im Bereich von 0 h<sup>-1</sup> <  $k_{cat}$  < 100 h<sup>-1</sup> aufweisen und damit zu den vergleichsweise wenig aktiven Systemen zählen. **11**(Cl)<sub>2</sub> bildet dabei keine Ausnahme. Allerdings führt das Einleiten zusätzlichen Sauerstoffs zu einem Übergang aus dem ersten Bereich in den zweiten. Einleiten von Sauerstoff bildet hier den Schlüssel zur Reaktivitätssteigerung der beiden Modellsysteme **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub>. Ein wenig aktives System wird zu einem durchschnittlichen System.



**Diagramm 1**. Häufigkeitsverteilung der katalytischen Wechselzahl von 120 Modellsystemen. Die Daten wurden der Publikation von DEY *et al.*<sup>[49]</sup> entnommen und nicht kritisch hinterfragt. Es wird von der Korrektheit der publizierten Daten ausgegangen.

Werden diese Ergebnisse zusammengefasst, ergibt sich folgende Konsequenz: Zusätzlicher Sauerstoff erhöht die maximale Geschwindigkeit der Reaktion. Die Affinität zwischen Substrat und Komplex bleibt unterdessen unverändert. Diese Aspekte können nur dann gelten, wenn eine inhibierende Reaktion unterdrückt wird.

# 2.3.4 PRODUKTHEMMUNG

Es ist zu hinterfragen, warum keine der durchgeführten Messungen vollständigen Umsatz zum Produkt zeigt. Offensichtlich geht die Produktbildung in einen Sättigungsbereich über, was zu einer Stagnation der Reaktion führt. Gleichzeitig hat das periodische Einleiten von Sauerstoff einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Folglich muss es im Zuge der Katalyse zu einem inhibierenden Effekt kommen, der durch zusätzliches O<sub>2</sub> offenbar (teilweise) aufgehoben wird.

Produkthemmung als limitierender Faktor in der CatOx-Modellierung ist bereits in der Literatur beschrieben, aber nur sehr selten genauer untersucht worden.<sup>[63]</sup> Als zweizähniger Chelator ist **Q** in der Lage, verschiedenste Metallionen zu koordinieren,<sup>[146]</sup> was zu einer (reversiblen) Deaktivierung des Katalysators führen könnte. Im Folgenden wird die Produkthemmung, auch als Funktion der Sauerstoffzugabe, genauer untersucht.

In einer sauerstoffgesättigten methanolischen Lösung des Komplexes **11**(Cl)<sub>2</sub> werden verschiedene Äquivalente an Produkt vorgelegt, um anschließend die zusätzliche **Q**-Bildung nach Zugabe von **C** UV/Vis-spektroskopisch zu verfolgen. Die Extinktion wird alle 20 s bei  $\lambda$  = 400 nm gemessen. Nach der Aufnahme der ersten zwei Messwerte werden 50 Äquiv. **C** hinzugegeben. In der Küvette sind demzufolge 1 Äquiv. des Komplexes, variierte Äquivalente des Produktes **Q** und 50 Äquiv. des Eduktes **C** enthalten.

Die zeitlichen Verläufe der Produktbildung, normiert auf die Extinktion bei t = 0 min, sind Abbildung 28a dargestellt. Das Absinken der Extinktion bei t = 1 min ist auf die Probenpräparation und den Verdünnungseffekt (Zugabe von 0.04 ml der **C**-Stammlösung) zurückzuführen. Die Küvette wird aus dem Gerät genommen, das Edukt unter Verwendung einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben, die Lösung mittels Schütteln homogenisiert und zurück in den Strahlengang gestellt. Diese Schritte müssen innerhalb von 20 s geschehen. Alle Messungen sind reproduzierbar, der abweichende Messwert bei t = 1 min wird in allen Berechnungen vernachlässigt.



**Abbildung 28.** a) Spektroskopische Verfolgung der Produktbildung bei  $\lambda$  = 400 nm in einer sauerstoffgesättigten methanolischen Lösung aus **11**(Cl)<sub>2</sub> ([**11**<sup>2+</sup>] = 22.8 µM), unterschiedlichen Äquivalenten an **Q** (Stammlösung [**Q**] = 0.023 M für 1 Äquiv., 2 Äquiv. und 4 Äquiv.; [**Q**] = 0.23 M für 10 Äquiv., 20 Äquiv. und 50 Äquiv.) und 50 Äquiv. **C** ([**C**]<sub>Küvette</sub> = 1.12 mM) nach Verwendung von **Methode A** (grau) oder **Methode B** (blau); b) Umsatz nach 10 min in Abhängigkeit zugesetzter Äquivalente an **Q** und Art der Sauerstoffzugabe (**Methode A** in grau, **Methode B** in blau).

Zunächst wird der Einfluss des zusätzlich eingeleiteten Sauerstoffs auf den Umsatz der Reaktion erneut sehr deutlich. Gleiche Ausgangskonzentrationen aller Edukte führen unter Verwendung von

**Methode B** zu etwa 10-fachem Anstieg des Umsatzes. Unabhängig von gewählter Art der Sauerstoffzufuhr sinkt jedoch der Umsatz mit der Steigerung der zugesetzten Menge Produkts.

Dieser Befund wird in **Abbildung 28b** deutlicher (Normierung auf erzielten Umsatz bei 0 Äquiv. **Q**). Unter Verwendung von **Methode A** ist ein drastischer Abfall durch Produkthemmung zu verzeichnen. 20 Äquiv. **Q** halbieren den Umsatz, 50 Äquiv. **Q** senken diesen um 86 %. Zusätzlicher Sauerstoff (**Methode B**) wirkt dem entgegen. Der Zusatz von 50 Äquiv. Produkt senkt den Umsatz nur noch um 20 %. Der inhibierende Effekt des Produktes **Q** sinkt signifikant.

Dieser Befund liefert eine plausible Erklärung für den großen Einfluss zusätzlichen Sauerstoffs. Offenbar werden die Metall-Zentren durch koordiniertes Produkt blockiert. Dispergierter Sauerstoff scheint dieses zu vertreiben, dementsprechend entsteht das Produkt im dynamischen System schneller als im stationären System. Zusätzlich wird mehr Produkt bei gleicher Reaktionszeit gebildet. Dies erklärt den Befund, dass Verwendung von **Methode B** zur Steigerung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit führt. Der Verdrängungseffekt durch gasförmigen Sauerstoff erhöht den Umsatz unter Reduktion des inhibierenden Effekts von **Q**. Die Reaktion wird schneller.

# 2.3.5 ÜBERTRAGBARKEIT DES EFFEKTS

Da dieser Effekt durch Verwendung von **Methode B** bisher nicht in der Literatur beschrieben war, ist zu prüfen, ob es sich um ein grundsätzliches Reaktionsverhalten handelt. Dazu werden die in **Abbildung 29** dargestellten CatOx-Modellsysteme nach beschriebener Vorschrift synthetisiert.<sup>[48,59]</sup> Authentizität der Proben wird mittels Röntgenbeugungsdaten, ESI(+)-MS und Elementaranalyse bestätigt.



**Abbildung 29**. Strukturformeln der verwendeten Vergleichssysteme synthetisiert von a) BANU *et al.*<sup>[48]</sup> und b) ACKERMANN *et al.*<sup>[59]</sup>

Bei dem System von BANU *et al.* handelt es sich, nach Meinung der Autoren, um das bisher aktivste Modellsystem der CatOx.<sup>[49]</sup> Mit einer Wechselzahl von  $k_{cat} = 3.24 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$  wäre das Modellsystem um den Faktor 250 weniger aktiv als die native Form der CatOx ( $k_{cat} = 8.25 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ ). Es ist von
großem Interesse, ob die Sauerstoffzugabe hier ebenfalls einen Einfluss zeigt. Näheres Betrachten der publizierten Daten zeigt jedoch, dass es sich bei der Angabe der Wechselzahl um einen Einheitenfehler handeln muss. Entsprechend angestellte Untersuchungen, die beschriebenen UV/Vis-spektroskopischen Daten zu reproduzieren, stehen nicht mit den von BANU *et al.* publizierten Daten im Einklang. Es zeigt sich, dass die publizierten Daten um den Faktor 3600 zu groß sind. Bei dem beschriebenen Modellsystem handelt es sich um ein vergleichsweise mäßig aktives System.

Es wurde ein weiteres literaturbekanntes System, von der Gruppe um MEYER, gewählt, welches zu den 20 aktivsten ( $k_{cat} = 2.8 \cdot 10^3 h^{-1}$ ) bisher beschriebenen Modellsystemen zählt, um auch hier die Auswirkung von **Methode B** zu untersuchen.

Beide Systeme reagieren auf zusätzlich periodisch zugeführten Sauerstoff mit einem Anstieg der Aktivität des Katalysators. Dagegen handelt es sich bei dem Meyer'schen System um ein äußerst reaktives System, was die zeitaufgelöste Reaktionsverfolgung mit verfügbarer Ausstattung unmöglich macht. Es kann lediglich die qualitative Aussage getroffen werden, dass die Verwendung von **Methode B** im Vergleich zur **Methode A**, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen, zu einem Anstieg der Umsatzzahl um 40 % (von TON = 43 auf TON = 62 in 16 min) führt.

Auf Grund der geringen Aktivität des Banu'schen Systems war eine detaillierte spektroskopische Verfolgung und kinetische Analyse unter Verwendung von **Methode B** möglich. Qualitativ kommt es hier zu einer Erhöhung der Umsatzzahl von TON = 2.4 (**Methode A**) auf TON = 4.6 (**Methode B**) in 18 min, also um einen Anstieg der Aktivität um 90 %. Verwendung des Michaelis-Menten-Modells bestätigt die Verdoppelung der Aktivität des Systems. So steigt auch hier  $v_{max}$  um den Faktor zwei, was zu einer Verdoppelung von  $k_{cat}$  = 3.3 h<sup>-1</sup> auf  $k_{cat}$  = 6.1 h<sup>-1</sup> führt. Die Michaelis-Menten-Konstante bleibt wieder unverändert. Die Verwendung von **Methode B** führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei den Komplexen **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub>.

Die Übertragbarkeit des Effektes auf literaturbekannte Systeme deutet an, dass es sich bei der Reaktivitätssteigerung durch Zugabe zusätzlichen Sauerstoffs um ein grundsätzliches, in der Literatur aber bisher nicht beschriebenes, Reaktionsverhalten handelt.

#### 2.3.6 MECHANISTISCHE BETRACHTUNG

Die native CatOx katalysiert die Oxidation von Catecholen zu Chinonen unter gleichzeitiger 4 e<sup>-</sup>-/4 H<sup>+</sup>-Übertragung auf Sauerstoff unter Reduktion zu Wasser. Die Arbeitsgruppe um KREBS postulierte erstmals im Jahr 1998 einen Katalysemechanismus für die native Form der CatOx (siehe **Schema 11**).<sup>[20,138]</sup> Danach werden in einem Zyklus zwei Substratmoleküle umgesetzt. Einmal wird

das Reaktivitätsvermögen der Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Spezies genutzt, ein zweites Mal dasjenige des teilreduzierten Sauerstoffs. Die Oxidation des ersten Substrat-Äquivalents verläuft über Reduktion der Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Spezies zum Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplex (*deoxy*-Form), unter Freisetzung eines Äquivalents Produkt, Wassers und eines Protons. Die Gruppe um KREBS postuliert, dass eine benachbarte Glu-Einheit als Protonenzwischenspeicher fungiert.<sup>[43]</sup> In einem zweiten Schritt findet die Reoxidation des katalytisch aktiven Zentrums mit Hilfe von Sauerstoff unter Erzeugung einer reaktiven Peroxido-Spezies statt (*oxy*-Form). Anschließend wird ein zweites Äquivalent Substrat unter Verwendung des nominell "freien" Protons zum Produkt und H<sub>2</sub>O umgewandelt.



**Schema 11**. Vereinfachte Darstellung des Katalysezyklus der Catechol-Oxidase gemäß KREBS et al.<sup>[43]</sup>

Bis zum heutigen Tag ist eine Vielzahl von Modellsystemen unter Aufstellung verschiedenster mechanistischer Postulate beschrieben worden. Es werden sowohl (eher selten)  $H_2O^{[67,69]}$  als auch  $H_2O_2^{[56,59,70,71,78,147]}$  als stöchiometrische Nebenprodukte formuliert. Problematisch ist, dass es häufig nur sehr schwache Nachweise für beteiligte Intermediate, wie den Verlauf über eine Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Spezies und Produkte, wie  $H_2O$  oder  $H_2O_2$ , gibt. Trotz vieler Forschungsergebnisse ist der Mechanismus der Bildung von  $H_2O_2$  bisher nicht eindeutig geklärt. Es ist davon auszugehen, dass es dabei zu einer 2 e<sup>-</sup>-/2 H<sup>+</sup>-Übertragung auf den Sauerstoff kommt, welcher dann zu  $H_2O_2$  reduziert wird. Im Unterschied zur nativen Form des Enzyms werden dabei also nur ein Äquivalent Substrat und  $O_2$  zu einem Äquivalent Produkt und  $H_2O_2$  umgesetzt.

Enzym:	$2 \mathbf{C} + \mathbf{O}_2 \rightarrow$	2 <b>Q</b> + 2 H <sub>2</sub> O	(16	)

Modellsystem:  $\mathbf{C} + \mathbf{O}_2 \rightarrow \mathbf{Q} + \mathbf{H}_2\mathbf{O}_2$  .....(17)

Wegen noch ungeklärter Fragestellungen zum Ablauf des Reaktionsmechanismus und zu reaktivitätssteuernden Einflüssen von Modellsystemen besteht weiterhin großer Forschungsbedarf auf diesem Gebiet. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit ist es von Relevanz, Einzelschritte der Reaktion und Effekte beteiligter Spezies auf die Reaktivität genauer zu untersuchen, um Rückschlüsse auf einen möglichen Katalysezyklus ziehen zu können. Diese Überlegungen und Beobachtungen werden in Form eines Mechanismus-Vorschlags vereint.

#### 2.3.6.1 INTERMEDIAT

Im Reaktionsmechanismus der CatOx und den meisten literaturbekannten Modellsystemen wird das Durchlaufen einer Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Stufe beschrieben. Es stellt sich die Frage, ob das unter Verwendung der Katalysatoren **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> ebenfalls gilt. Folgende Gleichgewichtsreaktion lässt sich für genannte Reaktion formulieren:

$$[Cu^{II}Cu^{II}] + \mathbf{C} \rightleftharpoons \mathbf{Q} + [Cu^{I}Cu^{I}] \cdots (18)$$

Laut Literatur liegt das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Spezies. Um dies für das Modellsystem **11**(Cl)<sub>2</sub> zu prüfen, wird die chemische Reduzierbarkeit des Komplexes auf zwei verschiedenen Wegen untersucht. Beide sind im **Schema 12** abgebildet.



11(Cl)<sub>2</sub>

Schema 12. Übersicht der durchgeführten Versuche zur Reduktion von 11(Cl)<sub>2</sub>.

Da **11**(Cl)<sub>2</sub> zweifelsfrei in der Lage ist, die Oxidation von **C** zu **Q** zu katalysieren, ist der Gedanke naheliegend, dass **C** als Reduktionsmittel stark genug sein müsste, um **11**<sup>2+</sup> zu einem Cu<sup>1</sup>-Komplex zu reduzieren. Dies wurde unter strengem Ausschluss von Sauerstoff in der Glovebox mehrfach durchgeführt. Dazu wird eine methanolische Lösung von **11**(Cl)<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten **C** versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die Lösung bleibt grün. Das Fällen des Komplexes mit DEE und anschließende Kristallisation durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine methanolische Lösung des grünen Pulvers führt nach zwei Tagen zu Einkristallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristallstruktur belegt, dass es sich nach der vermeintlichen Umsetzung um dieselbe Verbindung handelt wie zuvor. **11**(Cl)<sub>2</sub> kann mit Hilfe von **C** nicht zu einem Cu<sup>1</sup>-Komplex reduziert werden. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Filtrats bestätigt: Die Signale sind ausschließlich **C** zuzuordnen, eine Umsetzung zu **Q** findet nicht statt. **C** ist offensichtlich ein zu schwaches Reduktionsmittel für diese Reaktion. Verwendung eines stärkeren Reduktionsmittels, wie bis-( $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (Fe(Cp\*)<sub>2</sub>), führt zum selben Ergebnis. Der Zugang zur reduzierten Form, dem Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Komplex, ist in der hier gewählten Ligandumgebung offenbar nicht trivial.

Unterstützt wird dieser Befund durch die Ergebnisse UV/Vis-spektroskopischer Verfolgung der Umsetzung von  $11(CI)_2$  mit einem Äquivalent **C** im Anaeroben. Dazu wird zu einer absoluten, sauerstofffreien methanolischen Lösung von  $11(CI)_2$  in der Schlenkküvette ein Äquivalent **C** gegeben. Die zeitabhängige Absorption der Lösung wird über den Spektralbereich von 300 nm <  $\lambda$  < 800 nm detektiert. Nach Konstanz der Absorption wird 30 s lang Sauerstoff in die Küvette geleitet und eine weitere Spektrenschar über einen Zeitraum von 60 min aufgenommen. Eine Auswahl dieser Spektren ist in Abbildung 30 dargestellt.



**Abbildung 30.** a) UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Änderung der Extinktion einer methanolischen Lösung von  $\mathbf{11}(Cl)_2$  ( $[\mathbf{11}^{2+}] = 0.41 \text{ mM}$ , blau) und **C** ( $[\mathbf{C}] = 0.41 \text{ mM}$ ) (rote Kurve) unter anaeroben Bedingungen; Zugabe von O<sub>2</sub> führt innerhalb von 60 min zur schwarzen Kurve; b) Extinktionen bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$  aus gemessener Spektrenschar nach Subtraktion der Eigenabsorption von  $\mathbf{11}(Cl)_2$  bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$  (blau:  $\mathbf{11}^{2+}$ , rot:  $\mathbf{11}^{2+} + \mathbf{C}$ , schwarz:  $\mathbf{11}^{2+} + \mathbf{C} + O_2$ ).

Die Zugabe eines Äquivalents Substrat zur Komplexlösung, unter Ausschluss von O<sub>2</sub>, führt zu einer starken Veränderung des Absorptionsspektrums. Die *LMCT*-Bande des Komplexes bei  $\lambda$  = 370 nm verliert an Intensität, was eine Veränderung der elektronischen Struktur des Komplexes andeutet.<sup>[85]</sup> Zusätzlich kommt es zu einer Zunahme an Absorption im Wellenlängenbereich des *d-d*-Chromophors bei  $\lambda$  = 620 nm. Die Lage des Absorptionsmaximums in diesem Bereich bleibt nahezu unverändert. Die Tatsache, dass eine Absorptionsbande, die für *d-d*-Übergänge in Kupfer(II)-Komplexen typisch ist, erhalten bleibt – sogar an Intensität gewinnt – spricht für das

Fortbestehen einer Cu<sup>II</sup>-Spezies. Würde das Metallzentrum zum Cu<sup>I</sup>-Ion reduziert werden, müsste dieser Übergang gelöscht werden. Kupfer(I)-Systeme besitzen voll besetzte *d*-Orbitale, ein *d*-*d*-Übergang wird somit unmöglich. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Substrat an zumindest einem Metallzentrum koordiniert; in welcher Fasson, kann zum gegeben Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden.

Diese Untersuchungen zeigen zweifelsfrei, dass es sich um einen vom Enzym verschiedenen Reaktionsmechanismus handeln muss. Es kommt weder zur Bildung eines Cu<sup>I</sup>-Komplexes, noch zur Bildung eines Äquivalents **Q** unter Reduktion der Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Spezies. Erst nach Einleiten von O<sub>2</sub> in die Lösung gewinnt die charakteristische Absorptionsbande des Produkts bei  $\lambda$  = 400 nm an Intensität. Wird die Eigenabsorption des Komplexes bei  $\lambda$  = 400 nm von den gemessenen Extinktionen der Spektrenschar subtrahiert und über die Zeit aufgetragen, so wird deutlich, dass es erst nach der Zugabe von O<sub>2</sub> zur Bildung von **Q** kommt (siehe **Abbildung 30b**). Das in Gleichung 18 beschriebene Gleichgewicht liegt nicht auf der Seite der Cu<sup>I</sup>Cu<sup>I</sup>-Spezies.

Die Rückreaktion, also die Oxidation eines Kupfer(I)-Komplexes zum zweikernigen Kupfer(II)-Komplex, wurde unter Verwendung von **13**(PF)<sub>6</sub> untersucht. Es handelt sich dabei um einen einkernigen Cu<sup>I</sup>-Komplex (unter gewählten Bedingungen war ein zweikerniger Cu<sup>I</sup>-Komplex bisher nicht zugänglich, siehe 2.2.2.3). Sein Oxidationsverhalten wird auf zwei verschiedenen Wegen untersucht und ist in **Schema 13** dargestellt.



**Schema 13**. Übersicht der Oxidation von  $13^+$  zu  $11'(PF_6)_2$  unter Verwendung zweier verschiedener Oxidationsmittel.

Unter Verwendung von Sauerstoff wird **13**(PF<sub>6</sub>) zu **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> oxidiert. Zunächst überraschend ist, dass es selbstorganisiert zur bis- $\mu$ -Alkoxidoverbrückung der Cu<sup>II</sup>-Zentren kommt, was röntgenkristallografisch bestätigt wird (siehe Abschnitt 2.2.2.4). Deprotonierung der Alkoholfunktion wird offenbar durch die gebildete Peroxido-Einheit ( $pK_B = -2.8$ ) erreicht. UV/Visspektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, dass das Absorptionsspektrum am Ende der Oxidation mit dem des Pendants **11**(Cl)<sub>2</sub> sehr gut übereinstimmt. Der Versuch, die katalysierte Reaktion umzukehren, also **Q** als Oxidationsmittel zu verwenden, ist gelungen. Im Anaeroben ist das Produkt **Q** in der Lage, den einkernigen Komplex **13**<sup>+</sup> zum zweikernigen Cu<sup>II</sup>-Komplex **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> zu oxidieren. Dazu werden zwei Äquivalente des Komplexes mit zwei Äquivalenten **Q** in Acetonitril in der Glovebox umgesetzt. Die gelbe Lösung färbt sich nach Zugabe von **Q** schlagartig grün. Unter strengem Ausschluss von Sauerstoff wird das Produkt mit Diethylether gefällt und als grünes Pulver in sehr guten Ausbeuten isoliert (87 %). <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des hellgelben Filtrats in absolutem, sauerstofffreiem CDCl<sub>3</sub> bestätigt die Bildung von **C** und freiem **L**<sub>2</sub>. Durch isotherme Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in Acetonitril werden nach fünf Tagen blaue Einkristalle erhalten. Die Kristallstruktur bestätigt, dass es sich sowohl nach anaerober Oxidation mit **Q** als auch nach Oxidation mit O<sub>2</sub> um dieselbe Verbindung handelt, **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Dieser Befund zeigt zweifelsfrei, dass das Gleichgewicht der Redoxreaktion auf der Seite des Kupfer(II)-Komplexes und **C** liegt. Der erste Schritt der Reaktion ist nachweislich verschieden von dem des Enzyms CatOx und den meisten literaturbekannten Modellsystemen. <sup>[43,44,72]</sup> Dass **11**(Cl)<sub>2</sub> und **4**(Cl)<sub>2</sub> in der Lage sind, die Oxidation von **C** zu **Q** zu katalysieren, wurde zweifelsfrei belegt. Es ist jedoch in Frage zu stellen, ob das Redoxsystem Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> von **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> überhaupt eine Rolle bei der Katalyse spielt. Offensichtlich ist keine Cu<sup>1</sup>-Spezies involviert.

### 2.3.6.2 PROTONENEINFLUSS AUF DIE REAKTIVITÄT

Mit der Oxidation von **C** zu **Q** geht die Erzeugung nominell "freier" Protonen einher. Im biologischen System werden diese Protonen im umliegenden Proteingerüst des katalytisch aktiven Zentrums zwischenzeitlich gelagert. Da synthetische Modellsysteme notwendigerweise nur über begrenzte Möglichkeiten zur Protonenspeicherung verfügen, wurde der Einfluss "freier" Protonen genauer untersucht. Wohl wissend, dass dabei ein Reaktionsschritt aus der Katalyse herausgegriffen wird, der unter Umständen nicht derartig alleinstehend abläuft, wurde zunächst der Einfluss von Protonen auf die Koordination im Komplex **11**(Cl)<sub>2</sub> genauer untersucht. Eine Protonierung der Alkoxido-Funktionen könnte dabei mit dem Zerfall des zweikernigen Komplexes zum einkernigen einhergehen. Alkylalkoholate sind mit  $pK_B = -1.5$  (für Methanolat und Ethanolat) starke Basen <sup>[148]</sup>, was eine Protonierung der verbrückenden Donoren äußerst wahrscheinlich werden lässt. Folglich wäre das Vereinen zweier einkerniger Komplexe zurück zu einem zweikernigen fester Bestandteil des Katalysezyklus. Da es sich dabei wohl um einen geschwindigkeitsverringernden Schritt handeln würde, lieferte es eine plausible Erklärung für die moderate Aktivität der Katalysatoren **11**(Cl)<sub>2</sub> und **4**(Cl)<sub>2</sub>. Um die Stabilität des Komplexes **11**(Cl)<sub>2</sub> in Anwesenheit von Protonen zu testen, wurde dieser unter UV/Vis-spektroskopischer Verfolgung mit HCl titriert. Da es während der Katalyse zur Erzeugung "freier" Protonen kommt, muss für die Titration eine starke Säure verwendet werden. Chlorid-Ionen sind die Komplex-Gegenionen und demzufolge bereits in Lösung enthalten. Daher bietet sich Salzsäure für die Titration an. Dafür wird eine methanolische Lösung von **11**<sup>2+</sup> in einer Küvette vorgelegt und schrittweise (beginnend mit 0.5 Äquiv., bis zu 10 Äquiv.) mit HCl versetzt. Die Spektrenschar ist in **Abbildung 31** dargestellt.



**Abbildung 31.** a) Absorptionsspektren einer methanolischen Lösung von  $11(Cl)_2$  ( $[11^{2+}] = 44 \mu$ M, blau) nach Titration mit HCl ( $[H^+] = 0.01$  M, grau: 0.5 Äquiv., 1 Äquiv., 1.5 Äquiv., 2 Äquiv., 3 Äquiv., 10 Äquiv.) in Abhängigkeit der Wellenlänge; b) mit höherer Komplexkonzentration ( $[11^{2+}] = 0.5$  mM) und Vergleich mit einkernigem Cu<sup>II</sup>-Komplex **6**(Cl) ( $[6^+] = 0.24$  mM, rot); c) mutmaßliche Folge der Protonierung, gezeigt an Hand von Strukturformeln der Komplexe **11**(Cl)<sub>2</sub> und **6**(Cl).

Die Zugabe von 0.5 Äquiv. HCl zum Komplex führt zum Intensitätsverlust der ILCT-, LMCT- und *d-d*-Absorptionsbanden bei Wellenlängen von  $\lambda$  = 260 nm bzw.  $\lambda$  = 372 nm bzw.  $\lambda$  = 610 nm. Die Lage ligandbasierter Maxima bleibt unverändert, die des *d-d*-Chromophors erfährt eine Rotverschiebung um 10 nm. Die Koordinationsumgebung des Cu<sup>II</sup>-Zentrums wird offenbar verändert. Das Endspektrum der Titration wird nach Zugabe von zwei Äquivalenten HCl erreicht. Zusätzliche Säure führt zu keiner weiteren Veränderung des Spektrums (schwarze Kurve in **Abbildung 31 b**). Das Durchlaufen eines isosbestischen Punktes bei  $\lambda$  = 274 nm ist ein Indiz für das Fehlen spektroskopisch aktiver Intermediate oder Nebenprodukte. Der Komplex **11**(Cl)<sub>2</sub> wird direkt in eine neue Cu<sup>II</sup>-Spezies überführt. Ein Vergleich dieses Endspektrums mit dem UV/Vis-Spektrum des einkernigen Komplexes **6**(Cl) (rot gestrichelt) zeigt, bezüglich der Lage des *d-d*-Übergangs, sehr gute Übereinstimmung. So führt Protonierung von **11**(Cl)<sub>2</sub> zum Zerfall des zweikernigen in einen einkernigen Cu<sup>II</sup>-Komplex.

$$[(L-H)_2Cu_2](CI)_2 + 2 HCI \rightarrow 2 [(L)Cu(CI)](CI) \stackrel{\mathsf{nH}^+}{\Rightarrow} [Cu(H_2O)_6](CI)_2 + L \cdots (19)$$

Die Absorptionsbande bei  $\lambda$  = 372 nm ist allerdings vollständig gelöscht. Dies führt zu der Annahme, dass Übertitration zur Abspaltung des Liganden führt, der LMCT-Übergang folglich nicht mehr existiert.

Um diesem Zerfall entgegenzuwirken, wird im Folgenden der Einfluss zusätzlicher Base auf die Katalyse untersucht. Eine Möglichkeit ist in **Schema 14** dargestellt.



[(**L**<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> + 2 HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup> + 2 Cl<sup>-</sup>

**Schema 14**. Vorstellung zur Wirkung von HCl und Base auf den zweikernigen Komplex **11**(Cl)<sub>2</sub>.

Wie zuvor gezeigt wurde, führt die Anwesenheit von Protonen zum Zerfall des zweikernigen Komplexes (Pfad a). Sollte dieser Schritt während des Reaktionszyklus ablaufen, muss eine Stufe durchlaufen werden, in der zwei Äquivalente einkerniger Komplex zurück zum zweikernigen Komplex reagieren. Die Darstellung der dinuklearen Komplexe **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> gelang in Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen und der Base NEt<sub>3</sub>. Basierend auf dieser Beobachtung wird im Folgenden eine Strategie gewählt, den Pfad a zu umgehen. Dafür wird zu Beginn der Katalyse die Base NEt<sub>3</sub> hinzugegeben, welche als Protonenfänger agieren soll. Ziel ist es, den Zerfall des zweikernigen Komplexes zu verhindern, die Geschwindigkeit der kupfervermittelten Oxidation von **C** zu **Q** folglich zu erhöhen.

Dazu werden in eine sauerstoffgesättigte methanolische Lösung von  $\mathbf{11}(Cl)_2$  zwei Äquivalente NEt<sub>3</sub> gegeben, um anschließend die Produktbildung bei  $\lambda = 400$  nm UV/Vis-spektroskopisch zu verfolgen. Die gleiche Messung wird in Abwesenheit der Base durchgeführt. Es werden zwei Äquivalente Base verwendet, da die Protonen lediglich "zwischengespeichert" werden sollen. NEt<sub>3</sub> wird in der Reaktion folglich nicht verbraucht. Die Protonen werden während der Katalyse zur Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O verwendet.



**Abbildung 32.** a) Absorptionsspektrum von  $\mathbf{11}(Cl)_2$  ( $[\mathbf{11}^{2+}] = 44 \ \mu\text{M}$ , blau) vor und nach Zugabe von NEt<sub>3</sub> ([NEt<sub>3</sub>] = 88  $\mu$ M, schwarz); b) UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Produktbildung bei  $\lambda$  = 400 nm in einer O<sub>2</sub>-gesättigten methanolischen Lösung von  $\mathbf{11}(Cl)_2$  ([ $\mathbf{11}^{2+}$ ] = 44  $\mu$ M) und NEt<sub>3</sub> ([NEt<sub>3</sub>] = 88  $\mu$ M) nach Zugabe von **C** ([**C**] = 5 mM).

Das Absorptionsspektrum des Komplexes  $11(CI)_2$  bleibt in Anwesenheit der Base unverändert. Unabhängig von der Base ist also von gleichen spektroskopisch aktiven Cu<sup>II</sup>-Spezies auszugehen (siehe Abbildung 32a). Wird nun Substrat zugefügt und die Produktbildung bei  $\lambda$  = 400 nm verfolgt, wird deutlich, dass die Bildung von **Q** unabhängig von der Base NEt<sub>3</sub> ist. In beiden Fällen wird die gleiche Menge Produkt gebildet. Das bedeutet, dass die Protonen, die zweifelsfrei bei der Oxidation von **C** zu **Q** entstehen, keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben. Es kommt offenbar nicht zum Zerfall des zweikernigen Komplexes, da die Reaktion in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> dann schneller sein müsste.

Zunächst steht das im Widerspruch zum vorherigen Befund, dass zwei Äquivalente H<sup>+</sup>, also ein Cu<sup>2+</sup>:H<sup>+</sup>-Verhältnis von 1:1, zum Zerfall des zweikernigen Komplexes führen. Nachweislich spielt zusätzliche Base bezüglich der Aktivität des Katalysators aber keine Rolle. Folglich müssen die Kupfer(II)-Zentren während der Reaktion anderweitig verbrückt werden. Wie aus der Literatur bekannt, handelt es sich bei Catecholen um ein- oder zweizähnige Liganden für sämtliche Übergangsmetalle.<sup>[149]</sup> Es ist denkbar, dass diese Eigenschaft hier zum Tragen kommt:

Das Substrat würde als Brücke zwischen den Kupfer-Zentren fungieren, sodass die Protonierung der Alkoxido-Einheiten und der damit verbundene Bruch der ursprünglichen Brücke *keinen* Zerfall des dinuklearen Komplexes mit sich brächte. Nur so ist erklärbar, dass der Zusatz einer Base keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

#### 2.3.6.3 STÖCHIOMETRIE

Es ist zu klären, welches Produkt während der Katalyse neben **Q** gebildet wird. Laut Literatur handelt es sich in den meisten Fällen um H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dieses wird in der Regel mit Hilfe der Iodometrie, einem Standardverfahren zur quantitativen Bestimmung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nachgewiesen.<sup>[150]</sup> Dabei wird das Iodid-Ion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Iod oxidiert, welches mit überschüssigem Iodid das Triiodid-Ion bildet. Dieses besitzt eine typische Absorptionsbande bei  $\lambda$  = 361 nm.<sup>[63,151]</sup> Die Schwäche dieser Methode ist, dass sie unter Luftausschluss durchgeführt werden muss und die Extraktion der Reaktionslösung, auf Grund von Verschleppungseffekten, eine große Fehlerquelle darstellt. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit eine quantitative Nachweismethode genutzt, die in dieser Form, im Zusammenhang mit Modellsystemen der CatOx, bisher nicht verwendet wurde.

Es ist bekannt, dass die Meerrettich-Peroxidase (HRP, *horseradish peroxidase*) in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catechol zu Chinon oxidiert (Gleichung 20).<sup>[152,153]</sup>

HRP:	$H_2O_2 + \mathbf{C} \rightarrow 2 H_2O + \mathbf{Q} \cdots (20)$
CatOx:	$O_2 + 2 \mathbf{C} \rightarrow 2 H_2 O + 2 \mathbf{Q} \cdots (21)$
Modellsysteme:	$O_2 + \mathbf{C} \rightarrow H_2O_2 + \mathbf{Q}$ (22)

Diese Eigenschaft wird hier genutzt: Wenn sich der Katalysator **11**(Cl)<sub>2</sub> ähnlich verhält wie die meisten beschriebenen Modellsysteme der CatOx, wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als stöchiometrisches Nebenprodukt gebildet werden (Gleichung 22). Folglich müsste in Anwesenheit von HRP zusätzliches **Q** gebildet werden. Der Umsatz muss im Vergleich zur Abwesenheit des Enzyms steigen. Genau dies wurde mittels zeitabhängiger UV/Vis-spektroskopischer Verfolgung der Produktbildung untersucht; das Ergebnis ist in **Abbildung 33** dargestellt. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt sowohl nach **Methode A** als auch nach **Methode B**.



**Abbildung 33.** Effekt der HRP ([HRP] = 0.05 mg/l) auf die Bildung von **Q** in Methanol ([ $11^{2+}$ ] = 47  $\mu$ M, [**C**] = 4.7 mM) unter Verwendung von **Methode A** (schwarze Symbole) oder **Methode B** (blaue Symbole). Fehlerbalken basieren auf jeweils drei reproduzierten Messungen.

Unter Verwendung sowohl von **Methode A** als auch **Methode B** steigt der Umsatz an **Q** durch den Zusatz der HRP um 50 % – 54 %. Das zeigt eindeutig, dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als stöchiometrisches Produkt der kupfervermittelten Oxidation von **C** zu **Q** entstehen muss. Das Enzym nutzt das gebildete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um weiteres Substrat zu oxidieren, was im Anstieg des Umsatzes an **Q** resultiert (Vergleich offene und geschlossene Symbole). Interessanterweise ist diese Zunahme an Produkt unabhängig von der gewählten Methode. Zugesetzte HRP führt zum gleichen Anstieg des Umsatzes, folglich entsteht unabhängig von der gewählten Methode die gleiche Menge an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es muss sich in beiden Fällen um denselben Reaktionsmechanismus handeln. Dispergierter Sauerstoff, erzeugt durch **Methode B**, hat keinen Einfluss auf die Wirkungsweise des Katalysators.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann nicht das einzige Produkt neben **Q** sein. In jedem durchlaufenen Katalysezyklus entstünde neben einem Äquivalent Produkt ein Äquivalent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, was von der HRP genutzt werden würde, um ein zusätzliches Äquivalent **Q** zu erzeugen. Das führte zur Verdopplung der Produktmenge, also zu einem Anstieg des Umsatzes um 100 %. Dies wird nicht beobachtet. Limitierung durch Substratmangel kann ausgeschlossen werden. Bei gewählter Katalysator-Konzentration und Verwendung von **Methode B** werden in 9 min etwa 25 % des Substrates umgesetzt. Es verbliebe ausreichend Substrat für 100 %ige Umsatzsteigerung. Folglich muss mindestens ein weiteres stöchiometrisches Nebenprodukt gebildet werden. Dass Wasser und Wasserstoffperoxid nebeneinander entstehen können, wurde in Form eines postulierten Mechanismus erstmals von der Arbeitsgruppe um CASELLA<sup>[72]</sup> und weitere Male von den

Arbeitskreisen um MEYER<sup>[59]</sup> und REEDIJK<sup>[63]</sup> beschrieben. Gezeigtes Resultat lässt die Annahme zu, dass die Verwendung des Katalysators **11**(Cl)<sub>2</sub> ebenfalls zur Erzeugung beider Produkte, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, führt.

#### 2.3.6.4 MECHANISMUS - EIN POSTULAT

Die zuvor diskutierten Ergebnisse zeigen Unterschiede zum Mechanismus der Natur und werden im Folgenden in einem ersten plausiblen Vorschlag eines Reaktionsmechanismus, am Beispiel des Modellsystems **11**(Cl)<sub>2</sub>, zusammengeführt.

UV/Vis-spektroskopische Verfolgung des Umsatzes eines Äquivalents Substrat mit dem Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplex im Anaeroben führte zur Abnahme der Intensität Ligand-zentrierter Absorptionsbanden (ILCT, LMCT). Die Ligandumgebung des Cu<sup>II</sup>-Zentrums ändert sich also, während die *d-d*-Absorptionsbande des Cu<sup>II</sup>-Ions zweifelsfrei erhalten bleibt. Dies lässt den Schluss zu, dass im Katalysezyklus keine Cu<sup>II</sup>-Spezies beteiligt sein kann. Unterstützt wird dieser Befund durch die Beobachtung, dass Versuche scheitern, den Cu<sup>II</sup>-Komplex gezielt mit **C** und Fe(Cp\*)<sub>2</sub> zu reduzieren. Eine Cu<sup>II</sup>-Spezies ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen also nicht zugänglich.

In einem weiteren Experiment wurde gezeigt, dass der Katalysator in Gegenwart überstöchiometrischer Mengen einer starken Brønsted-Säure nicht beständig ist. Über Protonierung der Alkoxido-Brücken kommt es wohl zum Zerfall des zweikernigen zum einkernigen Komplex. Folglich wurde versucht, die Protonen, die während der Katalyse "frei" werden, mit einer Base abzufangen. Der Zerfall des zweikernigen Komplexes sollte so verhindert werden. Die Reaktion hätte schneller werden müssen, wenn der geschwindigkeitsverringernde Schritt der Reorganisation zweier einkerniger Komplexe zurück zum zweikernigen Komplex unterdrückt wäre. Zusatz von Base ändert den Umsatz der Reaktion allerdings nicht. Übersetzt man diese Beobachtungen in Strukturformeln, lässt sich ein erster möglicher Schritt des Reaktionsmechanismus formulieren:



**Schema 15**. Schematische Darstellung des ersten Reaktionsschrittes im postulierten Katalysezyklus des Modellsystems **11**(Cl)<sub>2</sub>.

Es kommt zum Angriff des Substrates am Kupfer-Komplex unter Erhalt der Oxidationsstufe. Angeschlossen ist die Protonierung der basischen Alkoxid-Donoren, wodurch der verbrückende Charakter dieser Funktionen aufgehoben wird. Catecholat fungiert hier als zweizähniger Ligand und hält die Cu<sup>II</sup>-Zentren weiterhin zusammen. Die Alkohol-Funktionen (vormals Alkoxid) werden zu "Zuschauer-Liganden" (*spectator ligands*). Zusatz des ersten Äquivalents Substrat führt weder zum Zerfall noch zur Reduktion des dinuklearen Komplexes. Folglich ist Kupfer nicht als Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>-Redoxsystem an der Reaktion beteiligt, sondern erfüllt primär eine Strukturfunktion.

UV/Vis-spektroskopisch wurde nachgewiesen, dass die Bildung des ersten Äquivalents Produkt erst in Gegenwart von O<sub>2</sub> stattfindet. Dieser Befund legt einen grundsätzlich anderen Mechanismus nahe, als bei der CatOx angenommen wird. Eine Vielzahl von Modellsystemen ist demgegenüber in der Lage, das erste Äquivalent Produkt unter Reduktion des Cu<sup>II</sup>-Komplexes zum Cu<sup>I</sup>-Komplex im Anaeroben zu bilden.

Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Art der Sauerstoffzugabe einen großen Einfluss auf den Umsatz der Reaktion hat. So wird die Reaktivität des Katalysators, unter Verringerung der Produkthemmung, um ein Vielfaches gesteigert. Zusammenführen dieser Ergebnisse ermöglicht einen plausiblen Vorschlag des nächsten Schrittes im Katalysezyklus:

75



**Schema 16.** Schematische Darstellung des zweiten Reaktionsschrittes im postulierten Katalysezyklus des Modellsystems **11**(Cl)<sub>2</sub>.

Erst in Anwesenheit von O<sub>2</sub> kommt es zur Oxidation des Substrates zum Chinon. Der zweifelsfreie Ausschluss einer beteiligten Cu<sup>I</sup>-Spezies führt zu der Annahme, dass die zwei Elektronen des Substrates direkt auf den Sauerstoff übertragen werden. Dafür müssen beide Edukte in räumliche Nähe gebracht werden. Dies könnte über eine Stufe ablaufen, in der das Catecholat-Anion und die O<sub>2</sub>-Spezies gleichzeitig koordiniert sind. Es würde dann zur Bildung des Produktes, welches die Koordinationssphäre verlässt, und einer Peroxido-Einheit kommen. Peroxido-Einheiten können in verschiedenen Modi koordinieren. Es wäre also denkbar, dass es zur Ausbildung einer Brücke zwischen den Cu<sup>II</sup>-Zentren kommt. Die räumliche Nähe der Metallionen würde erhalten bleiben.

Die Bildung von  $H_2O_2$  als stöchiometrisches Produkt neben **Q** in der Katalyse konnte nachgewiesen werden. Der letzte Schritt im Reaktionsmechanismus könnte daher wie folgt ablaufen:



**Schema 17**. Schematische Darstellung des letzten Reaktionsschrittes im postulierten Katalysezyklus, zurück zum Ausgangskomplex **11**(Cl)<sub>2</sub>.

Peroxid ist als starke Base in der Lage, die in "Wartestellung" befindlichen Hydroxylfunktionen zu deprotonieren. Die Alkoxido-Donoren würden zurückgebildet werden und könnten wieder verbrückend wirken. Im letzten Schritt des Katalysezyklus käme es entsprechend zur Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Der Ausgangskomplex läge wieder in seiner ursprünglichen Gestalt vor.

Dieser Vorschlag beinhaltet unabhängig von **Q** ausschließlich die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es muss allerdings mindestens ein weiteres Produkt gebildet werden, da Zusatz von HRP nicht zur Verdopplung des Umsatzes geführt hat. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um H<sub>2</sub>O. Die Bildung von Wasser impliziert eine 4 Elektronen-/4 Protonen-Übertragung auf Disauerstoff, so wie es für die CatOx beschrieben wird. Eine Möglichkeit innerhalb des hier formulierten mechanistischen Vorschlags wäre der Angriff eines weiteren Äquivalentes **C** an der Peroxido-Spezies.



**Schema 18**. Hypothese zur Bildung von  $H_2O$  als Produkt neben **Q** und  $H_2O_2$ .

Es käme dann über einen protonengekoppelten Elektronentransfer zur Übertragung von zwei Elektronen des Substrats auf die Peroxido-Einheit, welche mit einer Übertragung der zwei Protonen des Substrats und Deprotonierung der Alkoholfunktionen einherginge. So würden zwei Äquivalente Wasser gebildet werden. Es handelt sich hierbei ausdrücklich um eine Hypothese. Dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O nebeneinander entstehen können, wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen beschrieben.<sup>[59,63,72]</sup>

# 3. EXPERIMENTELLER TEIL

## 3.1 ANALYTISCHE METHODEN

*NMR-Spektroskopie*: Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur mit Geräten der Typen "Bruker Avance II 200 MHz" bzw. "Bruker Avance II 400 MHz" der Firma Bruker aufgenommen. Zum Kalibrieren der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, für <sup>19</sup>F-NMR-Spektren CCl<sub>3</sub>F und für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren 85 %ige Phosphorsäure als interner Standard verwendet. Die angegebenen chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf das verwendete Lösemittel referenziert. Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von 2D-NMR-Spektroskopie (H,H-COSY, H,C-HSQC und H,C-HMBC), durch Simulation basierend auf Inkrementsystemen<sup>[154]</sup> und durch den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen.

*Massenspektrometrie*: Hochaufgelöste ESI(+)-massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs "LTQ Orbitrap XL" der Firma Thermo Fisher durchgeführt.

*Elementaranalyse*: Die quantitative Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurde mit dem Gerät "Thermo FlashEA 1112 Organic Elemental Analyzer" durchgeführt.

*IR-Spektroskopie*: ATR-IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs "Thermo Nicolet iS5 FT-IR" (ZnSe- oder Diamantkristall) der Firma Thermo Fisher Scientific aufgenommen. Bandenzuordnung zu entsprechenden Gruppenschwingungen erfolgte mit Hilfe von Tabellenwerken.<sup>[155]</sup>

*ESR-Spektroskopie*: ESR-Spektren wurden an einem "CW Elexsys E500" Spektrometer der Firma Bruker bei 9.4 GHz (X-Band) aufgenommen. Die Proben wurden sowohl als Pulver als auch in (gefrorener) methanolischer Lösung bei Raumtemperatur und 150 K vermessen.

*UV/Vis-Spektroskopie in Lösung*: UV/Vis-Spektren in Lösung wurden an einem "Varian Cary 50"-Spektrometer in einer Quarz-Küvette mit *d* = 1 cm aufgenommen. Dabei misst das Gerät die Extinktion der Probe. Diese setzt sich aus der Absorption der Probe, einem Streubeitrag an Partikeln oder Agglomeraten in Lösung und einer Geräteabsorption (z.B. Küvettenwand) zusammen. Der Gerätebeitrag wurde durch Messungen einer Basislinie zu Beginn einer Messreihe berücksichtigt. Konzentrationsabhängige Messungen der Komplexe zeigten linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion. Dies erlaubte die Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetztes zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten. Damit wurde gleichzeitig gezeigt, dass Agglomeration der Komplexe ausgeschlossen werden kann. Dies lässt die Annahme zu, dass es zu keiner Streuung

des Lichtes an diesen Teilchen kommt. Folglich darf von Absorption gesprochen werden. Für Experimente, in deren Verlauf Sauerstoff in die Lösung eingeleitet wird, gilt diese Annahme nicht mehr. Hier wird die Dispersion des Gases zu Grunde gelegt, weshalb Streuung an den Gasblasen möglich ist. Im Rahmen dieser Versuche wird folglich der Begriff Extinktion verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie im Festkörper: Diffuse Reflexionsspektroskopie wurde bei Raumtemperatur an einem UV/Vis-NIR-Zweistrahlspektrometer (V-670, JASCO) durchgeführt. Magnesiumoxid (ABCR, 99.95 %) wurde als Weißstandard und Verdünnungsreagenz eingesetzt ( $11(CI)_2:MgO = 1:4$ ). Die detektierte diffuse Reflexion (*R*∞) am Festkörper wurde mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion  $F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$  ausgewertet. K ist dabei der Absorptionskoeffizient und S der Streukoeffizient der Probe.

## 3.2 REAKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN

Für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen wurde ausschließlich Methanol hoher Reinheit (Rotisolv, *spectroscopic grade*) der Firma Roth verwendet. Zu allen Messungen wurden entsprechende Blindproben durchgeführt, die vollständig negativ ausfielen.

#### Katalytische Reaktion:

Die Eignung der Komplexe 4(Cl)<sub>2</sub> und 11(Cl)<sub>2</sub> als Modellsysteme der CatOx wurde unter Verwendung des Substrates 3,5-Ditertbutylcatechol (C) in sauerstoffgesättigter methanolischer Lösung bei Raumtemperatur untersucht. Die Produktbildung wurde über den Anstieg der Intensität der charakteristischen Absorptionsbande bei  $\lambda$  = 400 nm ( $\varepsilon$  = 1900 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>) verfolgt. Die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit kam dabei zur Verwendung. Die Produktbildung wurde über eine Zeit von t = 10 min verfolgt und die Konzentrationen so gewählt, dass maximal 10 % des Substrates verbraucht wurden. Während der kinetischen Untersuchungen wurden Bedingungen bezüglich pseudo-erster Ordnung des Substrates gewählt  $([C]_0 \gg [Cu]_0).$ Die Anfangskonzentrationen [C]<sub>0</sub> und [Cu]<sub>0</sub> wurden so gewählt, dass der Sauerstoffverbrauch während der Reaktion vernachlässigbar klein ist (< 5 %).

#### Bestimmung der Stöchiometrie:

Die Versuche in Anwesenheit von Meerrettich-Peroxidase wurden mit selber Vorgehensweise durchgeführt. Zusatz eines Aliquots einer Stammlösung des Enzyms in Methanol führte zu einer Konzentration von [HRP] = 0.05 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup> in der Reaktionslösung.

#### Methode A:

Unter Bedingungen des stationären Systems wurde ein definierter Anteil der Komplexstammlösung zu 2 ml einer methanolischen Lösung gegeben, die zuvor 30 min mit Sauerstoff gesättigt worden war. Die Detektion der Absorption bei  $\lambda$  = 400 nm erfolgte alle 20 s. Nach Aufnahme des zweiten Messwertes wurde ein Aliquot der Substratstammlösung hinzugegeben und die Lösung homogenisiert. In einem weiteren Experiment erfolgte die Verfolgung des spektralen Verlaufs in einem Wellenlängenbereich von 200 nm <  $\lambda$  < 800 nm in Zeitintervallen von  $\Delta t$  = 5 min.

#### Methode B:

Das Vorgehen von **Methode A** wurde adaptiert, mit dem Unterschied, dass nach jeder detektierten Extinktion 10 s Sauerstoff über eine Pipette in die Reaktionslösung eingeleitet wurde. Dies verlief nach folgendem Schema:

- 1) Detektion der Extinktion  $E_0$  bei  $t = t_0$
- 2) Einleiten von  $O_2$  von  $t_0$  bis  $t_0 + 10$  s
- 3) Ruhephase der Lösung zwischen  $t_0 + 10 \text{ s} < t < t_0 + 20 \text{ s}$
- 4) Detektion der Extinktion  $E_1$  bei  $t = t_0 + 20$  s

Konzentrationseffekte durch Verdampfen des Lösemittels und Verschleppung durch Ein- und Ausführen der Pipette in die Küvette waren vernachlässigbar klein (1.5 Gew.-%). Verschiebung der Basislinie durch gestreutes Licht an makroskopischen Blasen in der Lösung wurde ebenfalls ausgeschlossen.

#### Methode C:

Die experimentelle Durchführung verlief identisch zu **Methode B** mit dem Unterschied, dass der Sauerstoff nicht durch eine Pipette, sondern durch ein Glasrohr mit Frittenboden (Porengröße GO) in die Lösung geleitet wurde. Der Konzentrationseffekt durch verdampfendes Lösemittel wurde dabei als erhöht angenommen und als Massenverlust von 5 Gew.-% innerhalb von 10 min quantifiziert.

#### Produkthemmung:

Es wurden zwei Produktstammlösungen mit [**Q**] = 0.023 M (für 1 Äquiv., 2 Äquiv. und 4 Äquiv.) und [**Q**] = 0.23 M (für 10 Äquiv., 20 Äquiv. und 50 Äquiv.) präpariert. Zu 2 ml der Komplexlösung mit [**11**<sup>2+</sup>] = 22.8  $\mu$ M erfolgte die Zugabe von 2  $\mu$ l der Produktstammlösung. Die Absorption wurde alle 20 s bei  $\lambda$  = 400 nm gemessen. Nach der Aufnahme der ersten zwei Messwerte wurden 50 Äquiv. **C**  hinzugegeben (0.04 ml einer Lösung mit [**C**] = 0.057 M) und der Anstieg der Intensität für weitere 9 min verfolgt.

## **Reaktionsverfolgung im Anaeroben:**

Zu einer Lösung von  $11(Cl)_2$  ( $[11^{2+}] = 410 \mu M$ ) in absolutem, sauerstofffreiem MeOH (sechs *freeze/pump/thaw*-Zyklen mit absolutiertem MeOH) wurde 1 Äquiv. **C** gegeben. Die soforteinsetzende Änderung des Absorptionsspektrums wurde in dem Wellenlängenbereich von 200 nm <  $\lambda$  < 800 nm verfolgt; die Änderung war innerhalb von 10 min beendet. Anschließend wurde 30 s O<sub>2</sub> in die Lösung geleitet, die spektralen Veränderungen wurden während 100 min detektiert.

# 3.3 REAGENZIEN UND LÖSEMITTEL

2,2'-(1-(6-Chlorpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**Py<sub>3</sub>Cl**),<sup>[92]</sup> Isopropylmagnesiumchlorid<sup>[156]</sup> und Eisen(III)acetylacetonat<sup>[92]</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die exakte Konzentration des Grignard-Reagenzes wurde mittels Titration mit HCl-Maßlösung bestimmt.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Synthesen an Luft durchgeführt. Für die Synthesen unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wurde in trockener Stickstoffatmosphäre unter Verwendung absoluter Lösemittel und Reagenzien gearbeitet. Die Lösemittel wurden nach gängigen Verfahren absolutiert und auf Molsieb gelagert.<sup>[157]</sup>

Die Darstellung der Kupfer(I)-Verbindungen erfolgte in der Glovebox unter Verwendung von absoluten Lösemitteln, die zusätzlich mindestens sechs *freeze/pump/thaw-*Zyklen unterworfen wurden.

# 3.4 SYNTHESE DES LIGANDEN $L_1$

3.4.1 2,2'-(1-(6-lsopropylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**Py<sub>3</sub><sup>i</sup>Prop**)



**Py<sub>3</sub>Cl** (20.0 g, 67.6 mmol) wurde in einem Gemisch aus NMP (100 ml) und THF (250 ml) gelöst und mit Fe(acac)<sub>3</sub> (1.2 g, 3.4 mmol) versetzt. Zu der tiefroten Lösung wurde Isopropylmagnesiumchlorid (125.8 ml, 135.2 mmol, 1.08 M in THF) bei 0 °C langsam zugetropft, sodass die Temperatur nicht über 10 °C anstieg. Das Gemisch wurde 24 h bei RT gerührt.

Reaktionskontrolle erfolgte mittels DC (Methanol/DCM 1:20). Nach der Hydrolyse (200 ml) folgte Extraktion mit MTBE (3 x 150 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden auf ein Volumen von 50 ml eingeengt und mit H<sub>2</sub>O (3 x 50 ml) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösemittels unter

vermindertem Druck blieb ein orangefarbenes Öl zurück. Das analysenreine Produkt wurde nach Kieselgelfiltration mit DEE als farbloses Pulver erhalten (11.4 g, 55 %). Langsames Verdampfen des Lösemittels aus einer Lösung von **Py**₃<sup>i</sup>**Prop** in DEE führte nach 5 d zu farblosen Einkristallen.

<sup>1</sup>**H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.57 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 2H, 14-H), 7.56 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 2H, 12-H), 7.49 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H, 5-H), 7.07 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 2H, 13-H), 7.05 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, 2H, 11-H), 6.90 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 1H, 6-H), 6.88 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 1H, 4-H), 2.96 (sept, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 1H, 2-H), 2.34 (s, 3H, 9-H), 1.16 ppm (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, 1-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166.3 (10-C), 165.9 (3-C), 164.2 (7-C), 148.4 (14-C), 136.3 (5-C), 135.8 (12-C), 124.0 (11-C), 121.1 (13-C), 120.2 (4-C), 118.1 (6-C), 60.2 (8-C), 36.1 (2-C), 27.1 (9-C), 22.4 ppm (1-C).<sup>[a]</sup> HR-MS (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 326.1623 (15, [*M*+Na]<sup>+</sup>), 304.1803 (100, [*M*+H]<sup>+</sup>). **EA** (C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>, 303.41) ber. C 79.17, H 6.98, N 13.85 %; gef. C 79.73, H 7.03, N 13.98 %. **CCDC** 1504841.

# 3.4.2 2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1,3-diol ( $Py_3OH, L_1$ )



Ein Gemisch aus  $Py_3^i Prop$  (15.3 g, 50.3 mmol), Formalin (3.8 g, 125.8 mmol) und MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (12.4 g, 50.3 mmol) in MeOH (160 ml) und H<sub>2</sub>O (100 ml) wurde im Autoklav bei 120 °C und 8 bar für 24 h gerührt. Die Suspension wurde mit Chloroform extrahiert (3 x 150 ml), die organischen Phasen vereint, mit H<sub>2</sub>O gewaschen (3 x 100 ml) und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach Aufreinigung durch Säulenchromatografie (Kieselgel, DEE) wurde das analysenreine Produkt als gelbes Pulver erhalten (6.6 g, 37 %). Farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Verdampfen des Lösemittels einer Lösung von **Py<sub>3</sub>OH** in DEE nach 14 d erhalten werden.

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN):  $\delta$  [ppm] = 8.48 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.9 Hz, <sup>5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 2H, 16-H), 7.63 (m, 3H, 14-H, 7-H), 7.20 (m, 3H, 8-H, 15-H), 7.08 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, 2H, 13-H), 7.02 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 0.9 Hz, 1H, 6-H), 3.44 (s, 2H, 2-H), 2.22 (s, 3H, 11-H), 1.18 ppm (s, 6H, 4-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN):  $\delta$  [ppm] = 166.9 (12-C), 165.0 (5-C), 163.8 (9-C), 148.5 (16-C), 137.6 (7-C), 136.7 (14-C), 123.7 (13-C), 121.7 (15-C), 120.4 (6-C), 118.2 (8-C), 71.8 (2-C), 59.6 (10-C), 41.3 (3-C), 27.3 (11-C), 25.5 ppm (4-C).<sup>[a]</sup> HR-MS (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 356.1734 (5,

<sup>&</sup>lt;sup>[a]</sup> Die Zuordnung der Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum basierte auf H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren.

[*M*+Na]<sup>+</sup>), 334.1908 (100, [*M*+H]<sup>+</sup>). **EA** (C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O, 333.44) ber. C 75.65, H 6.95, N 12.60 %; gef. C 75.69, H 6.99, N 12.53 %.

3.4.3 2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropyl-methansulfonat (**Py<sub>3</sub>OMs**)



Zu einer Lösung aus **Py<sub>3</sub>OH** (6.7 g, 19.4 mmol) in DCM (100 ml) wurden vier Äquivalente *N*,*N*-Diisopropylethylamin (10.0 g, 77.6 mmol) gegeben. Die Zugabe einer Lösung aus Mesylchlorid (2.0 ml, 25.2 mmol) in DCM (5 ml) erfolgte über ein Zeitintervall von 30 min bei –10 °C. Die orangefarbene Lösung wurde 30 min

bei –10 °C und 2 h bei RT gerührt. Angeschlossene wässrige Aufarbeitung durch das Waschen der organischen Phase mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (2 x 80 ml) und H<sub>2</sub>O (2 x 80 ml) und Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck führten zu **Py<sub>3</sub>OMs** in Form eines orangefarbenen Öls (7.2 g, 90 %).

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.55 (ddd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 4.8 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 2.0 Hz,  ${}^{5}J_{H,H}$  = 1.0 Hz, 2H, 16-H), 7.56 (m, 3H, 14-H, 7-H), 7.07 (m, 6H, 15-H, 13-H, 8-H, 6-H), 4.23 (s, 2H, 2-H), 2.57 (s, 3H, 11-H), 2.31 (s, 3H, 1-H), 1.31 ppm (s, 6H, 4-H).  ${}^{13}$ C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 166.1 (12-C), 164.6 (5-C), 162.4 (9-C), 148.6 (16-C), 136.7 (7-C), 135.9 (14-C), 123.8 (13-C), 121.1 (15-C), 120.4 (6-C), 117.6 (8-C), 78.2 (2-C), 60.3 (10-C), 41.3 (3-C), 36.4 (11-C), 27.1 (1-C), 21.9 ppm (4-C). HR-MS (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 412.1674 (55, [*M*+H]<sup>+</sup>), 130.1585 (100, [*N*,*N*-Diisopropylethylamin+H]<sup>+</sup>).

## 3.4.4 2,2'-(1-(6-(1-Azido-2-methylpropan-2-yl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**Py<sub>3</sub>Az**)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde  $Py_3OMs$  (7.2 g, 17.6 mmol) in abs. DMSO (250 ml) vorgelegt, mit NaN<sub>3</sub> (1.7 g, 26.3 mmol) versetzt und 5 d bei 80 °C gerührt. Die Mischung wurde auf RT abgekühlt und auf H<sub>2</sub>O gegeben. Extraktion der farblosen Suspension mit DCM (5 x 150 ml) und anschließendes Waschen der

organischen Phase mit H<sub>2</sub>O (3 x 100 ml) ließ eine orangefarbene Lösung zurück. Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck und unter äußerster Vorsicht führte zum gewünschten Produkt in Form eines orangefarbenen Öls. Für die Analyse der Verbindung wurde ein kleiner Teil des Öls im Feinvakuum zur Trockne gebracht.

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.50 (ddd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 4.9 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 2.0 Hz,  ${}^{5}J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2H, 15-H), 7.49 (m, 3H, 13-H, 6-H), 7.00 (m, 6H, 14-H, 12-H, 7-H, 5-H), 3.38 (s, 2H, 1-H), 2.27 (s, 3H, 10-H), 1.19 ppm (s, 6H, 3-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 166.2 (11-C), 164.4 (4-C), 163.6 (8-C), 148.5 (15-C), 136.6 (6-C), 135.6 (13-C), 123.8 (12-C), 121.1 (14-C), 120.6 (5-C), 117.3 (7-C), 62.2 (1-C), 60.3 (9-C), 42.2 (2-C), 27.0 (10-C), 25.4 ppm (3-C). HR-MS (ESI(+), MeOH) m/z (%): 381.1798 (5, [M+Na]<sup>+</sup>), 359.1979 (100, [M+H]<sup>+</sup>).

3.4.5 2-(6-(1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)-2-methylpropan-1-amin (Py<sub>3</sub>N)



Das Rohprodukt **Py<sub>3</sub>Az** (3.2 g, 8.8 mmol) wurde in Pyridin (100 ml) gelöst, die Lösung auf 0 °C abgekühlt und portionsweise mit PPh<sub>3</sub> (3.0 g, 11.4 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel über eine externe Kühlfalle entfernt, der Rückstand in NH<sub>3</sub>-Lösung (80 ml, 25 %ig)

aufgenommen und über Nacht am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Suspension dekantiert, der Rückstand erneut in NH<sub>3</sub>-Lösung (60 ml, 25 %ig) aufgenommen und am Rückfluss erhitzt (3 h). Dieser Schritt wurde ein weiteres Mal durchgeführt, das Gemisch anschließend mit MTBE (1 x 50 ml) gewaschen und mit CHCl<sub>3</sub> (5 x 30 ml) extrahiert. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig DEE gerührt und der farblose Feststoff OPPh<sub>3</sub> durch Filtration abgetrennt. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Kugelrohrdestillation des Rohproduktes bei  $6.5 \cdot 10^{-3}$  mbar und 152 °C ließen die Zielverbindung **Py<sub>3</sub>N** als gelbes Öl zurück (1.5 g, 51 %).

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.58 (ddd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 4.8 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 2.0 Hz,  ${}^{5}J_{H,H}$  = 1.0 Hz, 2H, 16-H), 7.57 (m, 3H, 14-H, 7-H), 7.08 (m, 6H, 15-H, 13-H, 8-H, 6-H), 2.76 (s, 2H, 2-H), 2.31 (s, 3H, 11-H), 1.22 ppm (s, 6H, 4-H). **HR-MS** (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 665.4065 (10, [2*M*+H]<sup>+</sup>), 333.2069 (100, [*M*+H]<sup>+</sup>), 279.0929 (10, [OPPh<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>), 167.1069 (98, [*M*+H]<sup>2+</sup>).

# 3.5 SYNTHESE DER ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON L1

## 3.5.1 **1** bzw. [**L**<sub>1</sub>Cu(Cl)<sub>2</sub>]



Eine Lösung aus  $CuCl_2$  (40.4 mg, 0.3 mmol) in MeOH (2 ml) wurde zu einer Lösung aus  $L_1$  (100.0 mg, 0.3 mmol) in MeOH (2 ml) gegeben. Nach 3 h Rühren bei RT wurde der Komplex mit DEE (25 ml) gestürzt. Filtration, Waschen mit DEE (2 x 5 ml) und Trocknen an Luft lieferte den Komplex als grünes Pulver (98.3 mg, 71 %). Diffusion von DEE in eine Lösung von **1** in MeOH führte nach 2 d zu Einkristallen in Form von grünen Blöcken, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) m/z (%): 431.0827 (40,  $[M-CI]^+$ ), 334.1922 (100,  $[L_1+H]^+$ ), 198.0567 (40,  $[M-2CI]^{2+}$ ). **EA** (C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>3</sub>O, 467.88) ber. C 53.91, H 4.96, N 8.98%; gef. C 54.05, H 4.89, N 9.06%. **UV/Vis** (MeOH, T = 25 °C):  $\lambda$  ( $\varepsilon$ ) = 651 nm (340 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 373 nm (3200 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 259 nm (27500 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **ESR** (T = 150 K): im Pulver  $g_{\parallel} = 2.151^{\pm 0.005}$ ,  $g_{\perp} = 2.053^{\pm 0.005}$ ; in Lösung (MeOH)  $g_{\parallel} = 2.252^{\pm 0.005}$ ,  $g_{\perp} = 2.09^{\pm 0.01}$ ,  $A = 160^{\pm 3}$  G. **CCDC** 1504846.

3.5.2 **2** bzw. [**L**<sub>1</sub>Zn(Cl)<sub>2</sub>]



Eine Lösung aus  $ZnCl_2$  (28.1 mg, 0.21 mmol) in MeOH (1.5 ml) wurde zu einer Lösung von L<sub>1</sub> (68.7 mg, 0.21 mmol) in MeOH (1.5 ml) gegeben. Die orangefarbene Lösung wurde 2 h bei RT gerührt, der Komplex mit DEE (20 ml) gestürzt, filtriert, mit DEE gewaschen (2 x 5 ml) und über Nacht im Feinvakuum getrocknet. **2** wurde analysenrein als beiges Pulver erhalten

(45.7 mg, 46 %). Durch Diffusion von DEE in eine methanolische Lösung von **2** fielen innerhalb von einer Woche farblose Einkristalle an, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8.99 (m, 2H, 16-H), 8.11 (m, 2H, 14-H), 7.94 (m, 2H, 13-H), 7.59 (m, 3H, 15-H, 7-H), 7.26 (m, 1H, 6-H), 6.34 (m, 1H, 8-H), 3.33 (s, 2H, 2-H), 2.27 (s, 3H, 11-H), 1.15 ppm (s, 6H, 4-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 174.3 (12-C), 167.3 (5-C), 160.6 (9-C), 151.1 (16-C), 140.8 (14-C), 138.5 (7-C), 124.4 (15-C), 123.7 (13-C), 120.4 (8-C), 120.1 (6-C), 72.2 (2-C), 57.1 (10-C), 41.6 (3-C), 28.5 (11-C), 24.7 ppm (4-C).<sup>[a]</sup> **HR-MS** (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 432.0816 (10, [*M*-Cl]<sup>+</sup>), 396.1046 (40, [*M*-H-2Cl]<sup>+</sup>), 334.1911 (100, [**L**<sub>1</sub>+H]<sup>+</sup>). **EA** (C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>OZn, 469.72) ber. C 53.70, H 4.94, N 8.95 %; gef. C 53.28, H 5.28, N 8.79 %. **UV/Vis** (MeOH, *T* = 25 °C):  $\lambda$  ( $\varepsilon$ ) = 315 nm (310 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 263 nm (11400 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

<sup>&</sup>lt;sup>[a]</sup> Die Zuordnung der Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum basierte auf H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren.

## 3.5.3 **3**(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bzw. [**L**<sub>1</sub>Cu](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



Zu einer Lösung von  $L_1$  (92.4 mg, 0.27 mmol) in MeOH (2 ml) wurde eine Lösung des Vorläufers [Cu(DMF)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (194.4 mg, 0.27 mmol) in MeOH (2 ml) gegeben, was von einem schlagartigen Farbumschlag nach dunkelgrün begleitet wurde. Die Lösung wurde 3 h bei RT gerührt und färbte sich blaugrün. Entfernen leicht flüchtiger Bestandteile am Rotationsverdampfer ließ ein türkisfarbenes Harz zurück. Dieses wurde mit DEE, welches als

Schleppmittel für DMF fungierte, aufgeschlämmt und das Lösemittel im Feinvakuum entfernt. Dreimaliges Wiederholen dieses Vorgangs führte zum analysenreinen Komplex als türkisfarbenes Pulver (114.1 mg, 63 %). Diffusion von Diethyletherdampf in eine methanolische Lösung des Komplexes führte nach 3 d zu blauen Einkristallen von  $3(ClO_4)_2 \cdot MeOH$ , die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 431.0818 (15, [L<sub>1</sub>CuCl]<sup>+</sup>), 395.1051 (60, [(L<sub>1</sub>−H)Cu]<sup>+</sup>), 365.0944 (100, [(L<sub>1</sub>−CH<sub>2</sub>OH)Cu]<sup>+</sup>). **EA** (C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>10</sub> · DMF, 742.06) ber. C 43.09, H 4.52, N 8.38 %; gef. C 43.07, H 4.79, N 8.36 %.

3.5.4 4(Cl)<sub>2</sub> bzw. [(L<sub>1</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub>



 $L_1$  (100.0 mg, 0.3 mmol) wurde in MeOH (2 ml) gelöst. Nach der Zugabe von NEt<sub>3</sub> (0.17 ml, 0.3 mmol) und 15-minütigem Rühren bei RT folgte die Zugabe einer Lösung von CuCl<sub>2</sub> (40.4 mg, 0.3 mmol) in MeOH (2 ml). Die grüne Lösung wurde 2 h bei RT gerührt, der Komplex mit DEE (25 ml) gefällt, filtriert und drei Mal gewaschen.

Trocknung an Luft führte zur analysenreinen Verbindung  $4(CI)_2$  in Form eines grünen Pulvers (116.5 mg, 90 % bezogen auf Kupfer). Grüne Einkristalle von  $[(L_1-H)_2Cu_2](CI)_2 \cdot 2$  MeOH für die Röntgenstrukturanalyse fielen nach 2 d durch Diffusion von DEE in eine methanolische Lösung von  $4(CI)_2$  an.

<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz, [D<sub>3</sub>]MeOD): δ (HWB) [ppm] = 14.05 (s, 3 H, 361 Hz), 10.99 (s, 1 H, 36 Hz), 10.27 (s, 1 H, 37 Hz), 9.99 (m, 8 H), 3.10 (s, 3 H, 8 Hz), 2.32 ppm (s, 6 H, 71 Hz). **HR-MS** (ESI(+), MeOH) m/z (%): 863.1560 (4,[M+H)<sup>+</sup>), 431.0824 (6, [**L**<sub>1</sub>Cu(Cl)]<sup>+</sup>), 395.1059 (30,[(**L**<sub>1</sub>-H)Cu]<sup>+</sup>), 334.1922 (100, [**L**<sub>1</sub>+H]<sup>+</sup>). **EA** (C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, 970.94) ber. C 51.96, H 5.81, N 8.66 %; gef. C 52.27, H 5.94,

N 8.70 %. **UV/Vis** (MeOH, T = 25 °C):  $\lambda$  ( $\varepsilon$ ) = 635 nm (120 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 379 nm (4400 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 260 nm (25100 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **ESR** inaktiv; Spuren des Monomers **1** erkennbar. **CCDC** 1504843.

# 3.5.5 **5**(Cl) bzw. $[(L_1-H)Cu(Cl)_3(L_1-H)](Cl)$



Zu einer Lösung von **1** (43.5 mg, 0.09 mmol) in MeOH (10 ml) wurde NEt<sub>3</sub> (23.3 mg, 0.23 mmol) hinzugegeben. Die Farbe schlug von türkis nach grün um. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend 12 h bei RT gerührt.

Entfernen flüchtiger Bestandteile am Rotationsverdampfer führte zu einem grünen Harz. Dieses wurde in DEE aufgeschlämmt, der Feststoff filtriert, mit DEE gewaschen (2 x 5 ml) und an Luft getrocknet. **5**(Cl) konnte als grünes Pulver erhalten werden (41.2 mg, 47 %). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form von grünen Plättchen durch Fällung aus einer Lösung in MeOH mittels Dampfdiffusion von DEE bei RT innerhalb von 2 Tagen erhalten werden.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 960.0456 (1,[*M*–Cl)<sup>+</sup>), 431.0820 (15, [L<sub>1</sub>Cu(Cl)]<sup>+</sup>), 395.1054 (60, [(L<sub>1</sub>–H)Cu]<sup>+</sup>), 365.0949 (80, [(L<sub>1</sub>–CH<sub>2</sub>OH)Cu]<sup>+</sup>), 334.1922 (100, [L<sub>1</sub>+H]<sup>+</sup>).

## 3.6 SYNTHESE DER ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON L2

# 3.6.1 6(Cl) bzw. [L<sub>2</sub>CuCl](Cl)



Eine Lösung von CuCl<sub>2</sub> (32.2 mg, 0.24 mmol) in MeOH (2 ml) wurde zu einer Lösung von  $L_2$  (83.9 mg, 0.24 mmol) in MeOH (2 ml) gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurde der Komplex mit DEE (30 ml) gefällt, filtriert, mit DEE gewaschen (3 x 5 ml) und an Luft getrocknet. **6**(Cl) fiel analysenrein als grünes Pulver an

(72.1 mg, 62 %). Diethyletherdiffusion in eine methanolische Lösung von **6**(Cl) führte innerhalb eines Tages zu Einkristallen von  $M \cdot$  MeOH in Form von grünen Stäbchen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) m/z (%): 447.0771 (60,  $[M-CI]^+$ ), 411.1003 (60,  $[M-2H-2CI]^+$ ), 350.1867 (80,  $[L_2+H]^+$ ), 206.0541 (100,  $[M-2CI]^{2+}$ ). **EA** (C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · MeOH, 515.92) ber. C 51.22, H 5.28, N 8.14 %; gef. C 51.51, H 5.49, N 8.40 %. **UV/Vis** (MeOH, T = 25 °C):  $\lambda$  ( $\varepsilon$ ) = 667 nm (170 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 375 nm (2200 M<sup>-1</sup> · m<sup>-1</sup>), 260 nm (13400 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **ESR**. (T = 150 K): im Pulver  $g_{\parallel} = 2.252^{\pm 0.005}$ ,  $g_{\perp} = 2.089^{\pm 0.005}$ ; in Lösung (MeOH)  $g_{\parallel} = 2.284^{\pm 0.005}$ ,  $g_{\perp} = 2.10^{\pm 0.01}$ ,  $A = 141^{\pm 3}$  G. **CCDC** 1504843.

3.6.2 **6**(PF<sub>6</sub>) bzw. [L<sub>2</sub>CuCl](Cl]



Nach der Umsetzung von  $L_2$  (80.0 mg, 0.2 mmol) in MeOH (2 ml) mit CuCl<sub>2</sub> (29.6 mg, 0.2 mmol) in MeOH (2 ml) wurde NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (359.0 mg, 2.2 mmol) nach einer Stunde in die türkisfarbene Lösung gegeben und die Mischung 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und mit DEE (20 ml) versetzt. Das hellblaue Pulver wurde filtriert und in DCM (5 ml)

aufgenommen. Anschließendes Ausrühren der organischen Phase in H<sub>2</sub>O (5 ml), Extraktion der wässrigen Phase mit DCM (3 x 5 ml) und Entfernen leichtflüchtiger Bestandteile der vereinigten organischen Phasen ließ einen türkisfarbenen Feststoff zurück. Dieser wurde in wenig MeOH aufgenommen, der Komplex mit DEE gefällt, filtriert und mit DEE gewaschen (2 x 5 ml). **6**(PF<sub>6</sub>) wurde als türkisfarbenes Pulver erhalten (109.6 mg, 66 %). Kristalle von  $M \cdot$  MeOH für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form von blauen Plättchen durch Überschichtung einer Lösung von **6**(PF<sub>6</sub>) in DCM mit DEE innerhalb von 6 d erhalten werden.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 447.0772 (10, [*M*–PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>), 411.1004 (100, [(**L**<sub>2</sub>–H)Cu]<sup>+</sup>), 381.0901 (25, [(**L**<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>OH)Cu]<sup>+</sup>), 363.0796 (55, [(**L**<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>OH–H<sub>2</sub>O)Cu]<sup>+</sup>), 350.1868 (90, [**L**<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>), 206.0540 (65, [**L**<sub>2</sub>Cu]<sup>+</sup>).

## 3.6.3 7(OTf)<sub>2</sub> bzw. [L<sub>2</sub>Fe(MeCN)](OTf)<sub>2</sub>



Unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff wurde eine Suspension von Fe(OTf)<sub>2</sub> (196.5 mg, 0.6 mmol) in abs. MeCN (4 ml) zu einer Suspension von L<sub>2</sub> (213.4 mg, 0.6 mmol) in abs. MeCN (6 ml) gegeben. Die Farbe der Lösung schlug schlagartig nach Braun um. Die Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt, der Komplex

mit abs. DEE gefällt, über eine Fritte abgetrennt und mit abs. DEE (2 x 7 ml) gewaschen. Das Produkt fiel als ockerfarbenes Pulver an und wurde im Feinvakuum getrocknet (294.9 mg, 66 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [ $L_2$ Fe(MeCN)](OTf)<sub>2</sub> · DEE in Form von orangefarbenen Nadeln konnten durch Fällung aus einer Lösung des Komplexes in MeCN mittels Dampfdiffusion von DEE erhalten werden.

**HR-MS** (ESI(+), MeCN) m/z (%): 554.0654 (60,[M-OTf)<sup>+</sup>), 404.1056 (10, [( $L_2$ -H)Fe]<sup>+</sup>), 223.0699 (40, [M-2OTf]<sup>2+</sup>), 202.5565 (100, [ $L_2$ Fe]<sup>2+</sup>). **IR** (ATR)  $\tilde{v}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3225 (st), 1595 (st), 1468 (st), 1439 (st), 1389 (m), 1282 (sst), 1221 (sst), 1023 (sst).

3.6.4 8(Br) bzw. [L<sub>2</sub>FeBr](Br)



Eine Lösung aus FeBr<sub>2</sub> (43.3 mg, 0.2 mmol) in abs. MeOH (2 ml) und  $L_2$  (70.2 mg, 0.2 mmol) in abs. MeOH (2 ml) wurde unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff über Nacht bei RT gerührt. Die gelbe Suspension wurde filtriert, das Filtrat mit DEE (20 ml) versetzt und zusätzlich gefällter Komplex abgetrennt. Waschen und

anschließendes Trocknen der vereinigten gelben Pulver im Feinvakuum ließ **8**(Br) in guten Ausbeuten zurück (75.7 mg, 67 %). Aus dem Filtrat fielen innerhalb von 3 Wochen Kristalle von  $M \cdot$  MeOH in Form von gelben Stäbchen an, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) m/z (%): 484.0331 (10,[M-Br)<sup>+</sup>), 404.1056 (35, [( $L_2$ -H)Fe]<sup>+</sup>), 350.1873 (100, [ $L_2$ +H]<sup>+</sup>). **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3312 (st), 2944 (m), 2832 (m), 1647 (w), 1447 (w), 1113 (w), 1021 (sst).

3.6.5 **9**(BF<sub>4</sub>) bzw. [L<sub>2</sub>FeF](BF<sub>4</sub>)



L<sub>2</sub> (112.0 mg, 0.3 mmol) wurde in abs. MeCN (2 ml) suspendiert und mit abs. NEt<sub>3</sub> (129.5 mg, 1.3 mmol) versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei RT wurde Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (108.0 mg, 0.3 mmol) in abs. MeCN (2 ml) zugefügt und ein schlagartiger Farbumschlag von hellem Braun nach Rot beobachtet. Das Gemisch wurde über Nacht

gerührt, Schwebeteilchen mittels Kanülenfiltration entfernt und der Komplex durch Zugabe von abs. DEE (25 ml) gestürzt. Der braune Feststoff wurde filtriert, mit DEE gewaschen (2 x 5 ml) und im Feinvakuum über Nacht getrocknet. **9**(BF<sub>4</sub>) wurde als oranges Pulver erhalten (134.1 mg, 82 %). Nach 6 d fielen aus dem Filtrat gelbe Plättchen aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**HR-MS** (ESI(+), MeCN) *m/z* (%): 404.1048 (100, [(L<sub>2</sub>-H)Fe]<sup>+</sup>), 373.0872 (80, [(L<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH)Fe]<sup>+</sup>), 350.1865 (55, [L<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>).

3.6.6 10 bzw. [(L<sub>2</sub>-2H)FeCl]



Eine Lösung aus  $L_2$  (40.0 mg, 0.1 mmol) und NEt<sub>3</sub> (46.6 mg, 0.5 mmol) in MeOH (2 ml) wurde 30 min bei RT gerührt. Zugabe von FeCl<sub>3</sub> (18.5 mg, 0.1 mmol) gelöst in MeOH (1 ml) resultierte in einer braunen Suspension, die 1 h bei RT gerührt wurde. Anschließend wurde NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (185.8 mg, 1.1 mmol) hinzugegeben und weitere 3 h gerührt. Der Feststoff wurde abgetrennt, das Filtrat mit DEE (30 ml) versetzt, gefällter Komplex filtriert und mit DEE gewaschen (3 x 5 ml). Nach dem Trocknen an Luft wurde **10** als gelbes Pulver erhalten (39.5 mg, 79 %). Langsames Verdampfen des Lösemittels des Filtrats führte nach 5 d zu gelben Einkristallen in Form von Scheiben, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) m/z (%): 1023.1136 (1,  $[(L_2-H)_2Fe_2(CI)_2PF_6]^+$ ), 877.1416 (15,  $(L_2-2H)(L_2-H)Fe_2(CI)_2]^+$ ), 439.0733 (65,  $[M+H]^+$ ), 403.0968 (100, $[M-CI]^+$ ), 350.1865 (15, $[L_2+H]^+$ ).

3.6.7 **11**(Cl)<sub>2</sub> bzw. [(**L**<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub>



Eine Lösung aus NEt<sub>3</sub> (0.2 ml, 1.7 mmol) und L<sub>2</sub> (150.0 mg, 0.4 mmol) in MeOH (3 ml) wurde 1 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von CuCl<sub>2</sub> (57.7 mg, 0.4 mmol) gelöst in MeOH (2 ml) folgte schlagartig ein Farbumschlag nach dunkelgrün. Die Lösung wurde 10 h bei RT gerührt, der Komplex mit DEE (25 ml) vollständig gestürzt, filtriert und mit DEE gewaschen

(2 x 15 ml). Trocknung im Feinvakuum ließ 11(Cl)<sub>2</sub> als grünes Pulver zurück (187.1 mg, 92 % bezogen auf Kupfer). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine methanolische Lösung des Komplexes erhalten werden. Sie fielen als  $M \cdot$  MeOH in Form von grünen Blöcken an.

<sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz, [D<sub>3</sub>]MeOD, 293 K): *δ* (HWB) [ppm] = 13.37 (s, 1H, 51 Hz), 12.89 (s, 1H, 44 Hz), 12.32 (s, 1H, 47 Hz), 11.58 (m, 2 H, 108 Hz), 11.22 (s, 1H, 32 Hz), 10.83 (s, 1H, 85 Hz), 10.33 (s, 1 H, 40 Hz), 9.76 (s, 1H, 35 Hz), 9.55 (s, 1H, 17 Hz), 9.29 (s, 1H, 24 Hz), 9.09 (s, 1H, 15 Hz), 8.77 (m, 2H, 47 Hz), 8.31 (s, 1H, 15 Hz), 7.97 (s, 1H, 38 Hz), 6.60 (s, 1H, 130 Hz), 5.88 (s, 1H, 60 Hz), 5.53 (s, 1H, 50 Hz), 4.62 (m, 3H, 20 Hz), 2.06 (s, 2H, 45 Hz), 1.57 ppm (s, 3H, 25 Hz). <sup>1</sup>**H-NMR** (500 MHz, [D<sub>3</sub>]MeOD, 193 K): *δ* (HWB) ([ppm] = 14.82 (s, 1H, 545 Hz), 13.09 (s, 1H, 152 Hz), 11.04 (s, 1H, 151 Hz), 8.87 (m, 10H), 7.24 (s, 1H, 148 HZ), 4.30 (m, 2H), 2.73 (s, 3H, 60 Hz), 1.18 ppm (s, 3H, 30 Hz). **HR-MS** (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 895.1457 (5, [*M*+H]<sup>+</sup>), 857.1710 (9, [*M*-CI]<sup>+</sup>), 821.1943 (10, [(L<sub>2</sub>-2H)(L<sub>2</sub>-H)Cu<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 411.1005 (100, [(L<sub>2</sub>-H)Cu]<sup>+</sup>), 350.1867 (50, [L<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>), 206.0539 (60, [(L<sub>2</sub>)Cu]<sup>2+</sup>). **EA** (C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, 930.87) ber. C 54.19, H 5.20, N 9.03 %; gef. C 54.24, H 5.52, N 9.04 %. **UV/Vis** (MeOH, *T* = 25 °C):  $\lambda$  ( $\varepsilon$ ) = 610 nm (100 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 372 nm (3900 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 261 nm (24400 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **ESR** inaktiv; Spuren des Monomers **6**(CI) erkennbar. **CCDC** 1504844.

# 3.6.8 12 bzw. [L<sub>2</sub>CuCl]



In der Glovebox wurde eine Lösung aus  $L_2$  (50.0 mg, 0.1 mmol) in MeOH (1 ml) und CuCl (14.2 mg, 0.1 mmol) in MeOH (1 ml) 3 d bei RT gerührt. Die gelbe Suspension wurde filtriert, das Filtrat eingeengt und mit DEE (5 ml) versetzt. Der gefällte Komplex wurde filtriert, mit dem vorher abgetrennten Pulver vereinigt und mit DEE gewaschen (2 x 5 ml). Nach Trocknung im Feinvakuum fiel **12** als sonnengelbes Pulver an (24.9 mg,

40 %). Diffusion von Diethyletherdampf in eine methanolische Lösung von **12** führte zu Kristallen in Form von gelben Stäbchen, die röntgenkristallografisch analysiert werden konnten.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) *m/z* (%): 859.1671 (10, [(**L**<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 821.1925 (50, (**L**<sub>2</sub>-2H)(**L**<sub>2</sub>-H)Cu<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 791.1821 (15, (**L**<sub>2</sub>-H)(**L**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH)Cu<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 412.1071 (30,[*M*-Cl]<sup>+</sup>), 350.1862 (15,[**L**<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>).

3.6.9 **13**(PF<sub>6</sub>) bzw. [(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu](PF<sub>6</sub>)



In der Glovebox wurde zu einer farblosen Suspension von L<sub>2</sub> (106.9 mg, 0.3 mmol) in MeCN (1.5 ml) eine farblose Lösung des Vorläufers [Cu(MeCN)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>) (114.6 mg, 0.3 mmol) in MeCN (1 ml) gegeben. Die Farbe der Mischung schlug nach gelb um. Die Lösung wurde 3 h bei RT gerührt,

der Komplex mit DEE (15 ml) gestürzt, filtriert und gewaschen. Nach der Trocknung im Feinvakuum verblieb  $13(PF_6)$  analysenrein als hellgelbes Pulver (124.3 mg, 45 %). Gelbe hexagonale Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung von  $13(PF_6)$  in MeCN innerhalb von einer Woche erhalten werden.

<sup>1</sup>**H-NMR** (200 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN): δ [ppm] = 8.52 (ddd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 4.9 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 1.9 Hz,  ${}^{5}J_{H,H}$  = 1.0 Hz, 4H, 16-H), 7.93 (m, 4H, 14-H), 7.78 (m, 4H, 13-H), 7.62 (t,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 7.9 Hz, 2H, 7-H), 7.39 (ddd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 7.8 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 4.9 Hz,  ${}^{5}J_{H,H}$  = 1.3 Hz, 4H, 15-H), 7.26 (dd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 7.9 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2H, 6-H), 6.61 (dd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 7.9 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2H, 6-H), 6.61 (dd,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 7.9 Hz,  ${}^{4}J_{H,H}$  = 0.9 Hz, 2H, 8-H), 3.52 (m, 8H, 2-H), 3.11 (m, 4H, 1-H), 2.18 (s, 6H, 11-H), 1.07 ppm (s, 6H, 4-H).  ${}^{13}$ C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.3 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN): δ [ppm] = 165.05 (12-C), 164.68 (5-C), 160.91 (9-C), 149.89 (16-C), 138.18 (14-C), 137.48 (7-C), 123.69 (13-C), 1223.29 (15-C), 120.69 (8-C), 119.52 (6-C), 67.95 (2-C), 58.64 (10-C), 46.17 (3-C), 27.23 (11-C), 19.18 ppm (4-C).<sup>[a] 19</sup>F-NMR (188 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN): δ = -72.50 ppm (d,  ${}^{2}J_{FP}$  = 708 Hz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).  ${}^{31}$ P-NMR (81 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN): δ =

<sup>&</sup>lt;sup>[a]</sup> Die Zuordnung der Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum basierte auf H,H-COSY-, H,C-HSQC- und H,C-HMBC-Spektren.

-144.16 ppm (sept,  ${}^{2}J_{PF} = 710$  Hz,  $PF_{6}^{-}$ ). **HR-MS** (ESI(+), MeOH) m/z (%): 821.1929 (98,  $[(L_{2}-2H)(L_{2}-H)Cu_{2}]^{+}$ ), 411.1000 (100,  $[(L_{2}-H)Cu]^{+}$ ), 350.1867 (98,  $[L_{2}+H]^{+}$ ). **EA** (C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>CuN<sub>6</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>P · 4 H<sub>2</sub>O, 979.44) ber. C 51.51, H 5.56, N 8.58 %; gef. C 51.48, H 5.66, N 8.51 %. **UV/Vis** (MeOH, T = 25 °C):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 428 nm (2400 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 363 nm (5400 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>). **UV/Vis** (MeOH, T = -78 °C):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 444 nm (2700 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 374 nm (5800 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 322 nm (7400 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>), 248 nm (24000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

3.6.10 **11'**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> bzw. [(**L**<sub>2</sub>–H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>



Lösen von  $13(PF_6)$  in MeOH an Luft führte zu einem schlagartigen Farbumschlag nach grün. Langsames Verdampfen des Lösemittels resultierte in Einkristallen des Komplexes  $11'(PF_6)_2$ , die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.  $11'(PF_6)_2$ kristallisierte solvatfrei in Form von violetten Blöcken. Der

gleiche Komplex konnte durch Zugabe von **DTBQ** (2.4 mg, 11.0  $\mu$ mol) in eine Lösung von **13**(PF<sub>6</sub>) (20.0 mg, 22.0  $\mu$ mol) in MeOH (1 ml) in der Glovebox erhalten werden. Diffusion von DEE in die Reaktionslösung führte zu Einkristallen, deren röntgenographische Analyse die Identität der Kristallstrukturen belegte.

**HR-MS** (ESI(+), MeOH) m/z (%): 411.1005 (100,  $[(L_2-H)Cu]^+)$ , 350.1867 (80,  $[L_2+H]^+)$ , 206.0539 (95,  $[(L_2)Cu]^{2+}$ ). **UV/Vis** (MeOH, T = 25 °C):  $\lambda$  ( $\varepsilon$ ) = 612 nm, 428 nm, 372 nm, 262 nm.

# 4. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden neben verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen des neuen vierzähnigen Liganden **Py<sub>3</sub>OH** ( $\equiv$  **L**<sub>1</sub>) und des von ÜNAL entwickelten fünfzähnigen Liganden **Py<sub>3</sub>(OH)**<sub>2</sub> ( $\equiv$  **L**<sub>2</sub>) zwei neue Modellsysteme für Catechol-Oxidase vorgestellt, die hinsichtlich ihrer Aktivität, Kinetik und ihres Katalysemechanismus untersucht wurden. Dabei wurde ein neuer, in der Literatur bisher nicht beschriebener Einfluss von zusätzlich dargebotenem Sauerstoff auf die Reaktivität der Katalysatoren gefunden.



**Abbildung 34**. Die Liganden **Py<sub>3</sub>OH** und **Py<sub>3</sub>N**: Die Synthese erfolgt per Variation der von ÜNAL entwickelten Route zur Darstellung von **Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub>**; (i) *n*-BuLi, 2-Fluorpyridin, 2,6-Dichlorpyridin; (ii) Et-MgCl, Fe(acac)<sub>3</sub>; (iii) CH<sub>2</sub>O, 150 °C, 10 bar, 5 d; (iv) <sup>i</sup>Prop-MgCl, Fe(acac)<sub>3</sub>; (v) CH<sub>2</sub>O, 120 °C, 8 bar, 1 d.

Auf dem von ÜNAL entwickelten Syntheseweg zur Darstellung des pentadentaten Liganden Py<sub>3</sub>N<sub>2</sub> wird die Stufe von L<sub>2</sub> durchlaufen. Variation der eingesetzten Edukte führte zur erfolgreichen Synthese des Zielliganden L<sub>1</sub> mit einer Gesamtausbeute von 20 % (bezogen auf 2-Ethylpyridin). Diese ist im Grammmaßstab reproduzierbar. Mit angeschlossener Mesylierung der Hydroxylfunktion, Substitution durch Azid und Reduktion zum Amin (Py<sub>3</sub>N) konnte die Syntheseroute vollständig auf das neue System übertragen werden. Alle Zwischenstufen wurden vollständig charakterisiert. Es wurden somit zwei neue vierzähnige Liganden (Py<sub>3</sub>OH und Py<sub>3</sub>N) mit verschieden gemischten Donorsätzen dargestellt.

Sowohl die Zielverbindung L<sub>1</sub> als auch der fünfzähnige Ligand L<sub>2</sub> zeichnen sich durch ihren gemischten N/O-Donorsatz aus und werden den Anforderungen an Liganden für potentiell aktive Modellsysteme der CatOx gerecht (Imin- und Sauerstoff-Donoren, Rigidität, aber ausreichende Flexibilität für Substratangriff, Möglichkeit der zwischenzeitlichen Generierung freier Koordinationsstellen am Metall-Zentrum). Zunächst wurden beide Liganden hinsichtlich ihrer Koordinationschemie gegenüber Übergangmetallen untersucht. Die Komplexierung von  $L_1$  mit Kupfer(II)- und Zink(II)-Salzen führte in hohen Ausbeuten zu entsprechenden sauerstoffstabilen Komplexen, dargestellt in Abbildung 35. Die Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und röntgenkristallografisch bestätigt. Der Diamagnetismus des Zink(II)-Komplexes **2** erlaubte zusätzliche Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.



Abbildung 35. Synthetisierte einkernige Komplexe des Liganden L<sub>1</sub>.

Verwendung der Chlorid-Salze führte zu vierfach koordinierten Metallzentren. Dabei waren lediglich zwei der drei Pyridin-Donoren des tetradentaten Liganden an der Koordination beteiligt. Die Wahl des Gegenions steuerte die Anzahl koordinierter Donoren. So führte die Verwendung eines Perchlorat-Anions zur Beteiligung aller vier Donoratome des Chelatliganden an der Koordination.

Umsetzung von L<sub>2</sub> mit Cu<sup>II</sup>-, Fe<sup>II</sup>- und Fe<sup>III</sup>-Salzen führte in sehr guten Ausbeuten zu den in Abbildung 36 dargestellten einkernigen Komplexverbindungen. Es handelt sich ausnahmslos um oktaedrisch koordinierte Metall-Ionen mit einem variablen Liganden an sechster Koordinationsstelle, wie durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden konnte.



Abbildung 36. Synthetisierte und charakterisierte einkernige Komplexe des Liganden L2.

Im Falle der Eisen-Komplexe spannen die Donor-Atome nahezu regelmäßige Koordinationsoktaeder auf  $(0.13 < S(O_h) < 1.23)$ . Die Cu<sup>II</sup>-Komplexe zeigen eine durch Jahn-Teller-Verzerrung hervorgerufene axiale Streckung der Polyeder.

Neben den gezeigten Komplexverbindungen von L<sub>2</sub> waren ebenfalls oxidationsempfindliche Cu<sup>I</sup>-Komplexe zugänglich (siehe Abbildung 36). Verwendung koordinierender Gegenionen resultierte in einer trigonal-planaren Koordination des Cu<sup>I</sup>-Kations (12). Umsetzung des Liganden mit [(MeCN)<sub>4</sub>Cu](PF<sub>6</sub>) führte zur analysenreinen und vollständig charakterisierten Verbindung 13(PF<sub>6</sub>) mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2. Als diamagnetische Verbindung eignete sie sich unter streng anaerober Handhabung für NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines neuen Modellsystems der Catechol-Oxidase, was die Darstellung eines zweikernigen Komplexes beinhaltete. Dinuklearität wurde durch einen Überschuss an Base und anschließenden Zusatz des Kupfer(II)-Salzes aufgebaut. Dabei basierte die Deprotonierung einer Hydroxylfunktion in erster Linie auf der Eigenschaft der Cu<sup>2+</sup>-Ionen, als Kationensäure zu fungieren und wurde von der Base NEt<sub>3</sub> assistiert. **L**<sub>1</sub> oder **L**<sub>2</sub> zu deprotonieren, gelang ausschließlich in Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen (**4**(Cl)<sub>2</sub>, **11**(Cl)<sub>2</sub> und **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) oder Eisen(III)-Ionen (**10**). Alle Koordinationsversuche mit Kupfer(I)- oder Eisen(II)-Salzen schlugen fehl, was auf fehlendes kationensaures Verhalten zurückgeführt und mit Hilfe des Pearson-Konzepts plausibilisiert werden kann.

Zusammenfassung



**Abbildung 37.** Synthetisierte und vollständig charakterisierte zweikernige  $Cu^{II}Cu^{II}$ -Komplexe unter Verwendung von L<sub>1</sub> (4(Cl)<sub>2</sub>) und L<sub>2</sub> (11(Cl)<sub>2</sub> und 11'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>).

Bei den drei Komplexen handelt es sich um bis- $\mu$ -Alkoxido-verbrückte Cu<sup>II</sup>-Zentren, wie durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen belegt wurde. Die gezielt dargestellten zweikernigen Komplexe **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> weisen den gleichen an der Koordination beteiligten [N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]-Donorsatz auf. Im Falle von **11**(Cl)<sub>2</sub> zeigte die zweite, intakte Hydroxylfunktion eine Wechselwirkung zum Cu<sup>II</sup>-Zentrum. Mit Kupfer-Kupfer-Abständen von *d*(Cu···Cu) = 3.1 Å fallen beide Komplexe in den als ideal bezeichneten Bereich für aktive Modellsysteme.<sup>[79]</sup> Im Unterschied zu **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> wurde **11**'(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> durch Oxidation des einkernigen Cu<sup>I</sup>-Komplexes **13**(PF<sub>6</sub>) dargestellt. Unter Veränderung des Ligand-Metall-Verhältnisses kam es an Luft zur Deprotonierung einer Hydroxylfunktion und spontaner Bildung des dinuklearen Cu<sup>II</sup>-Komplexes. Hier wird die Flexibilität des Liganden L<sub>2</sub> deutlich: Die Kristallstruktur bestätigt, dass im Unterschied zum anderen zweikernigen Komplex, **11**(Cl)<sub>2</sub>, ein [N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]-Donorsatz an der Koordination eines Cu<sup>II</sup>-Ions beteiligt ist. Folglich ist es möglich, den Donor an fünfter Position zu variieren. Zusätzlich wurde die Oxidation UV/Vis-spektroskopisch verfolgt und die Bildung einer Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (*d-d*-Übergang bei  $\lambda = 622$  nm) beobachtet. Dies bestätigt die gelungene Oxidation des Cu<sup>II</sup>-Komplexes zur Cu<sup>II</sup>-Spezies.

Die Kupfer(II)-Komplexe **1**, **6**(Cl), **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> wurden ESR-spektroskopisch untersucht. Die einkernigen Verbindungen weisen ESR-Spektren axialsymmetrische Kristallfelder auf. Messung in methanolischem Glas ließ die Hyperfeinkopplung der Kupfer-Ionen erkennen, was die Bestimmung der *g*-Faktoren ermöglichte. In beiden Fällen handelt es sich um für einkernige Kupfer(II)-Komplexe typische ESR-Spektren. Die ESR-Spektren der zweikernigen Komplexe bestätigen, dass die Kupfer-Zentren antiferromagnetisch koppeln.

Diese vier Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Modellsysteme der CatOx genauer untersucht. Dafür wurde die kupfervermittelte Oxidation von 3,5-Ditertbutylcatechol (**C**) zu 3,5-Ditertbutylchinon (**Q**) UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Es konnte gezeigt werden, dass die einkernigen Komplexe **1** und **6**(Cl) keine katalytische Aktivität besitzen. Im Unterschied dazu stellen die zweikernigen Komplexe  $4(Cl)_2$  und  $11(Cl)_2$  sehr wohl Katalysatoren für die genannte Reaktion dar.

Die zweikernigen Komplexe zeigen deutliche Reaktivitätsunterschiede, welche auf strukturelle Divergenzen zurückzuführen sind. Zwar ist der selbe Donorsatz an der Koordination der Kupfer-Zentren beteiligt, jedoch sind die im Falle von  $11(Cl)_2$  zum Einsatz kommenden Donorsätze variabel. L<sub>2</sub> ist ausreichend flexibel, um unsymmetrische Koordination der Kupfer-Zentren zu erlauben und den Angriff des Substrates als zweizähniger Ligand sterisch zu ermöglichen: Seitenarme von L<sub>2</sub> fungieren offenbar als Zuschauer-Liganden. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu  $4(Cl)_2$  dar. Hier sind alle Donoren fest in der Koordination verankert. Fehlende Variation koordinierter Donoren erschwert den Angriff des Substrates und äußert sich in geringerer Reaktivität dieses Katalysators.

Alle vor Arbeitsbeginn beschriebenen Modellsysteme wurden in den Grenzen der homogenen Katalyse untersucht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stellte sich die Frage, was passiert, wenn diese Grenzen verlassen werden und gasförmiger Sauerstoff zusätzlich zur Verfügung gestellt wird. Dafür wurde der Umsatz der Reaktion über die Zeit unter Verwendung verschiedener Methoden der Sauerstoffzufuhr verfolgt. Es zeigte sich ein gravierender Effekt.



**Abbildung 38.** Produktbildung bei  $\lambda = 400$  nm in methanolischer Lösung von **11**(Cl)<sub>2</sub> ([**11**<sup>2+</sup>] = 6.9 µM) und **C** ([**C**] = 0.69 mM); in O<sub>2</sub>-gesättigtem MeOH (**Methode A**, graue Kurve), in O<sub>2</sub>-gesättigtem MeOH unter periodischem Einleiten von Sauerstoff mittels Pipette (**Methode B**, blaue Kurve), in O<sub>2</sub>-gesättigtem MeOH unter periodischem Einleiten von Sauerstoff mittels Glasfritte (**Methode C**, rote Kurve).

Periodisches Einleiten von Sauerstoff in die Lösung (**Methode B**) führte zu fünf Mal höherem Umsatz, als im Falle einer O<sub>2</sub>-gesättigten methanolischen Lösung (**Methode A**) beobachtet wurde.
Zusammenfassung

Erfolgte das Einleiten von Sauerstoff über eine Glasfritte (**Methode C**), konnte der Umsatz sogar um den Faktor 21 (!) gesteigert werden. Dieser Effekt wurde für beide Komplexe beobachtet. Die Reaktivitätssteigerung wird auf die dispergierten Gasbläschen, welche eine zusätzliche Sauerstoffquelle für die Katalyse darstellen, zurückgeführt, letztlich also auf einen in der Literatur bisher nicht beschriebenen Oberflächeneffekt im System flüssig/gasförmig.

Dieser Einfluss wurde ebenfalls bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten deutlich. Anwendung des Michaelis-Menten-Modells bestätigte, dass die Affinität zwischen Substrat und Komplex bei Variation der Art der Sauerstoffzufuhr unverändert bleibt. Im Unterschied dazu steigt die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei regelmäßigem Einleiten von zusätzlichem Sauerstoff um den Faktor sechs. Dies hat einen Anstieg der katalytischen Wechselzahl zur Folge. Eine Einordnung von **11**(Cl)<sub>2</sub> anhand seiner katalytischen Wechselzahl in eine Reihe beschriebener Modellsysteme (120 Komplexe) zeigt, dass der Komplex zu den weniger aktiven Systemen (wie 50 % der beschriebenen Modellsysteme) zählt. Allein durch das periodische Einleiten von Sauerstoff wird der Komplex zu einem moderat aktiven Katalysator.

Es konnte ein inhibierender Einfluss des gebildeten Produktes **Q** auf das Modellsystem **11**(Cl)<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Zusätzlich eingeleiteter Sauerstoff minimierte die Produkthemmung drastisch, was einen Anstieg des Umsatzes in gleicher Zeit bedingte. Dieser Befund lieferte die Erklärung für die Steigerung der maximalen Geschwindigkeit der Reaktion.

Des Weiteren wurden Einzelschritte der Reaktion genauer untersucht und ein möglicher Reaktionsmechanismus abgeleitet. Die Stöchiometrie der Reaktion wurde unter Nutzung der Reaktivität einer Peroxidase aufgeklärt. Zusätzlich gebildetes Produkt bestätigte die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Diese Methode wurde im Rahmen der Untersuchung von Modellsystemen der CatOx bisher nicht verwendet, bietet allerdings den Vorteil, einen direkten Nachweis von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu liefern. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass mindestens ein weiteres Produkt gebildet wird. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um H<sub>2</sub>O, so dass die durch **11**(Cl)<sub>2</sub> katalysierte Oxidation von **C** zur Bildung von **Q**, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O führt.

Im Unterschied zu den literaturbekannten Modellsystemen und der Funktionsweise des Enzyms verläuft die Oxidation von **C** zu **Q** unter Verwendung von  $\mathbf{11}(Cl)_2$  nicht über die Reduktion des Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplexes zur Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>-Spezies. Die Befunde der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen, das Verhalten des Komplexes in Anwesenheit von Protonen und die Resultate gezielter Oxidationsund Reduktionsversuche des Komplexes wurden abschließend in einem mechanistischen Postulat vereint (siehe Schema 19). Dieses liefert eine plausible Erklärung für die Bildung von **Q** und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

99



**Schema 19**. Postulierter Reaktionsmechanismus der Oxidation von C zu Q und  $H_2O_2$  unter Verwendung von **11**(Cl)<sub>2</sub> als Katalysator.

In einem ersten Schritt führt der Angriff des Substrats zur Protonierung der Alkoxido-Funktionen, welche ihren verbrückenden Charakter verlieren und als OH-Funktionen in der Ligandperipherie in "Wartestellung" gehen. Ein Zerfall des zweikernigen Komplexes wird nicht beobachtet, sodass das Substrat hier als Chelator wirken muss. Es wurde gezeigt, dass das erste Äquivalent **Q** erst in Anwesenheit von Sauerstoff gebildet wird. Dementsprechend wird in einem zweiten Schritt eine direkte Elektronenübertragung vom koordinierten Substrat auf die Disauerstoff-Einheit postuliert. Die gebildete Peroxido-Einheit würde dann die Funktion der Alkoxid-Arme des Chelators übernehmen und als Brücke zwischen den Kupfer-Zentren fungieren. Angeschlossene Deprotonierung der in Wartestellung befindlichen Hydroxylfunktionen resultiert in der Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und der Rückbildung des Katalysators in seiner ursprünglichen Form. Im Rahmen der Dissertation wurde ein außergewöhnliches Verhalten zweier neuer Modellsysteme der CatOx entdeckt. Allein durch Dargebot einer zusätzlichen Sauerstoffquelle (in Form von dispergiertem O<sub>2</sub>) konnte die Reaktivität der Katalysatoren **11**(Cl)<sub>2</sub> und **4**(Cl)<sub>2</sub> um ein Vielfaches gesteigert werden. Die Übertragbarkeit dieses Effektes auf zwei literaturbekannte, vielzitierte Modellsysteme gibt einen Hinweis darauf, dass es sich vermutlich um ein grundsätzliches, in der Literatur aber bisher nicht beschriebenes Reaktionsverhalten handelt. Dies eröffnet einen neuen Blickwinkel auf die Möglichkeiten, die Effizienz von Modellsystemen der CatOx zu verbessern.

Zu Beginn dieser Arbeit ist die Frage formuliert, ob es eine Rolle für die Aktivität eines Modellsystems der CatOx spielt, wenn die Grenzen der homogenen Katalyse verlassen werden, wenn also in Anlehnung an die Sauerstoffquelle der Natur (die Atmosphäre) O<sub>2</sub> als Gas für die Reaktion in zuvor schon sauerstoffgesättigter Lösung zusätzlich zur Verfügung gestellt wird. Diese Frage ist im Lichte der hier vorgelegten Ergebnisse mit einem eindeutigen "Ja!" zu beantworten.

#### 5. AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit bietet eine Vielzahl verschiedener Anknüpfungspunkte, von denen ausgehend Beobachtetes mit weiteren Befunden gestützt, offene Fragen geklärt oder neue Projekte eröffnet werden können.

Die Arbeit beschreibt einen in der Literatur bisher nicht berichteten Effekt, wodurch die Reaktivität von Modellsystemen der CatOx gesteigert werden kann; vier solche Systeme wurden untersucht. Um die allgemeine Gültigkeit dieses Effekts weiter zu untermauern, sollten zusätzliche literaturbekannte Modellsysteme synthetisiert und hinsichtlich ihres Verhaltens in Gegenwart zusätzlich zur Verfügung gestellten Sauerstoffs untersucht werden. Dabei wäre zu klären, ob die Reaktivitätssteigerung ebenfalls aus Absenkung der Produkthemmung resultiert. Ist dies der Fall, so kommt diesem Effekt (Reaktivitätssteigerung durch Erhöhung des Sauerstoff-Dargebots) eine Indikatorfunktion für die Produkthemmung von Modellsystemen zu. Ginge man hier einen Schritt weiter, so ist denkbar, dass diese Modellsysteme demselben Reaktivitätssteigerung könnte also eine neuartige Methode zur Verifizierung des Reaktionsmechanismus darstellen.

Es ist in der Literatur beschrieben, dass redoxinaktive zweikernige  $Zn^{II}Zn^{II}$ -Komplexe ebenfalls Katalysatoren für die Oxidation von **C** zu **Q** sein können.<sup>[49,158]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das  $Cu^{2+}/Cu^{+}$ -Redoxsystem in gewählter Ligandumgebung nicht an der Katalyse beteiligt ist. Allerdings werden die Metallzentren benötigt, um die Substrate **C** und **O**<sub>2</sub> in räumliche Nähe zu bringen. Sollte den Metallzentren primär eine Strukturfunktion zukommen, müssten auch die redox-inaktiven zweikernigen  $Zn^{II}Zn^{II}$ -Komplexe der Liganden **L**<sub>1</sub> und **L**<sub>2</sub> dieselben Reaktivitäten zeigen wie die entsprechenden Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup>-Komplexe.

Mit der vorliegenden Arbeit ist ein erster Vorschlag für die Bildung von H<sub>2</sub>O als Produkt neben H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und **Q** gemacht. Der Nachweis ist allerdings bisher nicht erbracht. Hier wären massenspektrometrische Untersuchungen anzustellen, die die Bildung von H<sub>2</sub>O zeigen. Zusätzlich sollte bei Verwendung des zweifach deuterierten Substrats ein Signal auftreten, welches der Masse von D<sub>2</sub>O zuzuordnen ist und die Bildung von Wasser als stöchiometrisches Produkt belegt (siehe **Schema 20**). Darüber hinaus würde diese Untersuchung zeigen, dass die Protonen der Reaktion aus dem Substrat stammen müssen.



**Schema 20**. Postulierte Oxidation des zweifach deuterierten Catechol-Substrats unter Bildung von D<sub>2</sub>O als Nebenreaktion zur Bildung von D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dass  $H_2O_2$  bei der Oxidation von **C** zu **Q** unter Verwendung der vorgestellten Modellsysteme entsteht, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zweifelsfrei belegt. Eine Kupfer-Peroxido-Spezies konnte bisher allerdings nicht nachgewiesen werden. Auch hier wären massenspektrometrische Untersuchungen im Anaeroben nach gezielter Zugabe von isotopenmarkiertem Sauerstoff äußerst interessant. Perspektivisch könnte sowohl die postulierte Peroxido-Spezies nachgewiesen, als auch die Abspaltung von deuteriertem Wasserstoffperoxid beobachtet werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Spektroskopie. Zum einen könnten Resonanz-Raman-Messungen angestellt werden, um die v(O-O)-Streckschwingung nachzuweisen oder UV/Vis-spektroskopische Messungen, um charakteristische Absorptionsbanden der Peroxido-Spezies zu detektieren. Gängig ist dabei die Messung bei tiefer Temperatur in aprotischen Lösemitteln wie DCM, MeCN oder Aceton.<sup>[128,159–162]</sup>

Nach der hier erhobenen Befundlage ist für die synthetisierten Modellsysteme **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> die Beteiligung einer Cu<sup>1</sup>-Spezies an der Oxidation von **C** zu **Q** auszuschließen. Die gezielte Synthese eines zweikernigen Kupfer(I)-Komplexes gelang nicht, da mutmaßlich Cu<sup>1</sup> eine zu schwache Kationensäure ist und/oder die Sauerstoffatome zu harte Donoren sind. Um ein Modellsystem zu erhalten, welches dem Mechanismus der Natur folgt, also über eine Cu<sup>1</sup>-Spezies verläuft und H<sub>2</sub>O als stöchiometrisches Produkt liefert, muss die Ligandumgebung variiert werden. Es sollten Donoren gewählt werden, die das Metallzentrum in niedriger Oxidationsstufe stabilisieren können. So könnte ausgehend von **Py<sub>3</sub>OMs** (oder **Py<sub>3</sub>OMs<sub>2</sub>**) der Sauerstoff-Donor in einer zweistufigen Synthese in eine Thiol-Funktion überführt werden.<sup>[163]</sup>



**Schema 21**. Mögliche Syntheseroute zur Überführung einer Mesyl-Gruppe in eine Thiol-Funktion.

Deprotonierung mit einer starken Base wie NaH ergäbe dann einen Thiolat-Donor, der als weicher Ligand, im Gegensatz zu Alkoxido-Donoren, in der Lage wäre, Kupfer(I)-Zentren zu stabilisieren. Dieser deprotonierte Ligand kann in Analogie zur Darstellung der zweikernigen Komplexe **4**(Cl)<sub>2</sub> und **11**(Cl)<sub>2</sub> mit einem Kupfer(II)-Salz umgesetzt werden.

Erste theoretische Rechnungen zeigen, dass der zweikernige Kupfer(II)-Thiolat-Komplex Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> des deprotonierten Liganden Py<sub>3</sub>S stabil ist.<sup>[a]</sup>



Abbildung 39. Optimierte Struktur eines (hypothetischen) zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes  $Cu_2S_2$  des (bisher unbekannten) Liganden  $Py_3S$  (Austausch des Alkoxido-Donors in  $L_1$  gegen eine Thiolat-Funktion).

Im Zentrum des Komplexes befände sich das bekannte Strukturmotiv zweier verbrückter Cu<sup>II</sup>-Ionen. Der Austausch der Alkoxido- gegen Thiolat-Donoren lässt einen spitzeren Winkel der ((Cu-S-Cu) = 97.1 °; rautenförmigen Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Anordnung erwarten vgl. 4(Cl)<sub>2</sub>  $(Cu1-O1-Cu1') = 103.56(1)^{\circ}),$ ebenso einen größeren Kupfer-Kupfer-Abstand wie  $(d(Cu\cdots Cu) = 3.51 \text{ Å}; \text{ vgl. } 4(Cl)_2 d(Cu\cdots Cu) = 3.054(1) \text{ Å}).$  Diese Änderung der Geometrie sollte zur Aufhebung der antiferromagnetischen Kopplung beider Kupfer(II)-Zentren führen. Laut DFT-Rechnungen besitzen die Cu<sup>II</sup>-Ionen jeweils zwei ungepaarte Valenzelektronen und befinden sich im Triplett-Zustand. Sie koppeln ferromagnetisch miteinander. Ein Vergleich der Struktur mit literaturbekannten Modellsystemen der CatOx lässt die Annahme zu, dass sich der Komplex als Katalysator für die Oxidation von Catecholen eignen wird.<sup>[136,164]</sup>

Interessant wäre es nun, den zweikernigen Kupfer(II)-Komplex  $Cu_2OS$  darzustellen, dessen Koordinationsumgebung von deprotoniertem  $L_1$  und  $Py_3S$  gebildet wird. Die Mischung aus

<sup>&</sup>lt;sup>[a]</sup> Grundlage für die DFT-Rechnung zur Struktur bildeten die Kristallstrukturdaten von **4**(Cl)<sub>2</sub>, in denen die Alkoxid-Einheiten gegen Thiol-Einheiten ausgetauscht wurden. Die Optimierung erfolgte mittels BP86-D3 unter Verwendung des großen Basissatzes TZVP. Lösemittelmoleküle in der Umgebung wurden berücksichtigt (COSMO, MeOH). Die *broken symmetry*-Rechnung erfolgte unter Verwendung des Funktionals B3LYP mit TZVP als Basissatz.

Thiolat- und Alkoxid-Donor im Zentrum des Moleküls bietet gegenüber den Komplexen der Typen **Cu**<sub>2</sub>**O**<sub>2</sub> und **Cu**<sub>2</sub>**S**<sub>2</sub> einen erheblichen Vorteil: Die Donoren stabilisieren verschiedene Oxidationszustände des Kupfer-Ions unterschiedlich gut. So könnten Thiolat- und Alkoxido-Funktion Kupfer-Zentren der Oxidationsstufen +1 und +2 verbrücken. Sollte dieser Komplex ein Modellsystem für CatOx sein, so ist ein dem natürlichen System entsprechender Reaktionsmechanismus sehr wahrscheinlich, da beide Wertigkeitsstufen des Kupfer-Ions stabilisiert werden können. Auch hier zeigen erste DFT-Rechnungen<sup>a</sup> für den zweikernigen Kupfer(II)-Komplex **Cu**<sub>2</sub>**OS** Interessantes: Es kommt zur Ausbildung des bekannten Strukturmotivs im Zentrum des Moleküls und zur Kombination von Strukturparametern beider Komplexgerüste, **Cu**<sub>2</sub>**O**<sub>2</sub> und **Cu**<sub>2</sub>**S**<sub>2</sub>.



Abbildung 40. Optimierte Struktur des (hypothetischen) zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes  $Cu_2OS$  mit deprotonierten Liganden  $L_1$  und  $Py_3S$ .

So bildet sich bei Verbrückung über eine Thiolat-Funktion ein spitzerer Winkel aus ((Cu-S-Cu) = 89.4 °) als bei Beteiligung eines Alkoxid-Donors ((Cu-O-Cu) = 108.4 °). Der Abstand der Kupfer-Zentren liegt mit *d*(Cu···Cu) = 3.27 Å genau in der Mitte zwischen den jeweils homoleptischen Komplexen. Gleiches gilt für die magnetischen Eigenschaften. Die DFT-Rechnungen zeigen weder antiferromagnetische noch ferromagnetische Kopplung der Kupfer-Zentren. Wahrscheinlich kommt es zu keiner Kopplung, d. h. die Kupfer-Zentren lägen unabhängig voneinander im Singulett-Zustand vor. Aufschluss über den Spinzustand der Kupferzentren gäbe die ESR-Spektroskopie.

Neben der Untersuchung der neuen Komplexe hinsichtlich ihrer Eignung als Modellsysteme der CatOx sollte der Versuch unternommen werden, Reaktivität und Struktur-/Geometrieänderung – isoliert von anderen Parametern – miteinander zu korrelieren, d. h. eine Struktur-Wirkungsbeziehung aufzustellen.

Wie bereits erwähnt, lässt die Verwendung eines Liganden mit Thiol-/Thiolat-Funktion die Stabilisierung zweikerniger Cu<sup>l</sup>-Verbindungen wahrscheinlich werden. Der Reiz solcher Verbindungen liegt in der Möglichkeit, gezielt reaktive Cu-O-Spezies darstellen und womöglich isolieren zu können, die die katalytisch aktiven Komplexe als Zwischenstufe bei der Oxidation von C zu Q durchlaufen. Dies könnte sowohl durch Reduktion der zweikernigen Kupfer(II)-Komplexe geschehen, als auch durch Umsetzung der deprotonierten Liganden mit Kupfer(I)-Vorläuferverbindungen. Resultierende zweikernige Kupfer(I)-Komplexe können anschließend mit einer "definierten" Menge Sauerstoff bei tiefer Temperatur umgesetzt und die Oxidation spektroskopisch verfolgt werden. Kristallisationsversuche, ebenfalls bei tiefer Temperatur, können angeschlossen werden. Versuche zum Nachweis einer Peroxido-Spezies mit Hilfe der Massenspektrometrie oder durch Resonanz-Raman-Messungen sollten dabei eindeutige Ergebnisse liefern können. Intensive Bemühungen auf diesem Gebiet wurden bereits im Bereich der Modellierung der Tyrosinaseaktivität unternommen.<sup>[21]</sup>

Zusätzlich eröffnet sich durch diese neuen Komplexe ein weiteres, sehr interessantes Forschungsfeld: die Modellierung der N<sub>2</sub>O-Reduktase. Dieses Enzym katalysiert die Reduktion von Distickstoffmonoxid (Lachgas) zu Distickstoff. Dies ist eine für den Schutz der Umwelt und zur Einhegung des Klimawandels wichtige Reaktion, denn als Treibhausgas trägt N<sub>2</sub>O zum Ozonabbau bei. Die Struktur des aktiven Zentrums der N<sub>2</sub>O-Reduktase ist erst seit wenigen Jahren aufgeklärt: Ein Cu<sub>A</sub>-Zentrum ist von zwei Cu<sub>Z</sub>-Einheiten umgeben (d(Cu<sub>A</sub>···Cu<sub>Z1</sub>) = 10 Å und d(Cu<sub>A</sub>···Cu<sub>Z2</sub>) = 40 Å).<sup>[165]</sup> Cu<sub>Z</sub>-Zentren zeichnen sich durch S-verbrückte Kupfer-Ionen aus.

# 6. ANHANG

#### 6.1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

[D₃]MeCN	deuteriertes Acetonitril
abs.	absolut
Äquiv.	Äquivalent
ber.	berechnet
С	3,5-Ditertbutylcatechol
CatOx	Catechol-Oxidase
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
CDCl <sub>3</sub>	deuteriertes Chloroform
COSY	correlation spectroscopy
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DEE	Diethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
ESR	Elektronenspinresonanz
Fe(acac)₃	Tris(acetylacetonato)eisen(III)
GI.	Gleichung
Glu	Glutaminsäure
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCI	Salzsäure
НМВС	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HR	hochauflösend
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hünig-Base	N,N-Diisopropylethylamin
HWB	Halbwertsbreite

ILCT	intraligand charge transfer
LMCT	ligand-to-metal charge transfer
m	mittel
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MLCT	metal-to-ligand charge transfer
MS	Massenspektrometrie
МТВЕ	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NaHCO <sub>3</sub>	Natriumhydrogencarbonat
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OTf	Triflat
Q	3,5-Ditertbutylchinon
RT	Raumtemperatur
5	Singulett
sst	sehr stark
st	stark
t	Triplett
td	Triplett vom Dublett
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbares Licht
vgl.	vergleiche
VS.	versus

#### 6.2 KRISTALLOGRAFISCHE DATEN

# 6.2.1 **Py<sub>3</sub><sup>i</sup>Prop**

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>
molare Masse/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	303.40
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.24 x 0.17 x 0.07
Farbe und Beschreibung	farblose Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	9.03280(10)
b/Å	8.33420(10)
c/Å	21.94149(3)
α/°	90
в/°	91.6820(10)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	1651.10(4)
Z	4
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.221
μ/mm <sup>-1</sup>	0.565
<i>Т/</i> К	150.00(10)
F(000)	648
gemessene Reflexe	9609
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	2960
$\Theta_{\min}/^{\circ}, \ \Theta_{\max}/^{\circ}$	4.03, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	2960, 0, 230
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0372
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0898
GoF S	1.045
$\Delta \varrho_{\rm fin}({\rm max/min})/{\rm e}\cdot{\rm \AA}^{-3}$	0.210/-0.235
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)
CCDC	1504841

#### 6.2.2 L<sub>1</sub> bzw.[Py<sub>3</sub>OH]

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	333.42
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.13 x 0.07
Farbe und Beschreibung	farblose Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	11.8386(2)
b/Å	8.28890(10)
c/Å	18.4946(3)
α/°	90
<i>в</i> /°	100.6750(10)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	1783.45(5)
Z	4
ℓ <sub>ber</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	1.242
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.611
Т/К	150.00(10)
F(000)	712
gemessene Reflexe	6312
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	3195
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	4.11, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	3195, 2, 254
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0427
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1010
GoF S	1.057
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	0.372/-0.235
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)
CCDC	1504842

#### 6.2.3 **1** bzw. [(L<sub>1</sub>)Cu(Cl)<sub>2</sub>]

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{42}H_{46}Cl_4Cu_2N_6O_2$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	935.73
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.19 x 0x17 x 0.12
Farbe und Beschreibung	grüne Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
a/Å	15.5222(7)
b/Å	8.9327(3)
c/Å	31.1781(12)
α/°	90
в/°	103.051(4)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	4211.3(3)
Z	4
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.476
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.928
T/K	150.00(10)
F(000)	1928
gemessene Reflexe	24531
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	7591
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	2.91, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	7591, 0, 511
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0558
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1509
GoF S	1.087
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	0.640/-0.815
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung (SHELXL-97)
CCDC	1504846

#### 6.2.4 **2** bzw. [(**L**<sub>1</sub>)Zn(Cl)<sub>2</sub>]

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{21}H_{23}Cl_2N_3OZn$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	469.69
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.22 x 0.19 x 0.05
Farbe und Beschreibung	farblose Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a/Å	14.8643(6)
b/Å	9.9177(3)
c/Å	14.4803(6)
α/°	90
<i>6</i> /°	90.42(4)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	2134.61(14)
Z	4
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.462
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.028
Т/К	150.00(10)
F(000)	968
gemessene Reflexe	12374
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	3776
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	2.97, 67.47
Daten, Einschränkungen, Parameter	3776, 0, 260
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0797
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1953
GoF S	1.048
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	0.707/-2.043
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{25}H_{34}Cl_2CuN_4O_{11}$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	701.00
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.26 x 0.16 x 0.03
Farbe und Beschreibung	blaue Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a/Å	16.6678(3)
b/Å	15.0973(3)
c/Å	15.1057(3)
α/°	90
в/°	90.495(2)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	3046.15(11)
Z	4
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.529
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.185
Т/К	150.00(10)
F(000)	1452
gemessene Reflexe	19661
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	5489
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	2.65, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	5489, 30, 436
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0720
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1698
GoF S	1.058
$\Delta \varrho_{\rm fin}({\rm max/min})/{\rm e} \cdot {\rm \AA}^{-3}$	1.381/-0.523
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

# 6.2.5 **3**(ClO<sub>4</sub>) bzw. [(L<sub>1</sub>)Cu(DMF)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · MeOH

# 6.2.6 **4**(Cl)<sub>2</sub> bzw. [(**L**<sub>1</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> · 4 MeOH

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{46}H_{60}Cl_2Cu_2N_6O_6$
molare Masse/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	990.98
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.27 x 0.19 x 0.05
Farbe und Beschreibung	grüne Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a/Å	11.7164(5)
b/Å	10.6159(4)
c/Å	18.6171(8)
α/°	90
<i>в</i> /°	101.240(4)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	2271.18(16)
Z	2
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.449
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.682
Т/К	150.00(10)
F(000)	1036
gemessene Reflexe	12469
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	4078
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	3.85, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	4078, 0, 286
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0711
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1676
GoF S	1.071
$\Delta \varrho_{\text{fin}}(\text{max/min}) / e \cdot A^{-3} / e \cdot Å^{-3}$	1.438/-1.038
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)
CCDC	1504843

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{42}H_{47}Cl_4Cu_3N_6O_4$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	1032.28
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.12 x 0.12 x 0.07
Farbe und Beschreibung	grüne Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a/Å	18.7174(3)
b/Å	14.4332(2)
c/Å	16.2963(3)
α/°	90
в/°	90.154(2)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	4402.46(12)
Z	4
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.557
μ/mm <sup>-1</sup>	4.309
Т/К	150.00(10)
F(000)	2112
gemessene Reflexe	29418
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	7937
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	2.36, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	7937, 17, 597
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0832
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1904
GoF S	1.227
$\Delta \varrho_{\rm fin}({\rm max/min})/{\rm e} \cdot {\rm \AA}^{-3}$	1.957/-0.782
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

#### 6.2.7 **5**(Cl) bzw. [(L<sub>1</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(Cl)<sub>3</sub>](Cl) · 2 MeOH

# 6.2.8 **6**(Cl) bzw. [(L<sub>2</sub>)Cu(Cl)](Cl) · MeOH

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{22}H_{27}Cl_2Cu_2N_3O_3$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	515.91
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.31 x 0.18 x 0.09
Farbe und Beschreibung	grüne Stäbchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	9.16210(10)
b/Å	14.19970(10)
c/Å	17.2946(2)
α/°	90
<i>в</i> /°	96.6500(10)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	2234.87(4)
Z	4
ℓ <sub>ber</sub> /g · cm <sup>-3</sup>	1.533
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.826
Т/К	150.00(10)
F(000)	1068
gemessene Reflexe	8271
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	4003
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	4.04, 67.49
Daten, Einschränkungen, Parameter	4003, 0, 295
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0405
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1038
GoF S	1.069
$\Delta \varrho_{\text{fin}}(\text{max/min}) / e \cdot A^{-3} / e \cdot Å^{-3}$	0.381/-0.677
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(SHELXL-97)
CCDC	1504845

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{22}H_{27}CICuF_6N_3O_3P$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	625.43
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.24 x 0.24 x 0.12
Farbe und Beschreibung	blaue Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	PĪ
a/Å	8.2963(3)
b/Å	12.7419(4)
c/Å	13.0310(4)
α/°	99.140(3)
β/°	103.344(3)
γ/°	102.497(3)
V/Å <sup>3</sup>	1276.57(7)
Z	2
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.627
μ/mm <sup>-1</sup>	3.447
T/K	150.00(10)
F(000)	638
gemessene Reflexe	7928
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	4571
$\Theta_{\min}/^{\circ}, \ \Theta_{\max}/^{\circ}$	3.57, 67.47
Daten, Einschränkungen, Parameter	4571, 0, 345
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0495
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1336
GoF S	1.069
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	0.643/-0.679
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

# 6.2.9 **6**(PF<sub>6</sub>) bzw. [(L<sub>2</sub>)Cu(Cl)](PF<sub>6</sub>) · MeOH

# 6.2.10 **7**(OTf)<sub>2</sub> bzw. [(L<sub>2</sub>)Fe(MeCN)](OTf)<sub>2</sub> · DEE

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{29}H_{36}F_{6}FeN_{4}O_{9}S_{2}$
molare Masse/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	818.59
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.23 x 0.04 x 0.02
Farbe und Beschreibung	orange Nadeln
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a/Å	21.7661(11)
b/Å	14.4352(6)
c/Å	22.6851(10)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	7127.6(6)
Z	8
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.526
μ/mm <sup>-1</sup>	5.274
T/K	150.00(10)
F(000)	3376
gemessene Reflexe	25813
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	6426
$\Theta_{\min}/^{\circ}, \ \Theta_{\max}/^{\circ}$	3.90, 67.49
Daten, Einschränkungen, Parameter	6426, 0, 470
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1339
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.2122
GoF S	1.022
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	0.862/-0.614
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(SHELXL-97)

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{22}H_{27}Br_2FeN_3O_3$
molare Masse/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	597.14
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.48 x 0.10 x 0.01
Farbe und Beschreibung	gelbe Stäbchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	9.4162(4)
b/Å	14.3948(6)
c/Å	17.3208(7)
α/°	90
<i>6</i> /°	93.677(4)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	2342.90(17)
Z	4
<i>Q</i> <sub>ber</sub> /g · cm <sup>−3</sup>	1.693
$\mu/\text{mm}^{-1}$	9.395
<i>Т/</i> К	150.00(10)
F(000)	1200
gemessene Reflexe	14154
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	4225
⊖ <sub>min</sub> /°, ⊖ <sub>max</sub> /°	4.00, 67.48
Daten, Einschränkungen, Parameter	4225, 0, 295
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0703
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1457
GoF S	1.060
$\Delta \rho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	0.886/-1.237
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

# 6.2.11 **8**(Br) bzw. [(L<sub>2</sub>)Fe(Br)](Br) · MeOH

# 6.2.12 **9**(BF<sub>4</sub>) bzw. [(L<sub>2</sub>)Fe(F)](BF<sub>4</sub>) · DEE

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{46}H_{56}B_2F_{10}Fe_2N_6O_5$
molare Masse/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	1096.29
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.46 x 0.16 x 0.11
Farbe und Beschreibung	gelbe Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	ΡĪ
a/Å	8.7259(3)
b/Å	11.3792(4)
c/Å	14.3645(5)
α/°	112.934(3)
в/°	106.104(3)
γ/°	90.266(3)
V/Å <sup>3</sup>	1251.73(8)
Z	1
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.454
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.416
T/K	150.00(10)
F(000)	566
gemessene Reflexe	9123
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	4499
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	4.27, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	4499, 31, 345
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0485
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1321
GoF S	1.012
$\Delta \varrho_{\rm fin}({\rm max/min})/{\rm e}\cdot{\rm \AA}^{-3}$	1.184/-0.354
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

6.2.13	<b>10</b> bzw. [(L <sub>2</sub> –2H)Fe(Cl)] ·	NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>
--------	---	---------------------------------

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{21}H_{25}CIF_6FeN_4O_2P$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	601.72
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.18 x 0.13 x 0.06
Farbe und Beschreibung	gelbe Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a/Å	22.2356(7)
b/Å	12.6991(3)
c/Å	19.2468(5)
α/°	90
в/°	113.514(4)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	4983.5(2)
Z	8
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.604
$\mu/\text{mm}^{-1}$	7.113
T/K	150.00(10)
F(000)	2456
gemessene Reflexe	9410
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	4498
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	4.10, 67.49
Daten, Einschränkungen, Parameter	4497, 6, 368
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0624 (vorläufig)
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1528 (vorläufig)
GoF S	1.341 (vorläufig)
$\Delta \varrho_{\rm fin}({\rm max/min})/{\rm e}\cdot{\rm \AA}^{-3}$	2.331/-0.484
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)
Anmerkung	Restelektronendichte, die nicht eindeutig
	zugeordnet werden kann
	Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein
	fehlgeordnetes H <sub>2</sub> O-Molekül, dessen Protonen
	nicht lokalisierbar sind.

# 6.2.14 **11**(Cl)<sub>2</sub> bzw. [(L<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> · MeOH

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{43}H_{46}Cl_2Cu_2N_6O_5$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	924.84
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.22 x 0.09 x 0.05
Farbe und Beschreibung	grüne Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	ΡĪ
a/Å	10.6122(6)
b/Å	10.6632(5)
c/Å	10.9639(6)
α/°	71.4032(5)
в/°	66.959(5)
γ/°	17.019(5)
V/Å <sup>3</sup>	1053.12(10)
Z	1
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.458
μ/mm <sup>-1</sup>	2.837
Т/К	150.00(10)
F(000)	478
gemessene Reflexe	6640
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	3788
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	4.49, 67.50
Daten, Einschränkungen, Parameter	3788, 1, 279
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0700
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1760
GoF S	1.085
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	2.300/-1.337
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung (SHELXL-97)
CCDC	1504844

#### 6.2.15 **12** bzw. [(L<sub>2</sub>)Cu(Cl)]

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{42}H_{46}Cl_2Cu_2N_6O_4$
molare Masse/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	896.83
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.26 x 0.11
Farbe und Beschreibung	gelbe Stäbchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	12.8784(5)
b/Å	8.6173(3)
c/Å	18.9158(7)
α/°	90
<i>6</i> /°	106.375(4)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	2014.07(13)
Z	2
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.479
μ/mm <sup>-1</sup>	2.927
T/K	150.00(10)
F(000)	928
gemessene Reflexe	12039
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	3632
Θ <sub>min</sub> /°, Θ <sub>max</sub> /°	4.86, 67.47
Daten, Einschränkungen, Parameter	3632, 0, 263
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0413
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1245
GoF S	1.139
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	0.783/-1.164
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

# 6.2.16 **13**(PF<sub>6</sub>) bzw. [(**L**<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu](PF<sub>6</sub>)

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{42}H_{46}CuF_6N_6O_4P$
molare Masse/g · mol <sup>-1</sup>	907.36
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.25 x 0.17 x 0.08
Farbe und Beschreibung	gelb, hexagonal
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P212121
a/Å	12.96190(10)
b/Å	14.8178(2)
c/Å	21.0019(2)
α/°	90
<i>в</i> /°	90
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	4033.77(7)
Z	4
<i>ϕ</i> <sub>ber</sub> /g · cm <sup>−3</sup>	1.494
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.824
Т/К	150.00(10)
F(000)	1880
gemessene Reflexe	15953
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	7132
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	3.65, 67.46
Daten, Einschränkungen, Parameter	7132, 0, 558
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0284
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.0701
GoF S	1.078
$\Delta \varrho_{\rm fin}({\rm max/min}) / {\rm e} \cdot {\rm A}^{-3} / {\rm e} \cdot {\rm \AA}^{-3}$	0.402/-0.302
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

Strahlungsquelle	Cu <sub>Kα</sub>
	λ = 1.54184 Å
Summenformel	$C_{44}H_{52}Cu_2F_{12}N_6O_6P_2$
molare Masse/g $\cdot$ mol <sup>-1</sup>	1177.94
Kristallgröße/mm <sup>3</sup>	0.13 x 0.09 x 0.08
Farbe und Beschreibung	lila Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
a/Å	13.0668(8)
b/Å	13.1631(7)
c/Å	14.1773(9)
α/°	90
β/°	101.292(5)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	2389.5(2)
Z	2
$\rho_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.637
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.059
Т/К	150.00(10)
F(000)	1204
gemessene Reflexe	28873
unabhängige Reflexe/R <sub>int</sub>	4194
$\Theta_{\min}/^{\circ}$ , $\Theta_{\max}/^{\circ}$	3.31, 25.00
Daten, Einschränkungen, Parameter	4194, 0, 333
$R_1$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1015
$wR_2$ (alle Daten, $l > 2\sigma$ )	0.1534
GoF S	1.041
$\Delta \varrho_{fin}(max/min)/e \cdot Å^{-3}$	1.018/-0.778
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung
	(Shelxl-97)

# 6.2.17 **11'**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> bzw. [(L<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · MeOH

#### 6.3 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. von Euler, K. Josephson, *Liebigs Ann. Chem.* **1927**, *452*, 158–181.
- [2] R. H. Garrett, C. M. Grishma, *Biochemistry*, Cengage Learning, Boston **2016**.
- [3] B. E. Dujardin, S. Mann, Adv. Mater. 2002, 14, 775–788.
- [4] L. Que Jr, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333–340.
- [5] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329–2363.
- [6] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [7] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1994**.
- [8] D. Krug, Chem. unserer Zeit **1973**, *3*, 64–74.
- [9] A. F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter De Gruyter, Berlin/New York 1995, S. 1839–1841.
- [10] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 814–840.
- [11] M. Pascaly, I. Jolk, Chem. unserer Zeit **1999**, 33, 334–341.
- [12] A. L. Casey, D. Adams, T. J. Karpanen, P. A. Lambert, B. D. Cookson, P. Nightingale, L. Miruszenko, R. Shillam, P. Christian, T. S. J. Elliott, J. Hosp. Infect. 2010, 74, 72–77.
- [13] C. Molteni, H. K. Abicht, M. Solioz, Appl. Environ. Microbiol. 2010, 76, 4099–4101.
- [14] A. Messerschmidt, in *Struct. Bond.* (Hrsg.: J.E. Penner-Hahn, H.A.O. Hill, P.J. Sadler, A.J. Thomson), Springer, Berlin/Heidelberg 2005, S. 37–68.
- [15] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. A* **1937**, *161*, 220–235.
- [16] G. M. Yee, W. B. Tolman, Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases, Springer, Heidelberg/New York 2015.
- [17] D. A. Quist, D. E. Diaz, J. J. Liu, K. D. Karlin, J. Biol. Inorg. Chem. 2016, 22, 253–288.
- [18] E. A. Lewis, W. B. Tolman, Chem. Rev. 2004, 104, 1047–1076.
- [19] T. Oka, F. J. Simpson, *Biochem. Biophys. Res. Com.* **1971**, *43*, 1–5.
- [20] C. Eicken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, FEBS Lett. 1998, 436, 293–299.

- [21] K. D. Karlin, S. Itoh, *Copper-Oxygen Chemistry*, Wiley, New Jersey **2011**.
- [22] W. Keown, J. B. Gary, T. D. P. Stack, J. Biol. Inorg. Chem. 2017, 22, 289–305.
- [23] A. Volbeda, W. G. J. Hol, J. Mol. Biol. **1989**, 209, 249–279.
- [24] H. Decker, F. Tuczek, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, *25*, 392–397.
- [25] A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Büldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel,
  B. Krebs, J. Biol. Inorg. Chem. 1999, 4, 56–63.
- [26] H. Decker, T. Schweikardt, D. Nillius, U. Salzbrunn, E. Jaenicke, F. Tuczek, *Gene* 2007, 398, 183–191.
- [27] K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, Chem. Rev. 1994, 94, 727–735.
- [28] M. E. Cuff, K. I. Miller, K. E. van Holde, W. A. Hendrickson, J. Mol. Biol. 1998, 278, 855–870.
- Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, J. Biol. Chem. 2006, 281, 8981–8990.
- [30] N. Hakulinen, C. Gasparetti, H. Kaljunen, K. Kruus, J. Rouvinen, J. Bio. Inorg. Chem. 2013, 18, 917–929.
- [31] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* 2014, *114*, 3659–3853.
- [32] R. Eckert, *Tierphysiologie*, Georg Thieme, Stuttgart/New York **2002**.
- [33] M. A. Culpepper, A. C. Rosenzweig, Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. 2012, 47, 483–492.
- [34] M. A. Culpepper, G. E. Cutsail, B. M. Hoffman, A. C. Rosenzweig, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7640–7643.
- [35] M. A. Culpepper, G. E. Cutsail III, W. A. Gunderson, B. M. Hoffman, A. C. Rosenzweig, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 11767–11775.
- [36] C. Citek, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 317–322.
- [37] J. Matsumoto, Y. Kajita, H. Masuda, Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 26, 4149–4158.
- [38] I. Garcia-Bosch, X. Ribas, M. Costas, Chem. Eur. J. 2012, 18, 2113–2122.
- [39] J. Lai-Fook, J. Insect Physiol. **1966**, *12*, 195–226.
- [40] T. Trenczek, *Biol. Unserer Zeit* **1992**, *4*, 212–217.

- [41] B. Rinkevich, W. E. G. Müller, *Progress in Molecular and Subcellular Biology*, Springer, Berlin 1996.
- [42] F. Kubowitz, *Bioch. Zeits.* **1937**, *292*, 221–229.
- [43] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, Nat. Struct. Biol. 1998, 5, 1084–1090.
- [44] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2606.
- [45] D. E. Wilcox, A. G. Porras, Y. T. Hwang, K. Lerch, M. E. Winkler, E. I. Solomon, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 4015–4027.
- [46] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, Curr. Opin. Struct. Biol. 1999, 9, 677–683.
- [47] P. E. M. Siegbahn, J. Biol. Inorg. Chem. 2004, 9, 577–590.
- [48] K. S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, S. Bhattacharya, E. Suresh, M. Nethaji, E. Zangrando, D. Das, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 7083–7093.
- [49] S. K. Dey, A. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *310*, 80–115.
- [50] M. R. A. Blomberg, T. Borowski, F. Himo, R.-Z. Liao, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Rev.* 2014, 114, 3601–3658.
- [51] R. R. Grinstead, *Biochemistry* **1964**, *3*, 1308–1314.
- [52] T. R. Demmin, M. D. Swerdloff, M. M. Rogić, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 5795–5804.
- [53] N. Oishi, Y. Nishida, K. Ida, S. Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1980**, 53, 2847–2850.
- [54] R. Malachowski, G. Davidson, Inorg. Chim. Acta 1989, 162, 199–204.
- [55] C. Chauvel, J. J. Girerd, Y. Jeannin, O. Kahn, G. Lavigne, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3015–3020.
- [56] J. Balla, T. Kiss, R. F. Jameson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 58–62.
- [57] J. P. Chyn, F. L. Urbach, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 157–163.
- K. S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, S. Bhattacharya, E. Zangrando, D. Das, J. Mol. Catal. A Chem. 2009, 310, 34–41.
- [59] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, Chem. Eur. J. 2002, 8, 247–258.
- [60] P. Comba, B. Martin, A. Muruganantham, J. Straub, Inorg. Chem. 2012, 51, 9214–9225.
- [61] A. Banerjee, R. Singh, E. Colacio, K. K. Rajak, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 277–284.
- [62] M. Merkel, N. Moeller, M. Piacenza, S. Grimme, A. Rompel, B. Krebs, Chem. Eur. J. 2005, 11,

128

1201–1209.

- [63] I. A. Koval, K. Selmeczi, C. Belle, C. Philouze, E. Saint-Aman, I. Gautier-Luneau, A. M. Schuitema, M. Van Vliet, P. Gamez, O. Roubeau, M. Lücken, B. Krebs, M. Lutz, A. L. Spek, J. L. Pierre, J. Reedijk, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 6138–6150.
- [64] J. Mukherjee, R. Mukherjee, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 429–438.
- [65] K. Born, P. Comba, A. Daubinet, A. Fuchs, H. Wadepohl, J. Biol. Inorg. Chem. 2007, 12, 36–
  48.
- [66] G. Battaini, E. Monzani, L. Casella, L. Santagostini, R. Pagliarin, *J. Bio. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 262–268.
- [67] R. Wegner, M. Gottschaldt, H. Görls, E. Jäger, D. Klemm, Chem. Eur. J. 2001, 7, 1–15.
- [68] R. Bakshi, M. Rossi, F. Caruso, P. Mathur, Inorg. Chim. Acta 2011, 376, 175–188.
- [69] I. A. Koval, C. Belle, K. Selmeczi, C. Philouze, E. Saint-Aman, A. M. Schuitema, P. Gamez, J. L.
  Pierre, J. Reedijk, J. Biol. Inorg. Chem. 2005, 10, 739–750.
- [70] A. Granata, E. Monzani, L. Casella, J. Biol. Inorg. Chem. 2004, 9, 903–913.
- [71] M. Kodera, T. Kawata, K. Kano, Y. Tachi, S. Itoh, S. Kojo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003, *76*, 1957–1964.
- [72] E. Monzani, L. Quinti, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin,
  P. Faleschini, G. Tabbì, *Inorg. Chem.* 1998, *37*, 553–562.
- [73] A. Neves, L. M. Rossi, A. J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, C. Wiezbicki, E. Schwingel, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 1788–1794.
- [74] G. Székely, N. Bagi, J. Kaizer, G. Speier, New J. Chem. 2015, 39, 5908–5911.
- [75] P. Comba, B. Martin, A. Muruganantham, J. Straub, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9214–9225.
- [76] S. Torelli, C. Belle, S. Hamman, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3983–3989.
- [77] J. Kaizer, J. Pap, G. Speier, L. Parkanyi, L. Korecz, A. Rockenbauer, J. Biol. Inorg. Chem. 2002, 91, 190–198.
- [78] K. Selmeczi, M. Réglier, M. Giorgi, G. Speier, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 191–201.
- [79] K. D. Karlin, Y. Gultneh, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3725–3727.
- [80] P. Zerón, M. Westphal, P. Comba, M. Flores-Álamo, A. C. Stueckl, C. Leal-Cervantes, V. M.

Ugalde-Saldívar, L. Gasque, Eur. J. Inorg. Chem. 2017, 56-62.

- [81] S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* 2013, *113*, 6234–6458.
- [82] R. Raag, T. L. Poulos, *Biochemistry* **1989**, *28*, 917–922.
- [83] W. Nam, M. H. Lim, S.-Y. Oh, J. H. Lee, H. J. Lee, S. K. Woo, C. Kim, Angew. Chem. 2000, 112, 3792–3795.
- [84] H. Patzelt, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 523–530.
- [85] F. Zippel, F. Ahlers, R. Werner, W. Haase, H.-F. Nolting, B. Krebs, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3409–3419.
- [86] P. Gentschev, A. A. Feldmann, M. Lüken, N. Möller, H. Sirges, B. Krebs, *Inorg. Chem. Com.* 2002, 5, 64–66.
- [87] I. A. Koval, M. Huisman, A. F. Stassen, P. Gamez, O. Roubeau, C. Belle, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, M. Lüken, B. Krebs, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 20, 4036– 4045.
- [88] L. Gasque, V. M. Ugalde-Saldivar, I. Membrillo, J. Olguin, E. Mijangos, S. Bernes, I. Gonzalez, J. Inorg. Biochem. 2008, 102, 1227–1235.
- [89] D. P. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 4555–4560.
- [90] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1946–1955.
- [91] S. Bin-Salamon, S. H. Brewer, E. C. Depperman, S. Franzen, J. W. Kampf, M. L. Kirk, R. K. Kumar, S. Lappi, K. Peariso, K. E. Preuss, et al., *Inorg. Chem.* 2006, 45, 4461–4467.
- [92] A. E. Ünal, *Dissertation*, Technische Universität, Berlin **2012**.
- [93] A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, J. Am. Chem. Soc.
  2008, 130, 8773–8787.
- [94] A. Lipp, E. Zirngibl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1906**, 39, 1045–1054.
- [95] S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka, T. Shoji, N. Abe, S. Morishita, H. Ichimura, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [96] H. L. Kwong, H. L. Yeung, C. T. Yeung, W. S. Lee, C. S. Lee, W. L. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 2188–2222.
- [97] S. Schmidt, L. Omnès, F. W. Heinemann, J. Kuhnigk, C. Krüger, A. Grohmann, 130

Z. Naturforsch., B **1998**, 53b, 946–954.

- [98] K. C. Lee, D. Y. Chi, J. Org. Chem. 1999, 64, 8576–8581.
- [99] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [100] H. Zabrodsky, D. Avnir, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 462–473.
- [101] F. E. Mabbs, D. Collison, Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Compounds, Elsevier Science, Manchester 1992.
- [102] E. Garribba, G. Micera, J. Chem. Educ. 2006, 83, 1229–1232.
- [103] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 251, 1349–1356.
- [104] L. Stoicescu, C. Duhayon, L. Vendier, A. Tesouro-Vallina, J. P. Costes, J. P. Tuchagues, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 36, 5483–5493.
- [105] I. Murase, M. Hatano, M. Tanaka, S. Ueno, H. Okawa, S. Kida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982, 55, 2404–2408.
- [106] T. Glaser, I. Liratzis, R. Fröhlich, T. Weyhermüller, *Chem. Commun.* **2007**, *6*, 356–358.
- [107] J. K. Maclaren, J. Sanchiz, P. Gili, C. Janiak, New J. Chem. 2012, 36, 1596–1609.
- [108] B. Zirnstein, *Masterarbeit*, Technische Universität, Berlin **2015**.
- [109] E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin/New York 2007.
- [110] A. Jozwiuk, E. A. Ünal, S. Leopold, J. P. Boyd, M. Haryono, N. Kurowski, F. V. Escobar, P. Hildebrandt, J. Lach, F. W. Heinemann, D. Wiedemann, E. Irran, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 3000–3013.
- [111] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, Chem. Soc. Rev. 2012, 256, 2381–2396.
- [112] S. Majumder, S. Sarkar, S. Sasmal, E. C. Sañudo, S. Mohanta, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 7540– 7554.
- [113] Á. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, Appl. Catal., B 1998, 16, 359–374.
- [114] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, J. Catal. 2000, 194, 373–384.
- [115] S. Dehghanpour, S. Asadizadeh, J. Assoud, Z. Anorg. Allg. Chem. 2012, 638, 861–867.
- [116] H. Uenver, Z. Hayvali, Spectrochim. Acta, Part A 2010, 75, 782–788.

- [117] A. Kochem, A. Carrillo, C. Philouze, M. Van Gastel, A. du Moulinet d'Hardemare, F. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 4263–4267.
- [118] E. I. Solomon, M. A. Hanson, Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy Volume II: Applications and Case Studies, Wiley, New Jersey 2006.
- [119] I. Garcia-Bosch, A. Company, J. R. Frisch, M. Torrent-Sucarrat, M. Cardellach, I. Gamba, M. Güell, L. Casella, L. Que Jr, X. Ribas, J. M. Luis, M. Costas, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2406–2409.
- [120] T. Hoppe, S. Schaub, J. Becker, C. Würtele, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, *52*, 870–873.
- [121] S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 18031–18036.
- [122] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flo, G. Henkel,
  T. D. P. Stack, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1154–1169.
- [123] K. D. Karlin, Y. Gultneh, Prog. Inorg. Chem. 1987, 35, 219–328.
- [124] N. Kitajima, Y. Moro-oka, Chem. Rev. 1994, 94, 737–757.
- [125] K. D. Karlin, J. C. Hayes, Y. Gultneh, R. W. Cruse, J. W. McKown, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 2121–2128.
- [126] V. Balzani, S. Campagna, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I, Springer, Berlin/Heidelberg 2007, S. 71–86.
- [127] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, Chem. Rev. 2004, 104, 1013–1045.
- [128] S. Hong, Y. M. Lee, K. Ray, W. Nam, Coord. Chem. Rev. 2016, 334, 25–42.
- [129] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, Angew. Chem. Int. Ed.. 2006, 45, 3867–3869.
- [130] C. Würtele, O. Sander, V. Lutz, T. Waitz, F. Tuczek, S. Schindler, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7544–7545.
- [131] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 183–191.
- [132] S. K. Dey, A. Mukherjee, J. Mol. Catal. A Chem. 2015, 407, 93–101.
- [133] S. Sarkar, A. Sim, S. Kim, H. Lee, J. Mol. Catal. A Chem. 2015, 410, 149–159.
- [134] M. K. Panda, M. M. Shaikh, R. J. Butcher, P. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *372*, 145–151.

132

- [135] A. Kupán, J. Kaizer, G. Speier, M. Giorgi, M. Réglier, F. Pollreisz, J. Biol. Inorg. Chem. 2009, 103, 389–395.
- [136] E. C. M. Ording-Wenker, M. A. Siegler, M. Lutz, E. Bouwman, *Dalton Trans.* 2015, 44, 12196– 12209.
- [137] R. Battino, T. R. Rettich, T. Tominaga, J. Phys. Chem. Ref. Data 1983, 12, 163–178.
- [138] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, *9*, 677–683.
- [139] A. Patra, G. C. Giri, T. K. Sen, L. Carrella, S. K. Mandal, M. Bera, *Polyhedron* 2014, 67, 495–504.
- [140] A. Santra, G. Mondal, M. Acharjya, P. Bera, A. Panja, T. K. Mandal, P. Mitra, P. Bera, *Polyhedron* **2016**, *113*, 5–15.
- [141] L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochem. Z.* **1913**, *49*, 333–369.
- [142] K. S. Banu, T. Chattopadhyay, A. Banerjee, S. Bhattacharya, E. Suresh, M. Nethaji, E. Zangrando, D. Das, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 7083–7093.
- [143] C. S. Hanes, *Biochem. J.* **1932**, *26*, 1406–1421.
- [144] J. B. S. Halden, *Nature* **1957**, *179*, 832.
- [145] H. Lineweaver, D. Burk, J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 658–666.
- [146] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *221*, 415–433.
- [147] S. Sarkar, W. R. Lee, C. S. Hong, H. I. Lee, Bull. Korean Chem. Soc. 2013, 34, 2731–2736.
- [148] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, Eds., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, London, 2014, pp. 94–103.
- [149] C. G. Pierpont, C. W. Lange, Prog. Inorg. Chem. 1994, 41, 331–442.
- [150] R. M. Johnson, I. W. Siddiqi, *The Determination of Organic Peroxides*, Pergamon Press, Oxford **1970**.
- [151] S. Fukuzumi, L. Tahsini, Y. Lee, K. Ohkubo, W. Nam, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7025–7035.
- [152] R. P. Ferrari, E. Laurenti, L. Casella, S. Poli, Spectrochim. Acta 1993, 49, 1261–1267.
- [153] A. Sadler, V. V. Subrahmanyam, D. Ross, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1988, 93, 62–71.
- [154] R. B. Schaller, M. E. Munk, E. Pretsch, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996, 36, 239–243.

- [155] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1995.
- [156] W. Lin, L. Chen, P. Knochel, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2787–2797.
- [157] W. L. E. Armarego, C. L. Lin Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Science, Boston, **2003**.
- [158] A. K. Dhara, U. P. Singh, K. Ghosh, Inorg. Chem. Front. 2016, 3, 1543–1558.
- [159] S. Herres-Pawlis, R. Haase, P. Verma, A. Hoffmann, P. Kang, T. D. P. Stack, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 5426–5436.
- [160] A. G. Blackman, W. B. Tolman, Struct. Bond. 2000, 97, 179–211.
- [161] A. Kunishita, J. D. Scanlon, H. Ishimaru, K. Honda, T. Ogura, M. Suzuki, C. J. Cramer, S. Itoh, Inorg. Chem. 2008, 47, 8222–8232.
- [162] S. Yamaguchi, H. Masuda, Sci. Tech. Adv. Mater. 2005, 6, 34–47.
- [163] Z. Li, Z. Xiao, F. Xu, X. Zeng, X. Liu, Dalton Trans. 2017, 46, 1864–1871.
- [164] M. K. Koley, O. P. Chouhan, S. Biswas, J. Fernandes, A. Banerjee, A. Chattopadhyay, B. Varghese, P. T. Manoharan, A. P. Koley, *Inorg. Chim. Acta* 2017, 456, 179–198.
- [165] A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Nature* 2011, 477, 234–237.
- [166] C. S. Letko, T. B. Rauchfuss, X. Zhou, D. L. Gray, Inorg. Chem. 2012, 51, 4511–4520.