

Katalytische Modellsysteme der Tyrosinase: Synthetische und spektroskopische Studien an mono- und binuklearen Kupfer(I)-Komplexen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

angefertigt und vorgelegt von

Benjamin Herzigkeit

Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

März 2019

Referent: Prof. Dr. Felix Tuczek
Koreferent: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 20.05.2019
Zum Druck genehmigt: 23.05.2019

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Felix Tuczek
in der Zeit von
September 2014 bis März 2019
am Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Für meine Familie und Freunde

Kurzdarstellung

Metalloproteine sind von großer Bedeutung für viele komplizierte biologische Prozesse in der Natur. Hierbei können oft synthetisch schwer zugängliche Produkte unter milden Reaktionsbedingungen mit hohen Umsatzraten erhalten werden. Im Bereich der bioanorganischen Chemie gehört die Aufklärung der Funktionsweise am aktiven Zentrum zu einer zentralen Fragestellung. Neben der direkten Untersuchung an isolierten Enzymen werden häufig niedermolekulare Modellsysteme hergestellt, die das aktive Zentrum und die Funktion nachahmen können. Dies wird auch gemacht für die Tyrosinase. Diese zählt zu den Kupfer Typ-3 Proteinen. Sie führt die *ortho*-Hydroxylierung und Zwei-Elektronen-Oxidation von L-Tyrosin zu L-DOPAchinon in der Melaninbiosynthese durch.

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung, Synthese und Untersuchung von mono- und binuklearen Modellsystemen für das kupferhaltige Enzym Tyrosinase.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden mononukleare Modellsysteme entwickelt. Die bi- oder tridentaten Liganden sind auf der Grundlage rationaler Überlegungen aus vorangegangenen Studien aufgebaut. Es wurden zwei neue pyridin- und pyrazolhaltige und drei pyridin- und triazolhaltige Systeme mit bidentatem Ligandendesign sowie drei pyrazolhaltige Systeme mit tridentatem Ligandendesign synthetisiert. Alle mononuklearen Systeme wurden in Reaktivitätsstudien mit diversen monophenolischen Substraten auf eine Tyrosinase-Aktivität untersucht. Die gebildeten *ortho*-Chinone und die charakteristischen Kupfer/Sauerstoff-Intermediate wurden mittels verschiedener spektroskopischer Methoden detektiert und untersucht. Im Zusammenhang mit den strukturellen Unterschieden der eingesetzten Liganden und deren Kupfer(I)-Komplexen wurde die Umsetzung mit verschiedenen Substraten bewertet, sodass Aussagen über den sterischen und elektronischen Einfluss des Ligandengerüsts gemacht werden konnten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Ligandendesigns entwickelt, die dazu in der Lage sind einen binuklearen Kupfer(I)-Komplex auszubilden. Dies geschah ebenfalls auf Basis vorangegangener Studien und quantenchemischer Rechnungen. Es wurden mehrere pyridin- und pyrazolhaltige tetra- und hexadentate Liganden synthetisiert, und deren Koordination mit Kupfer(I)-Präkursoren untersucht. Mit den Kupfer(I)-Komplexen wurden Reaktivitätsstudien mit monophenolischen Substraten durchgeführt. Bei den binuklearen Systemen lag der Schwerpunkt auf der Isolation und besseren Charakterisierung von Kupfer/Sauerstoff-Intermediaten, wodurch die grundlegenden Reaktionsmechanismen in den Modellsystemen besser verstanden werden sollten.

Abstract

Metalloproteins are essential for many biological processes. Difficult-to-access organic compounds can be obtained under mild reaction conditions as well as high turnover numbers. For the research area of bioinorganic chemistry the elucidation of the active center and its functions is of utmost importance. If procurable, investigation of the enzyme can be done directly or by synthesis of small-molecule model systems, which mimic the active center. This can be done for the enzyme tyrosinase as well. It is classified as a copper type-3 protein and catalyzes the *ortho*-hydroxylation and subsequent two-electron oxidation of L-tyrosine to L-DOPAquinone. Thus, it mediates the initial steps of the melanine biosynthesis.

This thesis focuses on the development, synthesis and characterisation of mono- and binuclear model systems for the enzyme tyrosinase.

In the first part of this work mononuclear model systems were developed. On the basis of previous studies and rational considerations new bi- and tridentate ligands were devised. Two new pyridyl- and pyrazolyl-containing and three pyridyl- and triazolyl-containing systems with a bidentate ligand design as well as three pyrazolyl-containing systems with a tridentate ligand design were synthesized. Reactivity studies with various monophenolic substrates were performed in order to study a tyrosinase activity. The corresponding *ortho*-quinones and the copper/oxygen intermediates were detected by different spectroscopic methods. In this context the results of the different heterocyclic systems were compared in regard to their steric and electronic structure, and the influence of the *N*-heterocyclic groups on the activity of the derived copper complexes was investigated.

The second part of this work mainly deals with the development of ligands for the formation of binuclear copper(I) complexes. Based on earlier studies and quantum chemical calculations new tetra- and hexadentate ligands were designed. Several pyridyl- and pyrazolyl-containing ligands were synthesized, and their coordination chemistry towards copper(I) salts was evaluated. The reactivities of the derived copper(I) complexes towards different monophenolic substrates were studied. For the binuclear systems the emphasis of the studies laid on an improved isolation and characterisation of copper/oxygen intermediates providing new insights into the fundamental reaction mechanisms of the investigated model systems.

Inhaltsverzeichnis

1	Wissenschaftlicher Hintergrund	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Das Element Kupfer und seine spektroskopischen Eigenschaften	2
1.3	Die Rolle des Kupfers in biologischen Systemen	8
1.3.1	Kupfer Typ-1	8
1.3.2	Kupfer Typ-2	9
1.3.3	Kupfer Typ-3	10
1.3.4	Kupfer Typ-4	11
1.3.5	Cu _A -Zentrum	12
1.3.6	Cu _B -Zentrum	13
1.3.7	Cu _Z -Zentrum	14
1.3.8	Kupfer Typ-0	14
1.4	Kupfer Typ-3-Proteine	15
1.4.1	Hämocyanin	15
1.4.2	Catechol-Oxidase	16
1.4.3	Tyrosinase	17
1.5	Der Katalysezyklus der Tyrosinase	21
1.6	Die Melaninsynthese	24
1.7	Modellsysteme der Tyrosinase	26
1.7.1	Modellsysteme aus dem AK Tuczek	33
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	37
2.1	Mononukleare Modellsysteme	37
2.2	Binukleare Modellsysteme	38
3	Hauptteil I - Mononukleare Modellsysteme	41
3.1	Pyrazolylmethylpyridin-Systeme - PMP	41
3.1.1	Einleitung und Synthesestrategie	41
3.1.2	Katalytische Oxygenierungen: Allgemeine Betrachtungen	42
3.1.3	Katalytische Oxygenierungen: 2,4-DTBP-H	44
3.1.4	Katalytische Oxygenierungen: 3-TBP-H	50
3.1.5	Katalytische Oxygenierungen: 4-MeOP-H	54
3.1.6	Vergleich der PMP -Systeme	58
3.1.7	Kristallstrukturen der homoleptischen Systeme	60
3.1.8	Katalyseexperimente	63
3.1.9	Rechnungen zum Gleichgewicht	66

3.1.10	Mechanismus und Tieftemperatur-UV/vis-Spektren	68
3.1.11	Deaktivierung des Katalysators	71
3.1.12	PMP - und DBED -Peroxo-Komplexe	73
3.2	Triazolymethylpyridin-Systeme - TMP	81
3.2.1	Einleitung	81
3.2.2	Synthesestrategie	83
3.2.3	Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H	85
3.2.4	Katalytische Oxygenierung: 3-TBP-H	87
3.2.5	Katalytische Oxygenierung: 4-MeOP-H	89
3.2.6	Vergleich der TMP -Systeme	91
3.2.7	Tieftemperatur-Messungen	92
3.2.8	Kupfer-Kohlenmonoxid DFT-Rechnungen	94
3.3	Pyrazolymethylamin-Systeme - pzma	96
3.3.1	Einleitung	96
3.3.2	Synthesestrategie	97
3.3.3	Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H	98
3.3.4	Katalytische Oxygenierung: 3-TBP-H	101
3.3.5	Katalytische Oxygenierung: 4-MeOP-H	103
3.3.6	Kristallstrukturen der Kupfer(I)-Komplexe	105
3.3.7	Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe: Perchlorat-Salze	107
3.3.8	Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe: Chlorido-Verbindungen	111
3.3.9	Vergleich der Katalyse und der Strukturen	115
3.3.10	Tieftemperatur-UV/vis-Messungen und DFT-Rechnungen	116
3.4	Pyrazolyethylamin-System - dmpzea	120
3.4.1	Einleitung und Synthese	120
3.4.2	Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H	122
3.4.3	Tieftemperatur-Messungen	123
4	Hauptteil II - Binukleare Modellsysteme	125
4.1	Vorarbeiten	125
4.1.1	L_{py}2	125
4.1.2	L_{pz}3^{asym}	128
4.2	Entwicklung neuer Systeme	130
4.2.1	Flexibles Bis(trident)-Design	130
4.2.2	Starres Bis(bident)-Design	131
4.3	Starre tetradentate Modellsysteme	135
4.3.1	L_{ethin}0	135
4.3.2	Rückblick auf die Synthesestrategie für den Liganden L_{py}3^{sym}	135

4.3.3	Synthesestrategie: L_{ethin}0	137
4.3.4	Schützung und Entschützung mit einer Acetylschutzgruppe	139
4.3.5	L_{ethin}1	141
4.3.6	L_{ethin}1 : Synthesestrategie	142
4.3.7	Kristallstruktur der L_{ethin}1 -Liganden	144
4.3.8	Kupfer(I)-Komplex: L_{ethin}1	146
4.3.9	Kupfer(II)-Komplex: L_{ethin}1	148
4.3.10	Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H	150
4.3.11	UV/vis- und Tieftemperatur-UV/vis-Messungen: L_{ethin}1	151
4.4	Flexible hexadentate Modellsysteme	155
4.4.1	Bis(tridentates) System: bpzma	155
4.4.2	Synthese: bpzma/bdmpzma	155
4.4.3	Komplexierung der bpzma/bdmpzma -Liganden	156
4.4.4	Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H	158
4.4.5	Tieftemperatur-UV/vis-Spektroskopie	159
4.4.6	DFT-Rechnungen zu mono- und binuklearen Liganden mit pzma/pzea - Designs	161
4.4.7	Synthesversuche zur Verbrückung der pzea -Untereinheiten: C4-Brücke	165
4.4.8	Synthese der bpzea -Systeme: C3-Brücke	166
4.4.9	Komplexierung der bpzea - bzw. bdmpzea -Liganden mit Kupfer(I) . . .	169
4.4.10	Kristallstruktur des bpzea -Liganden mit Kupfer(II)chlorid	171
4.4.11	Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H	172
4.4.12	Tieftemperatur-UV/vis-Messungen: bpzea -Systeme	174
4.5	Starres hexadentates System: L_{ethin}3N	177
4.5.1	Einleitung und DFT-Rechnungen	177
4.5.2	Synthesestrategie I	180
4.5.3	Synthesestrategie II	182
4.5.4	Komplexierung des L_{ethin}3N -Liganden	187
4.5.5	Kristallstruktur von [Cu ₂ (MeCN) ₂ L_{ethin}3N](PF ₆) ₂	187
4.5.6	Katalytische Oxygenierungsversuche: 2,4-DTBP-H und 3-TBP-H - L_{ethin}3N	189
4.5.7	Tieftemperatur-UV/vis-Messung: L_{ethin}3N	190
4.6	Starres hexadentates System: L_{ethin}benz3N	195
4.6.1	Einleitung und DFT-Rechnungen	195
4.6.2	Synthesestrategie I	197
4.6.3	Synthesestrategie II	199

5 Zusammenfassung	203
5.1 Hauptteil I	203
5.2 Hauptteil II	205
6 Ausblick	209
7 Experimenteller Teil	213
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken	213
7.2 DFT-Rechnungen	213
7.3 Geräte	214
7.3.1 Schwingungsspektroskopie	214
7.3.2 UV/vis-Spektroskopie	214
7.3.3 Elementaranalytik	214
7.3.4 NMR-Spektroskopie	215
7.3.5 Chromatographie	216
7.3.6 Massenspektrometrie	216
7.3.7 Einkristallstrukturbestimmungen	216
7.4 Synthese von 2-[(1 <i>H</i> -Pyrazol-1-yl)methyl]pyridin, PMP	217
7.5 Synthese von 2-[(3,5-Dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl]pyridin, dmPMP	218
7.6 Synthese von [Cu(MeCN) ₂ PMP]PF ₆	219
7.7 Synthese von [Cu(MeCN) ₂ dmPMP]PF ₆	220
7.8 Synthese von [Cu PMP ₂]PF ₆	221
7.9 Synthese von [Cu dmPMP ₂]PF ₆	222
7.10 Synthese von 2-(Azidomethyl)pyridin	223
7.11 Synthese von 2-((4-(<i>p</i> -Tolyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin, TMP1	224
7.12 Synthese von 2-((4-(4-Methoxyphenyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin, TMP2	225
7.13 Synthese von 2-((4-(<i>tert</i> -Butyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin, TMP3	226
7.14 Synthese von [Cu TMP1 (MeCN)]PF ₆	227
7.15 Synthese von [Cu TMP2 (MeCN)]PF ₆	228
7.16 Synthese von [Cu TMP3 (MeCN) ₂]PF ₆	229
7.17 Synthese von (1 <i>H</i> -Pyrazol-1-yl)methanol	230
7.18 Synthese von <i>N,N</i> -Bis((1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin, pzma	231
7.19 Synthese von <i>N,N</i> -Bis((3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin, dmpzma	232
7.20 Synthese von [Cu(MeCN)(pzma)]PF ₆	233
7.21 Synthese von [Cu(MeCN)(pzma)]ClO ₄	234
7.22 Synthese von [Cu(MeCN)(dmpzma)]PF ₆	235

7.23	Synthese von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pz})(\text{pzma})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzma})](\text{ClO}_4)_2$. . .	236
7.24	Synthese von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpzma})](\text{ClO}_4)_2$	237
7.25	Synthese von $[\text{Cu}(\text{pzma})\text{Cl}_2]$	238
7.26	Synthese von $[\text{Cu}(\text{dmpzma})\text{Cl}_2]$	239
7.27	Synthese von Bis(2-(1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)ethyl)amin, pzea	240
7.28	Synthese von Bis(2-(3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)ethyl)amin, dmpzea	240
7.29	Synthese von $[\text{Cu}(\text{dmpzea})]\text{PF}_6$	241
7.30	Synthese von 1,6-Hexandial	242
7.31	Synthese von <i>N,N'</i> -(Hexan-1,6-diyliden)bis(2-(pyridin-2-yl)ethanamin) (L_{py2})	243
7.32	Synthese von <i>N,N'</i> -(Hexan-1,6-diyliden)bis(2-(pyridin-2-yl)methanamin)	243
7.33	Synthese von 2-(6-Brompyridin-2-yl)acetonitril	245
7.34	Synthese von 2-(6-Brompyridin-2-yl)ethylamin	246
7.35	Synthese von <i>N</i> -(2-(6-Brompyridin-2-yl)ethyl)acetamid	247
7.36	Synthese von <i>N</i> -(2-(6-((Trimethylsilyl)ethinyl)pyridin-2-yl)ethyl)acetamid	248
7.37	Synthese von <i>N</i> -(2-(6-Ethinylpyridin-2-yl)ethyl)acetamid	249
7.38	Synthese von <i>N,N'</i> -((6,6'-(Ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))bis(ethan-2,1-diyl))diacetamid	250
7.39	Synthese von <i>N</i> -(2-(Pyridin-2-yl)ethyl)acetamid	251
7.40	Synthese von 2-Pyridylethylamin	251
7.41	Synthese von (6-((Trimethylsilyl)ethinyl)pyridin-2-yl)methanol	252
7.42	Synthese von (6-Ethinylpyridin-2-yl)methanol	253
7.43	Synthese von (6,6'-(Ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))dimethanol	253
7.44	Synthese von (6,6'-(Ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))bis(methylen) dimethan-sulfonat	254
7.45	Synthese von 1,2-Bis(6-((1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)pyridin-2-yl)ethin (L_{ethin 1})	255
7.46	Synthese von 1,2-Bis(6-((3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)pyridin-2-yl)ethin (L_{ethin 1.1})	256
7.47	Synthese von $[\text{CuL}_{\text{ethin 1}}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$	257
7.48	Synthese von <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ⁶ , <i>N</i> ⁶ -Tetrakis((1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)hexan-1,6-diamin	258
7.49	Synthese von <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ⁶ , <i>N</i> ⁶ -Tetrakis((3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)methyl)hexan-1,6-diamin	258
7.50	Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2(\text{bpzma})](\text{PF}_6)_2$	259
7.51	Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2(\text{bdmpzma})](\text{PF}_6)_2$	260
7.52	Synthese von 1-(2-Bromethyl)-1 <i>H</i> -pyrazol	261
7.53	Synthese von 1-(2-Bromethyl)-3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol	261
7.54	Synthese von <i>N,N</i> -Bis(2-(1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1-amin	262
7.55	Synthese von <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ³ , <i>N</i> ³ -Tetrakis(2-(1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1,3-diamin	263

7.56	Synthese von N^1, N^1, N^3, N^3 -Tetrakis(2-(3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1,3-diamin	264
7.57	Synthese von $[Cu_2\mathbf{bpzea}](PF_6)_2$	265
7.58	Synthese von $[Cu_2\mathbf{bdmpzea}](PF_6)_2$	266
7.59	Synthese von 2,2'-((1 <i>H</i> -Pyrazol-1-yl)methylen)dipyridin	267
7.60	Synthese von 2,2'-(Ethan-1,1-diyl)dipyridin	268
7.61	Synthese von 2,2'-(1-(6-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin ($\mathbf{Py}_3\mathbf{Br}$)	269
7.62	Synthese von 2,2'-(1-(6-((Trimethylsilyl)ethinyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin	270
7.63	Synthese von 2,2'-(1-(6-Ethinylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin	271
7.64	Synthese von 1,2-Bis(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)ethin ($\mathbf{L}_{ethin}\mathbf{3N}$)	272
7.65	Synthese von $[Cu(MeCN)_2\mathbf{L}_{ethin}\mathbf{3N}](PF_6)_2$	273
7.66	Synthese von 2,2'-(1-(5-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin ($\mathbf{5Py}_3\mathbf{Br}$)	274
7.67	Synthese von 1,2-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)benzol	275
7.68	Synthese von 1,2-Diethinylbenzol	276
7.69	Synthese von 2,2'-(1-(5-((Trimethylsilyl)ethinyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin	277
7.70	Synthese von 2,2'-(1-(5-Ethinylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin	278
7.71	Synthese von 1,2-Bis((6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-3-yl)ethinyl)benzol ($\mathbf{L}_{ethinbenz}\mathbf{3N}$)	279
Literatur		281
8 Anhang		295
8.1	NMR-Spektren der HCl-Quenches - \mathbf{PMP}	295
8.2	Spektren zur Gleichgewichtsreaktion und Peroxospezies - \mathbf{PMP}	299
8.3	UV/vis- und NMR-Spektren zu den \mathbf{TMP} -Systemen	302
8.3.1	Berechnetes IR-Spektrum Cu-CO mit \mathbf{PMP} -Liganden	317
8.3.2	UV/vis-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die \mathbf{pzma} -Systeme	318
8.3.3	Daten zu den flexiblen hexadentaten Systemen	331
8.3.4	Daten zu den starren hexadentaten Systemen	333
9 Kristallographischer Anhang		339
10 Publikationsliste, Tagungsbeiträge, Lebenslauf und Sonstiges		459
10.1	Publikationen	459
10.2	Tagungsbeiträge	460
10.2.1	Lebenslauf	461

1 Wissenschaftlicher Hintergrund

1.1 Einleitung

Zu den wichtigsten Bausteinen in lebenden Zellen gehören Metalloproteine. Sie sind an essenziellen und sehr komplexen Prozessen, wie z. B. der Photosynthese, bei Signalübertragungen, der Oxidation von Wasser, der Fixierung von Stickstoff oder dem Molekültransport, beteiligt.^[1,2] Die Metall-Bindungsstellen in Enzymen, welche verschiedene Metalle enthalten können, sind die Zentren, an denen die ausschlaggebenden Reaktionen ablaufen.^[2] Nahezu die Hälfte aller Enzyme besitzen im Proteingerüst ein Metallion, kovalent (prosthetische Gruppe) oder schwach gebunden (coenzymatische Gruppe), welches von enormer Bedeutung für die Struktur, Funktion und Stabilität des Enzyms ist.^[2]

Häufig eingebaute Metallionen sind Eisen, Magnesium, Kupfer oder Zink, die über die *N*-, *O*- oder *S*-Donoratome der Aminosäurereste, z. B. Asparagin, Histidin, Cystein, Methionin oder Arginin, koordiniert sind.^[3] Zu den bekanntesten Metalloproteinen gehören Hämoglobin, Chlorophyll, Nitrogenase, Vitamin B₁₂ und auch kupferhaltige Enzyme, wie z. B. Plastocyanin oder Tyrosinase (Kap. 1.3).

Hämoglobin (Hb), ein eisenhaltiger Proteinkomplex, ist für den Sauerstofftransport von der Lunge in das Muskelgewebe von Wirbeltieren über den Blutkreislauf verantwortlich.^[4] Das im Menschen vorkommende Hämoglobin (Hb A) ist ein Tetramer, aufgebaut aus zwei α - und β -Aminosäureketten mit jeweils einer prosthetischen Gruppe, an der Sauerstoff binden kann.^[4,5] Der Komplex (Häm b), welcher Sauerstoff binden kann, besteht aus einem Eisen(II)-Zentralatom im *high-spin*-Zustand und einem äquatorial gebundenen Protoporphyrin IX-Liganden (*deoxy*-Form). Das Eisen ist in einer seiner axialen Positionen über einen Histidin-Rest in die Proteinmatrix eingebettet. In Anwesenheit von Sauerstoff kann jedes der vier Eisen-Zentren Sauerstoff koordinieren (*oxy*-Form), wobei das Eisen(II)-Zentrum (*high-spin*) in den *low-spin*-Zustand (Eisen(III)) wechselt.^[4,5] Auch der Rücktransport von Kohlenstoffmonoxid in die Lunge wird von Hämoglobin geregelt.^[4] Hb gehört zu den am besten untersuchten Metalloenzymen und wird häufig als grundlegendes Modell für das Verständnis zwischen Struktur und Funktion in der Biologie herangezogen.^[4]

Ein zweites Beispiel für ein bekanntes Metalloenzym ist das kobalthaltige Vitamin B₁₂ (Cobalamin). Das zentrale Kobalt-Kation ist von einem pentadentaten Corrin-Liganden umgeben und besitzt an der sechsten Koordinationsstelle unterschiedliche namensgebende Reste (z. B. mit R = -5'-Desoxyadenosyl = Coenzym B₁₂ oder R = -OH = Vitamin B_{12b}).^[7] Corrin besitzt, ähnlich wie das Porphyrin in Hämoglobin, eine tetrapyrrolhaltige Ringstruktur, die das Kobalt-Kation äquatorial umgibt, wobei dem Corrin eine verknüpfende Methin-Brücke im Vergleich zum Porphyrin fehlt. Ein weiterer *N*-Donor aus dem Corrin-Gerüst und ein leicht austausch-

barer Ligand (R) komplettieren die oktaedrische Koordinationssphäre um das Kobalt(III)-Zentralatom. Vitamin B₁₂ katalysiert mehrere biologische Prozesse, z. B. Dehalogenierungsreaktionen, den Methyltransfer in der Methionin-Synthase oder Isomerisationsreaktionen.^[6] Auch in der organischen Chemie kann der kobalthaltige Corrin-Komplex als Katalysator für Reaktionen, wie z. B. der Cyclopropanierung, der Transmethylierung oder in Umlagerungen, angewandt werden.^[8]

Die zahlreichen Metalloproteine zu untersuchen, deren strukturellen Aufbau aufzuklären, deren Funktionsweise zu verstehen und auf künstliche niedermolekulare Modellsysteme zu übertragen, ist essentiell für ein besseres Verständnis biologischer Prozesse. Im zentralen Themenfeld der bioanorganischen Chemie ist dieser Punkt fest verankert. Die Replikation der natürlichen Metalloproteine kann nicht nur zu neuen und unbekanntem Reaktionswegen und -intermediaten führen, die das elementare Verständnis molekularer Prozesse verbessert, sondern auch durch den Einfallsreichtum der forschenden Wissenschaftler für gänzlich neue Anwendungen in der chemischen, pharmazeutischen oder biotechnologischen Industrie genutzt werden.^[9]

1.2 Das Element Kupfer und seine spektroskopischen Eigenschaften

Eines der wichtigsten Elemente in Metalloproteinen ist Kupfer (Cu, lat. *cuprum*). Es ist das dritthäufigste Übergangsmetall im menschlichen Körper (80-120 mg pro 70 kg) und gehört zu den essentiellen Spurenelementen.^[10] Kupfer steht mit seinen schwereren Homologen Silber und Gold in der 11. Gruppe des Periodensystems (Kupfergruppe). In gediegener Form kommt Kupfer nur sehr selten vor, häufig ist es in Form von Erzen, wie z. B. Chalkopyrit (Kupferkies, CuFeS₂) oder Chalkosin (Kupferglanz, Cu₂S) zu finden. Um aus den eisenhaltigen Kupfersulfiden reines Kupfer darzustellen, werden zunächst in einem schmelzmetallurgischen Verfahren bei hohen Temperaturen und Sauerstoffzufuhr die entstehenden Eisenoxide abgetrennt. Das restliche Kupfer(I)-sulfid kann mittels Röstreaktion zu metallischem Rohkupfer umgesetzt werden. Dieses muss in zwei Schritten (schmelzmetallurgisch und elektrolytisch) raffiniert werden. Im ersten Schritt werden unter Zugabe von schlackebildenden Zusätzen und Sauerstoff Metalle wie Blei, Arsen, Zinn und Kobalt entfernt und Kupfer(I)-oxid dann mittels Erdgas reduziert. Das sogenannte Garkupfer kann dann als Anodenplatte in einer Elektrolyse eingesetzt werden. Mit einer schwefelsauren Kupfersulfat-Lösung als Elektrolytlösung und Feinkupferblechen als Kathodenmaterial geht beim Anlegen einer Spannung Cu²⁺ von der Anode in Lösung und reines Kupfer (99.95 %) scheidet sich als roter Niederschlag an der Kathode ab.^[11]

Relevant für biologische Prozesse und die Herstellung synthetischer Modellsysteme sind die Oxidationsstufen +I und +II des Kupfers.^[10]

Kupfer(I)-Komplexe besitzen eine $3d^{10}$ -Elektronenkonfiguration und sind diamagnetisch. Cu(I) ist ein weiches Metallzentrum und tendiert zu einer tetraedrischen Koordination mit weichen Donoratomen nach dem HSAB-Prinzip, wie z. B. S oder P, wobei eine Koordination mit N- oder O-Donoren auch nicht unüblich ist.^[11, 12] Da Kupfer(I)-Verbindungen diamagnetisch sind, können sie mit Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR, *nuclear magnetic resonance*) untersucht werden, um daran die chemische Verschiebung der koordinierten Liganden (^1H , ^{13}C oder ^{15}N) zu ermitteln. Auch Massenspektrometrie eignet sich mit den beiden natürlich vorkommenden Isotopen ^{63}Cu (69.17 %) und ^{65}Cu (30.83 %) zur Charakterisierung.^[11] Eine Methode, die eine Elektronenionisation oder Anregungen in ein höheres unbesetztes Valenzorbital erzeugt, wie z. B. die Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) oder die Röntgen-Emissions-Spektroskopie (XES) eignet sich ebenfalls. Bei ersterer wird ein Elektron aus der 1s-Schale in die Cu-4p-Schale angeregt. Der Übergang von s zu p ist elektrisch dipolerlaubt und zeigt eine intensive Absorption bei ca. 8984 eV bei Messung an der Cu(I)-K-Kante.^[13] Anhand dieser kann die Koordinationssphäre um das Kupfer(I)-Kation bestimmt werden, sodass die Aussage getroffen werden kann, ob das Kation zwei, drei oder vier Liganden trägt (siehe dazu Abb. 1.1).^[13]

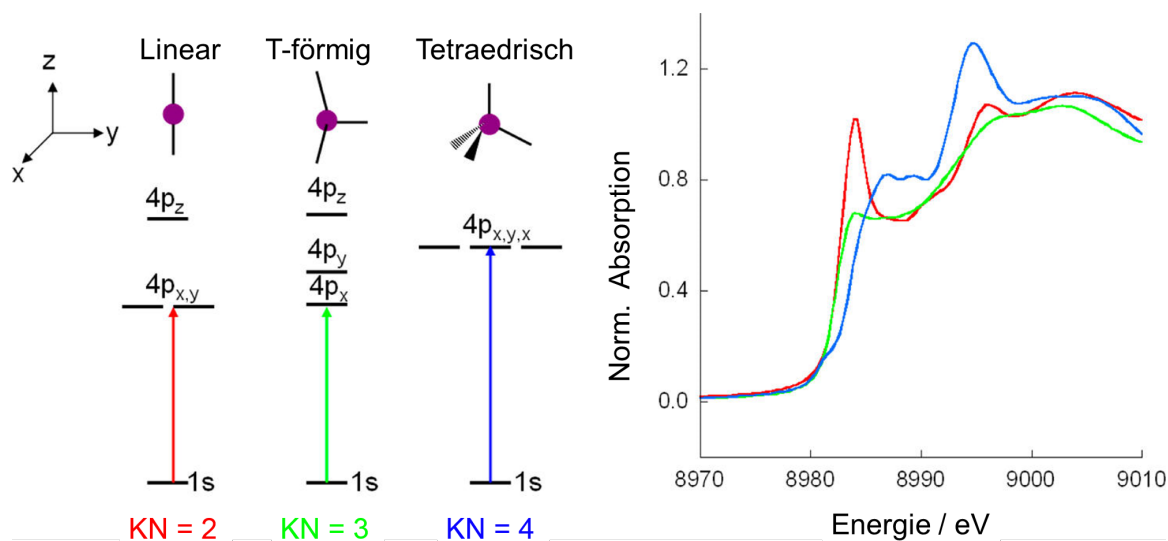


Abb. 1.1: Röntgen-Absorptions-Spektroskopie an der Cu(I)-K-Kante. Links: Ligandenfeldaufspaltung der Cu(I)4p-Orbitale anhand der Koordinationsgeometrie (KN = Koordinationszahl); Rechts: Beispiele von XAS-Spektren mit einer zwei- (rot), drei- (grün) und vierfach (blau) Koordination.^[13]

Bei einer Zweifach-Koordination ist eine energiearme intensive Bande bei 8984 eV zu finden, wohingegen bei einer Dreifach-Koordination die vorher zweifach entarteten 4p-Orbitale weiter aufspalten, sodass eine Doppelbande zu beobachten ist. Bei einer tetraedrischen Koordinationssphäre um das Kupfer(I)-Ion sind alle 4p-Orbitale entartet und können mit dem Ligandenfeld interagieren, sodass die Absorptionsbande zu einer höheren Energie

verschoben ist.^[13]

Bei der Röntgen-Emissions-Spektroskopie ($K\beta$ -Emission, XES) wird durch Synchrotronstrahlung ein kernnahes Elektron aus der $1s$ -Schale des Kupfers ionisiert. Anschließend wird die Emission des Photons gemessen, welches das entstandene Elektronenloch wieder auffüllt. Die $K\alpha$ -Region (ein Elektron aus $2p$ füllt das Loch in $1s$ auf) zeigt zwar die intensivste Emission, da auch dipolerlaubt, gibt aber keine chemische Information über das Kupferzentrum, weshalb die $K\beta$ -Emission ausgewertet wird (siehe Abb. 1.2). Der Übergang hierbei findet von $Cu\ 3p$ zu $1s$ statt und kann Informationen über den Oxidationszustand, das Spinverhalten, die Koordinationszahl und den Ligandencharakter geben.^[13]

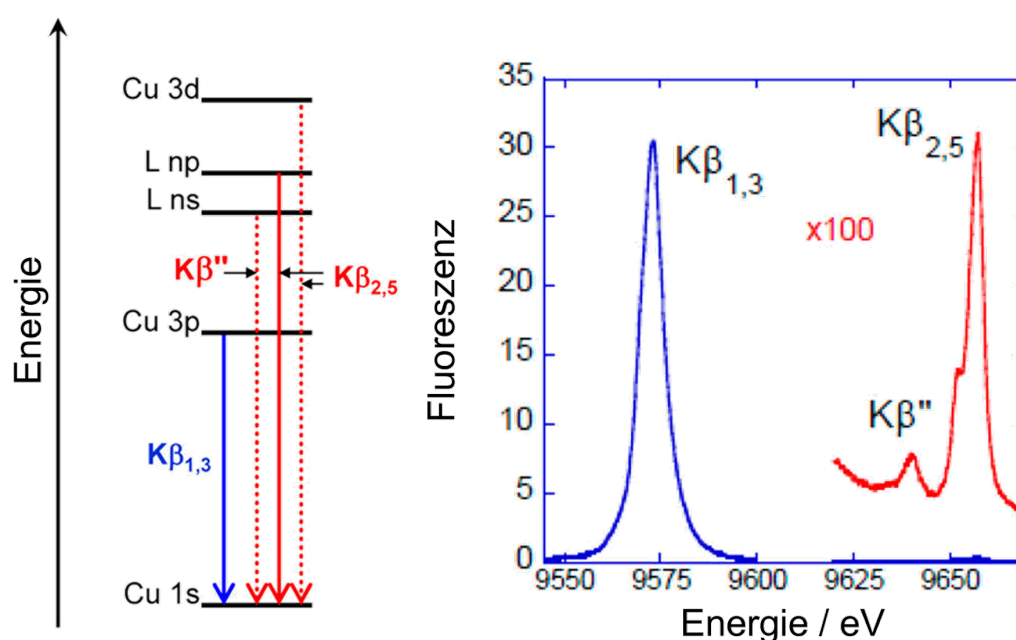


Abb. 1.2: Röntgen-Emissions-Spektroskopie mit einer Kupfer(I)-Verbindung. Links: Schematische Zeichnung der $Cu\ K\beta$ -Emission. Rechts: Beispielhaftes XES-Spektrum mit ZnO (d^{10} -System wie $Cu(I)$).^[13]

Damit gibt die XES-Spektroskopie mehr Informationen über das System als ein XAS-Spektrum für eine Kupfer(I)-Verbindung. Auch Kupfer(II)-Verbindungen können mit der Emissions-Spektroskopie untersucht werden, sodass Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Prozesse (LMCT) zwischen Kupfer(II) und dem Liganden beobachtet werden können. Hierbei findet ein Übergang von einem Ligandenelektron in das $1s$ Loch des Metallzentrums statt ($K\beta_{2,5}$ und $K\beta''$ in Abb. 1.2), der circa 100x schwächer ist als der Hauptpeak.^[13, 14]

Kupfer(II)-Komplexe und -Intermediate sind aufgrund ihrer $3d^9$ -Elektronenkonfiguration paramagnetisch und so nicht mit der NMR-Spektroskopie auswertbar, weshalb auf andere Methoden, wie z. B. die schon genannte Röntgen-Emissions-Spektroskopie, Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR/EPR), XAS, Betrachtung der angeregten Zustände

im Ligandenfeld (*Charge-Transfer-Excited-States*) oder Resonanz-Raman-Spektroskopie, zurückgegriffen wird. Diese können komplementär genutzt werden, um die Struktur der Verbindung aufzuklären.

Mit der $3d^9$ -Elektronenkonfiguration des Kupfer(II)-Zentrums wird die Ligandenfeld-Theorie für das Verständnis spektroskopischer Vorgänge relevant. Auch in mechanistischen Beschreibungen kommen verschiedene Oxidationszustände vor. Die Anzahl der koordinierten Liganden kann in verschiedenen Zwischenstufen variieren, sodass unterschiedliche Koordinationsgeometrien vorliegen, die durch verschiedene Prozesse erreicht werden müssen. Mit der Veränderung der Geometrie verändert sich auch das Ligandenfeld (siehe Abb. 1.3). Im idealen Oktaederfeld sind die fünf d-Orbitale in ein dreifach entartetes t_{2g} - und ein energetisch höher-legendes zweifach entartetes e_g -Niveau mit einer Aufspaltung von $10 Dq$ aufgespalten.

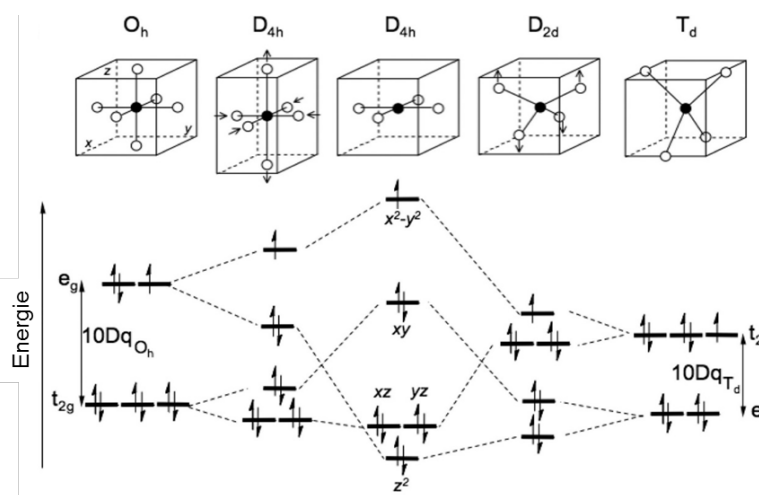


Abb. 1.3: Ligandenfeldaufspaltung bei unterschiedlichen Geometrien mit Kupfer(II) - $3d^9$.^[13]

Der Grundzustand des $3d^9$ -Systems ist 2E_g , was zu einer Jahn-Teller-Verzerrung führt. Es kommt zu einer Streckung auf der z -Achse und einer Stauchung der Orbitale auf der x - und y -Achse (D_{4h}). Durch diese Verzerrung wird unter Energiegewinn die Entartung der zwei e_g -Orbitale aufgehoben, was die Abweichung von der idealen Oktaederfeld-Aufspaltung erklärt. Das ungepaarte Elektron besetzt das energetisch höchste Orbital $d_{x^2-y^2}$. Es zeigt mit dem Liganden die größte Abstoßung, sodass es auch im tetraedrisch umgebenen Fall zu einer solchen Verzerrung (D_{2d}) kommt (Abb. 1.3, rechts).^[13]

In der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR, *Electron Paramagnetic Resonance*) können paramagnetische Kupfer(II)-Verbindungen in ein Magnetfeld überführt werden, wodurch es zu einer Aufspaltung des Kupfer(II)-Grundzustands ($S_{TOT} = 1/2$, $M_S = \pm 1/2$) mit $h\nu = g\beta H$ (Zeeman-Effekt) kommt.^[13] Im Experiment ist dabei die eingesetzte Energie ($h\nu$) durch Einsatz der Mikrowellenstrahlung (X-Band circa 9 GHz) bekannt. Durch den Kernspin

(l) des Kupfers von $3/2$ kommt es zur Kopplung mit dem Elektronenspin und so zu einer Hyperfein-Aufspaltung von $2l + 1 = 4$, wodurch vier Linien erwartet werden.^[13] Damit können Rückschlüsse auf das Ligandenfeld des Kupfer-Ions geschlossen werden.

Auch Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT) können wertvolle Auskunft über die Struktur der Kupfer-Komplexe geben (siehe Abb. 1.4). Bei einem CT-Übergang kommt es zu einer Anregung eines Elektrons aus der besetzten p-Schale des Liganden in ein unbesetztes d-Orbital des Metall-Zentrums. Die CT-Übergänge sind somit Laporte-erlaubt und zeigen eine hohe Intensität.^[15]

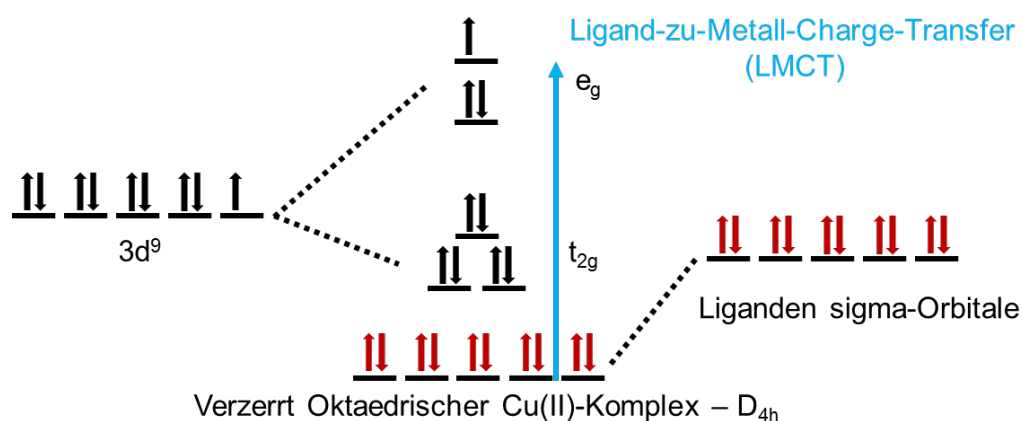


Abb. 1.4: Schematische Darstellung der Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Übergänge mit Kupfer(II) - $3d^9$ und einem Liganden.^[16]

Dafür steht das freie Elektronenpaar der Liganden für eine σ -Bindung zur Verfügung. Je besser die Überlappung der bindenden Orbitale ist, desto kovalenter ist die jeweilige Bindung. Insbesondere bei Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen können dabei energetisch tief liegende CT-Übergänge zu finden sein.^[17] Mit Hilfe von UV/vis- und Resonanz-Raman-Spektroskopie sind diese Übergänge auszumachen. Das Besondere an der Resonanz-Raman-Spektroskopie (rRaman) ist, dass die relativ schwachen Intensitäten der Linien durch Auswahl einer Anregungswellenlänge, die nah am elektronischen Übergang für die angeregten Zustände, beispielsweise von chromophoren Gruppen, liegen, in ihrer Intensität um mehrere Größenordnungen gesteigert werden können. Neben der hervorragenden Nutzung, um z. B. verschiedene Kupfer-Sauerstoff-Intermediate zu charakterisieren (Abb. 1.5), wird die rRaman-Spektroskopie eingesetzt, um Metalloenzyme, wie z. B. die Cytochrom-c-Oxidase oder Myoglobin, zu untersuchen.^[18, 19]

So kann bei einem end-on-kordinierten Peroxo-Kupfer(II)-Komplex (Abb. 1.5, links) im UV/vis-Spektrum ein Charge-Transfer-Übergang bei ca. 500 nm und im Resonanz-Raman bei 803 cm^{-1} beobachtet werden.^[20] Für einen end-on verbrückenden Peroxo-Kupfer(II)-Komplex (Abb. 1.5, mitte) sind Absorptionsbanden bei 520 nm und 590 nm im UV/vis-Spektrum zu finden. Die dazugehörige Bande im Resonanz-Raman liegt bei 830 cm^{-1} . Zwischen diesen

beiden Spezies ist ein signifikanter Unterschied in den Spektren auszumachen. Insbesondere im rRaman ist eine klare Verschiebung um 27 cm^{-1} zu sehen.^[13]

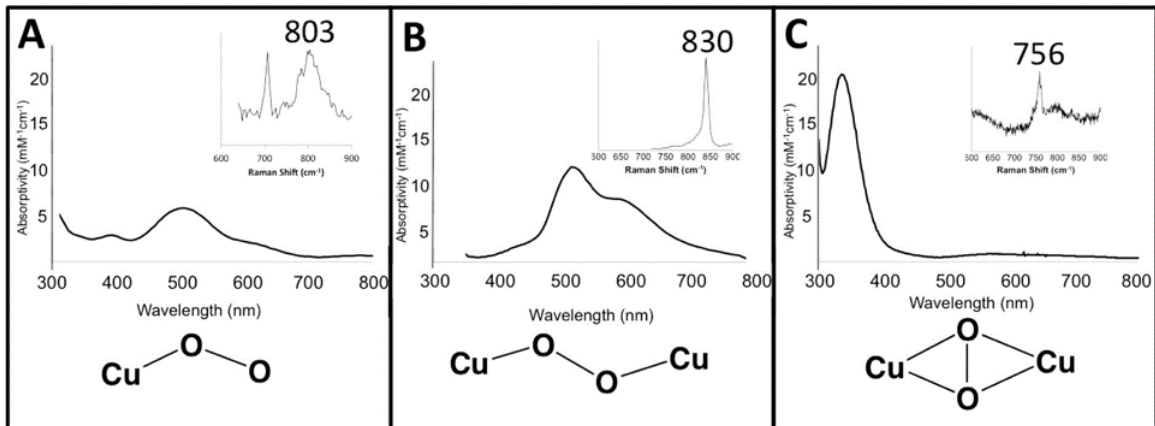


Abb. 1.5: Beispielhafte UV/vis- und Resonanz-Raman-Spektren für die Detektion von Kupfer-Sauerstoff-Intermediaten.^[13]

Für einige Kupferenzyme, z.B. Hämocyanin, ist ein side-on-verbrückender $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Kupfer(II)-Komplex das wichtigste Intermediat (Abb. 1.5, rechts). Die Verbrückung der beiden Kupferzentren über eine side-on-Geometrie des Peroxid-Liganden führt zu charakteristischen Banden, die sich auf die elektronische Struktur der Spezies zurückführen lassen (Abb. 1.6). Im UV/vis-Spektrum tritt hierbei eine intensive Absorptionsbande bei 350 nm ($\epsilon = 20000\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abb. 1.5, rechts) auf. Das MO-Diagramm (Abb. 1.6) zeigt, wie bei der Koordination mit den zwei Kupferzentren Cu_A und Cu_B das höchst besetzte Orbital π^* (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) des O_2^{2-} nicht mehr zweifach entartet ist, sondern aufgespalten in π_ν^* und π_σ^* .

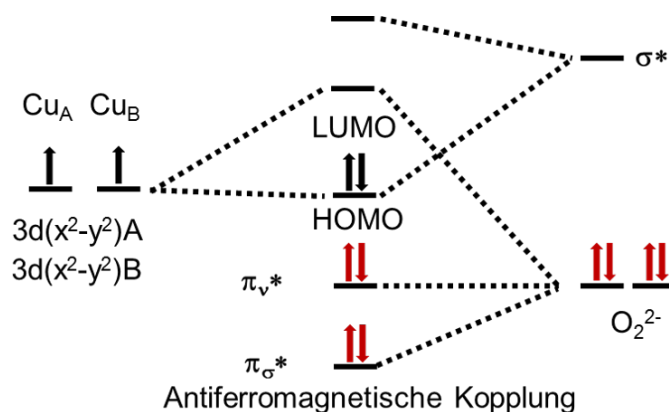


Abb. 1.6: Schematisches MO-Diagramm eines binuklearen Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes.^[21]

Die Aufspaltung kommt aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen mit den Kupferzentren zustande. Dabei liegt das π_σ^* entlang der Kupfer-Sauerstoff-Bindung und ist

demnach stark σ -bindend. Das π_v^* ist senkrecht zur Kupfer-Sauerstoff-Bindung orientiert und geht nur eine schwache Wechselwirkung ein. Aufgrund der hohen Stabilisierung des π_σ^* -Orbitals durch das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) der Kupfer(II)-Zentren resultiert dieser Übergang in einer sehr intensiven CT-Absorptionsbande bei 350 nm ($\pi_\sigma^* \rightarrow \text{Cu(II)}$). Ein weiterer Aspekt der side-on-verbrückenden Peroxo-Bindung mit zwei Kupfer(II)-Zentren ist die besondere Rolle des unbesetzten LUMOs σ^* des Peroxid-Liganden (Abb. 1.6). Dieses geht aufgrund der side-on-verbrückenden Bindung eine Interaktion mit dem HOMO der Kupfer(II)-Zentren ein, sodass Elektronendichte von den Kupfer(II)-Zentren in das σ^* -Orbital des Peroxo-Liganden transferiert wird (Rückbindung). Das σ^* -Orbital ist stark antibindend für die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung des Peroxid-Liganden, was zu einer Schwächung dieser Bindung führt. Dies ist im Resonanz-Raman eindeutig durch eine Verschiebung auf $\nu_{\text{O-O}}=750 \text{ cm}^{-1}$ für die O-O-Bindung zu detektieren. Diese beiden Eigenarten der side-on-verbrückenden Peroxo-Bindung (starke π_σ^* -Bindung und π_v^* -Rückbindung) führen zu einer großen Aufspaltung der HOMO/LUMO-Orbitale und einer starken antiferromagnetischen Kopplung der beiden Kupfer(II)-Zentren.^[13, 22]

Anhand vieler Feinheiten der Interaktion zwischen Kupfer und Ligand-Donor-Atomen in Modellsystemen können viele Verbindungen charakterisiert und untersucht werden, was in Modellsystemen und in der Natur für die Aufklärung biologischer Prozesse genutzt werden kann.

1.3 Die Rolle des Kupfers in biologischen Systemen

Kupfer als essentielles Spurenelement ist für eine Reihe von verschiedenen Stoffwechselprozessen in Pflanzen und Tieren verantwortlich.^[10, 23] Für viele biologische Prozesse sind Kupfer-Proteine wichtig. Die Isolierung und Identifikation der Proteine gibt Aufschluss über Geometrien, Reaktionsverhalten und Reaktionsmechanismen. Hierfür wurden erfolgreich isolierte und charakterisierte Kupfer-Proteine in verschiedene Typen kategorisiert. Zu den *klassischen* Kupferproteinen gehören die Typen-1-3. Zu den *nicht-klassischen* Kupferproteinen gehören Typ-4, Cu_A , Cu_B und Cu_Z . Daneben gibt es noch eine Mischform aus Typ-1 und Typ-2, welche als Typ-0 bezeichnet wird.^[9, 24]

1.3.1 Kupfer Typ-1

Die Typ-1-Kupferproteine werden als „blaue Kupferproteine“ bezeichnet, weil sie eine intensiv blaue Farbe aufweisen, was sich durch eine Absorption bei 600 nm ($\epsilon = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im UV/vis manifestiert. Die Absorption kommt durch einen LMCT-Übergang vom Schwefelatom des Cys-Liganden (Thiolato-Ligand) zum Kupfer(II)-Zentrum zustande.^[25] Typ-1-

Kupferproteine sind mononukleare Spezies, die im Falle von Kupfer(I) tetraedrische oder trigonale Strukturen und bei Kupfer(II)-Komplexen stark verzerrte quadratisch-planare oder tetraedrische Geometrien („entastischer Zustand“) ausbilden. Zu den Hauptaufgaben der Typ-1-Kupferproteine gehört die Beteiligung an Elektronen-Transfer-Reaktionen. Die zwei bekanntesten Vertreter dieses Typs sind die beiden Metalloenzyme Plastocyanin (Abb. 1.7) und Azurin.^[26, 27]

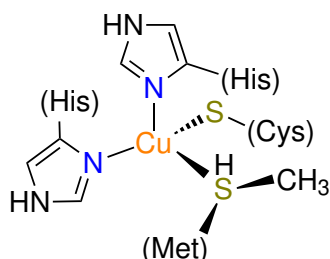


Abb. 1.7: Darstellung des Kupferzentrums in Plastocyanin.^[26]

Plastocyanin (*Pc*) ist an Elektronen-Transfer-Reaktionen in photosynthetischen Prozessen in Algen (*Scenedesmus*, *Enteromorpha* und *Chlamydomonas*), Bakterien oder Pflanzen (*Phaseolus vulgaris*, grüne Bohnen) beteiligt.^[28, 29] Die erste Kristallstruktur wurde von Freeman *et al.* erhalten, was die Aufklärung einer genauen Struktur für das aktive Zentrum des Kupferproteins vereinfachte.^[30, 31] Das Kupferzentrum liegt in einer verzerrt-tetraedrischen Geometrie vor, weshalb ein „entastischer Zustand“ diskutiert wurde, was in den meisten Fällen bedeutet, dass das Kupfer in einer für die Oxidationsstufe unüblichen Geometrie vorkommt. So wird von der Proteinmatrix das von Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidierte Kupfer(II)-Kation in die unübliche verzerrt-tetraedrische Geometrie gezwungen, wodurch ein Elektronentransfer gefördert wird.^[29] Dies konnten Hadt und Solomon noch weiter spezifizieren, sodass der eigentliche „entastische Zustand“ durch einen Ausgleich der Entropiezunahme und Stoppen der Dissoziation des S(Met)-Liganden durch die Proteinmatrix begünstigt wird.^[29]

1.3.2 Kupfer Typ-2

Die Typ-2-Kupferproteine werden als „normale Kupferproteine“ bezeichnet, da sie in ihrer oxidierten Form nur eine schwache Blaufärbung aufweisen und sich in der EPR-Spektroskopie wie übliche Kupfer(II)-Verbindungen verhalten, die *N*- oder *O*-Donoren koordinieren.^[9] Die schwache Blaufärbung liegt in Laporte-verbotenen d-d-Übergängen begründet, die weitaus weniger intensiv sind als LMCT-Übergänge. Hierbei handelt es sich wieder um mononukleare Kupfer-Zentren, die eine quadratisch-planare oder verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre aufweisen können. Typ-2-Kupferproteine können verschiedene Redoxprozesse, aber auch

im Verbund mit anderen Coenzymen katalytische Reaktionen als Oxidasen und Oxygenasen durchführen. Bekannte Vertreter des Typs sind die Dopamin- β -Hydroxylase und die Galactose-Oxidase (siehe Abb. 1.8).^[32]

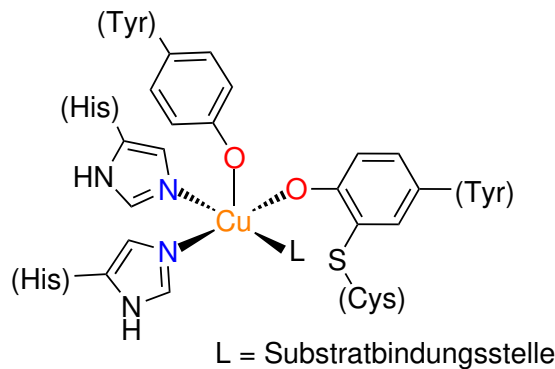


Abb. 1.8: Darstellung des Kupferzentrums in der Galactose-Oxidase.^[32]

Die Dopamin- β -Hydroxylase ist am letzten Schritt der katalytischen Synthese von Noradrenalin, ein Hormon und Neurotransmitter in Nervenzellen, beteiligt.^[33] Dabei wird Dopamin zu Noradrenalin oxidiert.^[33]

Die Galactose-Oxidase (GOase) ist eine Oxidoreduktase, jede Reduktion wird begleitend mit einer Oxidationsreaktion durchgeführt, deren aktive Spezies ein radikalischer Kupfer(II)-Komplex ist. Die katalytische Reaktion besteht aus zwei Schritten. Im ersten wird ein primärer Alkohol (L) zum Aldehyd oxidiert, wobei Disauerstoff zu Wasserstoffperoxid reduziert wird.^[34] In seiner oxidierten Form ist das Kupfer(II)-Zentrum EPR-*silent* (kein Signal), da das Tyrosyl-Radikal an das d^9 -Kupfer(II)-Metall koordiniert ist und die beiden antiferromagnetisch miteinander gekoppelt sind.^[35] In seiner voll reduzierten Form liegt das Zentrum in einem dreifach-koordinierten Kupfer(I)-Komplex vor, was durch EXAFS-Studien (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) gezeigt werden konnte.^[34, 36]

1.3.3 Kupfer Typ-3

Das charakteristische Merkmal für die Typ-3-Kupferproteine ist der, in der *oxy*-Form vorliegende, binukleare side-on-verbrückte μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex im aktiven Zentrum (Abb. 1.9).^[3, 9, 10] In der reduzierten Form ist jedes Kupfer(I)-Zentrum von drei Histidin-Liganden umgeben. In der Peroxid-verbrückten μ - η^2 : η^2 -Geometrie sind die beiden Kupfer(II)-Zentren antiferromagnetisch miteinander gekoppelt und zeigen demnach kein Signal im EPR (*silent*).^[13] Die Typ-3-Kupferproteine sind an den charakteristischen Absorptionsbanden bei 350 nm (LMCT von $\pi_{\sigma}^* \rightarrow \text{Cu(II)}$) und 580 nm (LMCT von $\pi_{\nu}^* \rightarrow \text{Cu(II)}$) zu erkennen.^[13] Die

wichtigsten Vertreter sind der Sauerstofftransporter Hämocyanin (*Hc*), die Catechol-Oxidase (*CO*) und die Tyrosinase (*Ty*, Abb. 1.9, mehr dazu in Kap. 1.4).

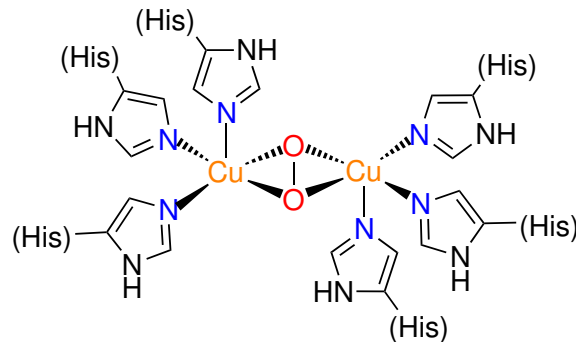


Abb. 1.9: Darstellung des Kupferzentrums in der oxy-Form der Tyrosinase.^[3]

1.3.4 Kupfer Typ-4

Die Typ-4-Kupferproteine werden auch als „blaue Oxidasen“ bezeichnet. In den meisten Fällen sind diese in einem dreieckigen Cluster mit je einem Typ-2 und Typ-3-Zentrum aufgebaut.^[24, 37] Daneben können diese noch mehrere Typ-1-Zentren enthalten und Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff durchführen. Die drei bekanntesten Vertreter dieses Typs sind die Laccase (Abb. 1.10), Ascorbat-Oxidase und Caeruloplasmin.^[13, 37]

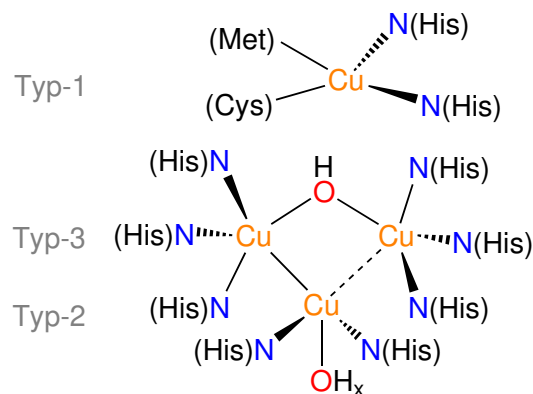


Abb. 1.10: Darstellung des grundlegenden Aufbaus von Typ-4-Kupferproteinen, wie z. B. in der Laccase.^[37]

Die Laccase gehört zu den einfacheren Multi-Kupfer-Oxidasen. Jedes Zentrum ist mindestens aufgebaut aus einem Typ-1 Zentrum und einem trinuklearen Cluster. Das Typ-1-Zentrum hat die Aufgabe die Elektronen des Substrats entgegenzunehmen. Der Cluster ist dafür verantwortlich die Elektronen aufzunehmen und in einer Vier-Elektronen-Reduktion Sauerstoff zu Wasser umzusetzen.^[37] Es wird zwischen Pilz- und Pflanzen-Laccasen unterschied-

den. Die Pilz-Laccasen können polyphenolische Substrate oxidieren und sind am Abbau von Ligninen (eingelagerte Biopolymerbausteine in der Zellwand von Pflanzen) beteiligt.^[38] Die Pflanzen-Laccasen sind Glykoproteine und können aus dem japanischen Lackbaum *Rhus verniciflua* oder Bedecktsamer (*Magnoliopsida*) isoliert werden.^[13, 39] Einige Formen der Pflanzen-Laccasen tragen auch zur Bildung von Ligninen bei.^[13]

Die Ascorbat-Oxidase (AOx) katalysiert die reversible Oxidation von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure und die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser.^[37] Die erste Kristallstruktur wurde 1989 von Messerschmidt *et al.* veröffentlicht, die das Enzym aus grünen Zucchini isolieren konnten.^[40] Die genaue Funktion des Proteins ist noch nicht geklärt. Es steht zur Diskussion, dass das Protein beim Zellwachstum und als Schutzmechanismus in Pflanzen gegen Insekten beteiligt ist.^[41, 42]

1.3.5 Cu_A-Zentrum

Das Cu_A-Zentrum nimmt als zusätzliche Einheit in vielen Proteinen an Elektronen-Transfer-Prozessen teil. Die Struktur des Zentrums konnte durch Kristallstrukturen von Yoshikawa *et al.*, isoliert aus Rindermitochondrien, aufgeklärt werden.^[43] Hierbei handelt es sich um ein binukleares Zentrum, bei dem die beiden Kupfer(II)-Kationen über die Schwefel-Donoren (Thiolate) von zwei Cystein-Resten verbrückt sind. Jedes Kupfer-Kation koordiniert je einen Histidin-Rest. Der zweite zusätzliche Ligand an den jeweiligen Kupferzentren ist aber unterschiedlich. So koordiniert an eines der Kupfer-Zentralatome ein Glutaminsäure-Rest und an das andere ein Methionin-Rest.^[44] In der oxidierten Form des Proteins sind die beiden Kupfer-Zentren gemischt-valent und haben formal eine Oxidationsstufe von +1.5.^[37, 45, 46] Es zeigt in der EPR-Spektroskopie ein charakteristisches 7-Linien-Muster.^[37] Zu den beiden bekanntesten Vertretern gehören die Cytochrom-*c*-Oxidase und die Distickstoffmonoxid-Reduktase (Abb. 1.11).

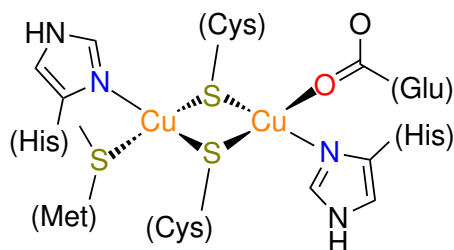


Abb. 1.11: Darstellung des Aufbaus des Cu_A-Zentrums in der Distickstoffmonoxid-Reduktase.^[37]

Die Distickstoffmonoxid-Reduktase ist aufgebaut aus einem Cu_A- und einem Cu_Z-Zentrum. An der Domäne des Cu_A-Zentrums wird ein Elektron von einem externen Substrat an das

Cu_Z-Zentrum transferiert.^[47, 48]

Die Cytochrom-*c*-Oxidase gehört zu der Superfamilie der sogenannten Häm-Kupfer-Oxidase, die in die Unterstufen A, B und C eingeteilt sind.^[49, 50] Alle sind Membran-Proteine. Zur Stufe A gehört die Cytochrom-*c*-Oxidase (*CcO*), welches aus Mitochondrien und einigen Bakterien isoliert werden kann. Die Stufen B und C kommen nur in Bakterien und Archebakterien (*archaea*) vor. Die *CcO* trägt zum Protonentransport im Energiestoffwechsel der mitochondrialen Atmungskette in allen Lebewesen bei.^[49, 51] Aufgebaut ist das Protein durch zwei Häm-Gruppen, Cytochrom-*a* und -*a*₃, sowie einem Cu_A- und einem Cu_B-Zentrum.^[50] Die Cytochrom-*c*-Oxidase oxidiert Cytochrom-*c* und reduziert Sauerstoff zu Wasser.^[51] Die Oxidation des Cytochrom-*c*'s findet am Cu_A-Zentrum statt, wohingegen das Cu_B-Zentrum an der Reduktion des Disauerstoffs beteiligt ist.^[49, 51]

1.3.6 Cu_B-Zentrum

Wichtigster Vertreter für das Cu_B-Zentrum ist die Cytochrom-*c*-Oxidase (Abb. 1.12).^[24, 46, 50] In den Cu_B-Zentren liegen die Kupfer-Kationen immer zusammen mit einem Eisen-Zentrum (z. B. Eisen-Häm) vor (Abb. 1.12). Das Zentralatom ist hierbei trigonal-(pyramidal) umgeben von drei Histidin-Resten, sodass an der vierten Koordinationsstelle Platz für ein Sauerstoff ist, welches das Eisen- und das Kupfer-Zentrum verbrücken kann.^[50] Die Vier-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff zu Wasser in der Cytochrom-*c*-Oxidase findet am Cu_B-Zentrum statt.^[49, 51] Die Bindung von Sauerstoff an beiden Metallzentren in der oxidierten Form (Fe³⁺ und Cu²⁺) führt zu einer starken antiferromagnetischen Kopplung.^[24, 46, 50]

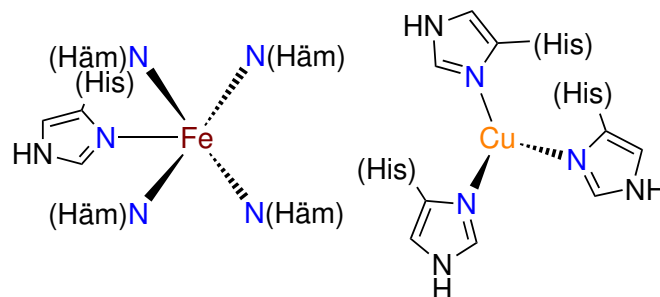


Abb. 1.12: Darstellung des Cu_B-Zentrums in der Cytochrom-*c*-Oxidase.^[24, 49]

1.3.7 Cu₂-Zentrum

Die Cu₂-Zentren haben einen sehr charakteristischen Aufbau mit vier Kupferatomen, die alle an ein Schwefelatom koordinieren (Abb. 1.13). An drei der Kupferatome sind zwei Histidin-Reste aus der Proteinmatrix gebunden. Am vierten Kupferatom ist ein Histidin-Rest und ein Wasser oder Hydroxid-Ion koordiniert.^[9] Im EPR sind vier Linien für diesen Typ gefunden worden, sodass davon ausgegangen wird, dass gemischt-valente Kupferspezies vorliegen.^[24, 52] Die erste Kristallstruktur, die diesen Aufbau bestätigte, konnte aus *Mari-nobacter hydrocarbonoclasticus* isoliert werden und durch weitere Einkristallstrukturanalysen der Distickstoffmonoxid-Reduktasen aus *Paracoccus denitrificans* und *Achromobacter cycloclastes* bestätigt werden.^[48, 53–56] Es wird diskutiert, dass das Substrat N₂O an das H₂O/OH-koordinierte Kupfer-Kation koordiniert, jedoch ist der genaue Mechanismus und Ablauf der Reaktion noch nicht aufgeklärt.^[48]

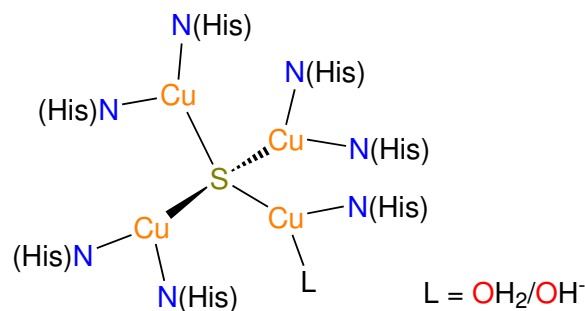


Abb. 1.13: Darstellung des Cu₂-Zentrums in der Distickstoffmonoxid-Reduktase.^[48]

1.3.8 Kupfer Typ-0

Als Kupfer Typ-0 Systeme werden künstlich hergestellte Modellstrukturen bezeichnet, die durch Modifikationen aus mononuklearen Kupfer Typ-1-Proteinen erzeugt werden. Spektroskopisch sind sie als eine Mischform aus Kupfer Typ-1 und Typ-2 zu charakterisieren. Sie haben eine schärfere Linie im EPR-Spektrum als die Typ-2 Kupferproteine, ein Redox-Potential ähnlich der Typ-1-Kupferproteine, und sie zeigen nur eine schwache Absorptionsbande bei 800 nm.^[57, 58]

Die Modifikation zum Typ-0 Kupferprotein wurde durch eine Mutation mit dem Typ-1-Zentrum von Azurin aus *Pseudomonas aeruginosa* erreicht.^[59, 60] Dabei wurde der axiale Met-Ligand ausgetauscht gegen ein Cys112Asp.^[59] Das mononukleare Kupfer(II)-Kation ist hierbei umgeben von zwei Histidin-Resten, einem Glutaminsäure-Rest und einem Asparaginsäure-Rest (Abb. 1.14).^[59]

Neben den Untersuchungen durch Mutation von Kupfer Typ-1 oder Typ-2 Proteinen, wer-

den auch Modellsysteme für diese neuartige Form der Kupferproteine hergestellt, um die neuen kombinierten Eigenschaften zu untersuchen.^[61]

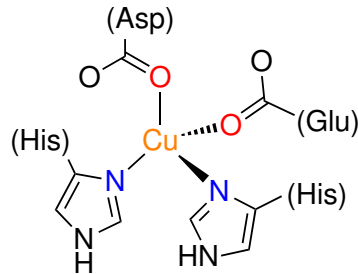


Abb. 1.14: Darstellung eines Typ-0 Kupferzentrums aus Azurin.^[57]

1.4 Kupfer Typ-3-Proteine

Die für diese Arbeit relevanten Kupferproteine sind die Kupfer Typ-3-Systeme. Hierzu gehören die Metalloproteine Hämocyanin (*Hc*), Catechol-Oxidase (*CO*) und Tyrosinase (*Ty*). Die aktiven Zentren dieser Metalloproteine besitzen in der *oxy*-Form das charakteristische side-on-verbrückte Peroxid-Motiv. Obwohl das aktive Zentrum in diesen drei Proteine nahezu gleich ist, ist die Funktion der Proteine deutlich voneinander verschieden. Dies liegt vor allem an der Proteinmatrix (Tertiär- und Quartärstruktur), die die Zugänglichkeit von unterschiedlichen Substraten regelt.^[10, 62]

1.4.1 Hämocyanin

Hämocyanin ist ein respiratorisches Protein, das für den Transport von Sauerstoff im Blut von Gliederfüßern (Krebse, Spinnen) und Weichtieren (Muscheln, Schnecken) zuständig ist. In diesen Lebewesen ist es das Analogon zu Hämoglobin (in Wirbeltieren; *Vertebrata*) und Hämerythrin (in bestimmten wirbellosen Tieren; *Invertebrata*) und bewirkt eine Blaufärbung des Blutes in seiner *oxy*-Form (Abb. 1.15).

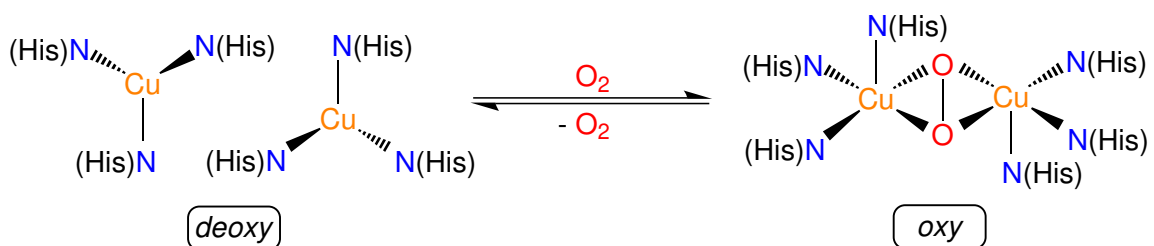


Abb. 1.15: Deoxy- und oxy-Form in Typ-3-Kupferproteinen.^[62]

Die beiden Kupfer(I)-Kationen sind in der *deoxy*-Form von jeweils drei Histidin-Resten aus dem Proteingerüst trigonal-planar koordiniert. Bei der kooperativen Aufnahme von elementarem Sauerstoff (O_2) kommt es zur Ausbildung des binuklearen side-on-verbrückten Peroxo-Kupfer(II)-Zentrums mit der charakteristischen $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Geometrie (*oxy*-Form). Die beiden Kupferzentren (Cu_A und Cu_B) sind antiferromagnetisch miteinander über den Peroxid-Liganden gekoppelt.

Eines der am meisten untersuchten Hämocyane ist das *Hc* aus *Limulus polyphemus* (ein Gliederfüßer, *Arthropod*, Abb. 1.16).^[13, 63] Die Tertiärstruktur ist aufgebaut aus drei Domänen, wobei das binukleare Kupfer-Zentrum in Domäne 2 vorliegt. Die Domänen 1 und 2 sind primär aus mehreren α -Helices aufgebaut, und Domäne 1 schirmt das aktive Zentrum der Domäne 2 weiter ab. Vier α -Helices mit den sechs koordinierenden Histidin-Resten umgeben das aktive Zentrum, wobei Cu_A näher am N-Terminus liegt als Cu_B .^[10, 64] Das aktive Zentrum des Kupferproteins wird sterisch abgeschirmt durch einen Phenylalanin-Rest (Phe200/Phe360), was entscheidend dazu beiträgt, dass keine größeren Substrate an das aktive Zentrum binden können und nur Sauerstoff Zugang hat. Mittels Sättigungskurven für unterschiedliche isolierte Hämocyanin-Spezies konnte der kooperative Effekt der Sauerstoffaufnahme gezeigt werden.^[13, 37] Bei Koordination von Sauerstoff verringert sich der Abstand der beiden Kupferzentren von 4.6 Å zu 3.2 Å.^[10, 13]

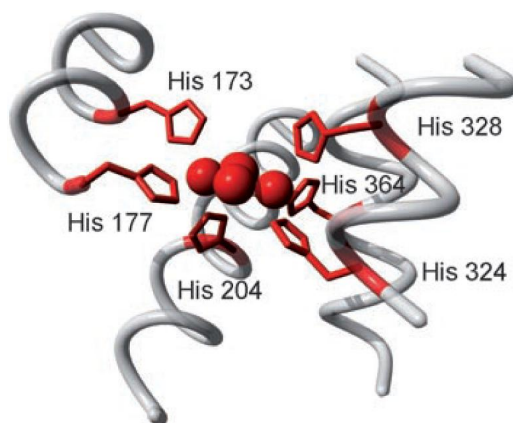


Abb. 1.16: Kupfer Typ-3-Zentrum des Hämocyans von *Limulus polyphemus*.^[10]

1.4.2 Catechol-Oxidase

Catechol-Oxidasen (*CO* oder auch *CaOx*) gehören zu den Polyphenoloxidasen (*PPO*), wie Tyrosinase und Auron-Synthase, und kommen als ubiquitäre Enzyme in Pflanzen und Pilzen vor.^[13, 65] In Pflanzen wird die Catechol-Oxidase bei Schäden an der Zelloberfläche eingesetzt, sodass aus den vorliegenden Catecholen in einer Zwei-Elektronen-Oxidationsreaktion am binuklearen aktiven Zentrum *ortho*-Chinone entstehen können, die im weiteren Verlauf zu

schützenden Melaninen polymerisiert werden können. Dieser Schutzmechanismus kann die Pflanze auch vor Insekten schützen, wohingegen Insekten auch Sekrete besitzen können, die Inhibitoren der Catechol-Oxidase enthalten und diesen Schutzmechanismus umgehen.^[66]

Auch tierische Catecholamine, z.B. Dopamin oder Adrenalin, können durch die Catechol-Oxidase zu ihren korrespondierenden *ortho*-Chinonen oxidiert werden.^[67]

Die erste Kristallstruktur, die die Struktur der Catechol-Oxidase offenbarte, wurde 1998 von Krebs *et al.* veröffentlicht.^[68] Die Isolierung des Enzyms gelang aus der Süßkartoffel *Ipomoea batatas*.^[68] Krebs *et al.* konnten die *deoxy*-, *oxy*- und *met*-Form der Catechol-Oxidase erfolgreich isolieren. In den darauffolgenden Jahren konnten noch viele weitere Kristallstrukturdaten aus anderen Pflanzen (z. B. *Lycopus europaeus*) oder auch Pilzen (*Aspergillus oryzae*) isoliert und charakterisiert werden.^[69, 70] Der Aufbau des aktiven Zentrums ähnelt stark dem des Hämocyanins und der Tyrosinase. In der *deoxy*-Form liegen die beiden Kupfer(I)-Zentren 4.0 Å weit auseinander. Nachdem die Anbindung des Disauerstoffs als Peroxid an die beiden Kupfer(II)-Zentren in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie stattgefunden hat, liegen die beiden Zentren 3.4 Å weit auseinander und koppeln antiferromagnetisch miteinander (Abb. 1.17).^[68]

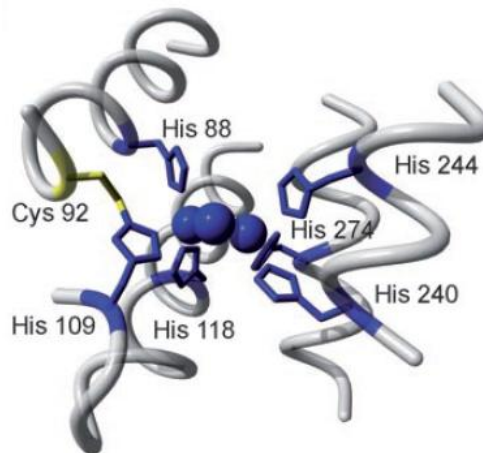


Abb. 1.17: Kupfer Typ-3-Zentrum der Catechol-Oxidase von *Ipomoea batatas*.^[10]

Der Mechanismus der Catechol-Oxidase ist zusammen mit der Tyrosinase in Abb. 1.21 (Kap. 1.5) dargestellt, wo auch mögliche Unterschiede zwischen den Funktionen der Catechol-Oxidase und Tyrosinase diskutiert werden.

1.4.3 Tyrosinase

Die Tyrosinase (*Ty*) oder auch Monophenol-Monooxygenase (EC 1.14.18.1) kann nicht nur die Zwei-Elektronen-Oxidation mit diversen Catecholen, wie die Catechol-Oxidase, durchführen,

sondern auch Phenole zu *ortho*-Chinonen oxygenieren (Monophenolase- oder Cresolase-Aktivität).^[13, 62, 71] Die Catechol-Oxidase hingegen kann Phenole nicht mittels einer *ortho*-Hydroxylierung zu *ortho*-Chinonen umsetzen. Die Tyrosinase gehört auch zu den Polyphenol-Oxidase (PPO). Die Tyrosinase ist für die *ortho*-Hydroxylierung und Oxidation des Substrats L-Tyrosin zu L-DOPAchinon verantwortlich (Abb. 1.18).^[13, 71]

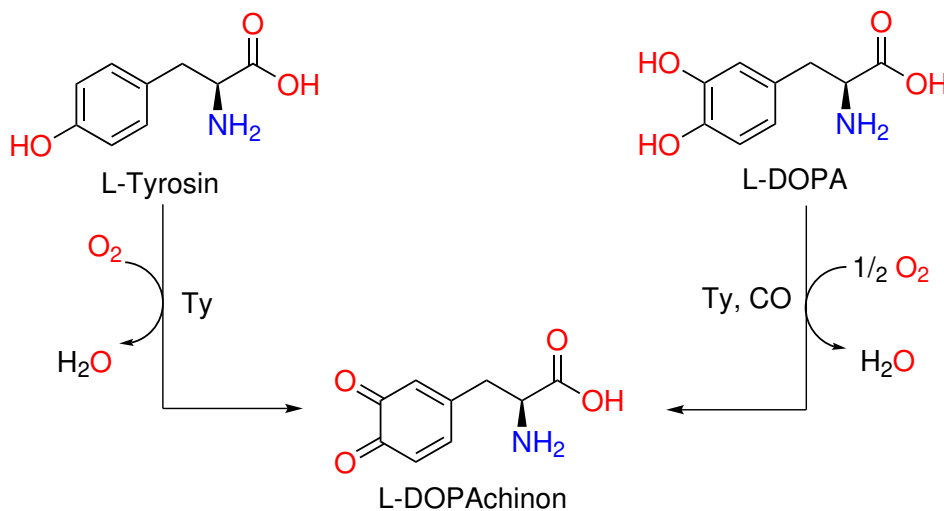


Abb. 1.18: Reaktionen der Tyrosinase und Catechol-Oxidase zu *ortho*-L-DOPAchinon.^[71]

Als ubiquitäres Kupferprotein kommt die Tyrosinase in nahezu allen Lebewesen, vielen Pflanzen und Bakterien vor. Sie ist absolut essentiell für viele verschiedene Funktionen in allen Organismen, u. a. dem Aufbau von Insekten-Cutikula, Bräunungsprozessen in Früchten, Haut und Haaren, für die Immunantwort und Wundheilung, für die Synthese von Hormonen und Neurotransmittern, wie z. B. Adrenalin, und für die Melanin-Biosynthese (gesondert in Kap. 1.6 dargestellt).^[10, 62, 71–73] Kommt es an der Tyrosinase zu einer Mutation oder einem Defekt, welcher die Funktion des Enzyms beeinträchtigt oder ausschaltet, so kommt es zu Krankheitsbildern, wie z. B. dem Okulokutanen Albinismus Typ 1 oder (bei einer Überfunktion) zu Melanosen und Altersflecken (Hyperpigmentierungen).^[74, 75]

Die erste Kristallstruktur einer Tyrosinase, die aus *Streptomyces castaneoglobisporus* isoliert wurde, konnte 2006 von Matoba *et al.* veröffentlicht werden, womit die Struktur des aktiven Zentrums bestätigt werden konnte (Abb. 1.19).^[76] Weitere Einblicke in die Struktur konnten 2011 von Fishman und Dijkstra *et al.* gegeben werden.^[77, 78] Auch die Isolation und Untersuchungen an Tyrosinasen aus Walnüssen (*Juglans regia*), Riesling und Dornfelder Weintrauben (*Vitis vinifera*) oder aus Blättern von Äpfeln (*Malus domestica*) zeigen neue wichtige Aspekte zum Aufbau der Tyrosinasen, auch in Hinblick auf ihre Reaktivität.^[79–81]

Das aktive Zentrum ist in der *deoxy*-Form aus zwei Kupfer(I)-Kationen (Cu_A und Cu_B) aufgebaut, die jeweils von drei Histidin-Resten aus der Proteinmatrix umgeben sind. In der

oxy-Form sind die beiden Kupfer(II)-Ionen über den Peroxid-Liganden in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie verbrückt.^[71] In der *met*-Form sind die beiden Kupfer(II)-Zentren über ein Hydroxid verbrückt. Abhängig von der vorliegenden Form der Tyrosinase sind die beiden Kupfer-Zentren zwischen 2.8 Å und 4.6 Å weit auseinander. Die *deoxy*-Form kann durch Zugabe von Phenolat aus der *met*-Form unter Wasserspaltung erhalten werden. Ausgehend von der *met*-Form kann mit Hilfe von Wasserstoffperoxid auch die *oxy*-Form erzeugt werden.^[65, 82]

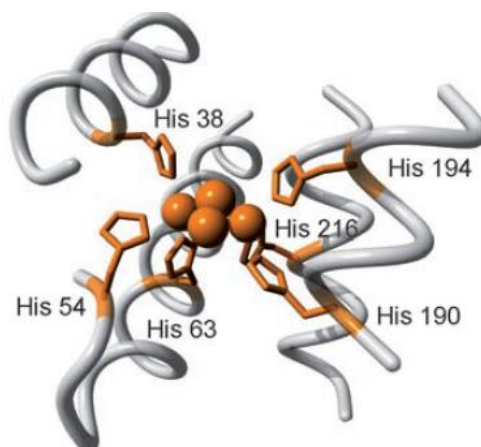


Abb. 1.19: Darstellung des Kupfer Typ-3-Zentrums der *Streptomyces castaneoglobisporus*-Tyrosinase.^[10]

Obwohl die aktiven Zentren der Kupfer Typ-3-Proteine (*Hc*, *CO*, *Ty*) nahezu gleich sind, besitzen sie deutlich unterschiedliche Reaktivitäten. Durch den immer größer werdenden Pool an Kristallstrukturdaten aus unterschiedlichen Organismen und Mutationen sowie darauffolgenden Reaktivitätsveränderungen können Feinheiten zwischen den unterschiedlichen Proteinen identifiziert und diskutiert werden.^[62, 65, 83] Dabei stellt sich insbesondere die interessante Frage, wie die unterschiedlichen Reaktivitäten innerhalb der Typ-3-Kupferproteine zu erklären sind.^[62, 65, 83]

Hierfür wurden mehrere Theorien aufgestellt, die teilweise mit neuen Erkenntnissen widerlegt wurden, jedoch gibt es noch keine endgültig anerkannte Antwort auf diese Frage - insbesondere im Bezug auf die Tyrosinase und Catechol-Oxidase. Für Hämocyanin ist allgemein anerkannt, dass durch abschirmende Phe-Gruppen (Phe200/360) das binukleare Zentrum nur für elementaren Sauerstoff und nicht für Substrate zugänglich ist.^[13, 37]

Eine der ersten Theorien für den Unterschied zwischen Catechol-Oxidase- bzw. Tyrosinase-Aktivität war ebenfalls eine sterische abschirmende Phenylalanin-Gruppe (sog. *gate residue*), die sich bei Catechol-Oxidasen über Cu_A befand, sodass davon ausgegangen wurde, dass zur Oxygenierung von Monophenolen diese an Cu_A binden müssen.^[10] Widerlegt wurde diese These durch die Analyse von Kristallstrukturen aus *Juglans regia*, die zeigen konnten, dass trotz Phenylalanin-Rest über Cu_A eine Tyrosinase-Aktivität stattfand.^[84]

Eine weitere Auffälligkeit bei Catechol-Oxidase war eine Thioether-Bindung zwischen einem der koordinierenden Histidin-Reste an Cu_A und einem benachbarten Cystein-Rest, die zur Stabilisierung der Cu_A-Seite beiträgt.^[68, 85] Die Thioether-Bindung konnte aber auch in mehreren Tyrosinasen (*Aspergillus oryzae* und *Agaricus bisporus*) und in Auron-Synthasen¹ gefunden werden.^[81, 86, 87] Eine Kombination aus Thioether-Bindung und blockierendem Phenylalanin-Rest stand auch zur Diskussion, was durch die Monophenolase-Aktivität von *Juglans regia*, welches diese Merkmale trägt, widerlegt werden konnte.^[84]

Eine weitere Theorie und ein erster Beweis dazu wurde 2016 von Decker und Tucek *et al.* aufgestellt bzw. veröffentlicht. Aus Modellsystemen der Tyrosinase und theoretischen Berechnungen für die Koordination der Monophenole an eines der Kupfer-Zentren war bekannt, dass das Substrat vorher deprotoniert werden musste.^[62, 88] Zunächst wurde vermutet, dass diese Funktion das $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Intermediat übernehmen könnte, bis sich jedoch eine weitere Möglichkeit durch ein hoch konserviertes Wassermolekül eröffnete. Dieses könnte durch einen Asparagin- (in Nachbarschaft zu Cu_B) und einen Glutamat-Rest aktiviert werden, sodass das annähernde Substrat deprotoniert wird.^[65, 76, 83] Hierfür wurde die Catechol-Oxidase L-VvPPOcs-3 aus Weinblättern (Cabernet Sauvignon) isoliert. Sie zeigte am aktiven Zentrum einen Glutaminsäure- und einen Glycin-Rest (Gly241 an H_{B+1}). Mit Hilfe einer ortsgerichteten Mutagenese konnte der Glycin-Rest durch einen Asparaginsäure-Rest ersetzt werden. Aus den Essays zur Reaktivitätsbestimmung ging dann eine eindeutige Tyrosinase-Reaktivität hervor.^[83] Bei näherer Betrachtung der In-Gel-Essays aus den Versuchen mit dem Wildtyp L-VvPPOcs-3 konnte eine sehr schwache Monophenolase-Aktivität schon ohne Mutation festgestellt werden, sodass es sich hierbei schon um eine Tyrosinase handelte.^[65] Eine Aktivitätsverbesserung konnte aber durch die Versuche gezeigt werden. Zusätzlich dazu konnten auch Tyrosinasen, isoliert aus Blättern des Kreosotbuschs (*Larrea tridentata*), eine Hydroxylierungs-Aktivität aufweisen, obwohl sie keinen Asparaginsäure-Rest an der vermuteten nötigen Position in der Nähe des aktiven Zentrums (H_{B+1}) aufwiesen.^[65]

Zu einer der aktuellsten Hypothesen gehört ein neuer Aspekt, in dem zwei nicht-konservierte Aminosäuren an den Positionen H_{B1+1} und H_{B2+1} essentiell sind für die Ausübung der Reaktivität. Diese beiden Aminosäuren (bezeichnet als sog. *activity controllers*) in Kooperation mit der sterisch abschirmenden Phenylalanin-Gruppe (*gate keeper*) sowie der Wasser-aktivierenden Glutaminsäure (*water keeper*) bestimmen darüber, ob das aktive Zentrum eine Catechol-Oxidase- oder Tyrosinase-Aktivität ausüben kann (siehe Abb. 1.20).^[81] Die richtige Kombination aus den beiden Aminosäuren (*activity controllers*) reguliert die Reaktivität an den anderen beiden Faktoren (Phenylalanin-Gruppe über Cu_A, Aktivierung von Wasser mit Asparaginsäure-Rest). Beispielsweise können die beiden kontrollierenden Aminosäuren in einer Kombination vorkommen, die die Umgebung des aktivierenden Was-

¹Wird ebenfalls auch als Aereusidin-Synthase bezeichnet. Es handelt sich dabei um eine Catechol-Oxidase, die eine Hydroxylierungsfähigkeit mit Chalkonen zeigt.

sers in der hydrophoben Tasche so verändert, dass dieses durch den Asparaginsäure-Rest nicht deprotoniert werden kann.^[65, 81] Auch diese Theorie wird sich den immer neuen Erkenntnissen entgegen stellen müssen, um die Frage, worauf es bei einer Catechol-Oxidase- oder Tyrosinase-Aktivität im Enzym ankommt, zu beantworten.

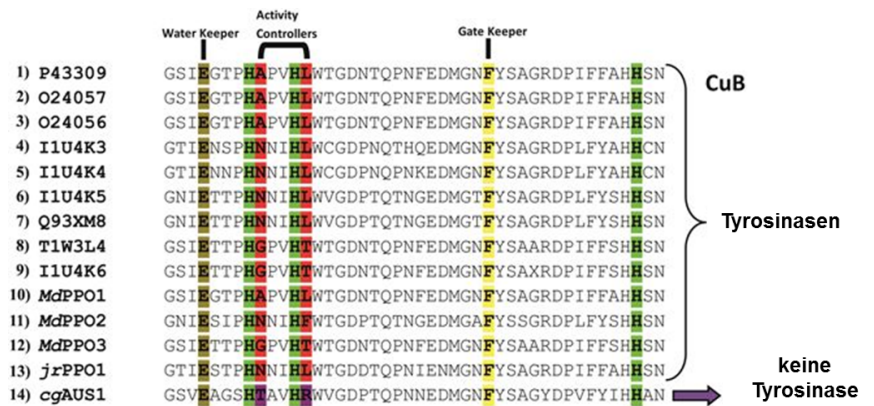


Abb. 1.20: Vergleich der Anordnungen der Aminosäurereste in verschiedenen isolierten Tyrosinasen.^[65]

1.5 Der Katalysezyklus der Tyrosinase

Für die beiden Reaktivitäten der Tyrosinase können zwei Reaktionsmechanismen aufgestellt werden (Abb. 1.21), einmal der Monophenolase-Zyklus mit Phenolen (Abb. 1.21, rot) und der Diphenolase-Zyklus mit Catecholen (Abb. 1.21, blau), wobei der letztere auch dem Katalysezyklus der Catechol-Oxidase entspricht.^[3]

Der Monophenolase-Zyklus (Abb. 1.21, rot) beginnt mit der reduzierten *deoxy*-Form, in welcher die beiden Kupfer-Kationen in der Oxidationsstufe +1 vorliegen und jeweils von drei Histidin-Resten umgeben sind. Bei Zugabe von Sauerstoff werden die beiden Kupfer(I)-Zentren zu Kupfer(II) oxidiert und der Peroxo-Ligand verbindet die beiden Zentren in einer side-on-verbrückenden $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie (*oxy*-Form). Wird an dieser Stelle nun ein Phenol hinzugegeben, welches im Enzym durch ein aktiviertes Wasser deprotoniert werden könnte, bzw. in Modellsystemen durch eine Base (Triethylamin), findet eine Koordination der Hydroxy-Gruppe an Cu_A statt (**oxy-P**). Hierbei kommt es zur Koordination an Cu_A , weil es beim Herantreten des Phenolats zu einer Vororientierung an den beiden Kupferzentren kommt. Diese wird erwirkt durch hydrophobe Wechselwirkungen eines äquatorialen Histidin-Liganden (His194)¹ von Cu_B . Im nächsten Reaktionsschritt kommt es zur elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion (S_EAr) an der *ortho*-Position des Phenols. Durch eine Rotation der

¹Der Übersicht halber wurde in der Abb. 1.21 auf die exakte Zuordnung der Histidin-Liganden verzichtet. Die genauen Bezeichnungen der gemeinten Histidin-Liganden sind in der Beschreibung des Zyklus aber als Zusatzinformation in Klammern angegeben.

O-O-Bindungsachse kann ein elektrophiler Angriff der Cu_2O_2 -Einheit auf die *ortho*-Position des Phenols stattfinden, wobei es zur Spaltung der O-O-Peroxo-Bindung kommt.^[10] Aus der Catechol-verbundenen *met-C*-Form läuft die Elektronenübertragung ab, wodurch die Bildung und Freisetzung des *ortho*-Chinons und einem Äquivalent Wasser forciert wird. Damit kommt es auch wieder zur Regeneration der *deoxy*-Spezies, wodurch der Zyklus erneut durch Sauerstoff- und Substrat-Zugabe durchlaufen werden kann.^[10]

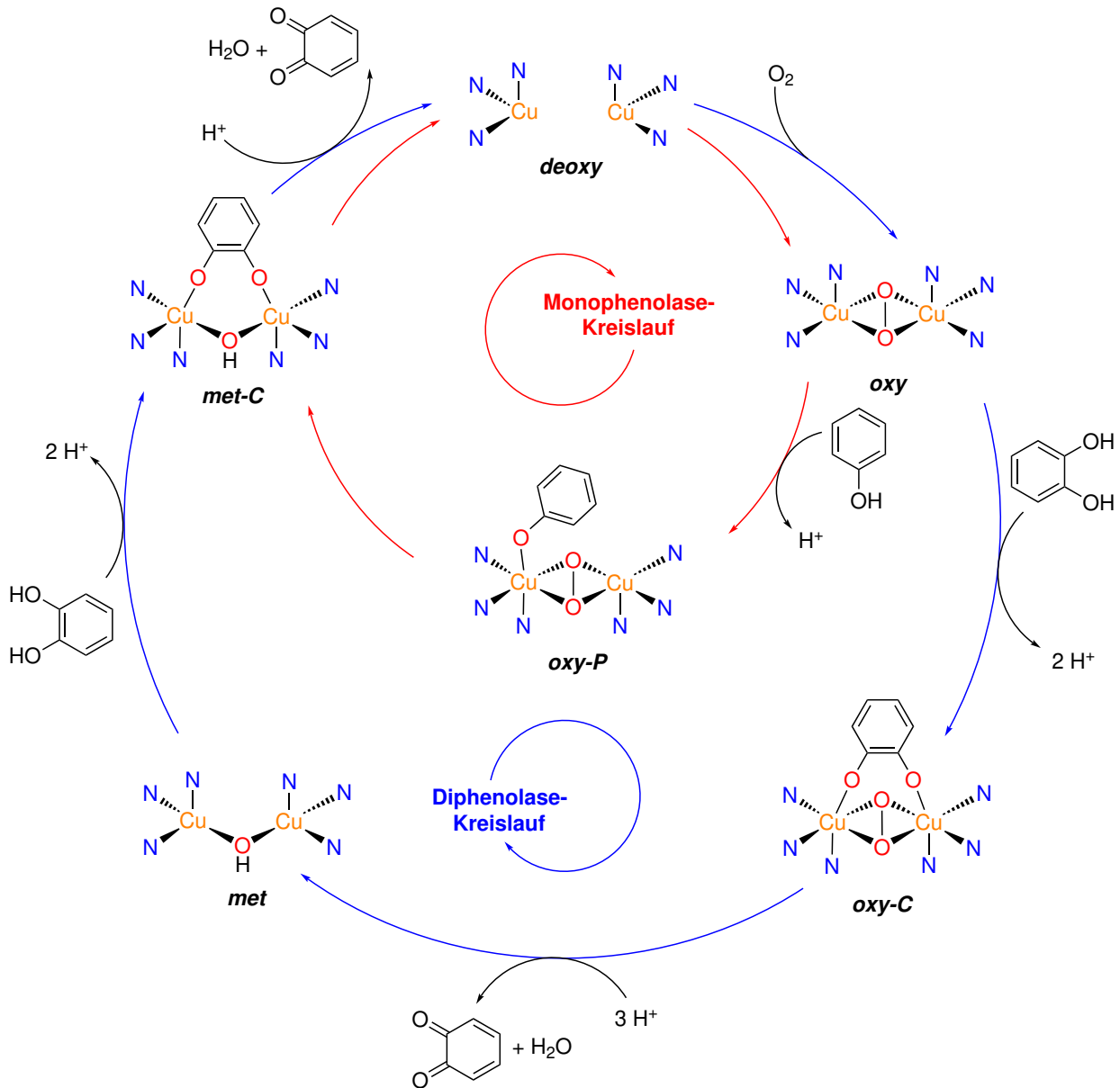


Abb. 1.21: Monophenolase-Zyklus der Tyrosinase (rot) und Diphenolase-Zyklus der Catechol-Oxidase bzw. Tyrosinase (blau) nach Krebs *et al.*^[3]

Bei der Beschreibung des Diphenolase-Zyklus' (Catecholase-Zyklus, Abb. 1.21, blau) kann aus der *deoxy*-Form erneut durch Sauerstoff-Zugabe die *oxy*-Form erzeugt werden. Wenn

ein Diphenol (Catechol) als Substrat zum Einsatz kommt, koordinieren beide Phenolatgruppen an den jeweiligen Kupfer-Zentren Cu_A und Cu_B (*oxy-C*). Zwei Elektronen werden vom Substrat auf den Peroxid-Liganden transferiert, wodurch es zur Spaltung der O-O-Peroxo-Bindung kommt. Dies führt zur Abspaltung eines *ortho*-Chinons und Freisetzung von einem Äquivalent Wasser. Das Kupfer-Zentrum bleibt verbrückt über ein Hydroxid in der *met*-Form bestehen und kann bei Zugabe von einem weiteren Äquivalent Diphenol in die *met-C*-Form überführt werden. Das Catechol koordiniert verbrückend die beiden Kupfer(II)-Zentren. Im letzten Schritt kommt es durch eine Zwei-Elektronenoxidation zur Bildung des *ortho*-Chinons und Wasser, sowie der Regeneration der *deoxy*-Form.^[10] Bei Untersuchungen von Catechol-Oxidase konnte festgestellt werden, dass die *met*-Form dem Ruhezustand des Enzyms entspricht.^[3]

Ob der postulierte Mechanismus, wie in Abb. 1.21, genau so abläuft, wird noch kontrovers diskutiert und viele Forschergruppen versuchen schrittweise genauere Details zum Reaktionsablauf aufzuklären. Der Transport des Substrats zum aktiven Zentrum, die Deprotonierung des Phenols, Koordination des Phenolats an die Kupfer(II)-Zentren oder der Ablauf des elektrophilen Angriffs der Cu_2O_2 -Einheit auf das Aren sind nur einige der komplexen Reaktionsschritte, die untersucht werden.^[10, 13, 37, 65, 83, 89] Beispielsweise werden verschiedene Reaktionsmechanismen für die O-O-Peroxid-Spaltung in der *oxy-P*-Form diskutiert, z. B. dass ein konzertierter Mechanismus vorliegt oder ein Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Intermediat vor dem elektrophilen Angriff auf die *ortho*-Position des Phenols entsteht.^[90, 91] Die Isomerisierung zwischen einem μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex und einem Bis(μ -oxo)-Kupfer(III)-Komplex konnte in niedermolekularen Modellsystemen beobachtet werden, im Verlaufe einer Oxygenierungsreaktion mit einem natürlichen Protein jedoch noch nicht.^[13, 62, 89]

Kürzlich wurde auch eine neue Hypothese von Matoba *et al.* untersucht, die einen modifizierten katalytischen Mechanismus für die Tyrosinase vorschlagen. Dieser basiert auf Untersuchungen an einer Tyrosinase aus *Streptomyces castaneoglobisporus* mit einem Caddie-Protein, welches einen Tyrosin-Rest (Tyr^{98}) trägt.^[89] Hierbei konnte in einer vorherigen Studie schon gezeigt werden, dass das eingebrachte Tyrosin (Tyr^{98}) in ein Chinon umgewandelt werden kann. Ebenfalls wurden Kupfer(II)-Semichinon-Intermediate detektiert und die Bildung eines μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes beobachtet.^[92] In Ihrer neuesten Studie konnten sie sehr hoch aufgelöste Kristallstrukturen (1.16-1.70 Å) erhalten, die neue Einblicke in den katalytischen Mechanismus gaben.^[89] Das Highlight der Untersuchung ist, dass sich bei der Hydroxylierungsreaktion das Cu_A -Atom bewegt und eine *syn*- zu *anti*-Umlagerung an den Liganden der Kupfer(II)-Zentren nach der Erzeugung des μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes stattfindet.^[89] Durch diese Umlagerung wird das Phenolat so platziert, dass es äquatorial zum Cu_2O_2 -Kern steht und der elektrophile Angriff stattfinden kann.^[89]

1.6 Die Melaninsynthese

Melanine, heterogene polyphenolische oder indolhaltige Biopolymere, kommen in vielen Lebewesen, Pflanzen und Bakterien vor und gehören zu einer weitverzweigten Klasse von Biopigmenten.^[93] Deren Funktion ist wichtig für die Farbgebung in Haaren, Augen und der Haut.^[93, 95] Zudem schützen die polymeren Makromoleküle vor schädlicher UV-Strahlung, können als Radikalfänger eingesetzt werden und Metalle im Körper binden.^[93] In Säugetieren liegen Melanin-Pigmente in zwei verschiedenen Typen vor: Eumelanin und Phäomelanin (Abb. 1.22). Eumelanine sind bräunlich und enthalten viel Stickstoff, wohingegen Phäomelanine gelblich bzw. rötlich sind aufgrund schwefelhaltiger Cysteine, die in die Struktur eingebaut sind.^[94–97]

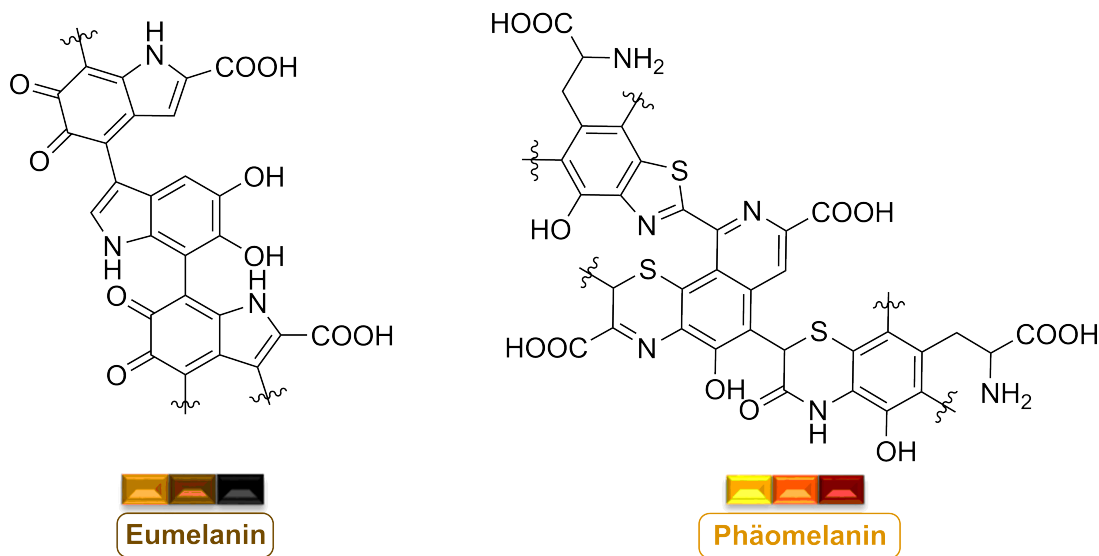


Abb. 1.22: Ausschnitt aus der Grundstruktur von Eumelanin und Phäomelanin.^[96, 97]

Den Reaktionsweg bzw. die Biosynthese für die Melanin-Pigmente konnten Raper *et al.* aufklären.^[96] Die Biosynthese konnte einige Jahre später von Mason *et al.* bestätigt und erweitert werden (Abb. 1.23).^[97] Die Synthese von Eumelanin kann aufgeteilt werden in zwei Reaktionssequenzen: die proximale und die distale Phase. In der proximalen Phase (rot) wird von L-Tyrosin ausgegangen, welches durch das Kupferenzym Tyrosinase umgewandelt wird zu L-DOPA bzw. L-DOPACHINON. Da Chinone zu sehr reaktiven Intermediaten gehören, wenn sie nicht durch verschiedene Gruppen (z. B. *tert*-Butyl-Gruppen) stabilisiert werden, kommt es durch eine Ringschlussreaktion des Amins und Chinons sowie darauffolgender Rearomatisierung zur Bildung von LeukoDOPACHROM. Dieses wird anschließend oxidiert zum DOPACHROM.^[96, 97] In der distalen Phase (blau) können die Reaktionen über verschiedene Wege ablaufen. Zum Einen kann eine Decarboxylierungsreaktion zum 5,6-Dihydroxyindol stattfinden. Das Indol wird enzymkatalytisch über die Tyrosinase oder Peroxidase zum

Indol-5,6-chinon in einer Zwei-Elektronen-Oxidation oxidiert. Das reaktive Indol-5,6-chinon polymerisiert dann zum Eumelanin. Der zweite Weg in der distalen Phase vom DOPAchrom aus führt über eine Tautomerisierung zu 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure (DHICA).^[96, 97]

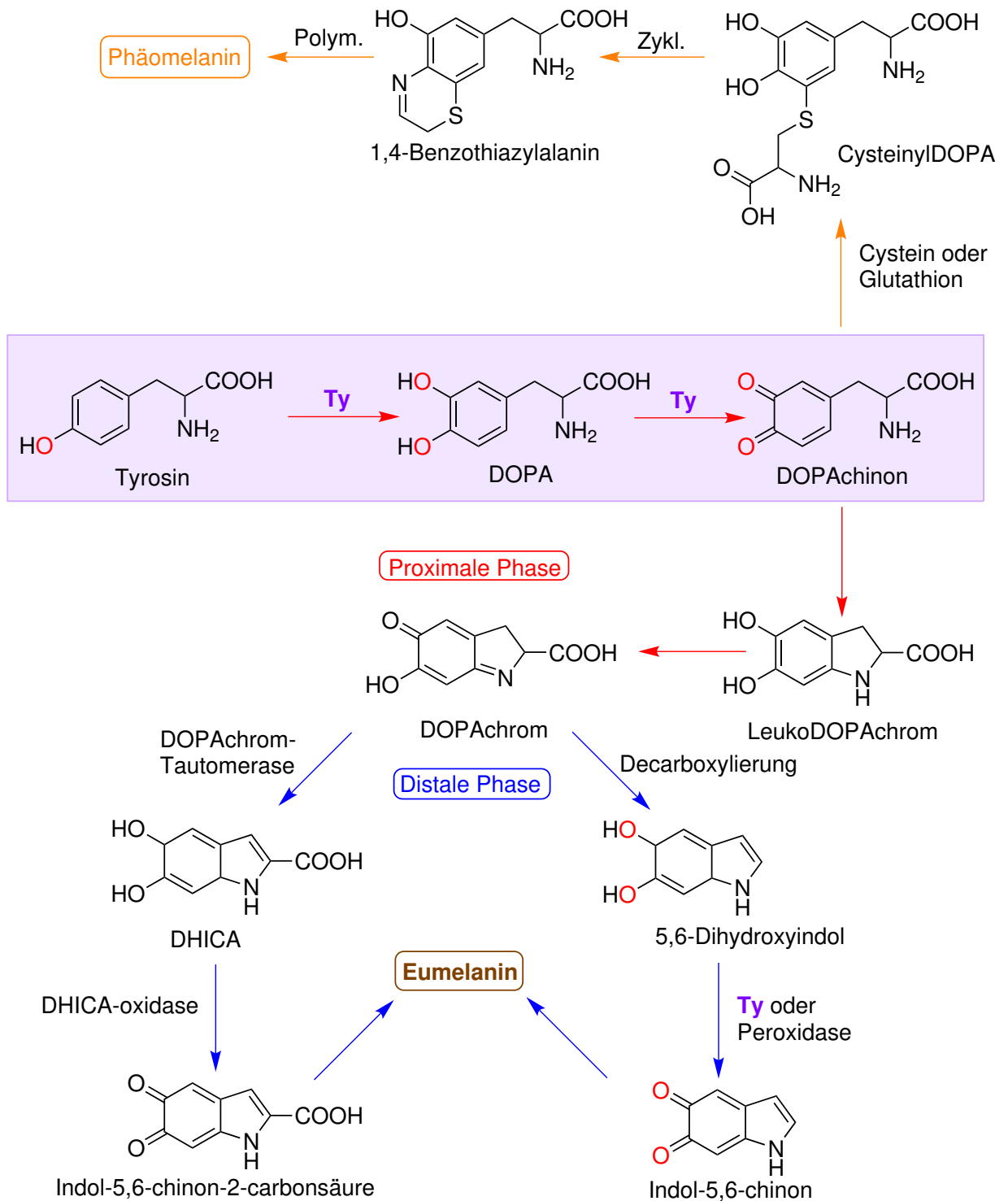


Abb. 1.23: Biosynthese von Eumelanin (braun) und Phäomelanin (orange) nach Raper und Mason.^[96, 97]

Die DHICA-Oxidase katalysiert die Reaktion von DHICA zum Chinon Indol-5,6-chinon-2-carbonsäure, welches anschließend zu einem Eumelanin polymerisieren kann.^[96, 97]

Die Biosynthese von Phäomelanin ist im ersten Schritt identisch mit der von Eumelanin. Die Aminosäure L-Tyrosin wird enzymkatalytisch durch die Tyrosinase zum *ortho*-Chinon L-DOPAchinon oxygeniert. Bei der Phäomelanogenese sind Cysteine und Glutathione beteiligt, die mit dem reaktiven L-DOPAchinon reagieren können. Durch einen nukleophilen Angriff der Thiol-Gruppe des Cysteins an das Chinon und Rearomatisierung zum Diphenol kann CysteinylDOPA (bzw. GlutathionDOPA) erzeugt werden. Das CysteinDOPA oder GlutathionDOPA kann zu einem 1,4-Benzolthiazinyl-alanin-Derivat zyklisieren und anschließend zum Phäomelanin polymerisieren.^[96, 97]

1.7 Modellsysteme der Tyrosinase

Die Aufklärung und Untersuchung von Proteinen und deren aktiver Zentren ist aufgrund spezieller Isolations- und Reinigungsschritte ein komplexer und langwieriger Prozess. Durch die verschiedenen Eigenschaften (Form, Größe, Ladungszustand oder Löslichkeit) der Proteine ist eine Isolation möglich.^[98] Da Enzyme in einer spezifischen Zellumgebung eingebettet sind, kann es auch vorkommen, dass nach der Isolation die Funktionsfähigkeit beeinträchtigt ist. Eine chemische Modifikation des Enzyms, speziell am aktiven Zentrum, ist in den meisten Fällen nur bedingt möglich.

Um die Funktion eines Enzyms nachzuahmen, werden niedermolekulare Modellsysteme hergestellt. Hierbei orientiert sich der Aufbau an dem aktiven Zentrum, sodass die Koordinationsumgebung möglichst ähnlich nachgestellt wird.^[71, 98] Die Proteinmatrix, die auch wichtige Funktionen für die Reaktivität und Stabilität des aktiven Zentrums besitzt, wird in einer ersten Näherung vernachlässigt. Eine Zuführung von Protonen, die Einstellung eines basischen Milieus oder eine Abschirmung (z. B. *tert*-Butyl-Gruppen im Ligandengerüst) kann auch auf einfache Weise synthetisch simuliert werden. Einer der größten Vorteile sind die einfachen und gezielten chemischen Modifikationen in der ersten (und zweiten) Koordinationssphäre an einem künstlich erzeugten aktiven Zentrum, mit denen auch Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen im natürlichen Enzym gezogen werden können.^[71, 98]

Für die Tyrosinase können zwei Typen von Modellsystemen unterschieden werden, mit denen sich zahlreiche Forschergruppen seit über 30 Jahren beschäftigen: zum Einen Modellsysteme, die ein Phenol im Ligandengerüst tragen, an dem eine Hydroxylierungsreaktion stattfindet (Ligandhydroxylierung), zum Anderen Modellsysteme, die katalytisch externe Substrate (Phenole) zu *ortho*-Chinonen umwandeln können.^[13, 37, 62, 71, 88, 99] Der Hauptfokus dieser Arbeit liegt auf den Modellsystemen, die externe Substrate umwandeln können.

Eines der ersten wichtigen Systeme, die zum Verständnis der Tyrosinase-Reaktion bei-

trugen, war ein mit *m*-Xylyl-verbrückter bis(tridentater) Kupfer(I)-Komplex (**Cu₂XYL**), der von Karlin *et al.* 1984 veröffentlicht wurde (siehe Abb. 1.24). Der Ligand besteht aus vier Pyridin- und zwei tertiären Amin-*N*-Donoren, wovon jeweils zwei Pyridine und ein Amin ein Kupfer(I)-Kation koordinieren. Die beiden tridentaten Teilstücke sind mit einem *m*-Xylyl-Spacer verbunden. Bei Zugabe von Sauerstoff kann zunächst die Bildung eines μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes beobachtet werden, der dann die vororientierte Xylyl-Gruppe durch einen elektrophilen Angriff hydroxyliert. Die Hydroxylierungsreaktion entspricht dem ersten Reaktionsschritt, der auch für eine Tyrosinase-Reaktion postuliert wurde. Als Endprodukt konnte ein phenoxo- und hydroxo-verbrückter Kupfer(II)-Komplex isoliert werden (vgl. Abb. 1.24).^[100] Da bei vergleichbaren Verbindungen kein Peroxo-Intermediat detektiert werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass für die Hydroxylierungsreaktion das Peroxo-Intermediat essentiell ist.^[100]

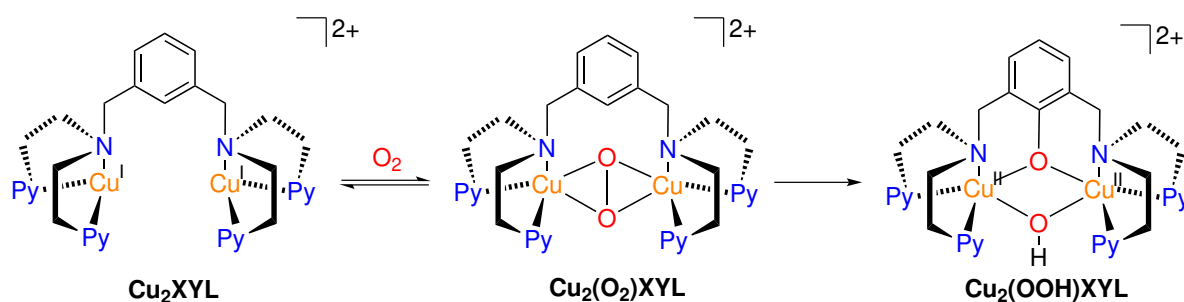


Abb. 1.24: Modellsystem von Karlin *et al.*: Nach Zugabe von Sauerstoff entsteht der Peroxo-Kupfer(II)-Komplex (**Cu₂(O₂)XYL**), welcher die Xylylverbrückung hydroxyliert (**Cu₂(OOH)XYL**).^[100]

Ein anderes wichtiges System, welches sich damit beschäftigte, wie und mit welchem Intermediat der Hydroxylierungsschritt abläuft, wurde von Tolman *et al.* publiziert.^[88, 101, 102] Hierfür wurde ein tridentater isopropylfunktionalisierter Amin-Makrozyklus als Ligand eingesetzt. Der Kupfer(I)-Komplex zeigte in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel ein anderes Kupfer/Sauerstoff-Intermediat. Bei tiefen Temperaturen (-78°C) konnte in Dichlormethan ein μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex detektiert werden, wohingegen beim Einsatz von Tetrahydrofuran ein Bis-(μ -oxo)-Kupfer(III)-Komplex entstand. Die beiden Spezies konnten durch Austausch des Lösungsmittels auch ineinander überführt werden, womit gezeigt werden konnte, dass die beiden Intermediate in niedermolekularen Modellsystemen eine geringe energetische Barriere besitzen und im Gleichgewicht stehen können.^[102]

In einer aktuellen Studie konnten Karlin und Solomon *et al.* 2017 auch eine Reaktivität mit einem Bis-(μ -oxo)-Motiv zeigen (Abb. 1.25).^[104, 105] In einer ersten Studie 2012 wurde der Ligand **MeAN** (*N*-Methyl-*N,N*-bis[3-(dimethylamin)propyl]amin) hergestellt und die Bildung von Kupfer/Sauerstoff-Intermediaten bei tiefen Temperaturen untersucht. Der **MeAN**-Ligand ist aufgebaut aus drei tertiären Aminen. Nach Zugabe von elementarem Sauerstoff bei -78°C

wurde die Entstehung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$ beobachtet. Hiervon war es möglich eine Kristallstruktur zu isolieren, die zeigte, dass der O-O-Bindungsabstand unüblicherweise sehr lang war, was bedeutet, dass die Bindung geschwächt wurde. Ihre Untersuchungen zeigten, dass die Verlängerung der Bindung nicht auf eine Rückbindung (Verschiebung von Elektronendichte) des Kupfer(II)-d-Orbitals zum σ^* -Orbital (LUMO) des Peroxids zurückzuführen ist. Der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ führte jedoch nicht zu einer Reaktivität mit einem externen Substrat.^[105]

In einer neuen Studie war es ihnen 2017 möglich, die Spezies zu aktivieren, indem zunächst der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ in einen Bis-($\mu\text{-oxo}$)-Kupfer(III)-Komplex umgewandelt werden konnte.^[104] Die Bis-($\mu\text{-oxo}$)-Spezies war durch Zugabe eines substituierten Natriumphenolats generierbar, wodurch der Bis-($\mu\text{-oxo}$)-Kern dann in der Lage war, eine *ortho*-Hydroxylierung durchzuführen. Durch Zugabe von Lewis-Säure konnten durch die Bis-($\mu\text{-oxo}$)-Spezies sowohl C-H- als auch O-H-Bindungen oxidiert werden, was mit dem Reaktionsmechanismus der partikulären Methan-Monooxygenase (pMMO) verglichen wurde.^[104]

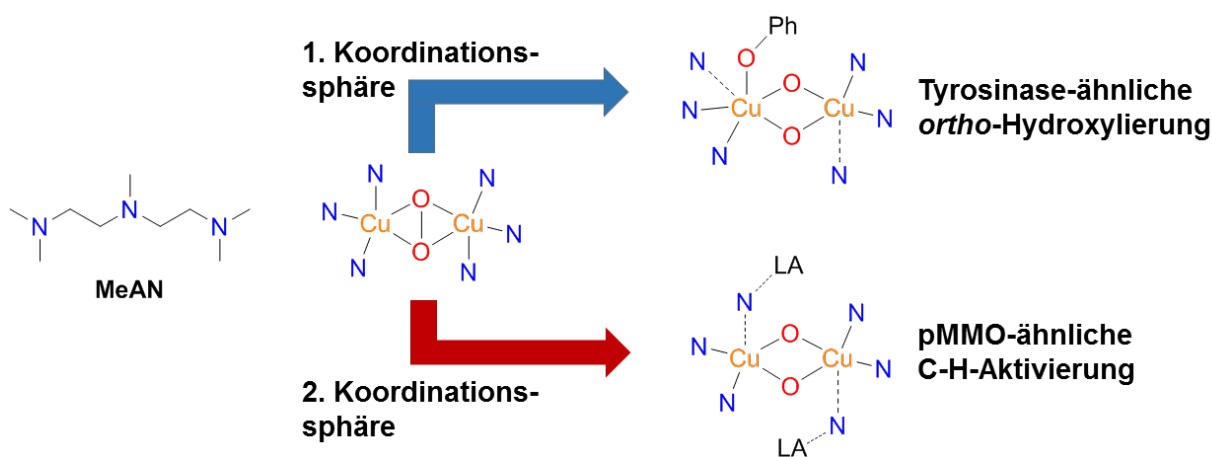


Abb. 1.25: Links: Darstellung der Strukturformel des **MeAN**-Ligands. Rechts: Reaktivität des **MeAN**-Modellsystems mit Sauerstoff zum $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$, der mit externen Substraten und Lewis-Säuren (LA) reaktive Bis-($\mu\text{-oxo}$)-Spezies bilden kann.^[104]

Das erste Modellsystem, das fähig war eine katalytische Tyrosinase-Reaktion durchzuführen, wurde 1985 von Bulkowski *et al.* in einem Patent veröffentlicht.^[117] Die Systeme basierten auf alkyilverbrückten sekundären Amin-Makrozyklen (Abb. 1.26). Das Kupfer(I)-Kation war von drei Amin-Donoren sowie einem Kohlenstoffmonoxid tetraedrisch umgeben. Für die Umsetzung von Phenol zu 1,2-Benzochinon wurden 100 Äquivalente Phenol und 200 Äquivalente Triethylamin zum Deprotonieren eingesetzt.^[117] Zusätzlich wurde wasserfreies Calciumsulfat als Trocknungsmittel verwendet. Die Reaktion lief unter Entstehung von vielen unidentifizierten Nebenprodukten ab, wobei ein Umsatz von 20 % zum 1,2-Benzochinon beobachtet

werden konnte.^[117]

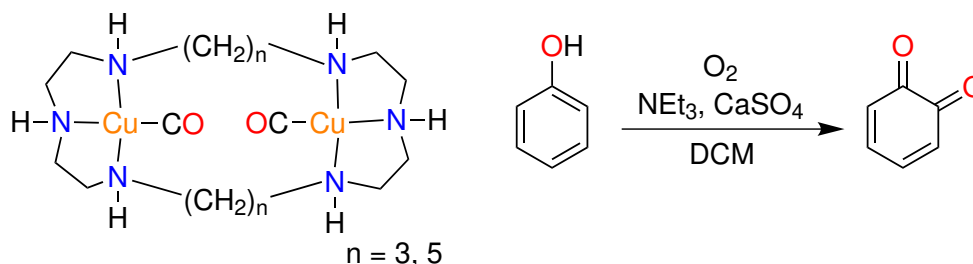


Abb. 1.26: Darstellung des eingesetzten Kupfer(I)-Komplexes von Bulkowski *et al.* sowie die katalytische Reaktion von Phenol zu 1,2-Benzochinon.^[117]

Im Jahre 1990 konnten Réglier *et al.* ein weiteres katalytisches System entwickeln und dessen Reaktivität in Bezug auf eine Tyrosinase-Reaktion hin untersuchen.^[116] Das binukleare Kupfer(I)-System, $\text{Cu}_2(\text{BiPh}(\text{impy})_2)$, besteht aus zwei Iminopyridin-Teilstücken, die über einen flexiblen Biphenyl-Spacer an der Iminfunktion verbunden sind. Wird der Kupfer(I)-Katalysator mit 100 Äquivalenten Substrat und 200 Äquivalenten Triethylamin unter Sauerstoffeinleitung eingesetzt, kann ein katalytischer Umsatz (*turnover number*, TON) von 16 nach einer Stunde detektiert werden. Das eingesetzte Substrat ist hierbei 2,4-Di-*tert*-butylphenol (2,4-DTBP-H) welches durch die *ortho*-Hydroxylierung und Zwei-Elektronen-Oxidation zum 3,5-Di-*tert*-butylchinon (DTBQ) umgesetzt werden kann. Im Vergleich zum Phenol und dem daraus entstehenden 1,2-Benzochinon, ist das *tert*-Butyl-substituierte Substrat deutlich stabiler, sodass auch im Laufe der einstündigen Reaktion wenig Nebenprodukte entstehen. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wird der Katalysator allerdings inaktiv und es bildet sich vermutlich eine inaktive Kupfer(II)-Spezies.^[116]

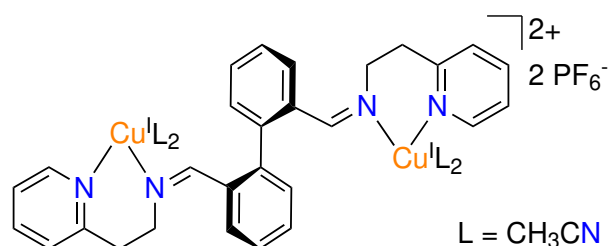


Abb. 1.27: Darstellung des Kupfer(I)-Komplexes von Réglier *et al.*^[116]

1991 war es Casella *et al.* gelungen mit einem binukleierenden hexadentaten **L66**-Liganden, der aus vier Benzimidazol- und zwei Amin-Donoren besteht, eine stöchiometrische Umsetzung eines externen Substrats zu detektieren.^[103]

Ein erstes mononukleares System, welches eine stöchiometrische Umsetzung zeigt, konnte 2005 von Stack *et al.* entwickelt werden.^[106] Das sog. **DBED**-System mit einem

bidentaten sekundären Amin-Liganden (*N,N'*-Di-*tert*-butylethylendiamin, **DBED**) bildet mit Kupfer(I) einen trigonalen Acetonitril-Komplex, der bei -120°C in 2-Methyl-tetrahydrofuran (MeTHF) unter Sauerstoffzugabe einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Kupfer(II)-Komplex ausbildete. Die Bildung gelang auch in unterschiedlichen aprotischen Lösungsmitteln (THF, Aceton und Dichlormethan) bei -80°C . Der Peroxo-Komplex (**p^{DBED}**) wurde anhand der Absorptionsbande bei 350 nm ($\epsilon = 36000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) UV/vis-spektroskopisch nachgewiesen. Auch ein Resonanz-Raman-Spektrum (rR) zeigte eine Bande bei 721 cm^{-1} für die charakteristische Verschiebung der Peroxid-Bindung. Unter Zugabe von Natrium-2,4-di-*tert*-butylphenolat zum $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Kupfer(II)-Komplex, der mit MeTHF bei -120°C gemessen wurde, konnte eine Phenolat-gebundene Bis-($\mu\text{-oxo}$)-Spezies gefunden werden. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur ließen sich auch Catechole und Chinone nachweisen. Eine katalytische Reaktivität zeigte das **DBED**-System in dieser Studie jedoch nicht.^[106]

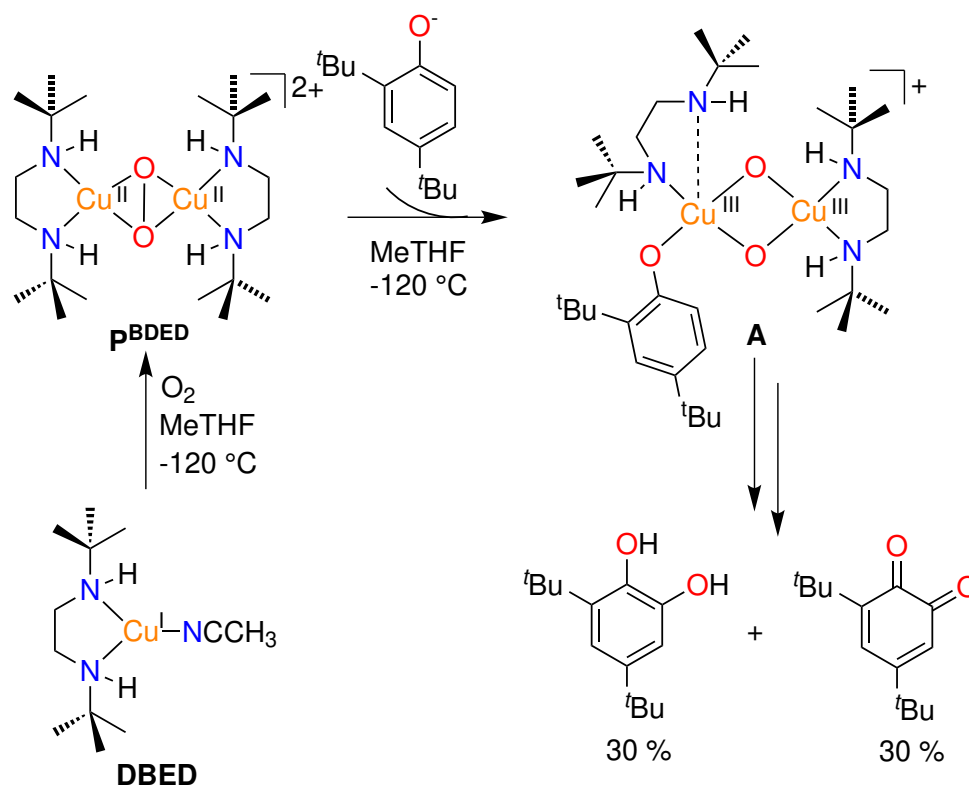


Abb. 1.28: Das **DBED** System von Stack *et al.*: Der Kupfer(I)-**DBED**-Komplex wird bei Sauerstoffzugabe zu einem Kupfer(II)-Peroxo-Komplex oxidiert. Durch Zugabe von Phenolat bildet sich ein mögliches Substrat-gebundenes Intermediat **A**.^[106]

In einer neueren Studie zum **DBED**-System zeigten Lumb *et al.* 2014 eine katalytische Tyrosinase-Aktivität mit den Substraten 4-*tert*-Butylphenol und vielen weiteren *para*-substituierten Phenolen (Abb. 1.29).^[107, 108] Hierfür veränderte er die Reaktionsparameter. Vormals wurde bei allen katalytischen Modellsystemen ein Überschuss an Base (Triethylamin)

verwendet. Für das **DBED**-System nutzen Lumb *et al.* nur einen geringen Überschuss des **DBEDs** selbst, welches als Ligand das Kupfer-Kation koordiniert und durch eine geringe Menge Überschuss als *interne Base* selbst das Proton des Phenols deprotonieren kann. Das protonierte **DBED**, **DBEDH⁺**, agiert als Base und Protonenshuttle für die katalytische Reaktion. Zusätzlich wurde beobachtet, dass der Einsatz von Molsieb die Reaktion selektiver und in nahezu quantitativen Ausbeuten durchführbar macht.^[108]

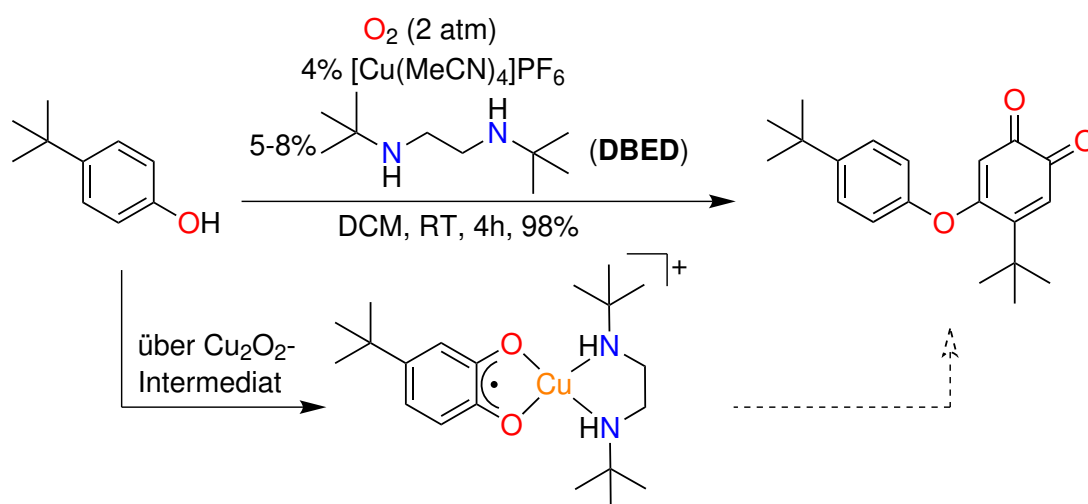


Abb. 1.29: Katalyse mit dem **DBED**-System nach Lumb. DBED wird als Ligand und Base eingesetzt. Die Reaktion verläuft über ein Peroxo-Intermediat. Im Ruhezustand des Katalysators konnte ein Kupfer(II)-Semichinon gefunden werden.^[107, 108]

Der Mechanismus der katalytischen Oxygenierung von 4-*tert*-Butylphenol mit **DBED** wurde von Ottenwälder und Lumb *et al.* aufgeklärt. Hierbei findet die *ortho*-Oxygenierung über einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex statt, wodurch ein Kupfer(II)-Semichinon-Radikal-Komplex entsteht. Durch eine oxidative Additionsreaktion mit einem weiteren Phenolat kommt es dann zur Oxidation und Abspaltung des gekoppelten *ortho*-Chinons (4-(*tert*-Butyl)-5-(4-(*tert*-butyl)phenoxy)cyclohexa-3,5-dien-1,2-dion).^[137] Die effiziente Synthese dieser reaktiven *ortho*-Chinone nutzen Lumb *et al.* als erfolgreiche Methode für regioselektive C-H Aktivierungen nach dem Vorbild der Melanogenese. Hierdurch war es gelungen, das Phenol-Gerüst zu funktionalisieren und so neue C-O- oder C-N-Bindungen einzuführen.^[109–111]

Bei den Tyrosinase-Modellsystemen, die ein externes Substrat oxygenieren konnten, wurde ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex als reaktives Intermediat immer nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen. Dies änderte sich mit dem **HC(3-*t*BuPz)₂(Py)**-System von Herres-Pawlis *et al.* 2013, welches ein Raumtemperatur-stabiles $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Intermediat erzeugen kann.^[112] Der tripodale Ligand ist aufgebaut aus zwei *tert*-Butyl-substituierten Pyrazolen und einem Pyridin-Heterozyklus (siehe Abb. 1.30). Der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -

Peroxo-Kupfer(II)-Komplex wurde bei tiefen Temperaturen (-78°C) in Dichlormethan erzeugt und war mit einer Halbwertszeit von 30 min auch bei Raumtemperatur stabil. Anhand der LMCT-Banden bei 350 nm und 550 nm im UV/vis-Spektrum und anderen Methoden (rR, Massenspektrometrie) konnte die Kupfer/Sauerstoff-Verbindung nachgewiesen werden.

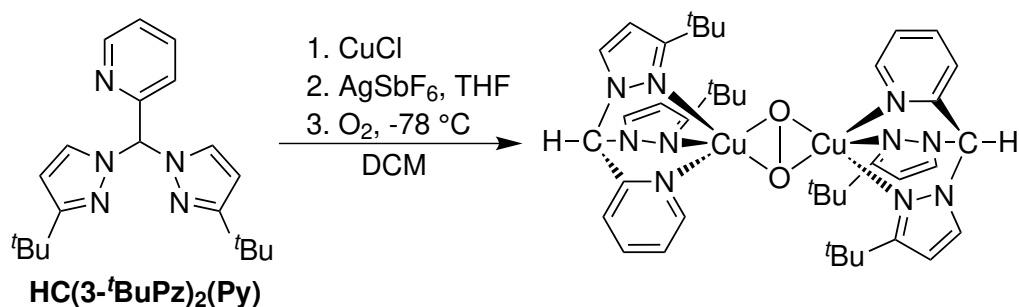


Abb. 1.30: Das Modellsystem von Herres-Pawlis *et al.*, welches einen Raumtemperatur-stabilen Peroxo-Komplex erzeugt.^[112]

Durch Zugabe von verschiedenen phenolischen Substraten zum $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ konnte eine direkte *ortho*-Hydroxylierungsfähigkeit nachgewiesen werden. Mittels Kinetikuntersuchungen zur Substrat-Bindung konnte gezeigt werden, dass der Hydroxylierungsschritt nach zweiter Ordnung abläuft und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Oxidation (k_{ox}) ist.^[112]

Das Ligandendesign wurde weiter modifiziert und die Pyridin-Einheit durch Imidazol, Quinolin oder funktionalisierte Pyridine ersetzt.^[113–115] Im neuesten System **HC(3-*t*BuPz)₂(4-CO₂MePy)**, welches in *para*-Position des Pyridins einen Carbonsäureester trägt, konnte ein bei Raumtemperatur noch stabilerer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex erzeugt werden (Halbwertszeit von 50 min). Zudem zeigte er mit phenolischen Substraten eine erhöhte Reaktivität. Insbesondere die Umsetzung von 8-Hydroxychinolin zum korrespondierenden *ortho*-Chinon unter Einsatz von Triethylamin zeigte mit einer TON von 19 bei -78°C in 7.5 min und gleicher TON bei Raumtemperatur in 10 s das große Potential des Systems. Die erhöhte Reaktivität wurde zurückgeführt auf den elektronenziehenden Effekt des Carbonsäureesters, der mit einer verringerten *N*-Donorkapazität des Pyridins einhergeht und so den elektrophilen Charakter des Cu_2O_2 -Kerns erhöht.^[115]

1.7.1 Modellsysteme aus dem AK Tuzek

Das erste mononukleare katalytische Tyrosinase-Modellsystem wurde 2010 von Tuzek *et al.* veröffentlicht.^[118] Das sogenannte **L_{py}1**-System ist angelehnt an das binukleare **BiPh(impy)₂**-System von Réglier *et al.* und besteht aus einer Pyridin-Funktion und einer *tert*-Butyl-substituierten Imin-Funktion (siehe Abb. 1.31). Durch Komplexierung mit Tetrakis(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat bildet sich ein vierfach koordinierter Kupfer(I)-Komplex, in dem das Kupfer(I)-Kation verzerrt-tetraedrisch durch den bidentaten **L_{py}1**-Liganden und zwei monodentaten Acetonitril Co-Liganden umgeben ist. Dies ist der Katalysator der Tyrosinase-ähnlichen Reaktion.^[118] Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität wurde der Katalysator mit 50 Äquivalenten 2,4-DTBP-H als Substrat und 100 Äquivalenten Triethylamin als Base in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Einleitung von elementarem Sauerstoff umgesetzt. Hierbei handelte es sich um die von Bulkowski und Réglier angewandten Reaktionsbedingungen für ihre binuklearen Kupfer(I)-Komplexe.^[116, 117] In einer katalytischen Oxygenierungsreaktion einer 20 μM -Lösung konnte eine katalytische Umsetzung von 18 (TON) nach 8 h ermittelt werden. Die Entstehung des 3,5-DTBQs im Laufe der Reaktion konnte mittels UV/vis-Spektroskopie (407 nm, $\epsilon = 1830 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) verfolgt und nach einem Quench mit Salzsäure auch mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Durch eine stöchiometrisch durchgeführte Oxygenierung konnten auch Zwischenstufen isoliert werden, aufgrund derer ein Reaktionszyklus für die Katalyse postuliert wurde (siehe Abb. 1.31).^[118] Dem eigentlichen Katalysator des Zyklus vorgelagert, befindet sich der eingesetzte Kupfer(I)-Komplex mit **L_{py}1**-Liganden. Durch Eintrag von zwei Äquivalenten Triethylamin und Substrat auf zwei Äquivalente Kupfer(I)-Komplex bildet sich der Ausgangs-Komplex **compd 2** für den Katalysezyklus. Bei diesem wird das Kupfer(I)-Kation von einem **L_{py}1**-Liganden, einem Phenolat und einem Triethylamin umgeben. Durch Einleiten von Sauerstoff entstehen aus zwei Äquivalenten **compd 2** der Substrat-koordinierende $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex **compd 3**. Nach dem elektrophilen Angriff liegt ein μ -Catecholato- μ -Hydroxo-Kupfer(II)-Komplex (**compd 4**) vor. Wird an dieser Stelle des Zyklus ein Quench mit z. B. Salzsäure (H^+) durchgeführt, kann ein Äquivalent *ortho*-Chinon nachgewiesen werden. Im letzten Schritt wird durch Zugabe von 100 Äquivalenten Substrat und 200 Äquivalenten Triethylamin der Zyklus nach Abspaltung eines *ortho*-Chinons und Bildung von Wasser geschlossen und die Ausgangsverbindung **compd 2** regeneriert. Ein weiterer Aspekt war, dass für den Ligand eine Mischung aus Pyridin und Imin vorliegen musste, da die beiden Verbindungen mit zwei Iminen (**L2**) bzw. zwei Pyridinen (**DPM**) keine katalytische Tyrosinase-Aktivität aufwiesen.^[62, 118]

Das **L_{py}1**-System war der erste Meilenstein für ein einfaches und modifizierbares katalytisches Tyrosinase-Modellsystem und der Anfang für eine Reihe von neuen und interessanten Katalysatordesigns, die weitere Einblicke in die katalytische Tyrosinase-Aktivität geben sollten.

Im Zuge dieser Entwicklungen wurde, um den Einfluss heterozyklischer Aromaten zu untersuchen, die Pyridin-Funktion gegen Benzimidazol und Pyrazol ausgetauscht (siehe Abb. 1.32).^[71, 119, 120]

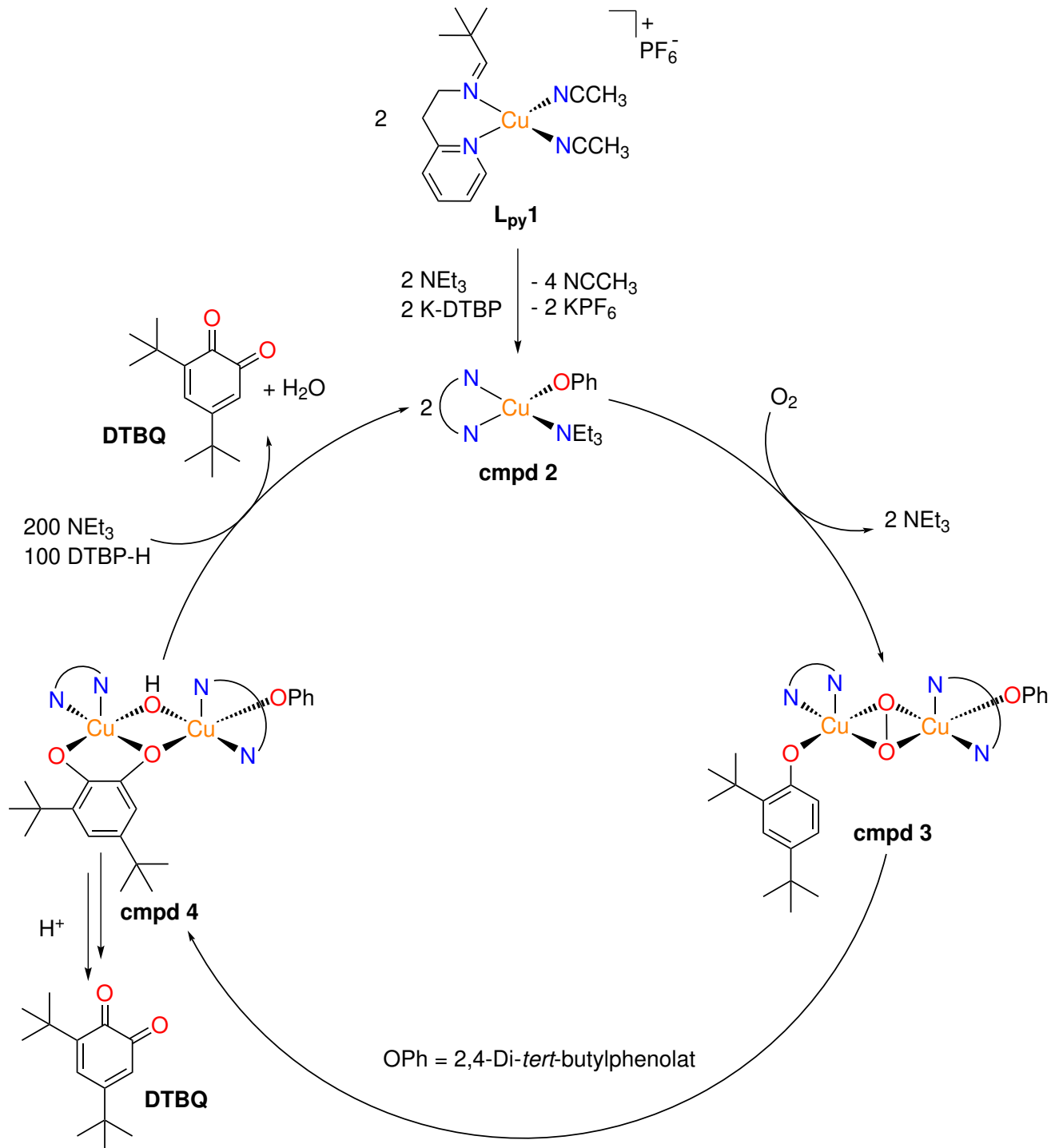


Abb. 1.31: Das erste Modellsystem von Tucek *et al.*; Postulierter Katalysezyklus für das $\text{L}_{\text{py}}\mathbf{1}$ -Modellsystem.^[62, 118]

Für das Benzimidazol-System **L_{bzm}1** konnte mit einer 500 μM -Lösung des Katalysators unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen eine TON von 31 mit 2,4-DTBP-H als Substrat erhalten werden.^[120] Die Pyrazol-substituierten Systeme, **L_{hpz}1** und **L_{hpz}2**, erreichten eine TON von 29 und 23. Der sterische Einfluss der Methylsubstituenten am Pyrazol erklärte die geringe TON des **L_{hpz}2**-Systems.^[119] In den Studien von 2013 und 2014 wurde das **L_{py}1**-System auch noch einmal mit einer 500 μM -Lösung geprüft und eine TON von 22 erhalten. Ebenfalls konnte ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit dem **L_{py}1**-System gefunden werden.^[119, 120]

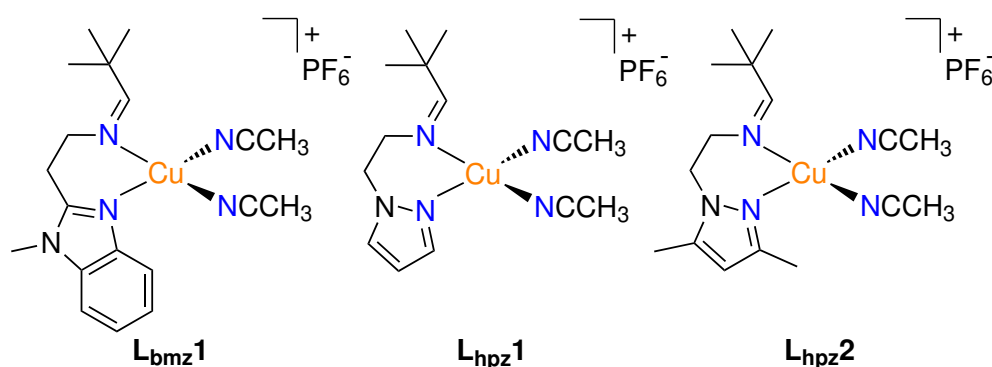


Abb. 1.32: Modellsysteme **L_{bzm}1**, **L_{hpz}1** und **L_{hpz}2** von Tucek *et al.* 2013/2014.^[119, 120]

In einer darauffolgenden Studie wurde 2015 ein verbrückter **L_{py}1**-Ligand, der **L_{py}2**, hergestellt und untersucht (Abb. 1.33).^[121] Der flexible Alkylspacer verbindet die beiden Imine miteinander und sollte helfen einen stabileren intramolekularen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex auszubilden. Für den neuen Komplex konnte eine TON von 18 erhalten werden, jedoch wurde kein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex gefunden (mehr in Kap. 4.1).^[121]

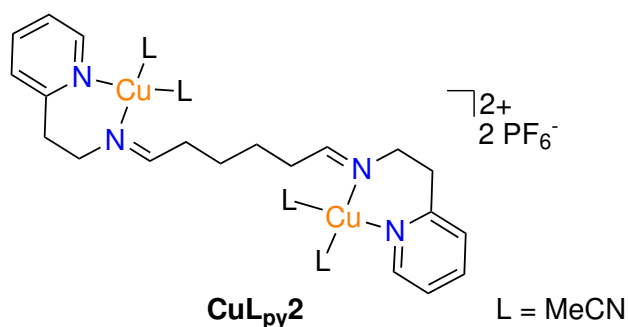


Abb. 1.33: Darstellung des Modellsystems **L_{py}2** von Tucek *et al.* 2015.^[121]

Ebenfalls zeigte 2015 ein symmetrisch aufgebautes System von Tucek *et al.*, dass auch Systeme, die rein aus Heterozyklen aufgebaut waren, zu einer passablen Tyrosinase-Aktivität fähig waren.^[122] Die bidentaten Bispyrazolymethan-Systeme **BPM**, **mBPM** und **dmBPM** waren in der Lage mit dem Substrat 2,4-DTBP-H eine TON von 21, 19 und 11 für die

Bildung von 3,5-DTBQ zu erreichen. Auch konnte ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex mit dem **dmBPM**-System gefunden werden, jedoch in einer geringen Ausbeute. Neben dem Standardsubstrat 2,4-DTBP-H wurden noch weitere Phenolate, wie z. B. 3-*tert*-Butylphenol (3-TBP-H), 4-Methoxyphenol (4-MeOP-H) oder Phenol, erfolgreich hinsichtlich einer Tyrosinase-Reaktion untersucht.^[122]

Um ein biomimetischeres Design zu erhalten und näher an den Histidin-Donoren im Enzym zu sein, wurde ein Imin-Imidazol-System hergestellt. Die TON war mit 16 jedoch nicht so hoch wie erwartet. Auch eine Modifikation des Grundsystems **L_{py}1**, bei dem die Imin-Funktion gegen ein Oxazolin ausgetauscht wurde, führte zu keiner katalytischen Tyrosinase-Aktivität.^[71, 123]

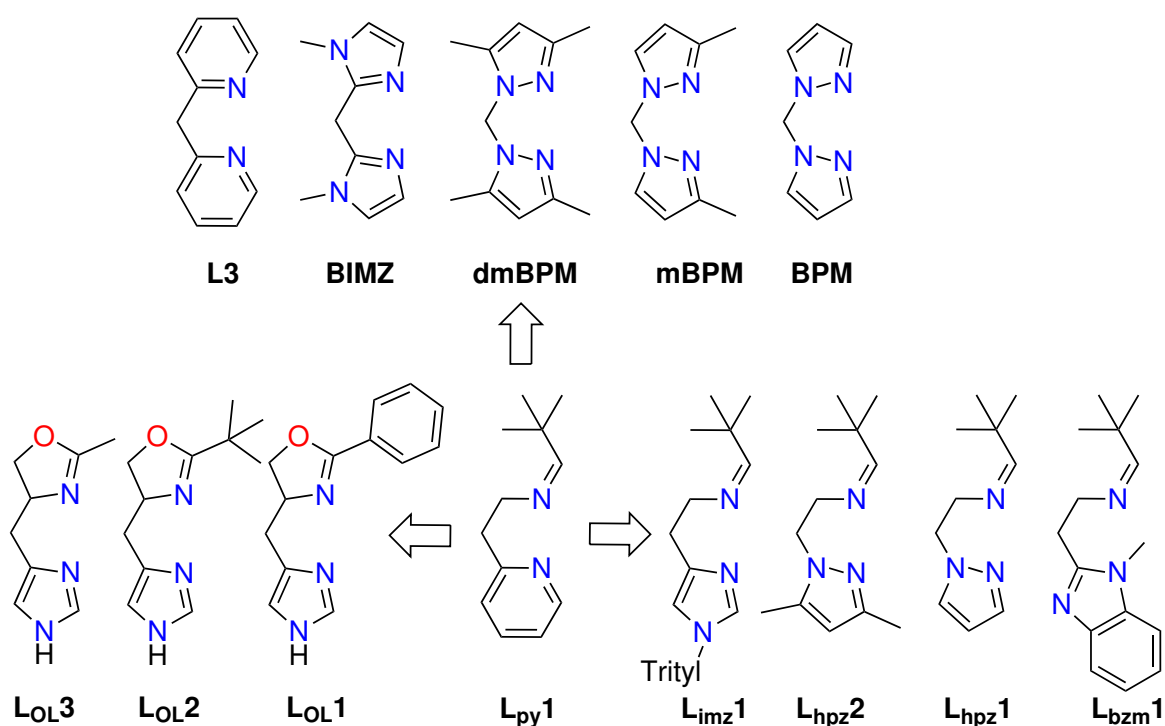


Abb. 1.34: Ligandendesigns ausgehend vom Grundsystem **L_{py}1** von Tucek *et al.*; Oben: Symmetrisch aufgebaute Liganden; Links: Oxazolin-basierte Liganden; Rechts: Imin-Heterozyklus-Liganden.^[71]

Die gezeigten Modellsysteme für die Tyrosinase zeigten eine Vielfalt an unterschiedlichen Eigenschaften und Reaktivitäten mit Sauerstoff und verschiedenen monophenolischen Substraten. Jedes neue System trug dazu bei die Reaktivität mit einem anderen Design besser zu verstehen. Kleinste Modifikationen am Ligandendesign führten zu interessanten neuen Beobachtungen, was die Erzeugung eines Kupfer/Sauerstoff-Intermediats oder die Reaktivität mit externen Substraten anging. So ist die Synthese und Modifikation von niedermolekularen Modellsystemen essentiell wichtig für ein besseres Verständnis der enzymatischen Vorgänge des Typ-3 Kupferproteins Tyrosinase.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die Erforschung von Kupfer Typ-3-Proteinen, wie der Tyrosinase, ist relevant für eine Vielzahl von biologischen Prozessen. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen und die gezielte Herstellung von Katalysatoren ist von grundlegendem Interesse für Forschung und Industrie. Eine hohe Selektivität und Umsatzrate von Katalysatoren, die die Synthese von komplexen organischen Produkten ermöglichen, für die Entwicklung von Arzneimitteln, Pharmazeutika oder Feinchemikalien, hat einen hohen Stellenwert in der heutigen Zeit angenommen. Die Synthesen und Untersuchungen an neuen Modellsystemen erbrachten zwar neue Erkenntnisse, aber der detaillierte Einfluss und die Wirkungsweise der Katalysatoren konnte bislang noch nicht umfassend nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher niedermolekulare mono- und binukleare Tyrosinase-Modellsysteme hergestellt und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht werden.

2.1 Mononukleare Modellsysteme

Die Synthese der mononuklearen Systeme (Abb. 2.1) basierte auf den grundlegenden Erkenntnissen aus den Studien zu den Systemen **L_{py}1**, **L_{hpz}1** und **BPM**. Schon in den etablierten Systemen wurde das Ligandendesign, ausgehend vom **L_{py}1**, modifiziert, indem z. B. der Heterozyklus ausgetauscht wurde. Das Stammsystem konnte katalytisch das monophenolische Substrat 2,4-Di-*tert*-butylphenol (2,4-DTBP-H) zum *ortho*-Chinon 3,5-Di-*tert*-butylchinon (3,5-DTBQ) in einer Tyrosinase-ähnlichen Reaktion umsetzen (TON = 22). Die Modifikation des Ligandendesigns führte im Falle der **L_{hpz}1**-Systeme und **L_{hpz}2**-Systeme durch Substitution der Pyridin-Funktion mit Pyrazol und 3,5-dimethyl-substituiertem Pyrazol zu einer Verbesserung der TON. Der gleiche Effekt wurde auch bei der Substitution der beiden Pyridine des Dipyridylmethan-Systems (**DPM**) mit Pyrazolen zum Bis-(pyrazolyl)methan (**BPM**) beobachtet. Das **DPM** selbst zeigte keine katalytische Umsetzung, wohingegen das **BPM**-System eine TON von 21 aufwies.^[71]

Da Pyrazolgruppen einen positiven Einfluss auf die katalytische Effizienz der Modellsysteme zu haben scheinen, wurde als erstes ein gemischtes bidentates System mit einer Pyridin- und Pyrazol-Einheit entwickelt (Abb. 2.1, oben links). Das Pyrazolylmethylpyridin-System (**PMP**) ist ein Hybrid aus dem **DPM**- und **BPM**-System und sollte auf eine katalytische Reaktivität mit den Substraten 2,4-DTBP-H, 3-TBP-H und 4-MeOP-H untersucht werden. Dabei sollte der Einfluss der *N*-Donorgruppen auf die Reaktivität geklärt werden.

Auf dieser Studie aufbauend wurde als zweites Zieldesign ein auf Triazol-basierendes System entwickelt (Abb. 2.1, oben rechts). Die bidentaten Liganden sind aufgebaut aus einer Pyridin- und Triazol-Funktion. Sowohl der neue Triazol-Heterozyklus als auch die drei ver-

schiedenen Substitutionen (Tolyl, Anisol und *tert*-Butyl) am Triazol sollten neue Erkenntnisse über die elektronische Struktur und den Einfluss auf die katalytische Umsatzrate geben. Hierbei sollten die Substrate 2,4-DTBP-H, 3-TBP-H und 4-MeOP-H untersucht werden.

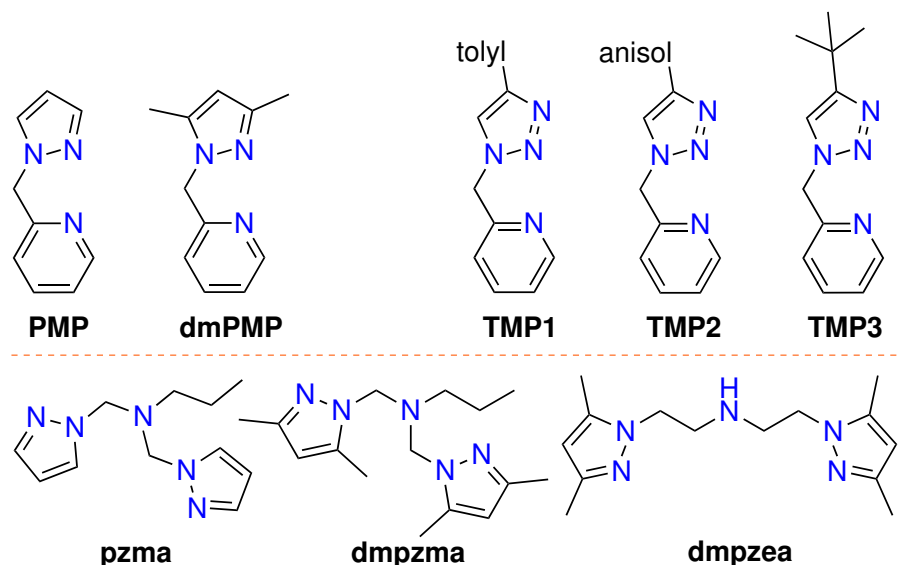


Abb. 2.1: Darstellung der Zielliganden für die Synthese mononuklearer Kupfer(I)-Komplexe als Tyrosinase-Modellsysteme, die in dieser Arbeit entwickelt wurden.

Ein drittes tridentates Ligandendesign für mononukleare Katalysatoren (Abb. 2.1, unten) wurde abgeleitet aus der Entwicklung der binukleierenden hexadentaten Systeme (**bpzma** bzw. **bpzea**). Die hierfür benötigte mononukleierende Untereinheit sollte ebenfalls auf eine Tyrosinase-Aktivität mit dem Substrat 2,4-DTBP-H untersucht werden. Auch die Ausbildung eines Kupfer/Sauerstoff-Intermediates spielte bei allen Ligandendesigns ein wichtiges Kriterium für deren Reaktivität und sollte mittels Tieftemperatur-UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden.

Für die mononuklearen Systeme liegt der Schwerpunkt auf einem besseren Verständnis der katalytischen Systeme und auf der Fragestellung, welche funktionellen Gruppen nötig sind, um ein katalytisches Tyrosinase-Modellsystem gezielt zu verbessern.

2.2 Binukleare Modellsysteme

Die Grundlage für die Synthese der binuklearen Kupfer(I)-Komplexe stellte das **L_{py}2**-System, ein alkyilverbrücktes **L_{py}1**-System, dar.^[71, 121] Es sollten ebenfalls tetra- oder hexadentate Liganden hergestellt und deren Kupfer(I)-Komplexe auf eine katalytische Tyrosinase-Aktivität mit dem Standardsubstrat 2,4-DTBP-H untersucht werden (siehe Abb. 2.2). Außerdem sollte die Verknüpfung zweier bidentater oder tridentater *N*-Donor-Untereinheiten zu einer

Stabilisierung und besseren Isolation von Kupfer/Sauerstoff-Intermediaten führen. Primär sollte durch die Vororientierung durch das Ligandengerüst die bessere Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$ erreicht werden.

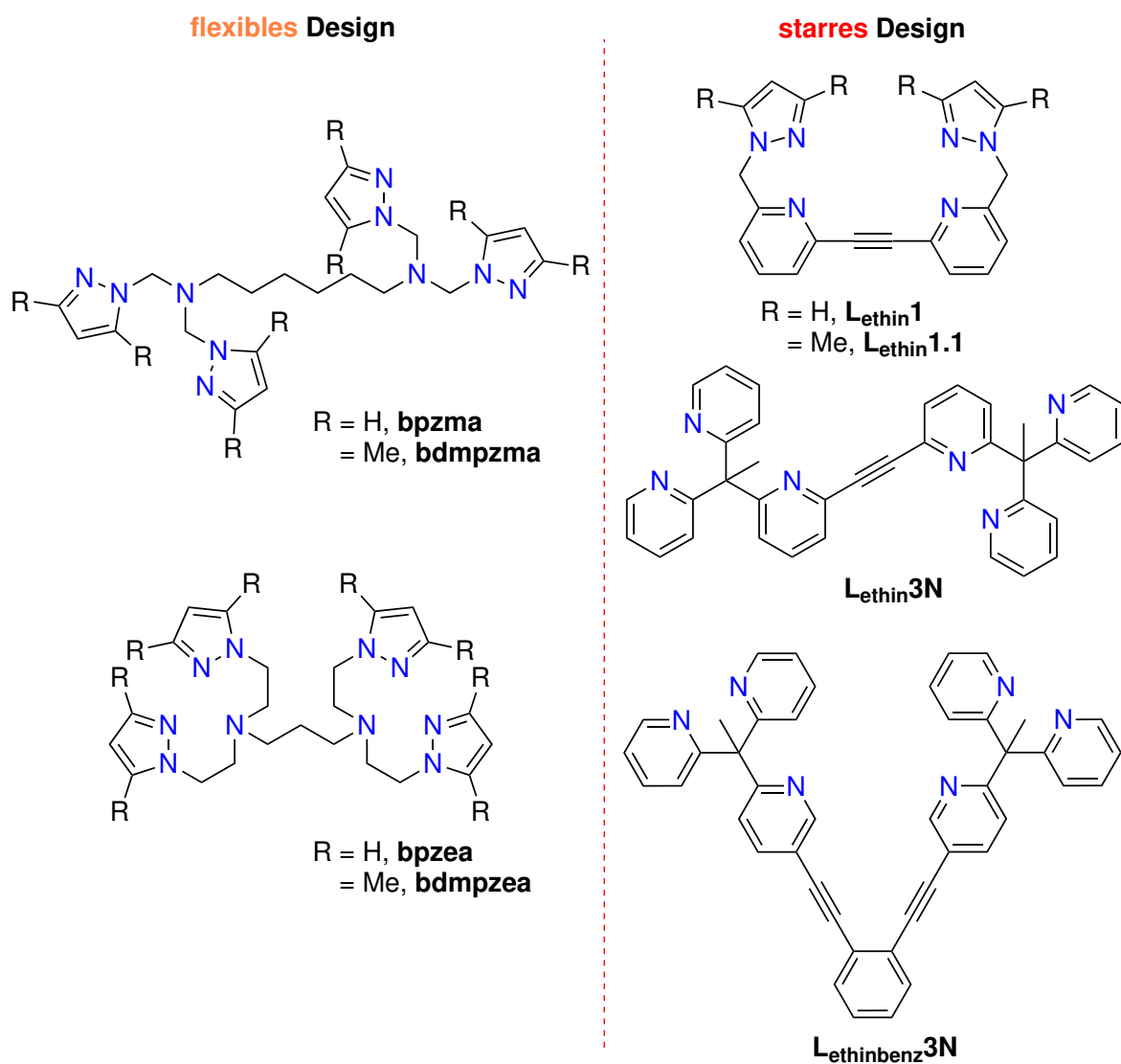


Abb. 2.2: Darstellung der Zielliganden für die Synthese binuklearer Kupfer(I)-Komplexe als Tyrosinase-Modellsysteme, die in dieser Arbeit entwickelt wurden.

Hierbei sollte zunächst von zwei Konzepten ausgegangen werden. Im ersten Ansatz sollten bidentate *N*-Donor-Untereinheiten mit einem starren Spacer verbunden werden, sodass ein tetradentater bzw. bis(bidentater) Ligand (**L_{ethin}1**) entsteht, der zwei Kupfer(I)-Kationen mit jeder bidentaten Seite binden kann. Im zweiten Ansatz sollten zwei tridentate Teilstücke durch einen flexiblen Spacer miteinander verbunden werden, sodass ein hexadentater bzw. bis(tridentater) Ligand (**bpzma** und **bpzea**) entsteht. Hierbei sollte jedes Kupfer(I)-Kation durch drei *N*-Donoren koordiniert sein. Im späteren Verlauf wurden die beiden Ansätze

kombiniert, sodass sich auch ein starr verknüpftes hexadentates bzw. bis(tridentates) Ligandendesign als ein interessantes Zielmolekül (**L_{ethin}3N** und **L_{ethinbenz}3N**) herausstellte.

Bei den komplexeren und synthetisch anspruchsvolleren tetra- bzw. hexadentaten Liganden war entscheidend, dass einerseits ein definierter binuklearer Kupfer(I)-Komplex entsteht und andererseits eindeutige Kupfer/Sauerstoff-Intermediate isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden sollten. Außerdem sollte der Einfluss der Verknüpfungsart auf die Reaktivität mit externen Substraten geprüft werden.

3 Hauptteil I - Mononukleare Modellsysteme

3.1 Pyrazolymethylpyridin-Systeme - PMP

3.1.1 Einleitung und Synthesestrategie

Aus vorangegangenen Studien zur Untersuchung der Tyrosinase-Aktivität (Kap. 1.7.1) ergab sich, dass symmetrisch aufgebaute bidentate Liganden meist eine katalytische Aktivität aufweisen (**BPM**, **BIMZ**). Das einzige System, welches keine Tyrosinase-Aktivität aufwies, war das Dipyridylmethan-System (**DPM**). Da das symmetrisch aufgebaute Bispyrazolymethan-System (**BPM**) eine hohe katalytische Effizienz zeigte, sollte eine Kombination aus Pyridin und Pyrazol *N*-Donor hergestellt werden, um zu untersuchen, ob durch die Substitution eines Pyridins ebenfalls ein katalytisches System erhalten werden kann. Auch im Falle der **L_{hpz}1**-Systeme zeigte sich, dass durch die Substitution des Pyridins aus dem Stammsystem **L_{py}1** eine Verbesserung der katalytischen Aktivität hervorging. Daneben zeigte das **HC(3-*t*BuPz)₂(Py)**-System von Herres-Pawlis *et al.*, welches zwei Pyrazol-Donoren enthält, ebenfalls eine Umsetzung von phenolischen Substraten zu den korrespondierenden *ortho*-Chinonen.^[71, 112]

Das neue System sollte demnach aus einem Pyrazol- und Pyridin-Heterozyklus bestehen (siehe Abb. 3.1). Die literaturbekannten Pyrazolymethylpyridine (**PMP**, **1** und **dmPMP**, **2**) von House *et al.* entsprachen genau dieser Vorgabe.^[124] Mit dem Kupfer(I)-Präkursor Tetraakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (**CuP**) und dem bidentaten **PMP**-Liganden sollten heteroleptische Kupfer(I)-Komplexe (**3** und **4**) hergestellt, spektroskopisch untersucht und ihre katalytische Aktivität bezüglich einer Tyrosinase-ähnlichen Monooxygenierung mit den drei Substraten 2,4-Di-*tert*-butylphenol (2,4-DTBP-H), 3-*tert*-Butylphenol (3-TBP-H) und 4-Methoxyphenol (4-MeOP-H) überprüft werden. Die Ergebnisse zu den Pyrazolymethylpyridin-Systemen (**PMP** und **dmPMP**) sind 2018 im *Eur. J. Inorg. Chem.* veröffentlicht worden und werden im Folgenden im Rahmen dieser Arbeit noch einmal ausführlich dargestellt.

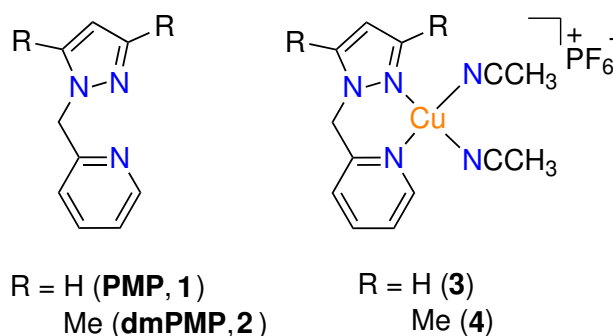


Abb. 3.1: Pyrazolymethylpyridine (**PMP** und **dmPMP**) und deren Kupfer(I)-Komplexe.

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von House *et al.* (Abb. 3.2).^[124] Dazu wurde für **1** zunächst 2-Picolylchlorid Hydrochlorid (**5**) in einer Phasentransferkatalyse mit Tetrabutylammoniumhydroxid und Natriumhydroxid mit 1*H*-Pyrazol (pz) alkyliert (Abb. 3.2). Für die Darstellung von **2** wurde stattdessen 3,5-Dimethylpyrazol (dmpz) verwendet. Beide Liganden konnten nach säulenchromatographischer Aufreinigung sauber und in einer guten Ausbeute erhalten werden. Anschließend wurden die beiden Liganden mit dem Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ in Acetonitril unter N_2 -Atmosphäre zu den korrespondierenden Komplexen $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{PMP}]\text{PF}_6$ (**3**) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{dmPMP}]\text{PF}_6$ (**4**) mit moderaten Ausbeuten komplexiert (Abb. 3.2).

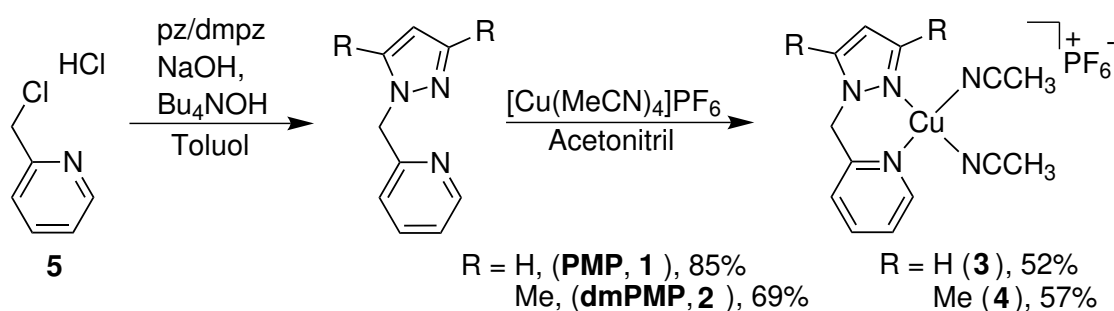


Abb. 3.2: Darstellung der Pyrazolylmethylpyridin-Liganden aus **5** und Komplexierung mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$.

3.1.2 Katalytische Oxygenierungen: Allgemeine Betrachtungen

Um die katalytische Aktivität der Kupfer(I)-Komplexe zu überprüfen, wurde von unserer Arbeitsgruppe 2010 ein Protokoll zur Durchführung, basierend auf den von Réglier *et al.* und Bulkowski erarbeiteten Bedingungen, entwickelt.^[116–118] Da dies das erste Kapitel ist, welches sich mit den katalytischen Oxygenierungsreaktionen beschäftigt, werden diese an dieser Stelle noch einmal ausführlicher behandelt. Dabei wird der hergestellte Kupfer(I)-Komplex als Katalysator mit dem Substrat, Triethylamin und molekularem Sauerstoff in Dichlormethan umgesetzt (siehe Abb. 3.3).

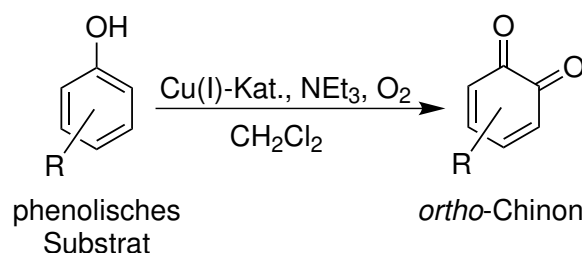


Abb. 3.3: Darstellung der grundlegenden Bedingungen für die katalytischen Oxygenierungen.

Zur Durchführung der Versuche wurde jeweils eine 500 μM Lösung der Kupfer(I)-Komplexe in Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox hergestellt. Anschließend wurde zu dieser das Substrat (50 Äq.) und Triethylamin (100 Äq.) gegeben. In das Reaktionsgemisch wurde molekularer Sauerstoff bei Raumtemperatur eingeleitet. In den meisten Fällen wurde ein Farbumschlag von schwach gelb zu gelb bzw. im späteren Verlauf zu braun beobachtet. Mit dem Einleiten von Sauerstoff begann auch die Zeitmessung für die jeweilige Oxygenierung. Aufgrund der charakteristischen Absorptionsbande von Chinonen konnte mittels UV/vis-Spektroskopie der Verlauf der Reaktion beobachtet werden, sodass in definierten Zeitabständen jeweils ein UV/vis-Spektrum aufgenommen wurde. In der ersten Stunde wurde viertelstündlich, anschließend halbstündlich und nach zwei Stunden im Abstand von einer Stunde gemessen bis keine Zunahme der Absorptionsbande mehr zu erkennen war. Die beobachtete Absorptionsbande ist abhängig vom eingesetzten Substrat bzw. vom entstehenden *ortho*-Chinon. Die *ortho*-Chinone weisen Absorptionsbanden im Bereich von 390-425 nm mit spezifischen Extinktionskoeffizienten auf. Die katalytische Umsatzzahl bzw. die *turnover number* (TON) kann über das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gl. 3.1) berechnet werden.

$$A = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon c_q d \quad (3.1)$$

Darin ist A die aufgenommene Absorbanz, ε der Extinktionskoeffizient des *ortho*-Chinons, c_q die Konzentration für das entstandene *ortho*-Chinon und d die Schichtdicke der verwendeten Küvette. Durch Umstellen nach c_q (Gl. 3.2) und unter Verwendung der eingesetzten Katalysatorkonzentration c_{Kat} lässt sich die *turnover number* (TON) pro Di-Kupfer-Einheit berechnen (Gl. 3.3).

$$c_q = \frac{A}{\varepsilon \cdot d} \quad (3.2)$$

$$\text{TON} = \frac{c_q}{c_{\text{Kat}}/2} \quad (3.3)$$

Die Katalysatorkonzentration wird noch einmal durch zwei geteilt, da zur Bildung des reaktiven Di-Kupfer-Komplexes immer 2 Äquivalente des Katalysators benötigt werden. Aus dem Quotienten der TON pro Zeit ergibt sich außerdem die Reaktionsgeschwindigkeit (*turnover frequency*, TOF) für die Oxygenierung (Gl. 3.4).

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t} \quad (3.4)$$

Für die meisten Untersuchungen in dieser Arbeit stellt sich die TON als wichtigste Größe heraus. Die TOF wird indes etwas geringer gewichtet, da durch die Geschwindigkeit des einleitenden Sauerstoffstroms diese anfangs leicht beeinflussbar ist. Alle Messungen der hier gezeigten Systeme wurden so einheitlich wie möglich untersucht, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Um die entstandenen *ortho*-Chinone nicht nur UV/vis-spektroskopisch zu charakterisieren, wurde ein Teil der Reaktionsmischung nach einer Stunde aufgearbeitet und mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden nach einer Stunde 5 mL aus der 500 μM Reaktionslösung entfernt und mit Dichlormethan auf eine 100 μM Lösung verdünnt. Diese wurde mit 6 M Salzsäure (20 mL) versetzt, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2x20 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde mittels NMR-Spektroskopie hinsichtlich der jeweiligen Katalyseprodukte untersucht. Das Verhältnis zwischen Edukt und Produkt in der Mischung konnte so nachgewiesen werden und mit der TON aus dem UV/vis-Spektrum verglichen werden.^[71, 122]

3.1.3 Katalytische Oxygenierungen: 2,4-DTBP-H

Als Standardsubstrat für alle untersuchten Modellsysteme wurde 2,4-Di-*tert*-butylphenol (2,4-DTBP-H) verwendet (Abb. 3.4). In allen vorausgegangenen Arbeiten wurde es als das entscheidende Substrat behandelt, um davon ausgehend, auch das Ligandendesign zu modifizieren. Die Vorteile des Einsatzes von 2,4-DTBP-H als Substrat sind erstens die leichte Detektion des 3,5-Di-*tert*-butylchinons (3,5-DTBQ) anhand der UV/vis-Absorptionsbande bei 407 nm ($\epsilon = 1830 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und zweitens die hohe Stabilität des 3,5-DTBQs, was die Isolation bzw. den Nachweis erleichtert.^[118]

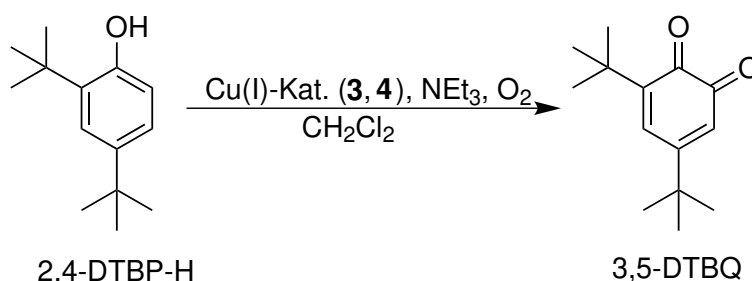


Abb. 3.4: Katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H zu 3,5-DTBQ-H mit den Katalysatoren **3** und **4**.

Der größte Nachteil von 2,4-DTBP-H als Substrat für unsere Modellsysteme ist, dass sich

leicht Phenoxy-Radikale bilden können, die eine radikalische oxidative Kupplungsreaktion mit sich selbst eingehen und als Nebenprodukt dadurch 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-biphenyl-2,2'-diol (biphenol) gebildet wird.^[118, 125] Diese Radikale werden durch die elektronendonierenden Eigenschaften der *tert*-Butyl Gruppen in *ortho*- und *para*-Stellung am Phenylring ebenfalls stabilisiert.^[125] Daneben spielt auch der sterische Einfluss in Nachbarschaft zur Hydroxy-Gruppe am Phenylring eine wichtige Rolle, wenn der eingesetzte Katalysator einen sterisch anspruchsvollen Liganden enthält. In Systemen, wie z. B. *N,N'*-Di-*tert*-butylethylendiamin (**DBED**), führt der sterische Anspruch, der durch die beiden *tert*-Butylgruppen am Liganden ausgeübt wird, beim Einsatz von 2,4-DTBP-H als Substrat, nicht zu einer Tyrosinase-ähnlichen Reaktion, sondern zum C-C-Kupplungsprodukt und weiteren kupferkatalysierten aeroben Oxidationsprodukten.^[125]

Ein alternatives Substrat, welches 2017 von Lumb *et al.* vorgeschlagen und mit **DBED** untersucht wurde, ist 3,5-Di-*tert*-butylphenol.^[125] Dieses besitzt ein höheres Redoxpotential, was den radikalisch oxidativen Reaktionspfad unterdrückt. Außerdem zeigt es einen geringeren sterischen Anspruch an der Hydroxy-Gruppe und es reagiert zum gleichen stabilen 3,5-Di-*tert*-butylchinon.^[125] Einziger Nachteil ist jedoch die Verfügbarkeit des 3,5-Di-*tert*-butylphenols, da es kommerziell nur in geringen Mengen und teuer (60 €/ 1 g)¹ erhältlich ist, weshalb es sinnvoller wäre, es selbst aus billigeren Edukten herzustellen.^[125] Definitiv besitzt die Alternative einige Vorzüge, jedoch wurde dieses Substrat *bisher* noch nicht mit unseren Kupfer(I)-Katalysatoren getestet.

Die Oxygenierung von 2,4-DTBP-H wurde mit den beiden neuen heteroleptischen Kupfer(I)-Komplexen **3** und **4** durchgeführt (Abb. 3.5). In beiden UV/vis-Spektren ist die Ausbildung einer Bande bei 407 nm zu erkennen, die charakteristisch für die Entstehung des 3,5-Di-*tert*-butyl-*ortho*-chinons (DTBQ/3,5-DTBQ) ist. Die TON des **PMP**-Komplexes (**3**) beträgt 14 nach 6 h und die des **dmPMP**-Komplexes (**4**) 11 nach 7 h. Damit sind beide Kupfer(I)-Katalysatoren neue Tyrosinase-Modellsysteme. Im Einschub der Abb. 3.5 (oben und unten) sind die TONs und TOFs gegen die Zeit aufgetragen. Für **3** und **4** zeichnet sich ein ähnlicher Verlauf der Oxygenierungsreaktion ab. Die Bildung des *ortho*-Chinons ist demnach in den ersten zwei Stunden am schnellsten. Danach wird die Zunahme der Bande merklich langsamer. Das zeigt auch die TOF für **3**, welche schon nach der ersten Messung bei 15 min (TOF = 0.25 min⁻¹) kontinuierlich sinkt und sich nach zwei Stunden mehr als halbiert hat (TOF = 0.10 min⁻¹). Dies gilt auch für die TOF bei der Oxygenierung mit **4** (TOF bei 15 min = 0.18 min⁻¹; TOF bei 120 min = 0.07 min⁻¹).

Um das *ortho*-Chinon (DTBQ) nun auch über ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie nachzuweisen, wurde das Reaktionsgemisch, wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, aufgearbeitet.

¹Der angegebene Preis wurde von sigmaaldrich.com für 3,5-Di-*tert*-butylphenol (5 g) am 30.08.2018 bezogen.

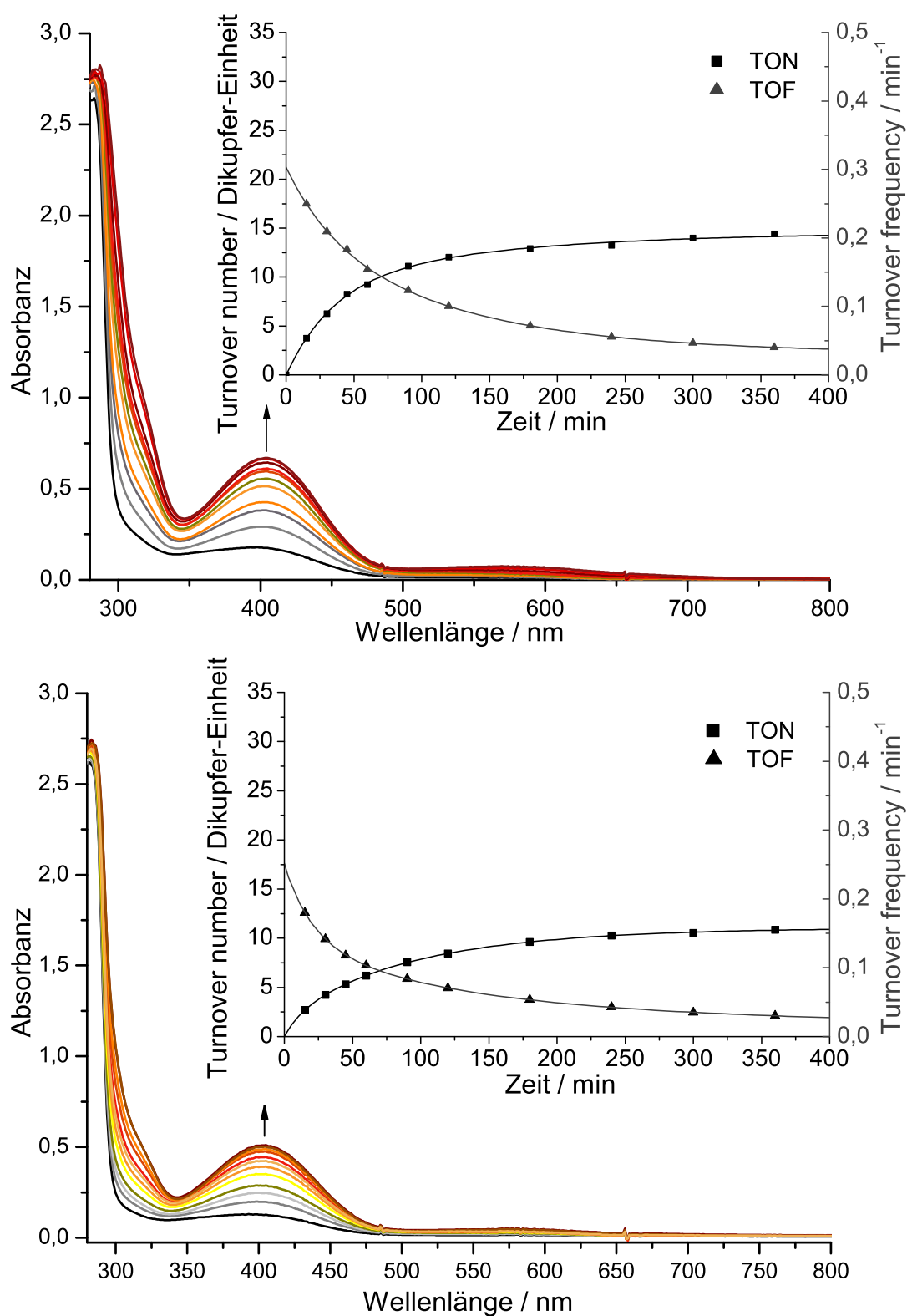


Abb. 3.5: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{PMP}]\text{PF}_6$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{dmPMP}]\text{PF}_6$ (unten) in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bzw. 7 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abb. 3.6) für die Oxygenierung mit **3** wird demnach ersichtlich, dass nach einer Stunde Reaktionszeit ein Gemisch aus Edukt 2,4-DTBP-H (grün markiert), Produkt 3,5-DTBQ (rot markiert) und 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-biphenyl-2,2'-diol (biphenol, blau markiert) im Verhältnis von 79:10:11 vorliegt. Damit konnte bewiesen werden, dass einerseits das *ortho*-Chinon DTBQ aus der Reaktion hervorgeht und andererseits auch die im UV/vis ermittelte TON nach einer Stunde (10) gut übereinstimmt.

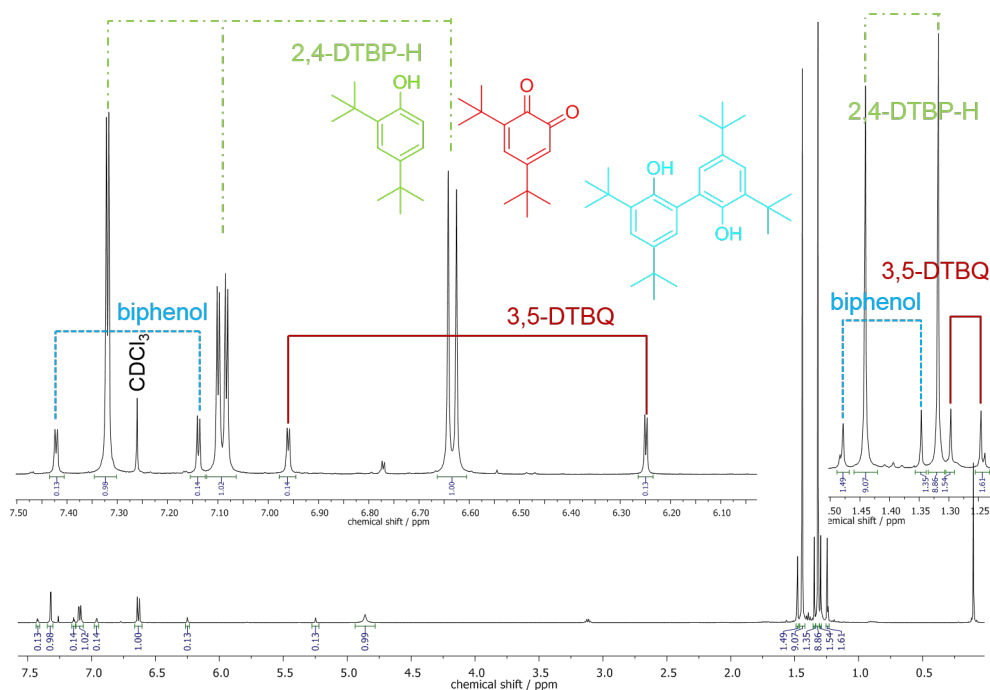


Abb. 3.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **PMP**; gemessen in CDCl_3 ; Insets: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die genaue Zuordnung der Signale im $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ (Abb. 3.7) für die drei Komponenten der Mischung für **3** sind nachfolgend aufgeführt:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K):

3,5-DTBQ: $\delta = 6.96$ (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, $H-4$), 6.25 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, $H-6$), 1.30 (s, 9H, $-(\text{CH}_3)_3$), 1.25 (s, 9H, $-(\text{CH}_3)_3$) ppm.

2,4-DTBP-H: $\delta = 7.32$ (d, 1H, $H-3$), 7.09 (dd, 1H, $H-5$), 6.64 (d, 1H, $H-6$), 1.44 (s, 9H, $-(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (s, 9H, $-(\text{CH}_3)_3$) ppm.

3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-biphenyl-2,2'-diol (biphenol): $\delta = 7.40$ (d, 2H, $H-6/H-6'$), 7.11 (d, 2H, $H-4/H-4'$), 1.48 (s, 18H, $-(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (s, 18H, $-(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K):

3,5-DTBQ: $\delta = 181.4$ (C, 1C, $C-1$), 180.2 (C, 1C, $C-2$), 163.6 (C, 1C, $C-3$), 150.2 (C, 1C, $C-5$),

133.6 (CH, 1C, C-4), 122.3 (CH, 1C, C-6), 36.2 (C, 1C, -C(CH₃)₃), 35.6 (C, 1C, -C(CH₃)₃), 29.4 (CH₃, 1C, -C(CH₃)₃), 28.0 (CH₃, 1C, -C(CH₃)₃) ppm.

2,4-DTBP-H: $\delta = 152.0$ (C, 1C, C-1), 143.2 (C, 1C, C-4), 135.3 (C, 1C, C-2), 124.2 (CH, 1C, C-5), 123.7 (CH, 1C, C-3), 116.1 (CH, 1C, C-6), 34.6 (C, 1C, C-4-C(CH₃)₃), 34.4 (C, 1C, C-2-C(CH₃)₃), 31.8 (CH₃, 3C, C-4-C(CH₃)₃) 29.8 (CH₃, 3C, C-2-C(CH₃)₃) ppm.

3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-biphenyl-2,2'-diol (biphenol): $\delta = 149.9$ (C, 2C, C-2), 143.0 (C, 2C, C-3), 136.4 (C, 2C, C-5), 125.4 (C, 2C, C-1), 125.0 (CH, 2C, C-6), 122.3 (C, 2C, C-3), 35.4 (C, 2C, C-3-C(CH₃)₃), 34.9 (C, 2C, C-5-C(CH₃)₃), 31.6 (CH₃, 6C, C-5-C(CH₃)₃), 29.7 (CH₃, 6C, C-3-C(CH₃)₃) ppm.

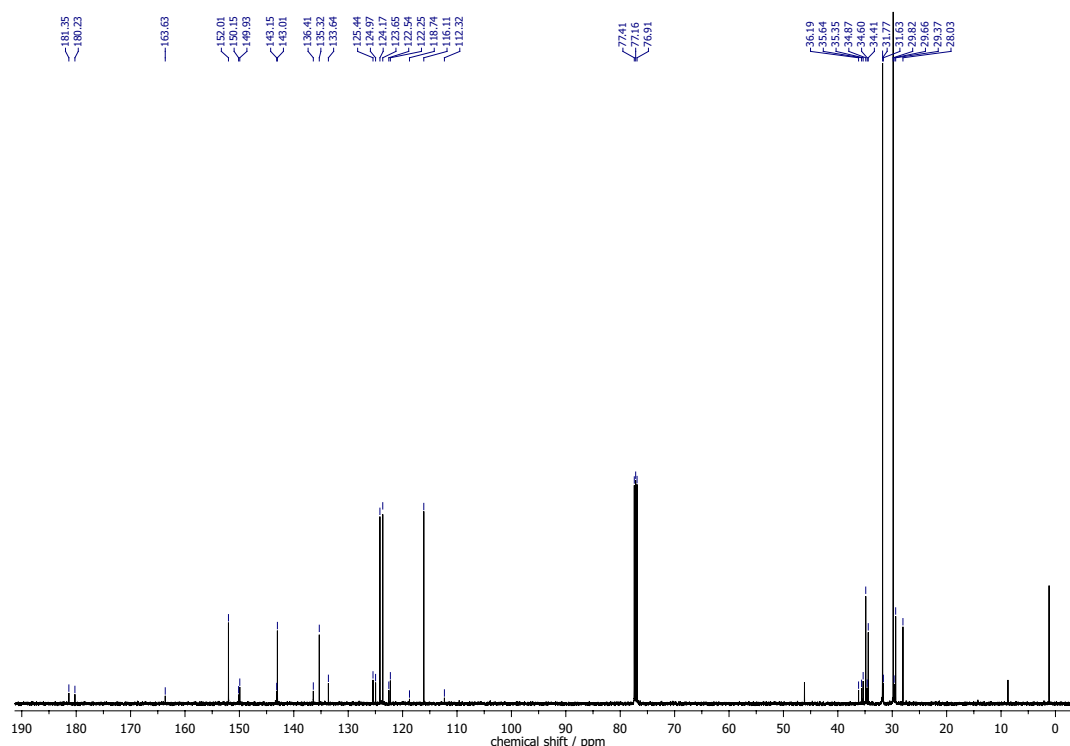


Abb. 3.7: ¹³C-NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **PMP**; gemessen in CDCl₃.

Aus dem HCl-Quench für die Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Kupfer(I)-Komplex **4** geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 3.8) ein Verhältnis von 87 % 2,4-DTBP-H (grün), 6 % 3,5-DTBQ (rot) und 7 % biphenol (blau) hervor. Durch ¹³C-NMR-Spektroskopie (Abb. 3.9) konnte ebenfalls die Bildung der Reaktionsprodukte bestätigt werden. Nach einer Stunde wurden im UV/vis (vgl. Abb. 3.5, unten) eine TON von 6 ermittelt, was mit den Ergebnissen der NMR-Spektren des HCl-Quenches gut übereinstimmt.

Somit konnte sowohl über die UV/vis-, als auch über die NMR-Spektroskopie, die Bildung des *ortho*-Chinons 3,5-DTBQ verfolgt werden.

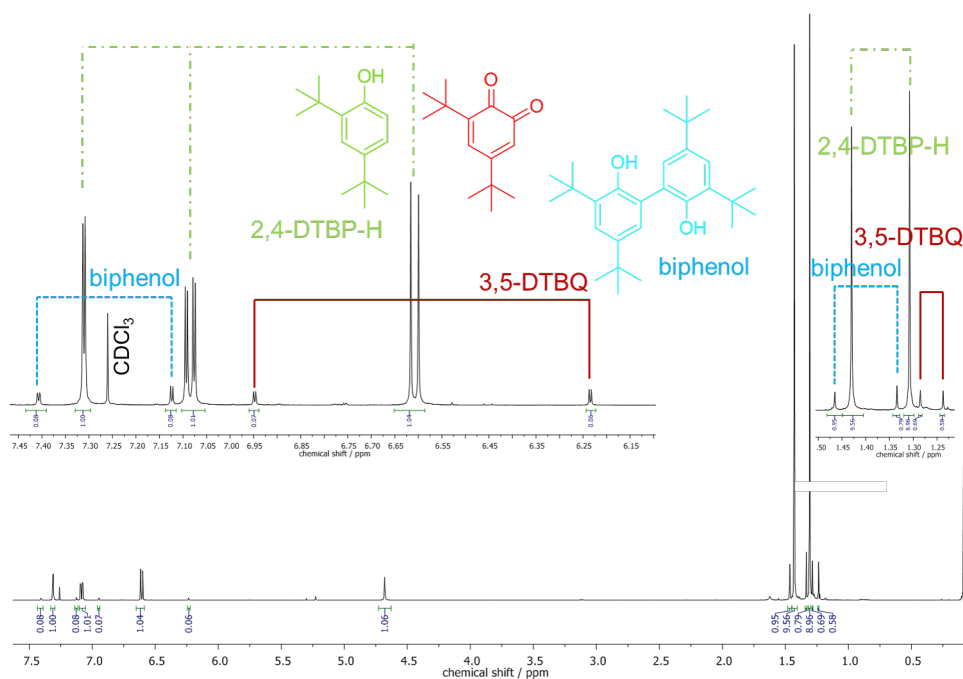


Abb. 3.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **dmPMP**; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

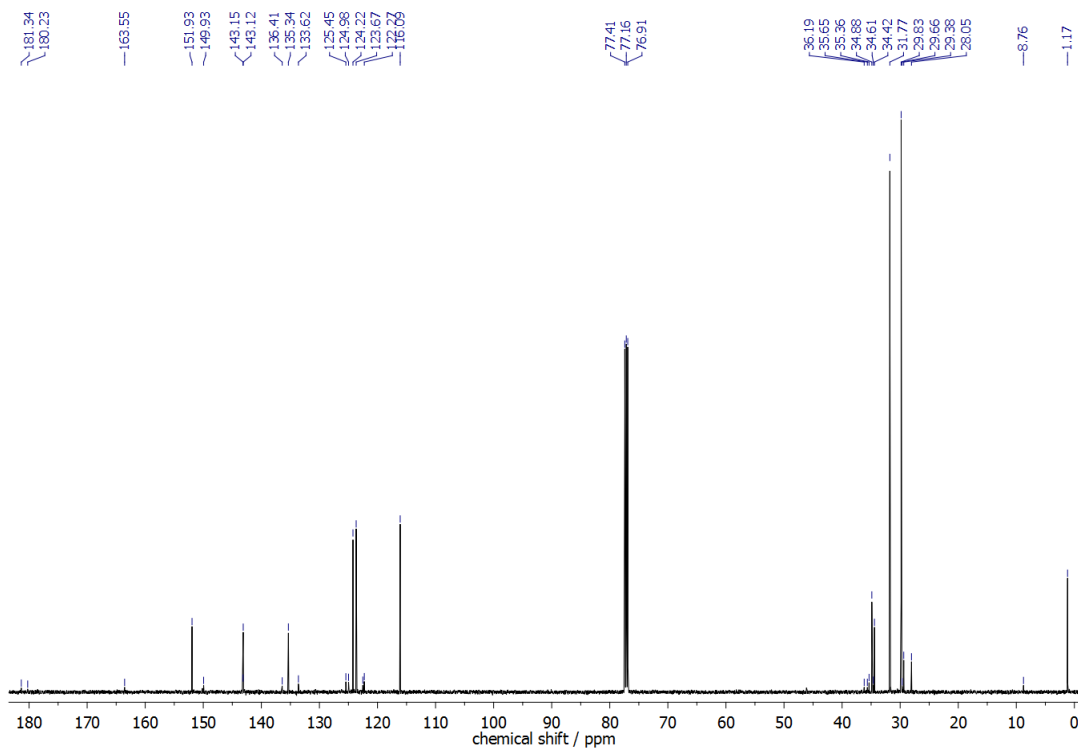


Abb. 3.9: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **dmPMP**; gemessen in CDCl_3 .

3.1.4 Katalytische Oxygenierungen: 3-TBP-H

Neben dem Standardsubstrat 2,4-DTBP-H hat sich 3-*tert*-Butylphenol (3-TBP-H) als ein weiteres interessantes Substrat herausgestellt (Abb. 3.10). Im Vergleich mit dem zweifach *tert*-Butyl substituierten 2,4-DTBP-H besitzt 3-TBP-H lediglich eine *tert*-Butylgruppe, welche sich in *meta*-Position zur Hydroxy-Gruppe am Phenylring befindet. Dadurch verändert sich sowohl der elektronische als auch der sterische Einfluss auf die Reaktion. Insbesondere der sterische Einfluss sollte vergleichsweise stark ausfallen, weil die Wechselwirkung zwischen Substrat und Ligand weniger ausgeprägt ist und das Phenol so besser an das Kupferzentrum binden sollte. Außerdem wird die Stabilität des intermediär entstehenden *ortho*-Chinons 4-*tert*-Butylchinons herabgesetzt und lässt weitere Reaktionen zu. Dabei kommt es unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen zu einer oxidativen Kupplung zum 4-(*tert*-Butyl)-5-[3-(*tert*-butyl)phenoxy]cyclohexa-3,5-dien-1,2-dion (*coupled quinone*, cpQ).^[122, 135]

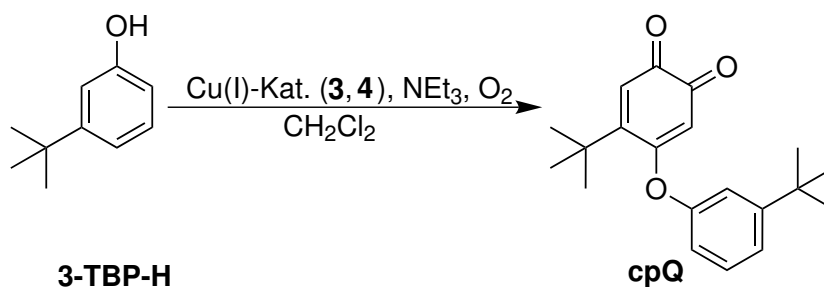


Abb. 3.10: Darstellung der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H zu cpQ mit den Katalysatoren **3** und **4**.

Das gekuppelte Chinon (cpQ) ist im UV/vis anhand der Absorptionsbande bei 425 nm ($\epsilon = 898 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) detektierbar.^[123] Die Oxygenierungsreaktionen für 3-TBP-H wurden in der gleichen Weise, wie für 2,4-DTBP-H, unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen (siehe 3.1.2) durchgeführt.

Der Einsatz der beiden heteroleptischen Kupfer(I)-Katalysatoren **3** und **4** führte zu einer TON von 25 für **3** nach 6 h und 13 für **4** nach 4 h (Abb. 3.11 und Tab. 3.1.6). Wie in Abb. 3.11 zu erkennen, laufen die Oxygenierungen ähnlich ab. Zunächst steigt eine Absorptionsbande bei ca. 400 nm langsam an und verschiebt sich mit fortschreitender Zeit weiter bis auf 425 nm. Dies zeigt, dass das anfänglich gebildete 4-*tert*-Butylchinon im Laufe der Oxygenierung weiter reagiert zu cpQ. Aus den Auftragungen der TON und TOF (Einschub Abb. 3.11) wird ersichtlich, dass der meiste Umsatz in zwei Stunden generiert wird. Anschließend läuft die Reaktion langsamer ab und erreicht den Sättigungsbereich. Das Ende der Oxygenierung ist grundsätzlich früher mit 3-TBP-H erreicht als mit 2,4-DTBP-H. Die höchste TOF für **3** ist zu Beginn bei 15 min mit 0.40 min^{-1} und für **4** mit 0.16 min^{-1} zu verzeichnen. Nach zwei Stunden ist die TOF für **3** bei 0.19 min^{-1} und die für **4** bei 0.10 min^{-1} .

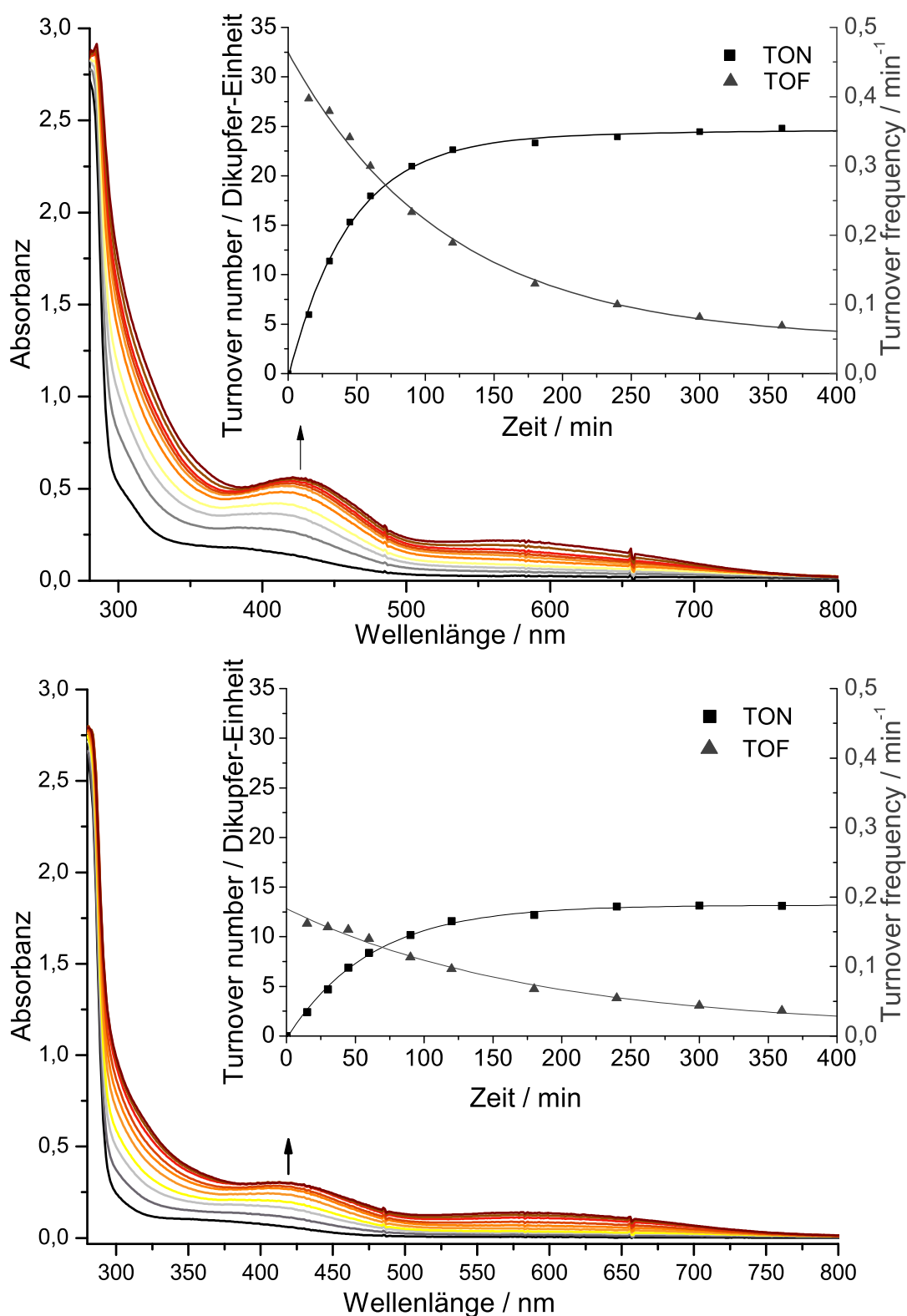


Abb. 3.11: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{PMP}]\text{PF}_6$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{dmPMP}]\text{PF}_6$ (unten) in Gegenwart von 3-TBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bzw. 4 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Bei **3** hat sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von cpQ nach zwei Stunden halbiert, wohingegen sie für **4** nur um 37 % abnimmt.

Die Isolierung des gekoppelten *ortho*-Chinons cpQ mittels Quenchen eines Teils der Reaktionslösung wurde, wie in 3.1.2 beschrieben, nach einer Stunde durchgeführt, und die Oxygenierungsprodukte wurden mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.12) zeigte sich, dass nach einer Stunde ein Gemisch aus dem Edukt 3-TBP-H (grün markiert) und dem gekoppeltem *ortho*-Chinon cpQ (rot markiert) im Verhältnis von 82:18 für die Oxygenierung mit **3** vorliegt.

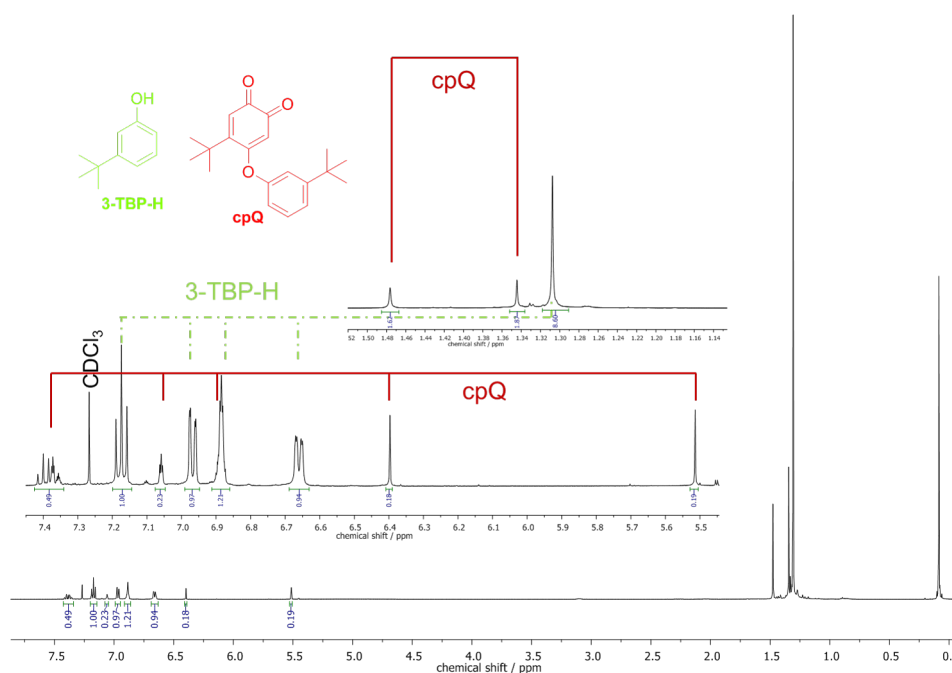


Abb. 3.12: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **PMP**; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die genaue Zuordnung der Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR (Abb. 3.13) für die zwei Komponenten der Mischung mit **3** sind nachfolgend beispielhaft aufgeführt:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K):

cpQ: $\delta = 7.41\text{--}7.35$ (m, 2H, *H*-10, *H*-11), 7.05 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H, *H*-8), 6.89–6.88 (m, 1H, *H*-12), 6.39 (s, 1H, *H*-3), 5.51 (s, 1H, *H*-6), 1.47 (s, 9H, C-4-(CH_3)₃), 1.34 (s, 9H, C-9(CH_3)₃) ppm.

3-TBP-H: $\delta = 7.17$ (t, $J = 7.9$ Hz, 1H, *H*-5), 6.96 (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H, *H*-4), 6.89–6.86 (m, 1H, *H*-2), 6.65 (dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 1H, *H*-6), 1.30 (s, 9H, -(CH_3)₃) ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K):

cpQ: $\delta = 181.6$ (C-2), 179.1 (C-1), 171.2 (C-7), 158.8 (C-5), 154.8 (C-9), 152.0 (C-4), 130.2

(C-11), 126.2 (C-10), 124.2 (C-3), 117.9 (C-8, C-12), 107.3 (C-6), 36.7 (C-9-C(CH₃)₃), 34.8 (C-4-C(CH₃)₃), 31.4 (C-9-C(CH₃)₃), 29.8 (C-4-C(CH₃)₃) ppm.

3-TBP-H: $\delta = 155.5$ (C-1), 153.5 (C-3), 129.3 (C-5), 118.0 (C-4), 112.7 (C-6), 112.4 (C-2), 34.8 (-C(CH₃)₃), 31.4 (-C(CH₃)₃) ppm.

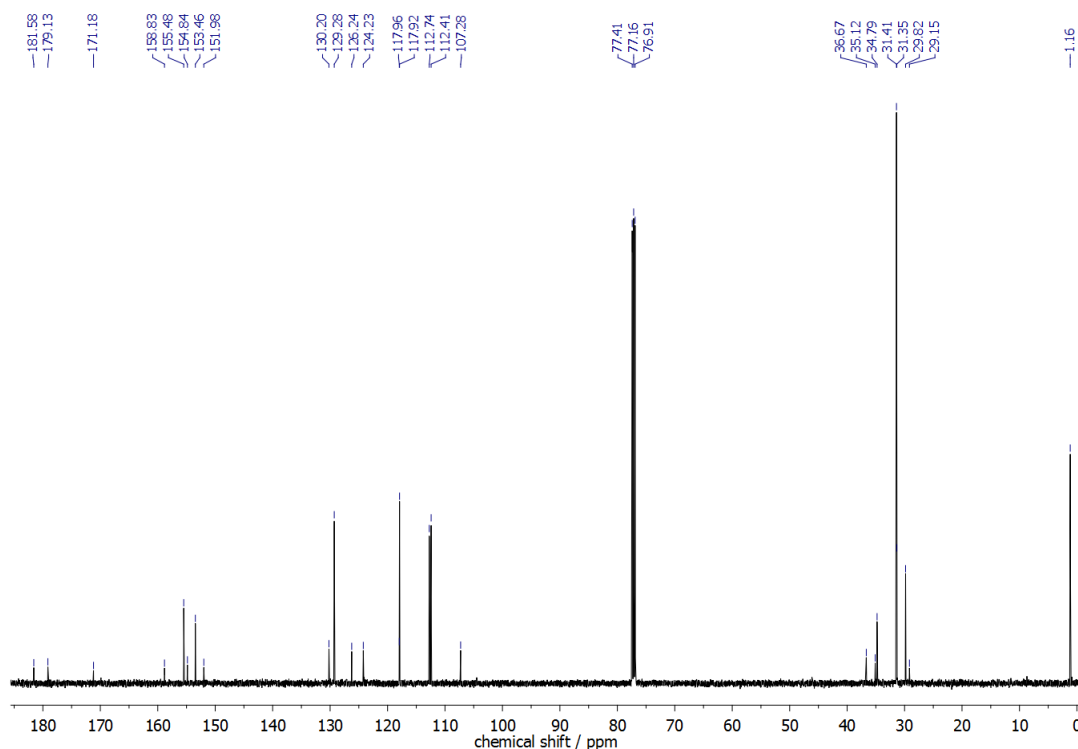


Abb. 3.13: ¹³C-NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **PMP**; gemessen in CDCl₃.

Für den HCl-Quench der Oxygenierung von 3-TBP-H mit **4** als Katalysator ergab sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum ein Verhältnis von 89 % 3-TBP-H zu 11 % (cpQ) (vgl. Abb. 8.1). Auch im ¹³C-NMR-Spektrum konnten die Komponenten des Reaktionsgemischs identifiziert werden (Abb. 8.2).

Die Verhältnisse stimmen mit der TON aus dem UV/vis-Spektrum für **3** nach einer Stunde (TON = 18) gut überein. Für **4** ist das Verhältnis nach einer Stunde im ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zum UV/vis (TON = 8) etwas höher. Es fällt auf, dass neben 3-TBP-H und cpQ keine weiteren Nebenprodukte im NMR zu finden sind, was zeigt, dass cpQ keine zusätzlichen Reaktionen eingeht und es zu keinen radikalischen Reaktionsprodukten ausgehend vom Edukt kommt. Ein radikalisches Intermediat kann durch die, im Vergleich zu 2,4-DTBP-H, fehlende *tert*-Butylgruppe in Nachbarschaft zur Hydroxy-Gruppe nicht stabilisiert werden.

3.1.5 Katalytische Oxygenierungen: 4-MeOP-H

Die Auswahl für das dritte zu untersuchende Substrat fiel auf 4-Methoxyphenol (4-MeOP-H), da auch die Tyrosinase in der Lage ist dieses Substrat zu 4-Methoxy-1,2-benzochinon zu oxygenieren.^[126] Außerdem zeigt es durch die Methoxygruppe in *para*-Position deutlich andere elektronische Eigenschaften als die anderen beiden Substrate. Die elektronen-donierende Methoxygruppe (-I-Effekt und +M-Effekt) erhöht die Elektronendichte des aromatischen Systems und fördert den elektrophilen Angriff auf den reaktiven μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Komplex, was zur Folge hat, dass die Reaktion schneller ablaufen müsste. Wie auch bei 3-TBP-H, ist das entstehende 4-Methoxy-*ortho*-chinon so reaktiv, dass es mit einem weiteren Phenolat zu einer oxidativen Kupplung zu 4-Methoxy-5-(4-methoxyphenoxy)cyclohexa-3,5-dien-1,2-dion (cpMeOQ) kommt (Abb. 3.14).

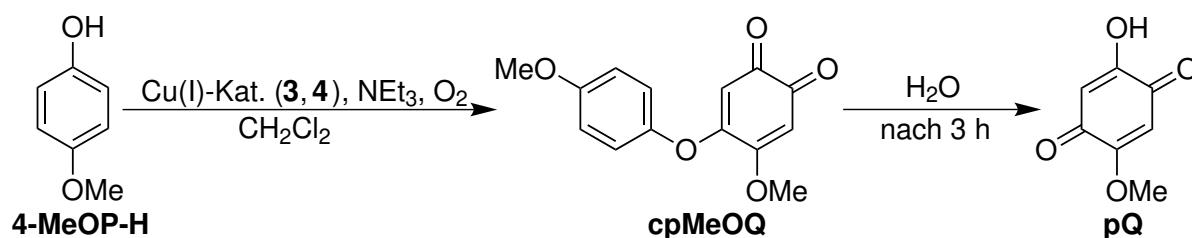


Abb. 3.14: Darstellung der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP zu cpMeOQ mit den Katalysatoren **3** und **4**. Nach ca. drei Stunden Reaktionszeit reagiert cpMeOQ durch Wasser weiter zu pQ.

Das gekuppelte *ortho*-Chinon cpMeOQ reagiert noch weiter mit Wasser zu 2-Hydroxy-5-methoxy-[1,4]-benzochinon (pQ). Wasser bildet sich im ersten Reaktionsschritt bei der Katalyse von 4-MeOP-H zu cpMeOQ (siehe 3.1.10). Das gekuppelte Chinon (cpMeOQ) ist im UV/vis anhand der Absorptionsbande bei 418 nm ($\epsilon = 524 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) detektierbar.^[123] Die Oxygenierungsreaktionen für 4-MeOP-H wurden in der gleichen Weise, wie für die beiden anderen Substrate, unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen (siehe 3.1.2) durchgeführt.

Für die Kupfer(I)-Komplexe **3** und **4** konnte eine TON von 34 und 33 nach drei Stunden bzw. nach 90 min bestimmt werden (Abb. 3.15 und Tab. 1). Aus beiden UV/vis-Spektren der Oxygenierung von 4-MeOP-H wird ersichtlich, dass die Reaktion schon innerhalb der ersten Stunde komplett abgelaufen ist und danach kaum noch ein Anstieg der Absorptionsbande bei 418 nm auszumachen ist. Dies ist auch bei der Auftragung von TON und TOF (Einschub Abb. 3.15) zu erkennen. Der Sättigungsbereich wird für **3** nach etwa 90 min erreicht, für **4** hingegen schon nach 45 min. Das substituierte System **4** reagiert fast doppelt so schnell mit dem Substrat im Vergleich zu **3**. Die TOF von **3** beträgt zur 15 min Messung 0.39 min^{-1} und bleibt in der ersten Stunde nahezu konstant mit 0.38 min^{-1} . Die TOF von **4** ist zu Beginn nach 15 min bei 0.69 min^{-1} , steigt minimal zur zweiten Messung an (0.74 min^{-1}) und sinkt dann

erst nach einer Stunde (0.53 min^{-1}).

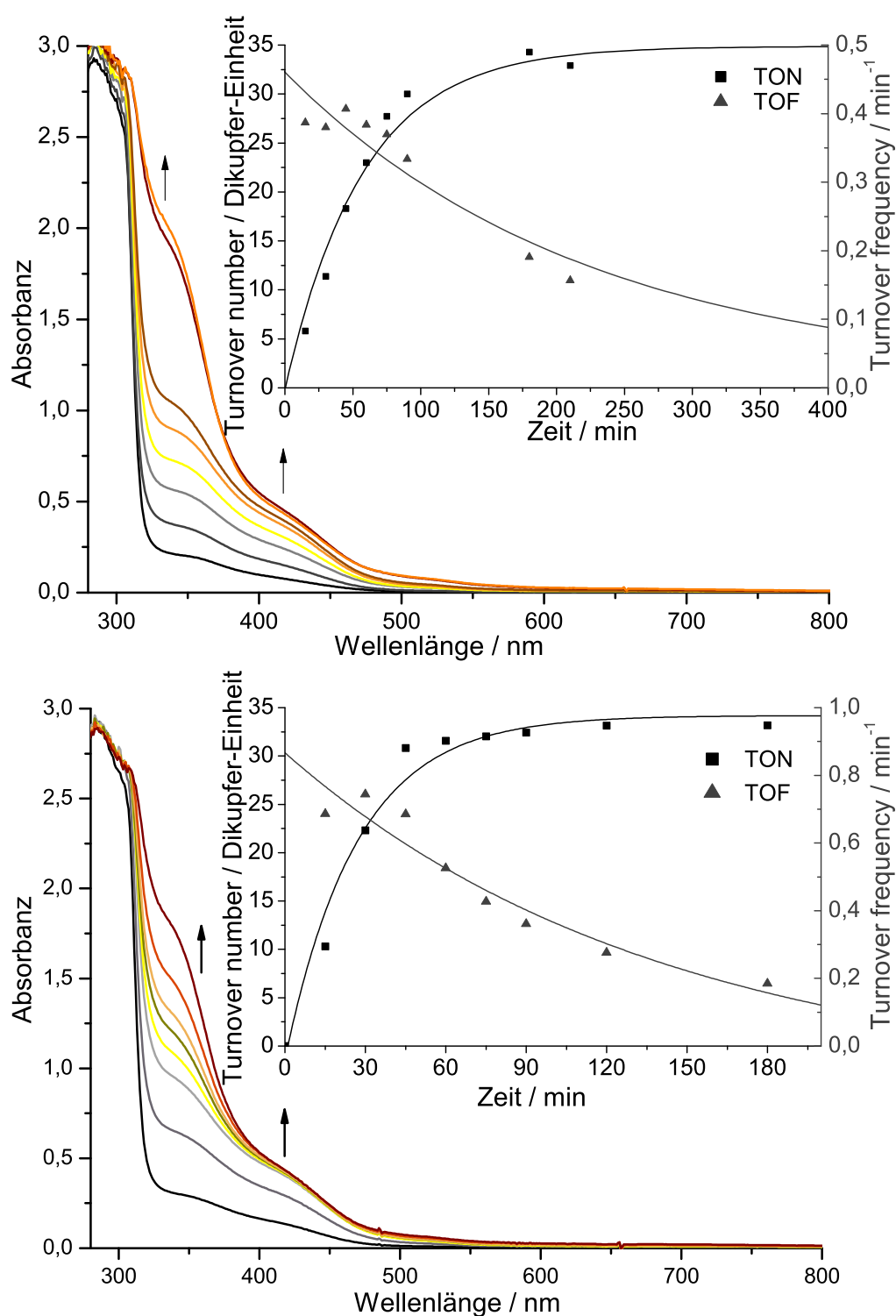


Abb. 3.15: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer $500 \mu\text{M}$ -Lösung von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{PMP}]\text{PF}_6$ (oben) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{dmPMP}]\text{PF}_6$ (unten) mit 4-MeOP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 3 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Neben der Absorptionsbande bei 418 nm für cpMeOQ tritt eine zweite zunehmende Bande bei ca. 350 nm auf, die auch nach 60 min weiter ansteigt, was zeigt, dass auch nach Ende der gewünschten Monophenolase-Reaktion, noch weitere Umwandlungen der Reaktionskomponenten stattfinden. Um zu überprüfen welche Komponenten sich in der Reaktionslösung befinden, wurde ein HCl-Quench nach einer und drei Stunden durchgeführt (analog zu 3.1.2).

Im ersten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des HCl-Quenches der Reaktionslösung von **3** liegen 4-MeOP-H (grün markiert) und cpMeOQ (rot markiert) in einem Verhältnis von 78:22 nach einer Stunde Reaktionszeit vor (siehe Abb. 3.16).

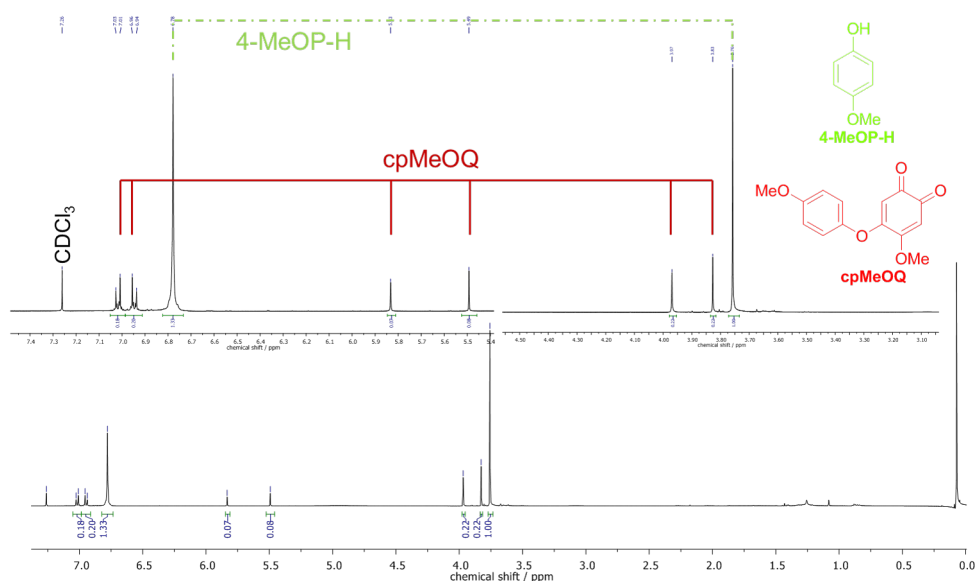


Abb. 3.16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **PMP** nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die genaue Zuordnung der Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR (Anhang Abb. 8.3) für das Edukt und Produkt der Reaktionsmischung mit **3** sind nachfolgend beispielhaft aufgeführt:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K):

cpMeOQ: $\delta = 7.02$ (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, $H-8$, $H-12$), 6.95 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, $H-9$, $H-11$), 5.83 (s, 1H, $H-6$), 5.49 (s, 1H, $H-3$), 3.97 (s, 3H, C-10-O- CH_3), 3.83 (s, 3H, C-4-O CH_3) ppm.

4-MeOP-H: $\delta = 6.78$ (s, 4H, $H-2$, $H-3$, $H-5$, $H-6$), 3.76 (s, 3H, -O- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K):

cpMeOQ: $\delta = 179.2$ (C-2), 179.0 (C-1), 164.4 (C-5), 163.8 (C-10), 158.2 (C-4), 145.6 (C-7), 121.9 (C-8, C-12), 115.6 (C-9, C-11), 106.3 (C-6), 103.3 (C-3), 57.4 (C-4-O- CH_3), 55.9 (C-10-O CH_3) ppm.

4-MeOP-H: $\delta = 153.9$ (C-4), 149.7 (C-1), 116.2 (C-2, C-6), 115.0 (C-3, C-5), 55.9 (-O- CH_3) ppm.

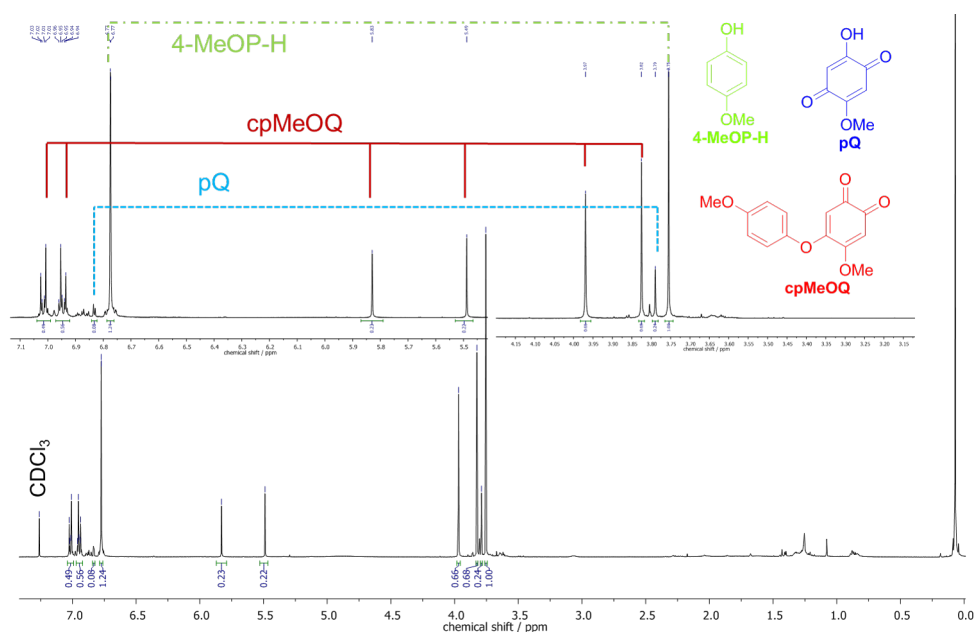


Abb. 3.17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **PMP**; gemessen in CDCl_3 nach 3 h; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Im zweitem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des HCl-Quenchs der Oxygenierung mit **3** als Katalysator ist 2-Hydroxy-5-methoxy-[1,4]-benzochinon (pQ) als weiteres Reaktionsprodukt nach 3 h detektierbar (Abb. 3.17).^[123] Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Anhang Abb. 8.4) für pQ (blau markiert) sind nachfolgend beispielhaft aufgeführt:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K):

pQ: $\delta = 6.84$ (s, 2H, H-3, H-6), 3.79 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K):

pQ: $\delta = 154.3$ (C-4), 146.9 (C-1), 125.5 (C-5), 118.0 (C-2), 116.1 (C-3), 115.6 (C-6), 56.0 ($-\text{O-CH}_3$) ppm.

Wie sich bereits im UV/vis (Abb. 3.15) angedeutet hat, treten weitere Spezies im NMR auf. Die Bildung von pQ ist bekannt durch eine Studie von Riley *et al.*, in der 4-MeOP-H in Gegenwart der Tyrosinase untersucht wurde und sowohl 4-Methoxy-ortho-chinon, pQ, als auch freies Semichinon 4-Methoxy-1,2-benzosemichinon (Absorptionsbande bei 350 nm) bei der Reaktion nachgewiesen wurde.^[126] Auf Grundlage dessen wurde ein ähnlicher Mechanismus in einer Studie von F. Wendt und F. Tuzek *et al.* vorgeschlagen, der unter den verwendeten Bulkowski/Réglier-Bedingungen möglich wäre.^[123] Dieser sollte auch auf die beiden Systeme **3** und **4** zutreffen. Dabei traten die drei Komponenten nach drei Stunden in einem Verhältnis von 13 % pQ zu 35 % cpMeOQ zu 52 % 4-MeOP-H auf, was in guter Übereinstimmung mit dem UV/vis (TON = 34) liegt.

Für den ersten Quench der Oxygenierungsmischung mit **4** wird im ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum (Anhang Abb. 8.5 und Abb. 8.6)¹ schon die Bildung des *para*-Chinons pQ beobachtet. Das gefundene Verhältnis zwischen pQ, cpMeOQ und 4-MeOP-H ist 7:38:55. Nach drei Stunden zeigte das ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum der organischen Phase des HCl-Quenchs ein Verhältnis von 9:29:62 für pQ, cpMeOQ und 4-MeOP-H.

3.1.6 Vergleich der PMP-Systeme

Im folgenden Kapitel sollen die Umsatzzahlen der beiden neuen **PMP**-Katalysatoren **3** und **4** miteinander und mit anderen Modellsystemen, die ein bidentates Ligandendesign aufweisen, verglichen werden. Dafür wurden diese nach der Höhe der TON für 2,4-DTBP-H sortiert und in die nachfolgende Tabelle eingetragen (siehe Tab. 1).

Tab. 1: TONs für die Umsetzung der drei Substrate mit bidentaten Modellsystemen.

	DPM	BIMZ	dmBPM	dmpMP	PMP	L _{Imz1}	BPM	L _{py1}
2,4-DTBP-H	0	9	11	11	14	16	21	22
3-TBP-H	-	6	12	13	25	20	22	11
4-MeOP-H	-	6	15	33	34	34	35	-

Der Vergleich der beiden neuen Kupfer(I)-Komplexe für 2,4-DTBP-H zeigt, dass **3** mit einer TON von 14 etwas besser ist als **4** mit 11. Dieser Unterschied wird in erster Linie auf den höheren sterischen Anspruch durch die Methylgruppen am Pyrazol von **4** zurückgeführt, da so die Koordination von Phenol an den reaktiven $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex gehemmt ist. Dies ist bei 2,4-DTBP-H nicht so stark ausgeprägt, dafür aber bei 3-TBP-H, obwohl das Substrat selbst einen geringeren sterischen Anspruch in die Reaktion einbringt. **3** erreicht eine TON von 25, wohingegen sich diese bei **4** mit 13 fast halbiert. Nur bei 4-MeOP-H scheint die Substitution zwischen den beiden Systemen kaum einen Unterschied auszumachen (TON **3** 34 vs. 33 für **4**).

Der Einfluss der Methylgruppe in Nachbarschaft zum *N*-Donor ist im Vergleich mit anderen Systemen ebenfalls ersichtlich. Für das **BPM**-System ergab sich eine TON von 21 für 2,4-DTBP-H, 22 für 3-TBP-H und 35 für 4-MeOP-H und für das **dmBPM**-System jedes Mal ungefähr die Hälfte mit 11, 12 und 15. Dass eine sterisch anspruchsvolle Gruppe in der Nachbarschaft zum koordinierenden *N*-Donor Atom des Liganden die Koordination von Substraten erschwert bzw. den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kern abschirmt, ist bekannt.^[122] Andere Arbeitsgruppen nutzen diese gezielt um einen sehr stabilen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex zu

¹Da sich die NMR-Spektren von **4** kaum von den vorher gezeigten NMR-Spektren von **3** unterscheiden, wurden diese der Übersicht halber im Anhang Kap. 8 platziert.

erhalten, z. B. beim **^tBu₃tacn**-System von Scarborough *et al.*^[127] Dabei ist der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kern von insgesamt sechs *tert*-Butylgruppen abgeschirmt, was die Stabilität soweit erhöht, dass der Komplex bei Raumtemperatur in Wasser stabil ist und Scarborough und seine Mitarbeiter Kristallstrukturen vom $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex erhalten konnten.^[127] Mit einer hohen Stabilität der Peroxo-Spezies geht aber auch der Nachteil einher, dass die Reaktivität eingeschränkt ist, da nicht genug Platz vorhanden ist, damit ein Substrat am Kupfer koordinieren und reagieren kann.

Im Vergleich mit dem **DPM**- und **BPM**-System liegt das **PMP**-System mit einer TON von 14 für 2,4-DTBP-H, wie erwartet, dazwischen. An die hohe TON der Imin-Systeme **L_{Imz}1** (16), **L_{py}1** (22) oder **L_{hpz}1** (29) kommt keines der Systeme, die aus zwei Heterozyklen aufgebaut sind, heran. Mit den neuen **PMP**-Systemen ist aber eindeutig festzustellen, dass der Tausch eines Pyridins aus dem **DPM** gegen Pyrazol die TON von 0 auf 14 bzw. 11 erhöht. Diese Verbesserung der TON durch Austausch von Pyridin gegen Pyrazol konnte auch zwischen den Systemen **L_{py}1** (22) und **L_{hpz}1** (29) beobachtet werden.^[119]

Die Reaktivität für die Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit den unterschiedlichen Heterozyklen kann so eingestuft werden, dass Pyrazol der reaktivste Heterozyklus ist, gefolgt von Imidazol und Pyridin (Pyrazol > Imidazol \approx Pyridin).

Eine ähnliche Einstufung kann mit 3-TBP-H und 4-MeOP-H nicht gemacht werden, da die TON für ältere Systeme nicht komplett vorliegen und auch mit den neuen **PMP**-Systemen keine komplett sinnvolle Einstufung gemacht werden kann. Das **BPM**-System (22) hätte demnach eine höhere TON als das **PMP**-System haben müssen. Mit einer TON von 25 ist das gemischte Pyridin/Pyrazol-System **3** aber das bisher reaktivste System für dieses Substrat. Das gilt auch im Vergleich mit den vorher besser abgeschnittenen Heterozyklus-Imin-Systemen. Beim 4-MeOP-H ist die Reaktivität zwischen **BPM**, **PMP** und **L_{Imz}1** nahezu identisch mit 35, 34 und 34. Ein Grund dafür, warum der Vergleich mit den zwei Substraten 3-TBP-H und 4-MeOP-H so schwierig ist, könnte in der Folgereaktion des *ortho*-Chinons liegen. Die oxidative Kupplungsreaktion könnte nämlich ebenfalls kupferkatalysiert ablaufen.^[128, 129] Dabei könnte durch einen Kupfer(II)-Komplex ein nukleophiler Angriff des Phenolats stattfinden. Die Zwei-Elektronen-Oxidation könnte dann durch diesen Angriff gefördert werden, sodass das koordinierte gekuppelte *ortho*-Chinon entsteht.^[128, 129]

Es konnte gezeigt werden, dass sterische und elektronische Eigenschaften der unterschiedlichen *N*-Donorgruppen eine maßgebliche Rolle für die Reaktivität spielen.

3.1.7 Kristallstrukturen der homoleptischen Systeme

Kupfer(I)-Komplexe. Um das Koordinationsverhalten der neuen Liganden **1** und **2** zu studieren, sollten Einkristalle synthetisiert und anhand der Kristallstrukturdaten weitere Informationen zum bidentaten System gesammelt werden. Dabei war das Ziel, Daten für die Bis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{PMP}]$ und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{dmPMP}]$ zu erhalten. Für die bidentaten Liganden **BPM** bzw. **dmBPM** gab es in der Literatur schon einige Beispiele, die zeigten, dass Mono- und Bis-(Acetonitril)-Komplexe kristallisiert werden können.^[130, 131] So konnten Villacampa *et al.* mit dem Liganden **dmBPM** Kristalle von Kupfer(I)-Komplexen mit einem koordinierten Acetonitril Co-Liganden erhalten. Daneben erhielten sie auch homoleptische Kupfer(I)-Komplexe mit zwei **dmBPM** Liganden.^[130]

Um Kristalle zu züchten, wurde der gelbe Kupfer(I)-Komplex **3** unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox in Acetonitril gelöst und das Lösungsmittel langsam verdampft. Neben dem leicht gelben viskosen Rückstand bildeten sich kleine gelbe Kristallite, die mit einer Einkristallstrukturanalyse vermessen werden konnten. Dabei handelte es sich um einen homoleptischen Kupfer(I)-Komplex $[\text{CuPMP}_2]\text{PF}_6$ (**6**, Abb. 3.18).

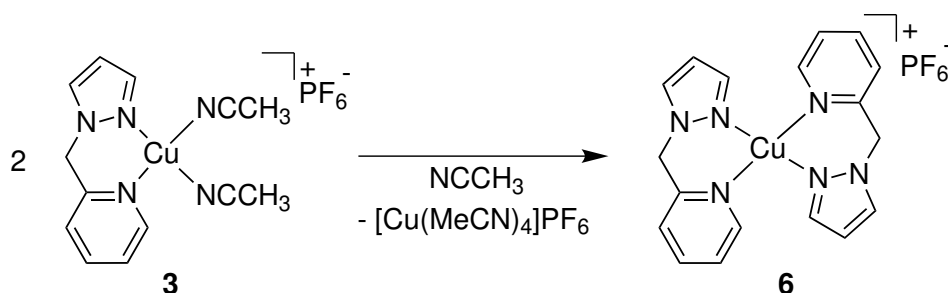


Abb. 3.18: Entstehung des homoleptischen Komplexes $[\text{Cu}(\text{PMP})_2]\text{PF}_6$ aus $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{PMP}]\text{PF}_6$.

Die Bildung des homoleptischen Komplexes **6** aus einer Lösung des heteroleptischen Komplexes **3** war zunächst unerwartet. Nichtsdestotrotz wurde dies zum Anlass genommen auch den homoleptischen Komplex mit **dmPMP** zu kristallisieren. Anstatt auf die Bildung des homoleptischen Komplexes aus einer Lösung des heteroleptischen Komplexes von **4** zu warten, wurden stattdessen Ligand und Kupfer(I)-Präkursor (**CuP**) in einem Verhältnis von 2:1 in Acetonitril zusammen gegeben und die gelbe Lösung langsam in der Glovebox verdampft (Abb. 3.19). Ein zweiter Teil der Lösung wurde aus der Glovebox entfernt und an Luft verdampft. In den meisten Fällen färbt sich die Lösung mit Kupfer(I)-Komplexen nach kurzer Zeit grün, jedoch geschah dies mit dem homoleptischen Kupfer(I)-Komplex nur sehr langsam. Nach kurzer Zeit (3 Tage) entstanden in beiden Ansätzen gelbe Kristalle, die per Einkristallstrukturanalyse gemessen wurden. Es zeigte sich, dass auch hierbei der

homoleptische Kupfer(I)-Komplex von **dmPMP** entstanden war (Abb. 3.19).

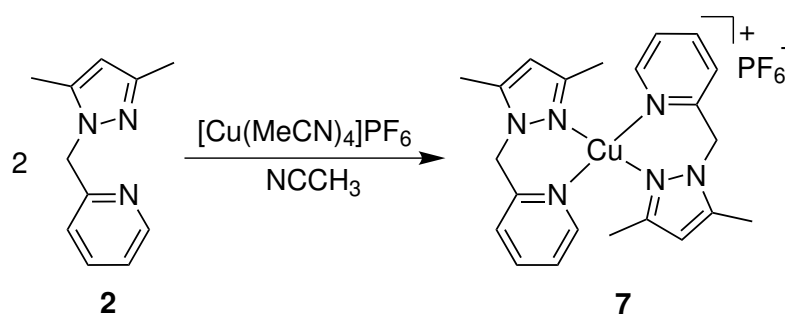


Abb. 3.19: Entstehung des homoleptischen Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmPMP})_2]\text{PF}_6$ aus **dmPMP**.

Die beiden Kristallstrukturen sind in Abb. 3.20 dargestellt und werden nachfolgend kurz beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung der Strukturverfeinerung und weitere kristallographische Daten befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 9). Der gelbe homoleptische Kupfer(I)-Komplex **6** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 3.20, links). Das Kupfer(I)-Kation ist verzerrt-tetraedrisch von zwei **PMP**-Liganden umgeben, die über deren Pyridin und Pyrazol *N*-Donoren koordinieren.

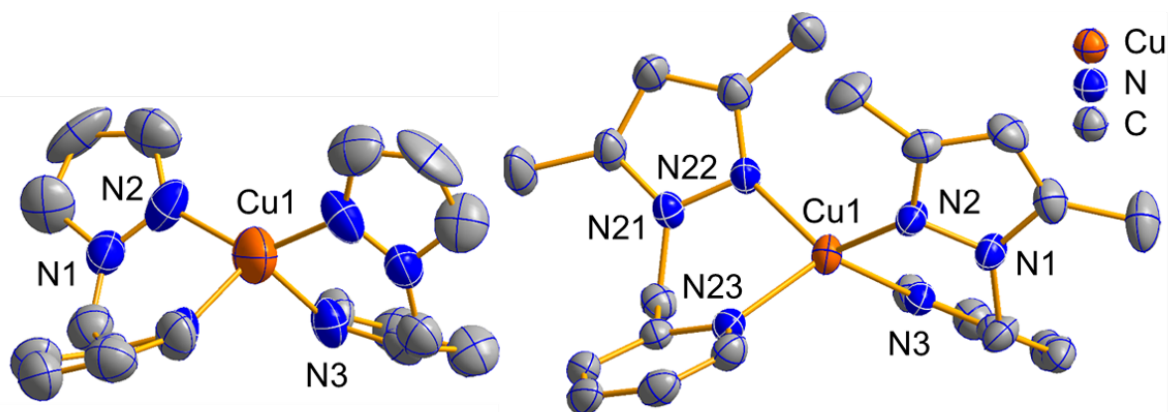


Abb. 3.20: Kristallstruktur der homoleptischen Komplexe **6** (links) und **7** (rechts). Wasserstoffatome und PF_6^- -Anionen sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Für **6** zeigte sich, dass die Pyridin- und Pyrazolgruppen ungeordnet sind. **6** und **7** kristallisieren als Racemat. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Winkel zwischen N3-Cu1-N2 sind $93.6(7)^\circ / 93.2(3)^\circ$ innerhalb des Ligandengerüsts und $108.4(5)^\circ / 111.7(10)^\circ$ zwischen den beiden Liganden. Der durchschnittliche N-Cu-N -Winkel beträgt 110° . Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den *N*-Donoren betragen $1.993(18) \text{ \AA}$ für Cu-N_{py} (Cu1-N3) und $2.078(17) \text{ \AA}$ für Cu-N_{pz} (Cu1-N2).

Der gelbe Kupfer(I)-Komplex **7** mit **dmPMP** als Liganden kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 3.20, rechts). Das Kupfer(I)-Kation ist verzerrt-tetraedrisch von zwei **dmPMP**-Liganden koordiniert. Die N-Cu-N Winkel innerhalb des Ligandengerüsts betragen $94.22(7)^\circ$ (N2-Cu1-N3) bzw. $92.99(7)^\circ$ (N23-Cu1-N22) und zwischen den Liganden $111.43(8)^\circ$ (N23-Cu1-N2) bzw. $126.66(7)^\circ$. Der durchschnittliche N-Cu-N-Winkel beträgt 119.0° . Die Bindungslängen vom Metall zu den N-Donorliganden betragen für Cu-N_{py} $2.0648(7)$ Å (Cu1-N3) bzw. $2.0623(18)$ Å (Cu1-N23) und für Cu-N_{pz} $2.0646(18)$ Å (Cu1-N2) bzw. $2.0774(18)$ Å (Cu1-N22).

Die unterschiedlichen durchschnittlichen Winkel zwischen N-Donoren und dem Kupfer(I)-Zentrum liegen in dem größeren sterischen Anspruch der Methylgruppen von **7** begründet.

Kupfer(II)-Komplex. Um das Koordinationsverhalten der neuen Liganden **1** und **2** auch mit Kupfer(II) zu untersuchen, wurden die Liganden mit Kupfer(II)-Perchlorat-Hexahydrat (Kap. Abb. 3.21) nach einer Vorschrift von Mukherjee *et al.* umgesetzt.^[132] Dabei konnten lediglich Kristalle mit dem **dmPMP**-Liganden erhalten werden. Es war zu erwarten gewesen, dass die gleichen Kristalle, wie bei Mukherjee *et al.*, entstehen würden, aber tatsächlich waren die erhaltenen Kristalle von anderer Natur. Mukherjee *et al.* erhielten eine Kristallstruktur, die aus einer asymmetrischen Einheit des Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmPMP})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgebaut ist und in einer 1:1 Mischung aus dem quadratisch-planaren $[\text{Cu}(\text{dmPMP})_2](\text{ClO}_4)_2^-$ und tetraedrischen $[\text{Cu}(\text{dmPMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ -Komplexen vorliegt.^[132]

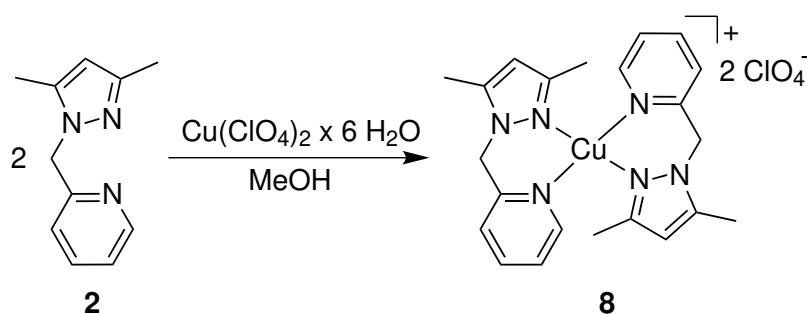


Abb. 3.21: Entstehung des homoleptischen Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmPMP})_2]\text{ClO}_4$ aus **dmPMP**.

Der hergestellte blaue Kupfer(II)-Komplex **8** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P-1$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 3.22). Das Kupfer(II)-Kation ist oktaedrisch von zwei **dmPMP**-Liganden in der quadratisch planaren Ebene koordiniert. In der z-Achse des Oktaeders befinden sich die Perchlorat-Anionen, die über das O-Atom koordinieren.

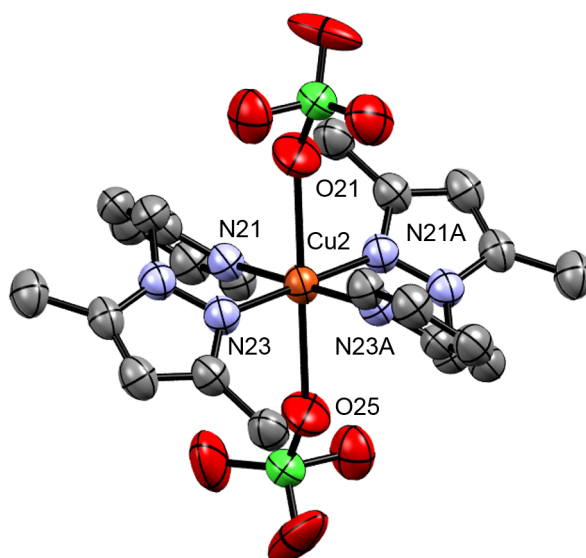


Abb. 3.22: Kristallstruktur des homoleptischen Komplexes **8**. Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht gezeigt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Komplexe - davon ist hier nur einer dargestellt. Eines der zwei Perchlorat Anionen ist ungeordnet. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die Winkel zwischen N-Cu-N sind $88.15(10)^\circ$ (N21-Cu2-N23 bzw. N21A-Cu2-N23A) innerhalb der Liganden und $91.84(10)^\circ$ (N21-Cu2-N23A bzw. N21A-Cu2-N23) zwischen den Liganden für die N-Donoren in der Ebene. N21 und N21A stehen sich in einem 180° -Winkel gegenüber. Der durchschnittliche Winkel für die Liganden, die quadratisch planar das Zentralatom koordinieren, ist 90° . Der Winkel zwischen N21-Cu2-O21 beträgt 90.48° .¹ Durchschnittswinkel für N-Cu-O beträgt 90° . Die Bindungslängen zwischen Cu und N_{pz} -Donoren der **dmPMP**-Liganden sind je $1.986(2)$ Å (Cu2-N21 bzw. Cu2-N21A) und für N_{py} je $2.017(3)$ Å (Cu2-N23 bzw. Cu2-N23A). Eine detaillierte Beschreibung der Strukturverfeinerung und weitere kristallographische Daten befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 9).

3.1.8 Katalyseexperimente

Die homoleptischen Komplexe von **6** und **7** wurden für weitere Studien beide erneut hergestellt durch Einsatz eines 2:1 (Ligand zu **CuP**) Verhältnisses. Aus dem Fund der homoleptischen Kristalle von **6** aus **3** wurde geschlossen, dass die beiden Komplexe möglicherweise in einem Gleichgewicht stehen. Wenn dies korrekt und wenn nur der heteroleptische Komplex katalytisch aktiv wäre, dann könnte der abfallende Verlauf der katalytischen Aktivität nach Beginn mit der Einstellung eines Gleichgewichts in eine nicht-katalytisch aktive homolepti-

¹Der angegebene Winkel wurde aus Mercury ausgelesen.

sche Spezies begründet werden. So müssten sich zwei heteroleptische Komplexe in einen homoleptischen Komplex und dem Präkursor (**CuP**) umwandeln (siehe Abb. 3.23).

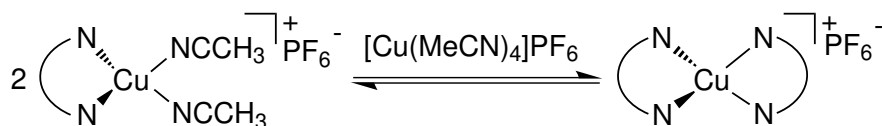


Abb. 3.23: Gleichgewicht zwischen hetero- und homoleptischen Komplexen für die **PMP**-Liganden.

Dafür wurden alle vorhandenen Kupferspezies auf eine katalytische Aktivität mit 2,4-DTBP-H geprüft. Die Oxygenierung von 2,4-DTBP-H wurde unter den Bulkowski/Réglie-Bedingungen (siehe 3.1.2) mit den homoleptischen Kupfer(I)-Komplexen **6** (Abb. 3.24) und **7** (Abb. 8.9) sowie mit dem Präkursor Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat-Komplex (**CuP**, Abb. 8.10) durchgeführt.

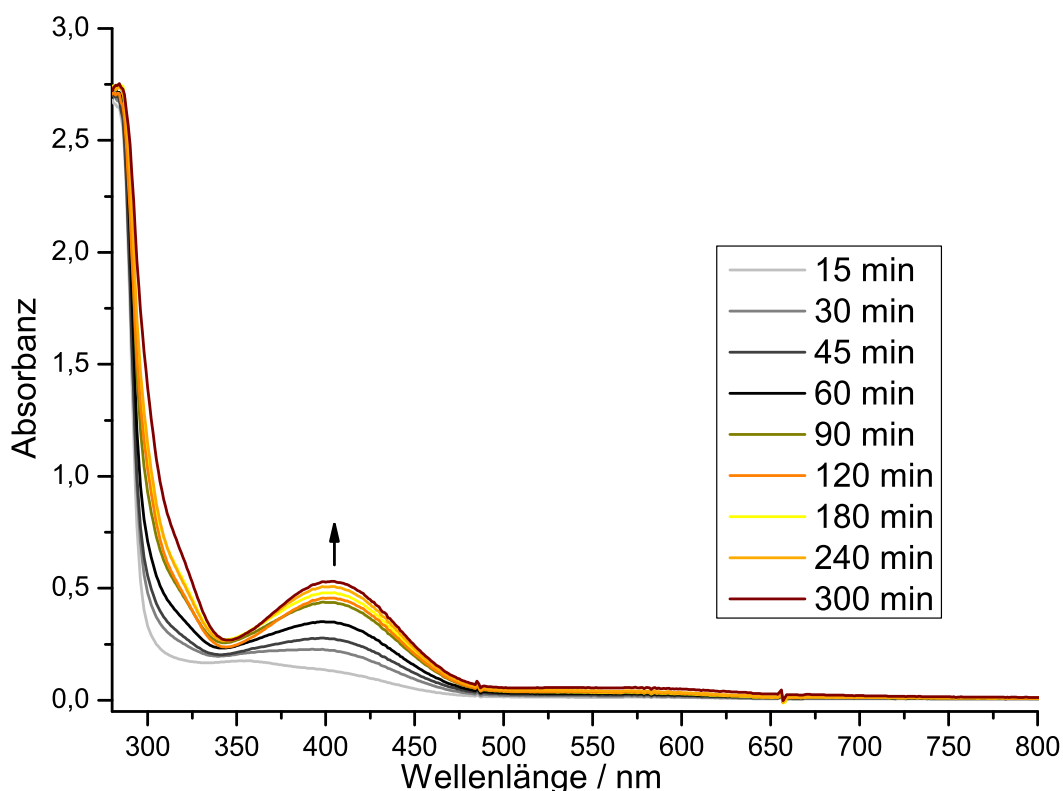


Abb. 3.24: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung von **6** in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$.

Dabei stellte sich heraus, dass alle drei Spezies katalytisch aktiv sind (Tab. 2). Die beiden homoleptischen Komplexe **6** und **7** erreichten nach 5 h eine TON von 11 bzw. 6 und selbst der Präkursor **CuP** lieferte eine TON von 8 nach 5 h. Bei den Oxygenierungen der zwei

homoleptischen Komplexe fällt auf, dass die Anfangsgeschwindigkeiten relativ gering sind und zu Beginn eine Bande bei ca. 360 nm auftritt, die nach Anstieg der 407 nm Bande für das DTBQ nicht mehr eindeutig zu erkennen ist. Die TOF für die Oxygenierung mit **6** beträgt nach 15 min 0.18 min^{-1} , was etwas geringer als die TOF von **3** (bei 15 min 0.25 min^{-1}) ist. Für **7** liegt die TOF nach 15 min bei 0.12 min^{-1} , wobei diese beim heteroleptischen Komplex **4** bei 0.18 min^{-1} nach 15 min liegt.

Eine komplette Desaktivierung durch diese Spezies konnte somit ausgeschlossen werden, da sie selbst katalytisch aktiv sind, dennoch ist von einer Reduzierung der TON bei den heteroleptischen Komplexen auszugehen, sollten sich diese im Gleichgewicht mit den homoleptischen Komplexen befinden.

Um die Hypothese nach eines Gleichgewichts zwischen den hetero- und homoleptischen Komplexen weiter zu prüfen, wurden, wie in Abb. 3.23 dargestellt, die katalytischen Oxygenierungen ausgehend von einer Mischung des homoleptischen Komplexes und Präkursor durchgeführt. Ein ähnliches Experiment zur Untersuchung eines solchen Gleichgewichts wurde ebenfalls von Garcia-Bosch *et al.* vorgestellt.^[133] Garcia-Bosch *et al.* untersuchten den Mechanismus einer intramolekularen Hydroxylierung von C-H Bindungen an Ihren Systemen. Ihre Imino-Pyridin-Systeme mit einer ähnlichen bidentaten Koordinationseinheit für Kupfer, zeigte auch, dass ein Gleichgewicht zwischen einer hetero- und homoleptischen Spezies mit dem Kupfer(I)-Präkursor **CuP** vorliegen kann. In deren Fall war die homoleptische Spezies nicht aktiv.^[133]

Tab. 2: TONs für die Umsetzung von 2,4-DTBP-H zu DTBQ mit den hetero- und homoleptischen Kupfer(I)-Modellsystemen sowie dem Präkursor **CuP**.

System	3	6	6+CuP	4	7	7+CuP	CuP
TON	14	11	13	11	6	7	8

Für die Mischung von **6** bzw. **7** wurde eine $250 \mu\text{M}$ -Lösung der jeweiligen homoleptischen Spezies mit einer $250 \mu\text{M}$ -Lösung des Präkursors unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen zusammen gegeben und Sauerstoff eingeleitet (Tab. 2). In diesem Fall hätte die TON der Mischungen die gleiche TON erreichen müssen, wie für die der heteroleptischen Kupfer(I)-Komplexe. Aus dem UV/vis-Spektrum für die Mischung aus **6** und **CuP** ist zu erkennen, dass eine TON von 13 erreicht wird (Abb. 8.11). Bei der Oxygenierung der Mischung aus **7** und **CuP** konnte eine TON von 7 erreicht werden (Abb. 8.12). Für die Mischung aus **6** und **CuP** wurde nahezu die gleiche TON, wie beim heteroleptischen Komplex **3** (14), erreicht. Die Mischung mit **7** und **CuP** (7) erreichte nicht die TON des heteroleptischen Systems (11).

Mit der Mischung aus **6** und **CuP** konnte ein weiterer Hinweis auf ein mögliches Gleichgewicht erhalten werden. Dies war für die Mischung aus **7** und **CuP** nicht der Fall. Dabei kann

es sein, dass es durch die sterisch anspruchsvollere Methylsubstitution am Pyrazolring zu einer schlechteren Umwandlung in den heteroleptischen Komplex **4** kommt.

3.1.9 Rechnungen zum Gleichgewicht

Um einen weiteren Hinweis auf das Gleichgewicht zu erhalten und eventuell auch die schlechte Umwandlung von **7** mit **CuP** zu **4** zu erklären, wurde ein Reaktionsprofil aus theoretischen Rechnungen erstellt (Abb. 3.25). Die DFT-Rechnungen dazu wurden von B. M. Flöser durchgeführt.^[134] Die Details zur Berechnung der Strukturen und theoretischen Werte sind in Kap. 7.2 angegeben. Dazu wurde die Gleichgewichtsreaktion (Abb. 3.23) in ihre jeweiligen elementaren Teilschritte aufgeteilt, um die Umwandlung der drei Spezies ineinander zu beschreiben. Die Teilschritte sind in Tab. 3 angegeben sowie die theoretisch berechneten Gibbs-Energien für die jeweiligen Teilschritte und für die Gesamtreaktion. Die Teilschritte wurden eingeteilt in Teilschritt A und B, die ihrerseits noch einmal unterteilt sind in drei Teilschritte. Teilschritt A beschreibt die Reaktion des Präkursors **CuP** mit freiem Liganden **PMP** bzw. **dmPMP** zum heteroleptischen Komplex **3** bzw. **4**. Teilschritt B beschreibt die Reaktion eines heteroleptischen Komplexes **3** bzw. **4** mit einem weiteren freien Liganden **PMP** bzw. **dmPMP** zum homoleptischen Komplex **6** bzw. **7**. B-A beschreibt die komplette Gleichgewichtsreaktion (Abb. 3.23).

Tab. 3: Theoretisch erhaltene Gibbs-Energien für jeden individuellen Teilschritt des Gleichgewichts zwischen den hetero- und homoleptischen Kupfer(I)-Modellsystemen mit **PMP**- bzw. **dmPMP**-Ligandendesign und dem Präkursor **CuP**. Der erste dargestellte Wert für G bezieht sich immer für die Rechnung mit L = **PMP** und der zweite Wert für L = **dmPMP** als Liganden.

	Reaktion				G [kcalmol ⁻¹]
A ₁	[Cu(MeCN) ₄] ⁺ (CuP)	→	[Cu(MeCN) ₃] ⁺	+MeCN	-1.2
A ₂	[Cu(MeCN) ₃] ⁺	+L →	[Cu(MeCN) ₃ L*] ⁺ (Int2)		-3.9/-2.6
A ₃	[Cu(MeCN) ₃ L*] ⁺ (Int2)	→	[Cu(MeCN) ₂ L] ⁺ (3/4)	+MeCN	-8.3/-9.3
A	[Cu(MeCN) ₄] ⁺ (CuP)	+L →	[Cu(MeCN) ₂ L] ⁺ (3/4)	+2MeCN	-13.4/-13.1
B ₁	[Cu(MeCN) ₂ L] ⁺ (3/4)	→	[Cu(MeCN)L] ⁺ (Int4)	+MeCN	-0.1/-0.9
B ₂	[Cu(MeCN)L] ⁺ (Int4)	+L →	[Cu(MeCN)LL*] ⁺ (Int5)		-3.4/-3.5
B ₃	[Cu(MeCN)LL*] ⁺ (Int5)	→	[CuL ₂] ⁺ (6/7)	+MeCN	-7.5/-7.6
B	[Cu(MeCN) ₂ L] ⁺ (3/4)	+L →	[CuL ₂] ⁺ (6/7)	+2MeCN	-11.0/-12.0
B-A	2[Cu(MeCN) ₂ L] ⁺ (3/4)	⇌	[CuL ₂] ⁺ (6/7)	+ CuP	+2.4/+1.1

Die theoretisch erhaltenen Werte wurden graphisch in Abb. 3.25 dargestellt, sodass anhand dieser der Ablauf der Reaktion besser nachzuvollziehen ist. Das Reaktionsprofil (Abb. 3.25)

beschreibt die Bildung der heteroleptischen Komplexe (**3/4**) ausgehend von den homoleptischen Komplexen (**6/7**) und dem Präkursor **CuP**. Im ersten Schritt der Reaktion wird ein Acetonitril Co-Ligand von **CuP** zum homoleptischen Komplex (**6/7**) transferiert. Aus **CuP** entsteht das von drei Acetonitrilen koordinierte Intermediat **Int1** (Teilschritt A_1). Das transferierte Acetonitril führt bei der Koordination an **3/4** zur Dissoziation eines Pyridin *N*-Donors des Liganden (**Int5**, B_3). Im zweiten Schritt dissoziiert der κ^1 -gebundene Ligand von **Int5** und bindet an **Int1**. Aus **Int5** entsteht hierbei der dreifach koordinierte Kupfer-Komplex **Int4** (Teilschritt B_2). Der freiwerdende Ligand koordiniert an **Int1** κ^1 über den Pyrazol *N*-Donor (**Int2**, A_2).

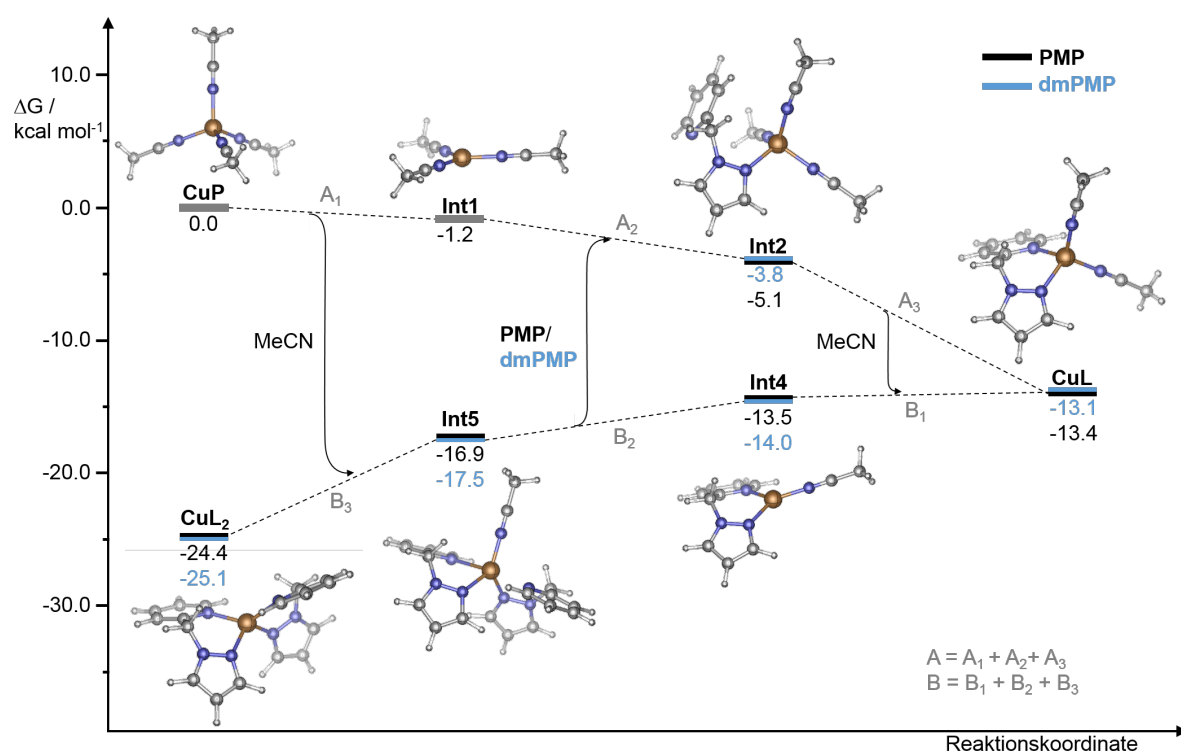


Abb. 3.25: Theoretisch berechnetes Reaktionsprofil für die Gleichgewichtsreaktion zwischen den hetero- und homoleptischen **PMP**-Komplexen mit dem Präkursor **CuP**. Die Ligandenaustauschreaktionen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Alle gezeigten Komplexe sind mit **PMP** als Liganden dargestellt. Die gleiche Darstellung ist in Abb. 8.13 auch mit **dmPMP**-Liganden dargestellt und mit den hier ausgelassenen Intermediaten **Int3** und **Int6**, die die Thermodynamik des Gleichgewichts nicht verändern.

Im letzten Schritt dissoziiert ein Acetonitril Co-Ligand von **Int2** unter Koordination des Pyridin *N*-Donors (A_3) und wird zu **Int4** transferiert, an dem dieses koordiniert (B_1). Schließlich bildet sich in diesem letzten Schritt sowohl aus **Int2** und aus **Int4** der heteroleptische Komplex (**3/4**).

Zusammenfassend wurden die Ligandenaustauschreaktionen aus den Teilschritten A

und B in Abb. 3.26 dargestellt. Daraus und aus der Tab. 2 ist die Reaktionsenthalpie zu entnehmen, die für die Gesamtreaktion nahezu isoergonisch ist. Für die Bildung der homoleptischen Komplexe ist die Reaktionsenthalpie für **6** (+2.4 kcal/mol) und für **7** (+1.1 kcal/mol) jeweils positiv. Das bedeutet, dass das Gleichgewicht auf der Seite der heteroleptischen Komplexe liegt. Dies gilt auch für das methyl-substituierte System **4** bzw. **7**, sodass die thermodynamischen Daten aus der DFT-Rechnung nicht dafür sprechen würden, dass die Katalyse mit **7** schlechter verläuft. Der Grund für die schlechtere Katalyse der Mischung aus **7** und **CuP** muss dementsprechend ein Anderer sein.

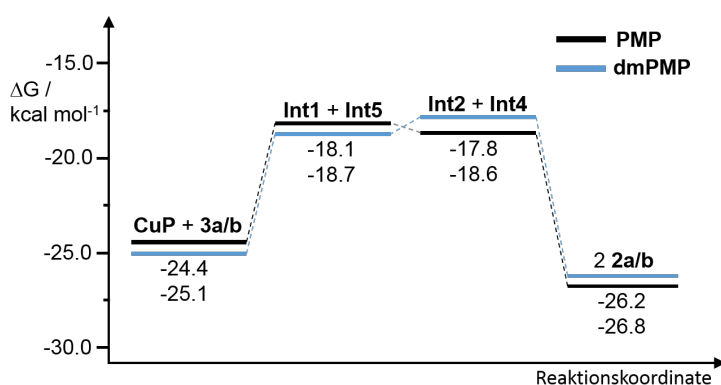


Abb. 3.26: Zusammenfassung der Reaktionsschritte des Reaktionsprofils zum Gleichgewicht zwischen hetero- und homoleptischen **PMP**-Komplexen.

Anhand der Rechnungen und der experimentellen Hinweise konnte darauf geschlossen werden, dass ein Gleichgewicht zwischen den hetero- und homoleptischen Kupfer(I)-Komplexen bestehen kann.

3.1.10 Mechanismus und Tieftemperatur-UV/vis-Spektren

Der Mechanismus für den katalytischen Zyklus der Oxygenierung mit den unterschiedlichen Substraten 2,4-DTBP-H, 3-TBP-H und 4-MeOP-H wurde angelehnt an den postulierten Katalysezyklus für das **L_{py}1**-System (Abb. 3.27).^[118]

Anhand der Untersuchungen an den **PMP**-Systemen aus dem vorangegangenen Kap. 3.1.9 kann davon ausgegangen werden, dass zwischen den hetero- und homoleptischen Kupfer(I)-Komplexen mit dem Präkursor **CuP** ein Gleichgewicht vorliegt. Für den postulierten Katalysezyklus ist der eingesetzte Kupfer(I)-Komplex **3** bzw. **4** zunächst nur der Präkatalysator. Unter Zugabe von zwei Äquiv. Substrat (in Abb. 3.23 beispielhaft mit 2,4-DTBP-H dargestellt) und vier Äquiv. Triethylamin zu zwei Äquiv. heteroleptischen Bis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Komplex bildet sich der eigentliche Katalysator des Zyklus **compd 2**. Dabei ist das Kupfer(I)-Zentrum tetraedrisch von je einem bidentaten Liganden, einem Triethylamin und einem

Phenolat koordiniert. Zugabe von Sauerstoff führt mit 2 Äquiv. **cmpd 2** zur Bildung eines μ - $\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes (**cmpd 3**). Nach elektrophilem Angriff des Cu_2O_2 -Kerns an das Phenol (formal eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion, EAS) entsteht das Catecholato-Intermediat **cmpd 4**. Durch Quenchen mit HCl kann daraus ein Äquiv. DTBQ erzeugt werden. Nach der *ortho*-Hydroxylierung findet als letzter Schritt die Zwei-Elektronen-Oxidation ausgehend von **cmpd 4** statt. Zugabe eines Überschusses an 2,4-DTBP-H (50 Äquiv.) und Triethylamin (100 Äquiv.), entsprechend den Bulkowski/Réglier-Bedingungen, führten zur Förderung der Reaktion. Dabei werden unter Abspaltung von DTBQ sowie Wasser und Koordination von Phenolat und Triethylamin zwei Äquiv. des Katalysators **cmpd 2** regeneriert.

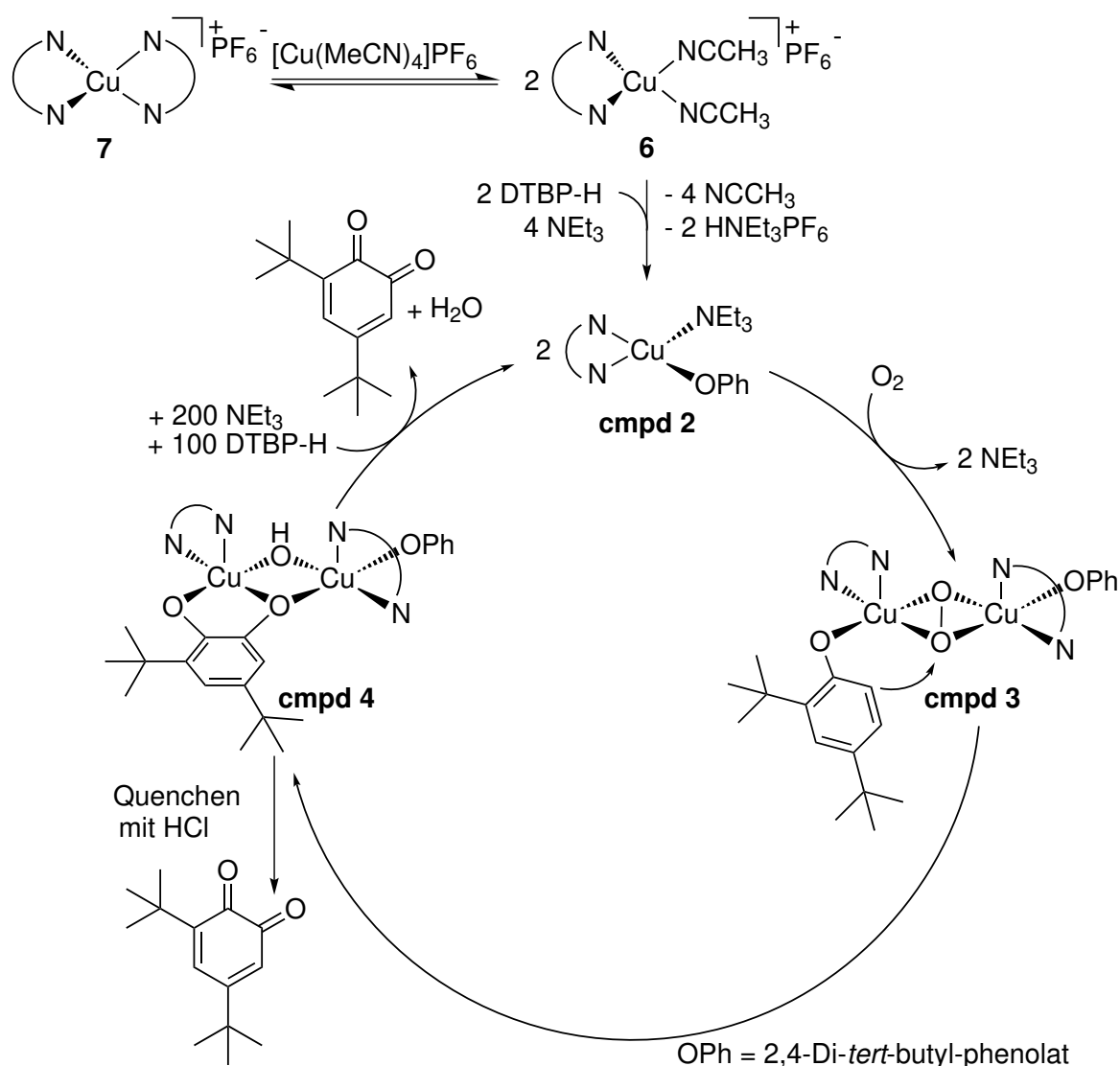


Abb. 3.27: Vorgeschlagener Mechanismus des Katalysezyklus für die auf **PMP**-basierenden Modellsysteme für die Tyrosinase-Reaktion mit unterschiedlichen Substraten. Beispielhaft wurde 2,4-DTBP-H für die Darstellung gewählt. Das Gleichgewicht zwischen den hetero- und homoleptischen Komplexen wurde hinzugefügt.

Ein Nachweis für die unterschiedlichen Intermediate im Zyklus ist entscheidend um zu zeigen, dass die eingesetzten Komplexe über ähnliche Zwischenstufen wie das aktive Zentrum der Tyrosinase reagieren. Da der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Komplex das wichtigste Intermediat im Zyklus ist, wurde versucht ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Komplex aus den Kupfer(I)-Komplexen **3** und **4** zu erzeugen. Dafür wurden diese mittels Tieftemperatur-UV/vis-Spektroskopie untersucht. Eine 2 mM-Lösung der Komplexe in Aceton wurde hierfür auf -90°C unter N_2 -Atmosphäre gekühlt und molekularer Sauerstoff eingeleitet. Da die Intensität der sich verändernden Absorptionsbanden relativ gering war, wird das Differenzspektrum gezeigt (für **3** Abb. 3.28, für **4** Abb. 8.14).

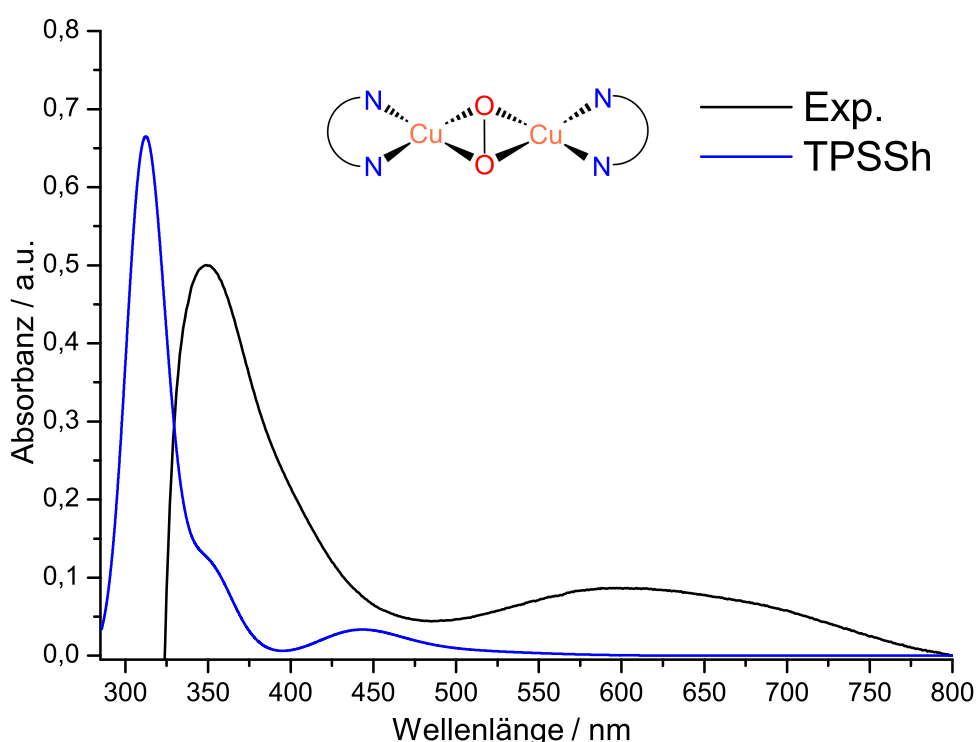


Abb. 3.28: Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für den Peroxo-Komplex von **3**. Die Messung wurde bei -90°C in Aceton mit einer 2 mM-Lösung von **3** durchgeführt; $l = 1\text{ cm}$.

Zum Vergleich wurde für den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Komplex der **PMP**- bzw. **dmPMP**-Liganden auch jeweils eine TD-DFT Rechnung durchgeführt (für **3** Abb. 3.28, für **4** Abb. 8.14).¹ Aus den experimentellen Spektren geht hervor, dass beim Einleiten von Sauerstoff eine Bande bei 349 nm und 595 nm langsam ansteigt. Die Ausbeuten für die $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Komplexe von **3** und **4** sind mit 2.5 % für **3** und 3.3 % für **4** (bezogen auf einen Extinktionskoeffizienten ϵ von $20000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) gering. Die TD-DFT Rechnung für **3** zeigt drei größere Absorptionsbanden bei 312 nm, 349 nm und 440 nm, die einem Cu-O Charge-Transfer (CT), einer

¹Details zur Methode der Rechnungen sind in Kap. 7.2 angegeben.

Kombination aus Ligand zu Kupfer CT und Cu-O CT sowie einem Ligand zu Cu₂O₂-Übergang zugeordnet werden konnten. Die relative Position und Intensität der Banden stimmt relativ gut überein, jedoch ist eine Blauverschiebung von ca. 40 nm festzustellen.

3.1.11 Deaktivierung des Katalysators

Das Design des Liganden spielt eine besondere Rolle für die Stabilität und Langlebigkeit des Katalysators. Diese Eigenschaften müssen genau eingestellt werden, um eine Reaktivität zu gewährleisten. Ist der Katalysator zu stabil, wird er nicht reagieren. Ist er nicht stabil genug, durchläuft er nicht genug Zyklen. Mit vielen Systemen konnte eine bessere TON erzielt werden, aber eine komplette Umsetzung der 100 Äquiv. 2,4-DTBP-H zu DTBQ konnte nicht beobachtet werden.

Für die Systeme mit Imin-Gruppen, wie z. B. **L_{py}1** (22) oder **L_{bzm}1** (31), wurde angenommen, dass durch Hydrolyse mit Wasser, welches in der Katalyse entsteht, der Ligand zersetzt wird.^[118, 120] Dagegen sprechen jedoch die Studien mit **BPM** oder **mBPM** und auch mit **PMP** als Ligandengerüst, da in diesen Fällen der Ligand gegenüber Wasser stabil sein sollte.^[122, 135] Dennoch ist die TON dieser Systeme nicht höher als bei den Imin-enthaltenden Systemen.

Ein weiterer Aspekt, der während den katalytischen Oxygenierungen auffiel, war, dass sich die Reaktionslösungen nach mehreren Stunden (über 15 h) blau färbten und eine Absorptionsbande bei ca. 589 nm (ϵ ca. 1000 L mol⁻¹ cm⁻¹) auftauchte. Ein mögliches Zersetzungsprodukt, welches in diesem Zusammenhang untersucht wurde, war ein Bis- μ -hydroxo-Kupfer(II)-Komplex, der zur Einstellung einer Tyrosinase-Aktivität führt.^[121] Eine direkte Synthese eines Bis- μ -hydroxo-Komplexes mit dem **L_{py}2**-Liganden führte zwar zu einer Bande mit ähnlichem Absorptionsmaximum (611 nm), jedoch war der Extinktionskoeffizient ϵ mit 72 L mol⁻¹ cm⁻¹ zu gering.^[121] In einer Studie zu den **L_{imz}1**-Systemen konnte die exakte Verbindung, die die Absorptionsbande hervorruft, zwar nicht identifiziert werden, aber durch Einsatz von 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) trat die Bande nicht auf.^[123] Die Bande entsteht beim Einsatz von Triethylamin und da auch mit DBU die gleichen TONs erreicht werden konnten, ist sie bezüglich der Deaktivierung nicht relevant.^[123] Ein anderer Deaktivierungsprozess muss demnach stattfinden.

Bei der Untersuchung des heteroleptischen Kupfer(I)-Komplexes **4** konnten nach langsamem Verdampfen von **4** in Aceton an Luft blaue Kristalle erhalten werden. Diese konnten anhand einer Einkristallstrukturanalyse untersucht werden und lieferten einen binuklearen Kupfer(II)-Komplex, in dem die Kupfer(II)-Zentren über ein Fluorid-Anion verbrückt sind (siehe Abb. 3.29).

Der Komplex [Cu₂-(μ -F)(**2**)₄](PF₆)₃ kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit

der Raumgruppe $C2/c$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ähnlich wie bei den homoleptischen Komplexen ist jedes Kupfer(II)-Atom von zwei **dmPMP** Liganden umgeben. Diese beiden $\text{Cu}(\text{dmPMP})_2$ -Einheiten sind über ein Fluorid-Anion zu einem binuklearen Komplex über eine C_2 -Symmetrie verbrückt. Die Koordinationsgeometrie um die Kupferzentren ist verzerrt-trigonal-bipyramidal. Die Winkel für auf äquatorialer Ebene liegenden Pyrazol N -Donoren betragen für F1-Cu1-N2 $143.90(15)^\circ$, für F1-Cu1-N22 $111.42(15)^\circ$ und für N2-Cu1-N22 $104.68(8)^\circ$. Die axiale Position ist besetzt mit den Pyridin N -Donoren mit einem Winkel von $173.95(8)^\circ$. Der Winkel zwischen Cu1-F-Cu1 beträgt $151.3(3)^\circ$. Die Bindungslängen zwischen Cu-N_{pz} betragen $2.0284(9)$ Å (Cu1-N2) bzw. $2.1270(19)$ Å (Cu1-N22), zwischen Cu-N_{py} $2.0094(19)$ Å (Cu1-N3) bzw. $2.0167(19)$ Å (Cu1-N23) und zwischen Cu1-F1 $1.9705(13)$ Å. Die beiden Kupfer(II)-Zentren liegen 3.818 Å auseinander.

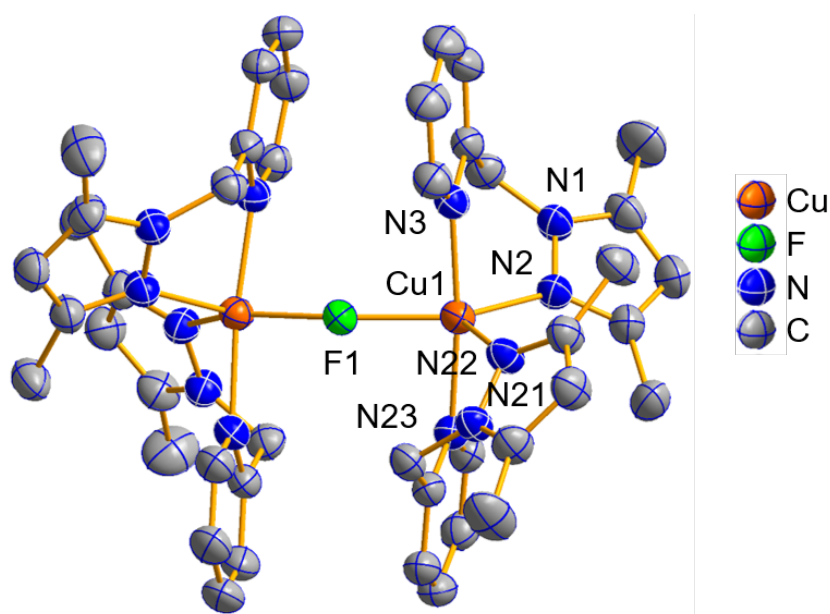


Abb. 3.29: Kristallstruktur des binuklearen Kupfer(II)-Komplexes mit **dmPMP**-Liganden. Wasserstoffatome und PF_6^- -Anionen sind für eine bessere Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Durch die Oxidation des Kupfer(I)-Komplexes **4** zu Kupfer(II) kommt es unter den nicht mehr inerten Bedingungen zur Zersetzung von PF_6^- und der Bildung des Fluor-verbrückten Kupfer(II)-Komplexes. Eine solche Umwandlung wurde auch von Karlin *et al.* beobachtet, deren mononuklearer Kupfer(I)-Komplex mit Tris[(2-pyridyl)methyl]amin-Liganden an Luft zu mono- und binuklearen Kupfer(II)-fluorid-Komplexen reagierte.^[136] Die Kristallstruktur könnte ein erstes Indiz für eine Deaktivierung durch Zersetzung des Gegenions sein. Da für alle mononuklearen bidentaten Modellsysteme mit Tyrosinase-Aktivität bisher PF_6^- als Gegenion verwendet wurde, müssten stabilere, jedoch schwach-koordinierende Gegenionen, wie z. B. BAr^{F} , getestet werden.

3.1.12 PMP- und DBED-Peroxo-Komplexe

Um das **PMP**-System noch besser zu verstehen, wurden nach der Veröffentlichung der wichtigsten Daten im *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 noch kleinere Untersuchungen damit durchgeführt. In erster Linie sollte ein bekanntes System verwendet werden, um eine bessere Expertise im Umgang mit dem Tieftemperatur-UV/vis-Gerät zu erhalten. Hierfür wurden die eigenen Liganden **PMP** (**1**) und dessen heteroleptischer Kupfer(I)-Komplex **3** sowie die literaturbekannte und gut untersuchte Verbindung Di-*tert*-butylethyldiamin (**DBED**) ausgewählt. Es wurden zunächst Experimente im Abzug mit den Verbindungen durchgeführt. Hierbei wurden die bidentaten Liganden **PMP** (**1**) oder **DBED** in unterschiedlichen trockenen Lösungsmitteln zusammen mit verschiedenen Kupfer(I)-Präkursoren gelöst. Als Lösungsmittel zur Auswahl standen Aceton, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran. Es wurden die käuflich erwerbbar Kupfer(I)-Präkursoren Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat oder -Triflat eingesetzt. Die jeweils frisch angesetzten Lösungen wurden mit einer Aceton/N₂-Mischung auf -80°C herunter gekühlt, und es wurde Sauerstoff eingeleitet. Bei diesen Experimenten wurde ausschließlich darauf geachtet, wie sich die Farbe der Lösung bei Sauerstoffzugabe verändert. Anhand der Farbveränderungen kann in einigen Fällen darauf geschlossen werden, um welches Kupfer/Sauerstoff-Intermediat es sich handelt. So hat der μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex in einigen Fällen, z. B. beim **L_{py}1**-System, eine violette Färbung.^[119] Die Intensität der Farbveränderung kann auch Rückschluss darauf geben, in welchem Ausmaß ein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat entsteht.

Für **PMP** zeigte sich, dass die intensivsten Farbveränderungen in Tetrahydrofuran mit jeweils beiden Kupfer(I)-Katalysatoren auftraten. Mit dem Liganden **DBED** zeigte sich ein tief-dunkles Grün mit Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat in Dichlormethan und Tetrahydrofuran (Abb. 3.30).

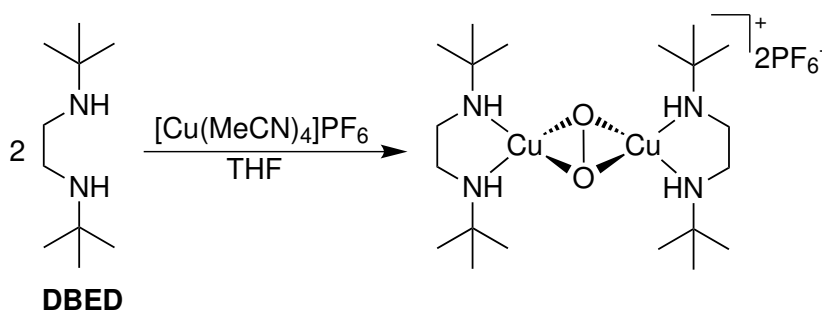


Abb. 3.30: Darstellung eines Peroxo-Komplexes mit **DBED** in Tetrahydrofuran.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde beschlossen, die Tieftemperatur-Messung am Kryostaten zunächst einmal mit dem bekannten System **DBED** zu erproben, um auszunutzen, dass die UV/vis-Spektren direkt mit Literaturwerten verglichen werden konnten. Dafür wurde

eine Veröffentlichung von Lumb und Ottenwälder *et al.* ausgewählt, in welcher die Ausbildung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$ mit **DBED** in Tetrahydrofuran und Dichlormethan verfolgt wurde.^[137] In den beiden Lösungsmitteln bildete sich eine Absorptionsbande für den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ bei ca. 360 nm aus mit einem Extinktionskoeffizient ϵ von ca. 24750 L mol⁻¹ cm⁻¹ für Tetrahydrofuran und über 19000 L mol⁻¹ cm⁻¹ für Dichlormethan. Daneben ist bei ca. 400 nm auch eine kleine Schulter für einen Bis- $\mu\text{-oxo-Komplex}$ zu erkennen.

Zuerst wurde **DBED** mit Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat in Dichlormethan getestet, was der Literatur nach einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ hätte zeigen müssen. Wie beschrieben wurde der **DBED** Ligand und der Kupfer(I)-Präkursor unter Inertgasatmosphäre in trockenem Dichlormethan gelöst und zusammengegeben. Die Lösung wurde in die Messküvette, in der trockenes sauerstoffgesättigtes Dichlormethan vorgelegt war, überführt. Entgegen der Erwartungen entstand keine Absorptionsbande bei ca. 360 nm für die Messung in Dichlormethan. Auch nach zusätzlicher Zugabe von elementarem Sauerstoff bildete sich keine Absorptionsbande aus.

Für die Messung des **DBED**-Liganden in Tetrahydrofuran wurde analog vorgegangen (Abb. 3.31). Hierbei konnte sofort nach Zugabe in die Messküvette eine Veränderung im UV/vis-Spektrum beobachtet werden.

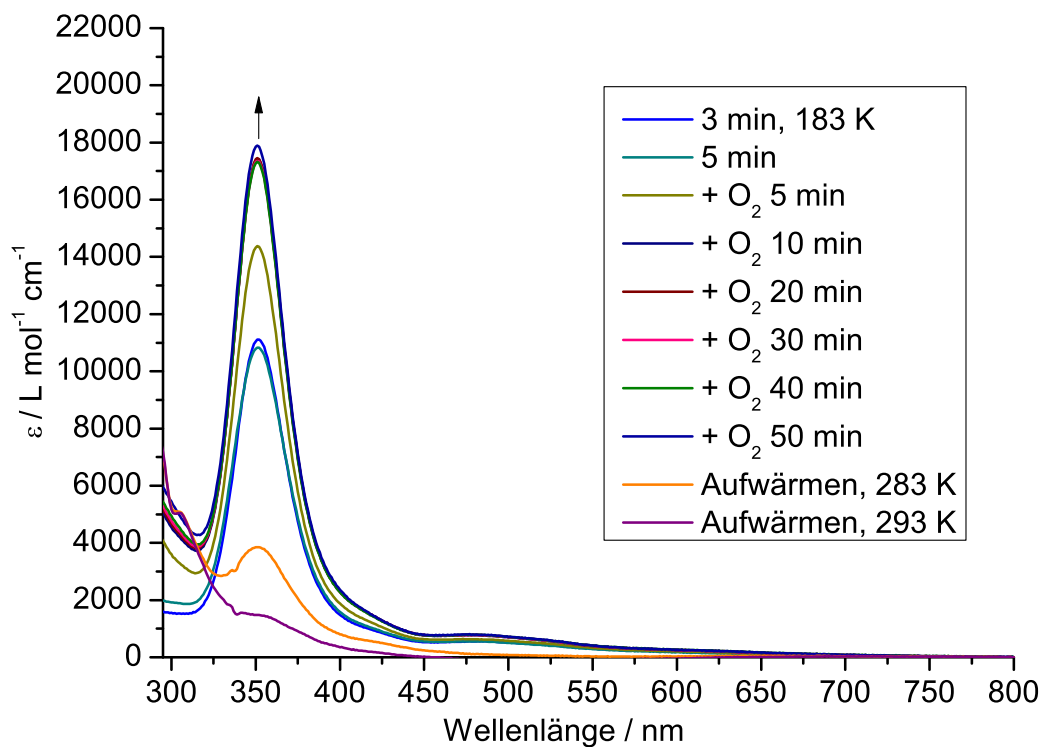


Abb. 3.31: Tieftemperatur-UV/vis-Spektrum mit **DBED** und [Cu(MeCN)₄]PF₆. Die Messung wurde bei -90°C in Tetrahydrofuran mit einer 0.05 mM-Lösung durchgeführt; $l = 1$ cm.

Bei Zugabe der Komplexlösung in die sauerstoffgesättigte Tetrahydrofuran-Lösung bildete sich eine Absorptionsbande bei ca. 351 nm mit einem ϵ -Wert von ca. $10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aus. Da sich nach 5 min die Absorptionsbande nicht deutlich verändert hatte, wurde zusätzlich Sauerstoff in die Messlösung eingeleitet. Nach Einleiten von Sauerstoff für 5 min stieg die Absorptionsbande erneut an. Insgesamt wurde über einen Zeitraum von 50 min Sauerstoff eingeleitet, bis kaum noch ein Anstieg der Absorptionsbande bei 351 nm zu verzeichnen war. Der maximal erreichte Extinktionskoeffizient ϵ lag bei $17894 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dies entsprach, sofern davon ausgegangen wurde, dass das Literaturspektrum 100 % entsprach, einer Ausbeute von 72 % für den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex. Warum das Literaturspektrum nicht exakt reproduziert werden konnte, muss an mehreren Faktoren liegen, z. B. Fehler beim Abwiegen der geringen Mengen, dem Lösungsmittel, der Reinheit des gekauften **DBED** oder ungenauer Zugabe der Lösungsmittelmengen. Trotz alledem konnte gezeigt werden, dass mit dem Kryostaten und unserem UV/vis-Gerät ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex erzeugt und detektiert werden konnte.

Nachdem davon ausgegangen wurde, dass die Absorptionsbande bei 351 nm nicht weiter zunahm, wurde die Lösung in der Messküvette schrittweise (in 10 K Schritten) aufgewärmt. In Abb. 3.31 sind die letzten beiden Aufwärmkurven gezeigt. Dabei ist zu beobachten, dass die Bande für die Kupfer/Sauerstoff-Spezies beim Aufwärmen wieder abnimmt bis sie bei Raumtemperatur komplett verschwunden ist.

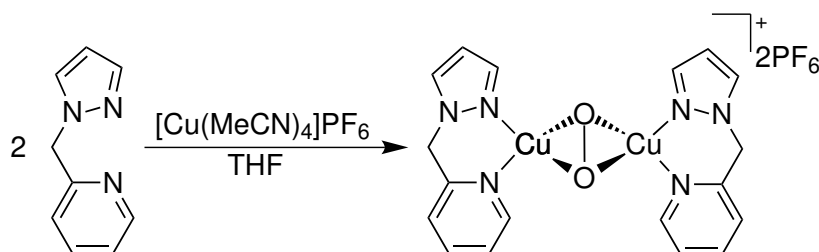


Abb. 3.32: Darstellung eines Peroxo-Komplexes mit **PMP** in Tetrahydrofuran.

Nach diesen ersten guten Ergebnissen mit **DBED** und Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat in Tetrahydrofuran, sollte die Durchführung auf eine Tieftemperaturmessung mit dem schon untersuchten Liganden **PMP** (1) übertragen werden (Abb. 3.32, Abb. 3.33). Dieser war bereits mit der Standardmethode in Aceton gemessen worden und zeigte nur eine geringe Ausbeute von 2.5 % an $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex anhand einer Bande bei 349 nm (Abb. 3.28). Die Durchführung wurde nun analog zur Messung mit **DBED** durchgeführt.

Dazu wurden der Ligand **PMP** (1) und der Kupfer(I)-Präkursor Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat jeweils in Tetrahydrofuran gelöst und kurz vor der Messung zusammengegeben. Die Komplexlösung wurde anschließend zur vorgekühlten (-90°C)

sauerstoffgesättigten Tetrahydrofuran-Lösung in der Messküvette gegeben, sodass eine 0.05 mM-Lösung zur Messung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Komplexes}$ entstand. Anhand der Spektren (Abb. 3.33) ist in den ersten 5 min nur eine geringe Absorptionsbande bei ca. 350 nm zu erkennen. Nach 15 min steigt diese geringfügig an. Wie auch bei der Messung mit **DBED** wurde zusätzlich elementarer Sauerstoff in die zu messende Lösung eingeleitet. Schon nach einer Minute Einleiten war ein weiterer Anstieg der Absorptionsbande bei 354 nm zu erkennen. Diese nahm über einen Zeitraum von 50 min, in dem noch weiter Sauerstoff zugeführt wurde, noch geringfügig zu, sodass ein Maximalwert für den Extinktionskoeffizienten ϵ von $3968.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für die 354 nm Bande gefunden werden konnte. Dies würde einer Ausbeute von 19.84 % an Peroxo-Komplex entsprechen, wenn davon ausgegangen wird, dass ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Komplex}$ einen Extinktionskoeffizienten von ca. $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzt.^[135]

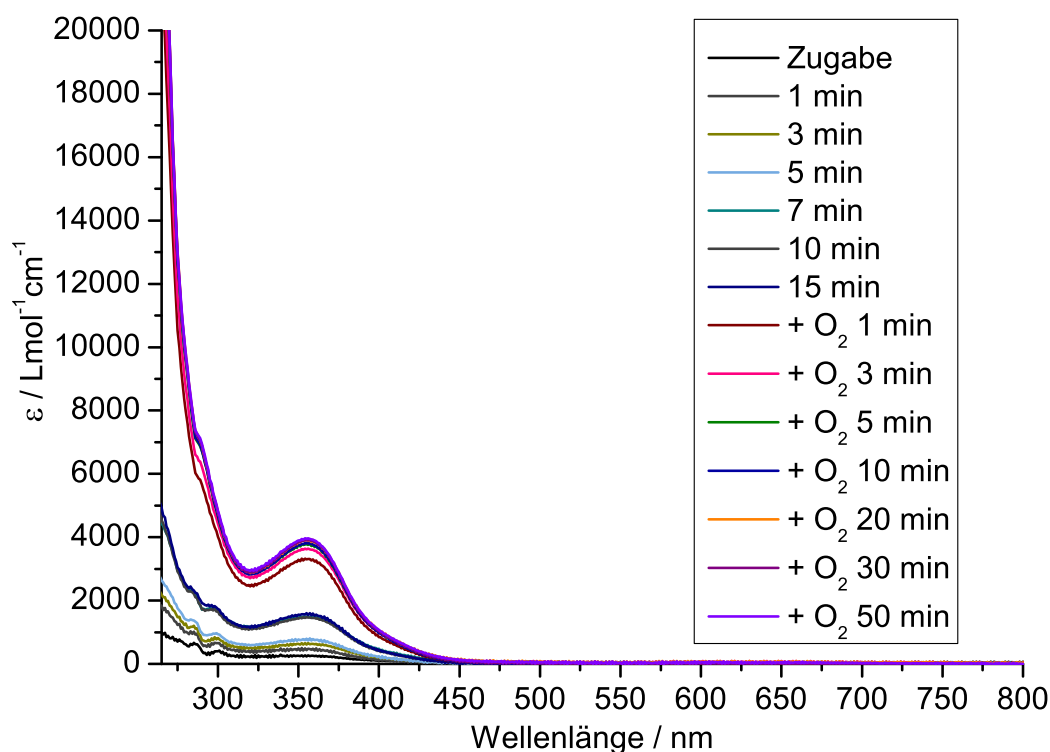


Abb. 3.33: Tieftemperatur-UV/vis-Spektrum mit **PMP** und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$. Die Messung wurde bei -90°C in Tetrahydrofuran mit einer 0.05 mM-Lösung durchgeführt; $l = 1 \text{ cm}$.

Dies war eine deutliche Steigerung zu den vorher gemessenen 2.5 % mit dem isolierten Kupfer(I)-Komplex **3** in Aceton. Ebenfalls positiv war, dass kein Differenzspektrum gemacht werden musste, um die Absorptionsbande zu erkennen.

An dieser Stelle wurde bei tiefen Temperaturen 0.1 mL einer 0.1 mM-Lösung von Natrium-di-*tert*-butylphenolat (NaDTBP, zwei Äquivalente) hinzugegeben, um zu testen, ob sich das

Spektrum in irgendeiner Weise verändert (Abb. 3.34). Direkt nach Zugabe war ein kleiner Anstieg der Absorptionsbande bei 354 nm zu erkennen. In einem Zeitraum von 15 min nahm die Absorptionsbande noch etwas weiter zu, bis die Bande einen Absorptionskoeffizienten von $4937.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erreicht hatte. Nach der Zugabe war die Bande nicht blau- oder rotverschoben, sondern nahm lediglich langsam zu. Ob es sich dabei immer noch um einen reinen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Komplex}$ mit **PMP** handelte (wie in Abb. 3.32 gezeigt) war nicht gänzlich klar, da es sich eventuell auch um einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Komplex}$ handeln könnte, an dem Di-*tert*-butylphenolat, wie in **compd 3** (Abb. 3.27) gebunden war. Ausgehend von einem Extinktionskoeffizienten von $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für den Peroxo-Komplex konnte für die Messung unter diesen Bedingungen eine Ausbeute von 24.68 % (354 nm) angenommen werden.

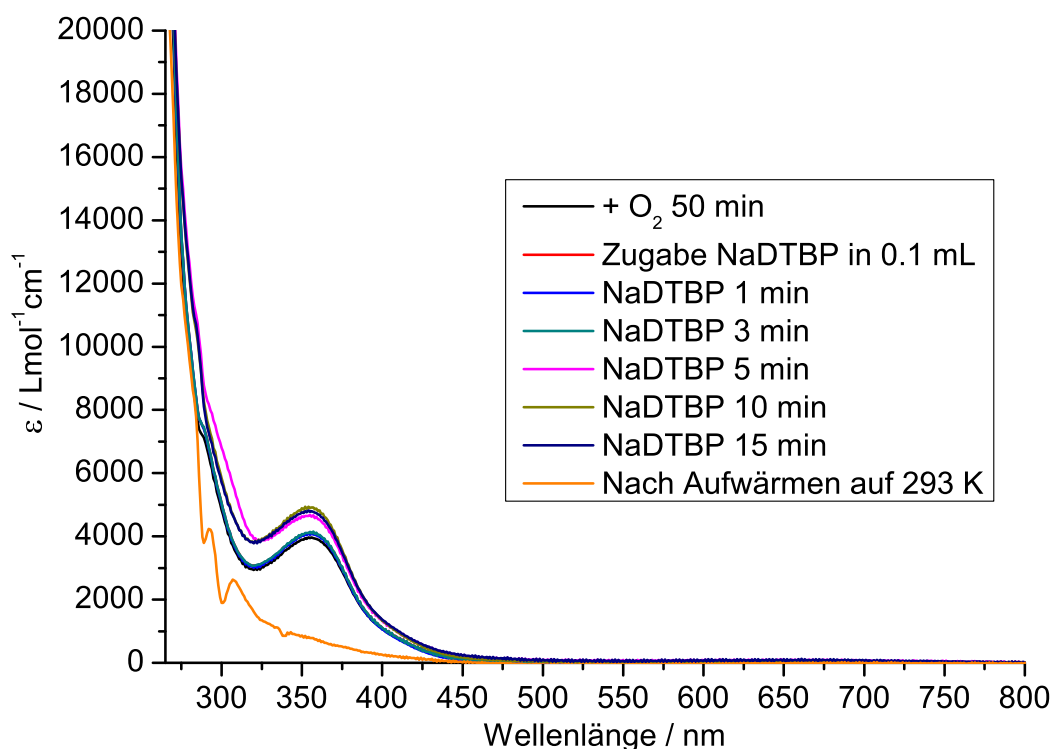


Abb. 3.34: Tieftemperatur-UV/vis-Spektrum mit **PMP** und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$. Die Messung wurde bei -90°C in Tetrahydrofuran mit einer 0.05 mM -Lösung begonnen (letzte Messung), anschließend wurde NaDTBP (2 eq., 0.1 mL) hinzugegeben; $l = 1 \text{ cm}$.

Beim Aufwärmen der gemessenen Komplexlösung nahm die Absorptionsbande schrittweise ab, sodass diese bei 293 K (20°C) komplett verschwand.

Insgesamt zeigten die Tieftemperatur-Messungen von **DBED** und **PMP** interessante Ergebnisse. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem vorhandenen UV/vis-Gerät und den eingesetzten Lösungsmitteln ein literaturbekannter $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Komplex}$ (**DBED**) erfolgreich erzeugt werden kann. Auf diesen Versuchen aufbauend konnte dann auch für

eines der bidentaten *N*-Donor-Modellsysteme (**PMP**) eine signifikant höhere Ausbeute an $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex gefunden werden. Die Methode (Methode 2) wurde auch bei anderen synthetisierten Modellsystemen, z. B. **pzma**, **dmpzea**, **L_{ethin}1** und **L_{ethin}3N** angewandt, war aber dabei weniger erfolgreich als bei den Experimenten mit dem **PMP**-Liganden. Die Erhöhung der Peroxo-Ausbeute auf 20 % war ein erster wichtiger Schritt, insbesondere für den Einsatz eines bidentaten Ligandendesigns. Mit den binukleierenden Liganden wurde aber eine noch bessere Ausbeute und eine höhere Stabilität für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex erwartet (4).

Der PMP-Komplex und Triethylamin

Ein weiteres Experiment wurde mit dem heteroleptischen Kupfer(I)-Komplex **3** mit **PMP**-Liganden (**1**) in Zusammenhang mit dem ersten Schritt des katalytischen Zyklus unternommen. Um diesen Aspekt etwas näher zu betrachten, wurden mehrere Mischungen aus Kupfer(I)-Komplex, Triethylamin und 2,4-DTBP-H zusammengestellt und mittels UV/vis-Spektroskopie bei Raumtemperatur in Dichlormethan untersucht (Abb. 3.35).

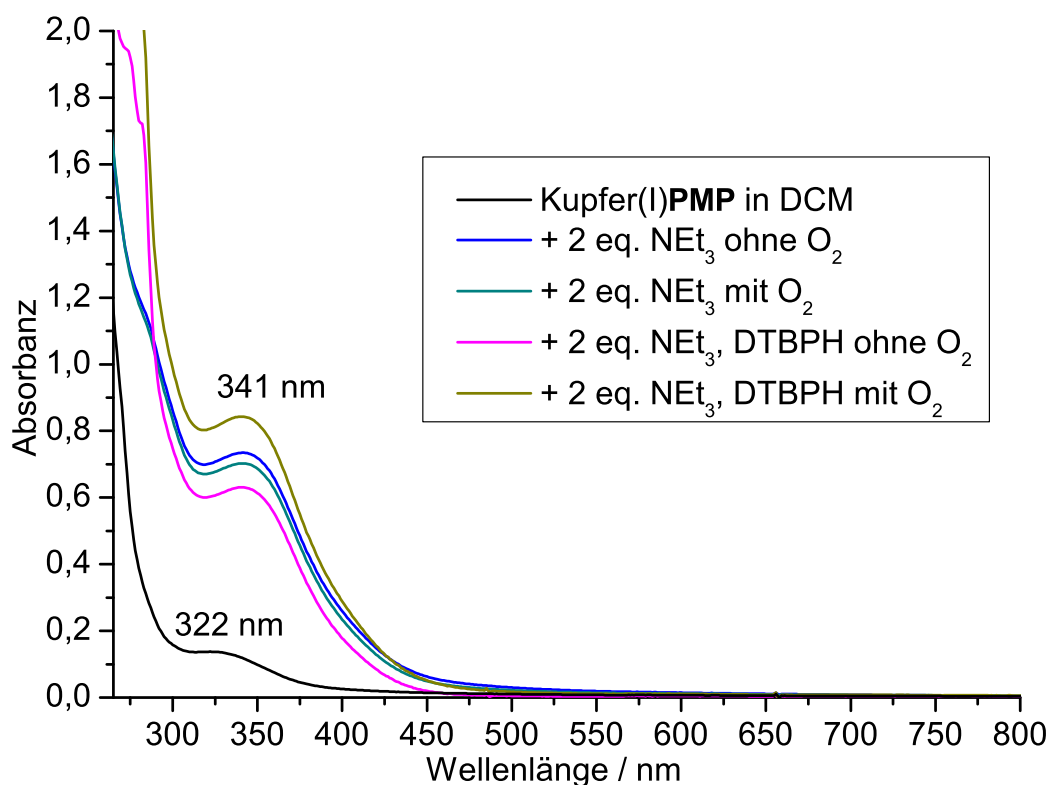


Abb. 3.35: UV/vis-Spektren mit dem Kupfer(I)-Komplex des **PMP**-Liganden, Triethylamin und 2,4-DTBP-H bei Raumtemperatur.; $l = 1\text{ mm}$.

In der Versuchsreihe wurde zunächst der Kupfer(I)-Komplex mittels UV/vis-Spektroskopie gemessen. Wie in Abb. 3.35 zu erkennen, zeigt schon der Kupfer(I)-Komplex **3** in Dichlorme-

than eine schwache Absorptionsbande bei 322 nm. Bei Zugabe von trockenem entgastem Triethylamin (2 Äquivalente, blaue Linie) war eine neue Absorptionsbande (oder die 322 nm Bande ist um 19 nm rotverschoben) bei 341 nm aufgetaucht. Dabei könnte es sich um eine Triethylamin gebundene Spezies (**cmpd 1.5**) ähnlich zu **cmpd 2** handeln (Abb. 3.36), an der ein oder zwei Triethylamin-Moleküle gebunden sind.

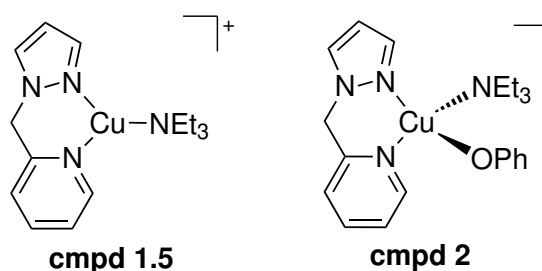


Abb. 3.36: Erste Schritte aus dem Mechanismus des PMP-Systems.

Nach Sauerstoffzugabe veränderte sich die Bande nicht. Die gleiche Absorptionsbande bei 341 nm trat auch auf bei Zugabe von Triethylamin und 2,4-DTBP-H (violette Linie) unter Sauerstoffausschluss auf. Durch Einleiten von Sauerstoff nahm die Intensität der Bande zu (gelbgrüne Linie), aber keine Verschiebung war zu beobachten.

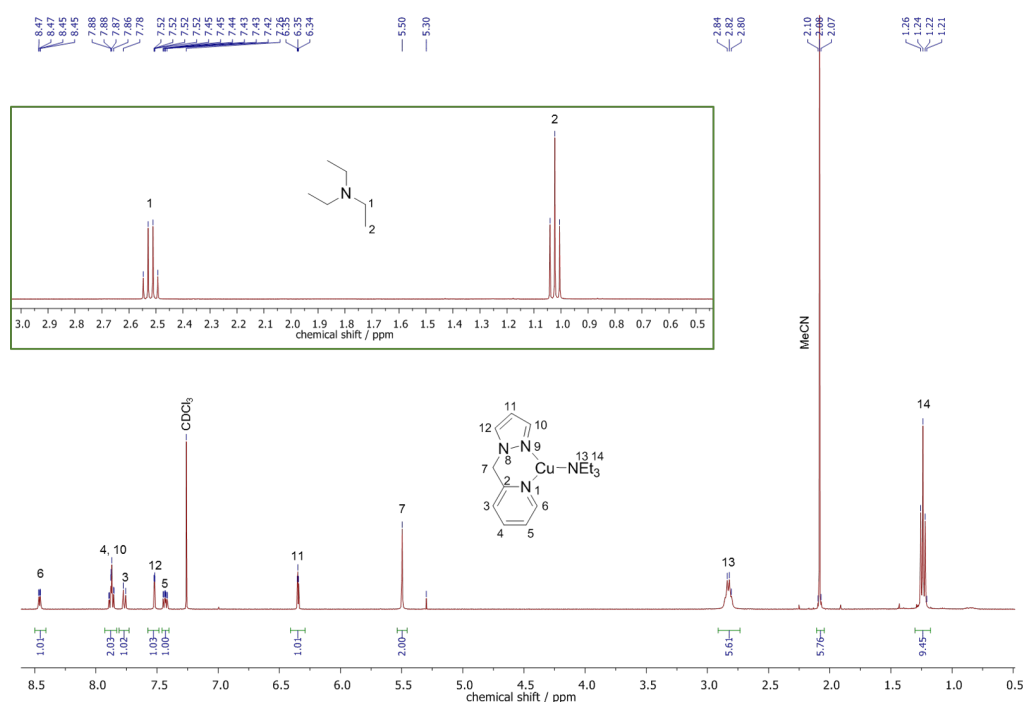


Abb. 3.37: ^1H -NMR-Spektrum zum möglichen Triethylamin gebundenen Kupfer(I)-Komplex sowie Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des freien Triethylamins (grüner Kasten); gemessen in CDCl_3 .

Um zu überprüfen, ob das eingesetzte Triethylamin an den Komplex koordiniert, wurde die Kupfer(I)-Komplex-Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 3.37).

Zuallererst ist anhand der chemischen Verschiebung der Triethylamin-Signale im $^1\text{H-NMR}$ (13, 14 in Abb. 3.37) zu erkennen, dass sich deren Lage (2.82 ppm und 1.25 ppm) unterscheidet im Vergleich zu freien Triethylamin (2.52 ppm, 1.05 ppm) in CDCl_3 . Zum besseren Vergleich der Signale wurde auch die Kupfer(I)-Ausgangsverbindung **3** in CDCl_3 (vorher nur in Aceton- d_6) gemessen (Abb. 8.15). Auch bei den Ligandsignalen in den beiden NMR-Spektren ist eine Verschiebung aufgetreten. Insbesondere die Signale 6 (8.46 ppm vs. 8.59 ppm), 7 (5.50 ppm vs. 5.38 ppm) und das Acetonitril-Signal (2.08 ppm vs. 2.19 ppm) zeigen eine deutliche Verschiebung. Das vorher koordinierte Acetonitril (2.19 ppm) scheint durch das Triethylamin ersetzt zu sein und liegt nun frei in der Messlösung vor (2.08 ppm). Das Verhältnis zwischen Ligand und Triethylamin liegt anhand der Integralverhältnisse bei 1:1, sodass vermutlich ein Molekül Triethylamin an das Kupfer-Zentralatom gebunden ist.

Anhand der Untersuchungen zum Peroxo-Komplex und der ersten möglichen Zwischenstufe, die der Kupfer(I)-Katalysator mit Triethylamin durchläuft, konnten weitere wertvolle Erkenntnisse zum Reaktionsablauf der Tyrosinase-ähnlichen Oxygenierungsreaktionen mit dem **PMP**-Ligandendesign erhalten werden.

3.2 Triazolymethylpyridin-Systeme - TMP

3.2.1 Einleitung

Nach den erfolgreichen Untersuchungen der **PMP**-Systeme sollte unter Beibehalten des Pyridin-Donors das Pyrazol gegen einen noch elektronenärmeren Heterozyklus ausgetauscht werden. Aus den vorangegangenen Studien wurde ersichtlich, dass ein elektronenärmerer Heterozyklus die katalytische Effizienz gewährleistet bzw. steigern kann. Eine mögliche heterozyklische *N*-Donorgruppe, die bisher kaum berücksichtigt worden war, ist Triazol. Da bidentate Ligandendesigns mit 1,2,3-Triazolen relativ leicht mittels einer kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) zugänglich sind, sollten mehrere auf Triazol-basierende Liganden hergestellt werden.

Triazole werden in vielen verschiedenen Feldern eingesetzt, z. B. in der Chemie, Biochemie, den Material- und Polymer-Wissenschaften, Pharmaforschung oder in der Wirkstoffsuche.^[138–140] Dabei sind diese nicht neu, denn schon 1893 wurde das erste 1,2,3-Triazol von A. Michael durch Reaktion von Phenylazid und Diethyl-Acetylendicarboxylat hergestellt.^[141] Triazole weisen einige Vorteile auf:

- hohe thermische Stabilität (Hydrolyse- und Oxidationsstabil)
- hohes Dipolmoment (4.8-5.6 Debye)
- aromatischer Charakter
- hohe Koordinationsfähigkeit.^[141]

Die Azid-Alkin-Cycloaddition wurde 1950-1970 von Huisgen *et al.* umfangreich untersucht, die Reaktionsbedingungen ohne Katalysator waren jedoch schlecht und Nebenprodukte (1,2,3-Triazol-Regioisomere) sowie die hohe Aktivierungsbarriere der Reaktion machten die Synthese unhandlich.^[141–143] Durch Einsatz von Kupfer als Katalysator konnte die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10^7 erhöht werden, sodass die Reaktionen auch unter einfachen Bedingungen durchführbar und untersuchbar sind.^[141] Durch das von Berrry Sharpless 1999 vorgestellte „*click-chemistry*“-Konzept, welches in einem Review 2001 weiter definiert wurde, wurden ganze Bibliotheken an neuen organischen Verbindungen geschaffen.^[144, 145] Sharpless definierte eine „*click*“-Reaktion als modular aufbauende Synthese, die breit in ihrer Anwendung ist, leicht zu modifizierende Produkte ergibt, hohe bis exzellente Ausbeuten besitzt und keine Nebenprodukte erzeugt, wodurch die Synthese leicht aufzuarbeiten ist (oft ohne chromatographische Aufreinigung).^[141] Die Reaktionsbedingungen sollten einfach (Raumtemperatur, ohne Schutzgas), die Startverbindungen käuflich oder leicht verfügbar sein und kein oder Wasser/Alkohol als Lösungsmittel verwendet werden. Die CuAAC-Reaktion ist exotherm und möglich mit einer Reihe von funktionellen Gruppen.^[141]

Außerdem ist die Toleranz des pH-Wertes der Reaktion hoch und auch der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Gruppen wirkt sich nicht negativ auf die Reaktionsdurchführung aus.^[141] Alles in allem ist der große Erfolg der 1,2,3-Triazole bzw. der click-Chemie in deren einfacher Synthese begründet.

Zum größten Anwendungsbereich der click-Chemie gehört die Polymerchemie. Die CuAAC-Reaktion wird für drei Bereiche verwendet: Derivatisierung und Funktionalisierung von linearen und verzweigten Polymeren, die Herstellung von linearen Polymeren basierend auf Triazolen und Anknüpfung von organischen funktionellen Molekülen an einer festen Phase durch die Triazole.^[140]

In der Kohlenhydratchemie spielt die CuAAC-Reaktion auch eine bedeutungsvolle Rolle, z. B. bei der Kupplung von zwei Zuckermolekülen, die zwei verschiedene Eigenschaften haben, zu Glykokonjugaten, die beide Eigenschaften der einzelnen Bausteine besitzen und komplett andere biologische Aktivitäten zeigen.^[141, 146] Auch zur Synthese von Kohlenhydrat-basierten Makrozyklen können Triazole als Spacer für die einzelnen Komponenten genutzt werden um multifunktionale Moleküle zu erhalten, die z. B. chirale Kavitäten ausbilden.^[141] Solche können genutzt werden für supramolekulare Wirt-Gast-Wechselwirkungen, chirale Erkennung von Molekülen oder für asymmetrische Katalyse.^[141, 147, 148] Ein weiteres großes Gebiet ist die Wirkstoffsuche. Für Pharma- und Biotechnologieunternehmen ist es wichtig, dass für die Wirkstoffsuche eine schnelle und weit anwendbare Methode zur Verfügung steht, die es möglich macht, so viele Verbindungen wie erdenklich auf die gewünschten Eigenschaften hin zu untersuchen.^[138, 149–151] Dabei gibt es drei Verfahrensweisen, die zum Ziel führen: Screening durch Hochdurchsatzmethoden, die auf Fragmenten basierende Wirkstoffsuche und die dynamische Templat-gestützte Strategie innerhalb der Fragment-basierenden Suche.^[138]

Im Folgenden werden die Untersuchungen zu den Triazolymethylpyridin-Systemen (**TMP**) vorgestellt, die in *ChemCatChem* 2018 veröffentlicht wurden und teilweise Bestandteil der Bachelorarbeit von N. E. Meißner, deren Anfertigung 2017 im Rahmen dieser Promotion betreut wurde, waren.^[152, 153]

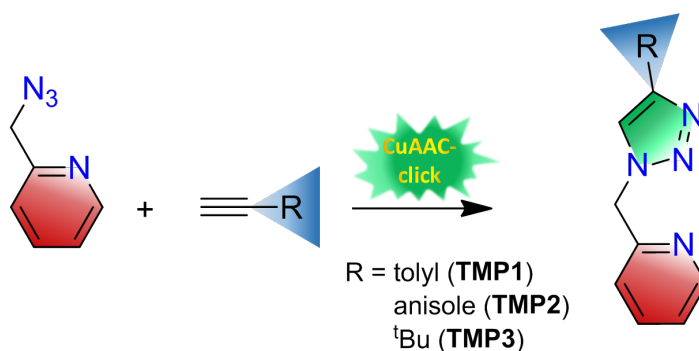


Abb. 3.38: Schematische Darstellung der kupferkatalysierten Azid-Alkin Cycloaddition für die **TMP**-Liganden.^[152]

In erster Linie war von Interesse festzustellen, ob der Austausch mit einem Triazol überhaupt noch zu einem katalytisch aktiven System führt. Um dies zu testen wurden zunächst einfache Reste für den Alkinbaustein verwendet: Tolyll, Anisol und *tert*-Butyl. Zwei Aspekte kommen dabei zum Tragen, einmal der sterische an der C4-Position des Triazols und der elektronische Einfluss. Der sterische Einfluss sollte für alle Reste relativ groß sein, wobei die *tert*-Butylgruppe noch den meisten sterischen Anspruch besitzt. Der wichtigere Aspekt ist aber der elektronische Einfluss des *N*-Donor Atoms, der in erster Linie vom Triazol selbst abhängt, aber von den Resten verändert und kontrolliert werden kann. Der Anisolrest sollte durch das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs der Methoxygruppe (+M-Effekt) den elektronenreichsten aromatischen Ring besitzen, knapp gefolgt vom Tolyllrest, bei dem die Methylgruppe die Elektronendichte des Benzylrings nur leicht erhöht. Die *tert*-Butylgruppe sollte nur zu einer geringen Erhöhung der Elektronendichte des Triazols führen. Dank der CuAAC-Reaktion ist es natürlich auch möglich viele weitere Reste für die Substitution am C4-Triazol einzusetzen, wodurch noch weitere Modifikationen an den elektronischen Eigenschaften des Rings durchgeführt werden könnten, z. B. ein aktivierender NR₂-Rest (+M- und -I-Effekt) oder einen desaktivierender CF₃-Rest (-M und -I-Effekt). Der synthetischen Vielfalt sind durch die click-Reaktion kaum Grenzen gesetzt.

3.2.2 Synthesestrategie

Die Synthese der Liganden und der korrespondierenden Kupfer(I)-Komplexe wird im folgenden Abschnitt vorgestellt (Abb. 3.39 und Abb. 3.40). Für die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) ist es vorteilhaft, wenn die Edukte käuflich oder leicht herstellbar sind.

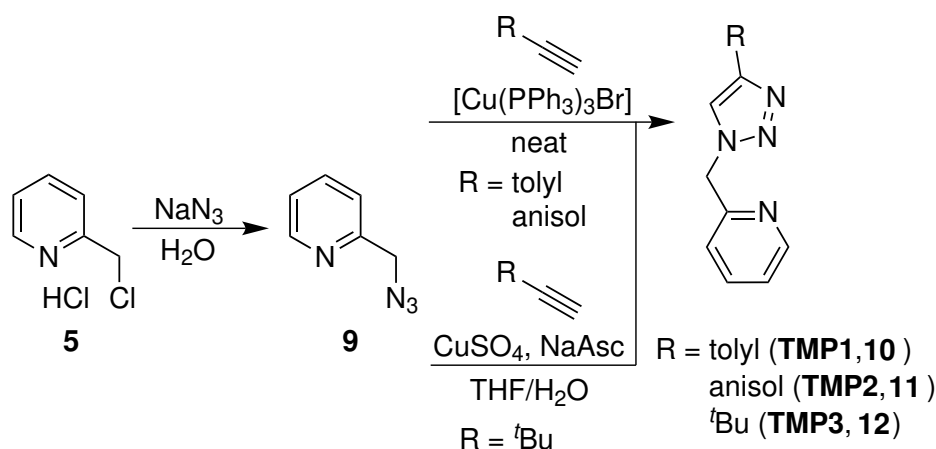


Abb. 3.39: Ligandensynthese für die TMP-Liganden.

Das Azid **9** aus dem Chlorid **5** nach einer Vorschrift von Nash *et al.* in einer großen Menge

herzustellen schien die einfachste Vorgehensweise zu sein.^[154] So wurde **5** mit Natriumazid in einer nukleophilen Substitutionsreaktion in dest. Wasser zum Azid **9** umgesetzt. Alle Alkin-Komponenten konnten mit den unterschiedlichen Resten (Tolyl, Anisol und *tert*-Butyl) gekauft werden. Die jeweiligen Komponenten wurden nach einer Vorschrift von Košmrlj *et al.* ohne Lösungsmittel (*neat*) und mit dem Kupfer(I)-Katalysator [Cu(PPh₃)₃Br] in einer click-Reaktion umgesetzt.^[155] Für **10** und **11** verlief die Reaktion auch problemlos und die beiden flüssigen Edukte verfestigten sich nach kurzer Reaktionszeit. Bei **12** fand dies jedoch nicht statt. Die Aufarbeitung fand mit einer säulenchromatographischen Aufreinigung statt, was nicht ganz den Kriterien der click-Reaktion entspricht, aber da eine Flash-Säulenmaschine vorhanden ist, und diese eine schnelle, einfache und saubere Trennung gewährleistet, wurde die chromatographische Aufreinigung bevorzugt (siehe Experimenteller Teil Kap. 7). Alle Liganden konnten mit der click-Reaktion erhalten werden, die Ausbeute für **TMP3** war jedoch sehr gering (<3 %). Aus diesem Grund wurde für den Erhalt von **TMP3** eine Vorschrift nach Bertani *et al.* gewählt.^[156] Als Katalysator für die CuAAC-Reaktion wurde Kupfer(II)sulfat, welches *in situ* mit Natriumascorbat reduziert wird, in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und dest. Wasser verwendet. Der Ligand **12** konnte so in einer guten Ausbeute (61 %) erhalten werden.

Die Liganden wurden alle jeweils mit Tetrakis-(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat (**CuP**) in Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre in einem 1:1-Verhältnis koordiniert (Abb. 3.40). Dabei wurde das Kupfer(I)-Zentralatom der Komplexe **10** und **11** nur von einem Acetonitril-Co-Liganden koordiniert, wohingegen am Kupfer(I)-zentrum von **12** zwei Acetonitrile koordiniert waren.

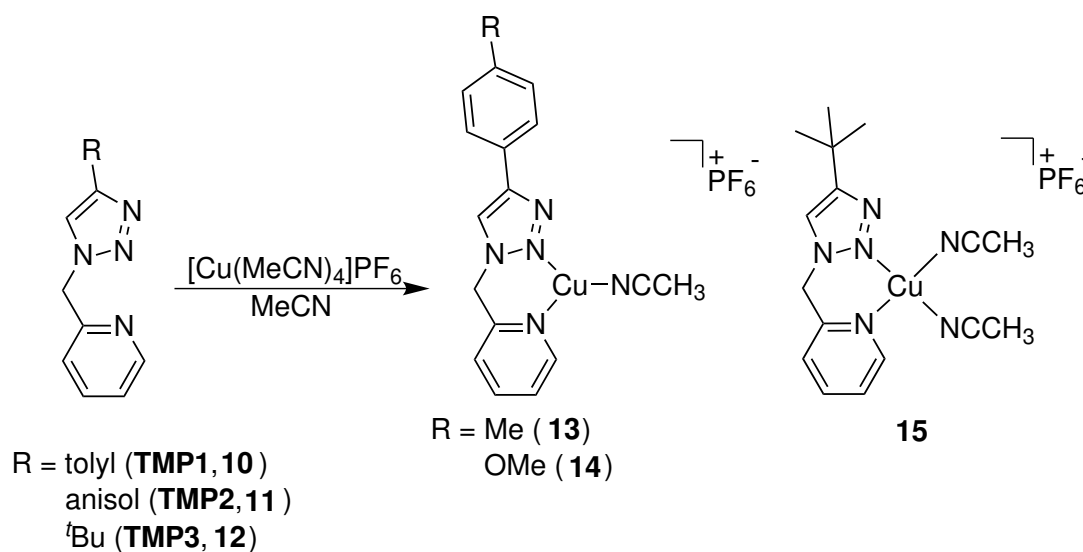


Abb. 3.40: Komplexsynthese für die **TMP**-Liganden.

3.2.3 Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H

Die drei **TMP**-Komplexe **13**, **14** und **15** wurden auf die gleiche Weise wie die **PMP**-Komplexe **3** und **4** unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen (siehe Kap. 3.1.2) mit den Substraten 2,4-DTBP-H, 3-TBP-H und 4-MeOP-H untersucht. Die Reaktionen wurden mittels *in situ*-UV/vis-Spektroskopie verfolgt und die organischen Produkte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Nachfolgend werden die Umsätze beschrieben und dazu je ein UV/vis- und ^1H -NMR-Spektrum gezeigt. Die weiteren Spektren sind im Anhang (Kap. 8) gezeigt.

Beginnend mit 2,4-DTBP-H als Substrat konnte für den Komplex mit **TMP1** (**13**, siehe Abb. 3.41) eine TON von 20 ermittelt werden. Der Komplex mit **TMP2** (**14**, Abb. 8.16) weist eine TON von 22 und der Komplex mit **TMP3** (**15**, Abb. 8.17) eine TON von 24 auf. Somit können alle drei Komplexe als Modellsysteme der Tyrosinase bezeichnet werden.

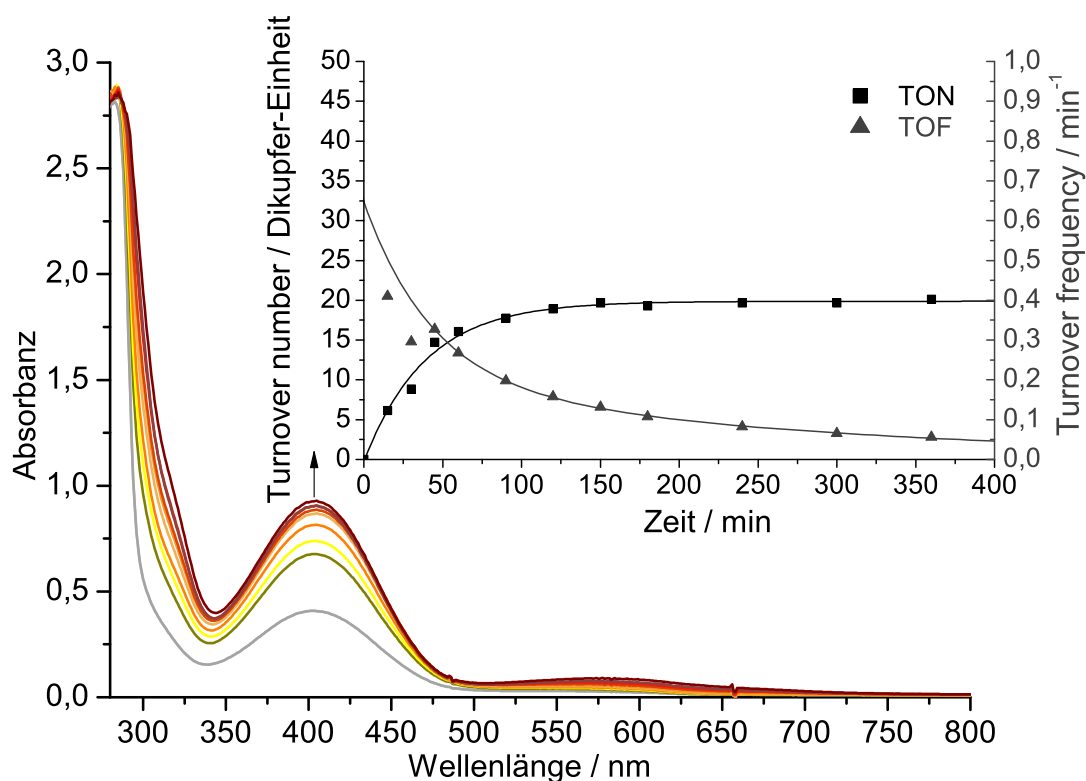


Abb. 3.41: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{TMP1}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Wie auch bei den **PMP**-Systemen findet der größte Umsatz innerhalb der ersten zwei Stunden der Oxygenierung statt. Die TOFs nach 15 min für **TMP1** (Einschub Abb. 3.41) betragen 0.41 min^{-1} , für **TMP2** (Einschub, Abb. 8.16) 0.62 min^{-1} und für **TMP3** (Einschub, Abb. 8.17) 0.72 min^{-1} . Nach zwei Stunden ist die TOF bei allen Oxygenierungen rapide gefallen. Für

TMP1 liegt sie bei 0.16 min^{-1} , für **TMP2** bei 0.17 min^{-1} und für **TMP3** bei 0.18 min^{-1} . Es fällt auf, dass nach zwei Stunden die TOFs nahezu gleich sind und der Verlauf der Oxygenierung bzw. der Desaktivierung der Komplexe ähnlich sein muss. Nur die Anfangsgeschwindigkeiten weisen einen deutlichen Unterschied zwischen den Katalysatoren auf.

Aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 3.42, Abb. 8.18) gehen die Verhältnisse der organischen Reaktionsprodukte hervor. Die Zuordnung der Signale für die einzelnen Mischungskomponenten (2,4-DTBP-H, 3,5-DTBQ und CCcP) sind in Kap. 3.1.3 zu finden.

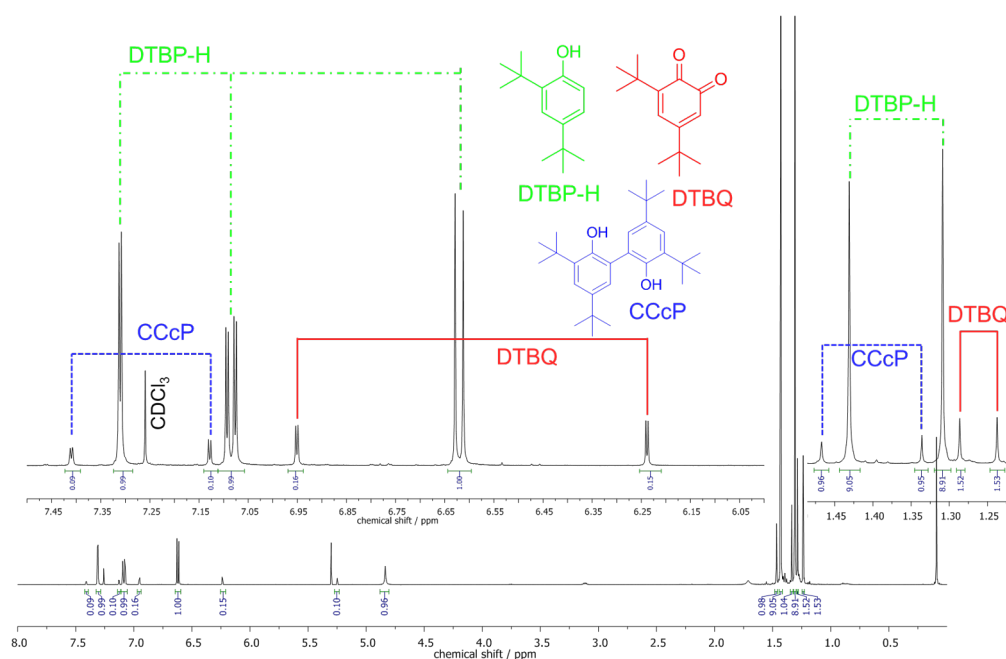


Abb. 3.42: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP1**; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die gefundenen Verhältnisse der Reaktionsprodukte 2,4-DTBP-H, 3,5-DTBQ und CCcP nach dem Quench sind für **TMP1** 83:13:4, was dem UV/vis-Spektrum zur gleichen Zeit nahezu entspricht. Für **TMP2** (Abb. 8.19, Abb. 8.20) ließ sich ein Verhältnis von 84:11:5 und für **TMP3** (Abb. 8.21, Abb. 8.22) 83:13:5 aus den Spektren ermitteln.

3.2.4 Katalytische Oxygenierung: 3-TBP-H

In analoger Weise zu den **PMP**-Systemen wurden die Oxygenierungen der **TMP**-Systeme **13**, **14** und **15** unter Bulkoswki/Réglier-Bedingungen (vgl. Kap. 3.1.2) mit 3-TBP-H durchgeführt.

Für die Oxygenierung mit dem Kupfer(I)-Komplex **13** konnte eine TON von 20 nach 5 h über die UV/vis-Spektren detektiert werden (Abb. 3.43). Der Komplex mit **TMP2** als Ligand (**14**, Abb. 8.23) weist eine TON von 19 nach 5 h und der Komplex mit **TMP3** (**15**, Abb. 8.24) eine TON von 24 nach 6 h auf.¹ Nach Einleiten von Sauerstoff färbt sich die Reaktionslösung von farblos zu braun. Die für das gekuppelte *ortho*-Chinon cpQ charakteristische Bande wird nach ca. einer Stunde ersichtlich und steigt noch bis zur zwei Stunden Marke an.

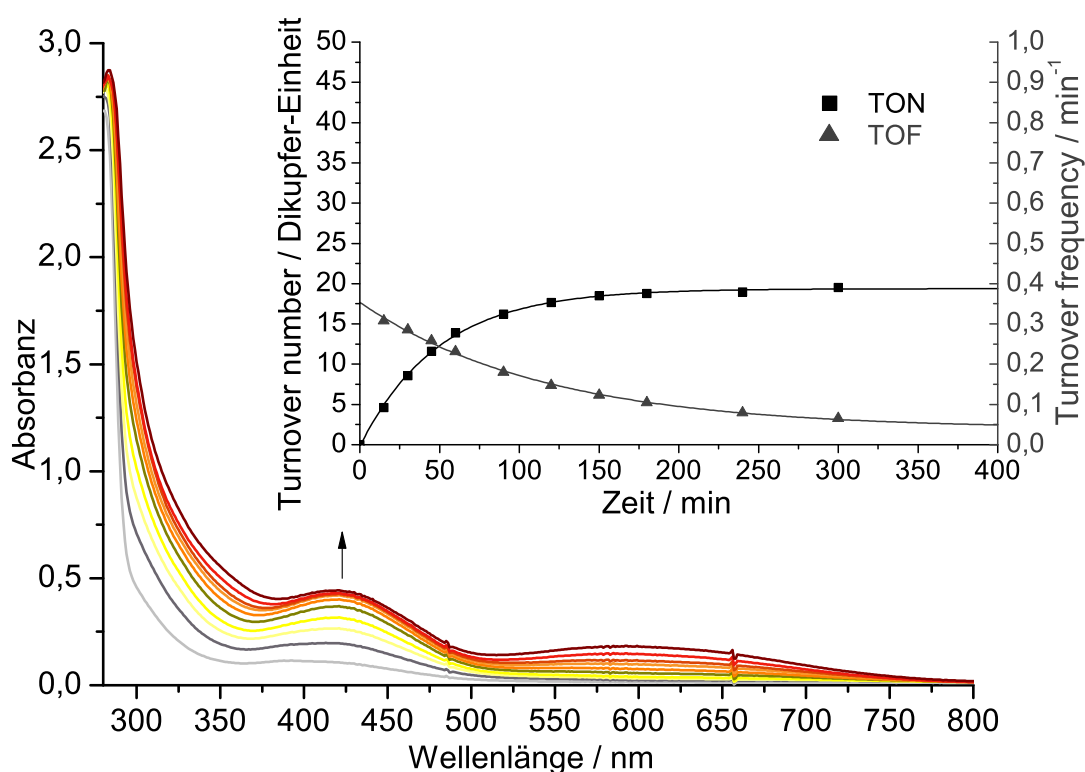


Abb. 3.43: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{TMP1}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 3-TBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Relativ ausgeprägt ist auch die breite Bande um 600 nm nach über zwei Stunden. Diese ist aber auf das eingesetzte Triethylamin zurückzuführen, wobei es erst nach der eigentlichen Katalyse zu weiteren Nebenprodukten reagiert (siehe dazu Kap. 3.1.11).

Die TOFs nach 15 min für die Systeme mit **TMP1** (Einschub, Abb. 3.43) betragen $0,31 \text{ min}^{-1}$, für **TMP2** (Einschub, Abb. 8.23) $0,26 \text{ min}^{-1}$ und für **TMP3** (Einschub, Abb. 8.24)

¹Eine TON von 24 wird auch schon nach 5 h erreicht.

0.58 min^{-1} . Nach zwei Stunden liegen die TOFs der drei Systeme bei 0.15 min^{-1} für **13**, 0.14 min^{-1} für **14** und 0.18 min^{-1} für **15**. Wieder zeigt sich, dass die Systeme einem ähnlichen Reaktionsverlauf folgen und die Unterschiede primär auf die unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten zurückzuführen sind. Aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 3.44, Abb. 8.25) gehen die Verhältnisse der organischen Reaktionsprodukte hervor. Die Zuordnung der Signale für die einzelnen Mischungskomponenten (3-TBP-H und cpQ) sind in Kap. 3.1.4 zu finden.

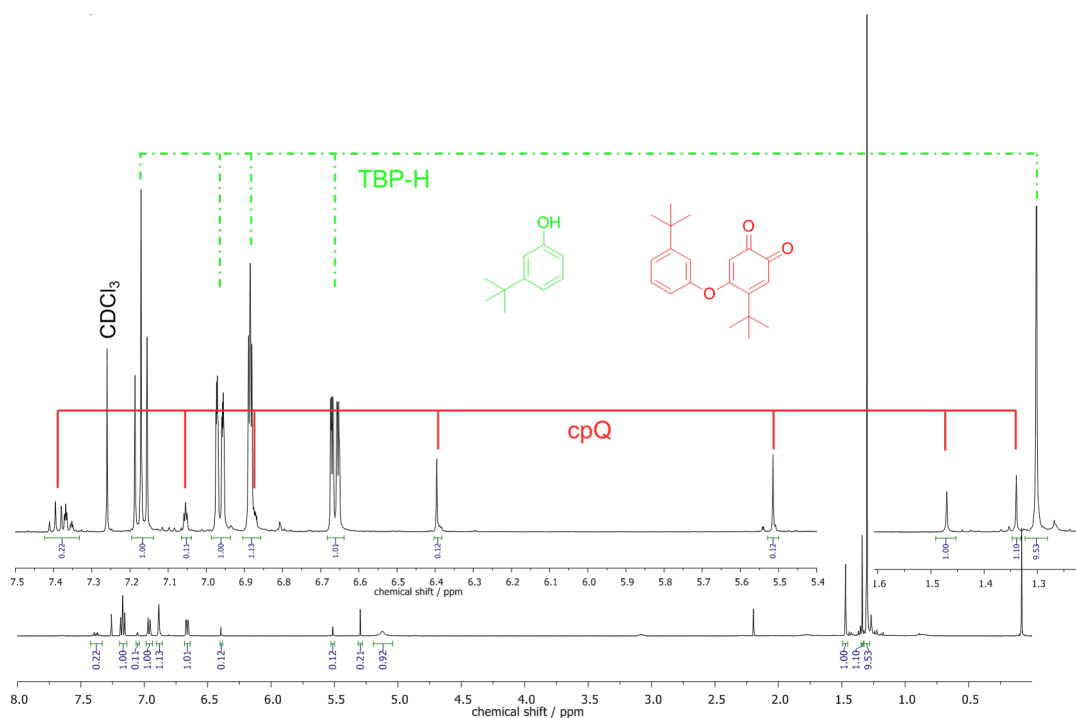


Abb. 3.44: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP1**; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die Reaktionsprodukte 3-TBP-H und cpQ aus dem HCl-Quench liegen in einem Verhältnis von 89:11 für **TMP1** (Abb. 3.44, Abb. 8.25), 90:10 für **TMP2** (Abb. 8.26, Abb. 8.27) und 86:14 für **TMP3** (Abb. 8.28, Abb. 8.29) vor.

3.2.5 Katalytische Oxygenierung: 4-MeOP-H

Die drei Kupfer(I)-Komplexe **13**, **14** und **15** wurden auch mit 4-MeOP-H unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen (siehe Kap. 3.1.2) untersucht.

Mit dem Komplex **13** (Abb. 3.45) wurde eine TON von 42, mit Komplex **14** (Abb. 8.30) eine TON von 45 und mit dem Komplex **15** (Abb. 8.31) eine TON von 48 nach 3 h erreicht. Bei allen drei Oxygenierungen ist der rapide Farbumschlag von farblos zu braun zu beobachten. Aus den UV/vis-Spektren wird schon sofort ersichtlich, dass die Reaktion sehr schnell abläuft und dann in eine Sättigung läuft. Schon die dritte Messung für **13** (TON = 42, bei 45 min) unterscheidet sich in der Absorptionsbande bei 418 nm kaum noch von der zweiten Messung (TON = 41, bei 30 min). Gleiches ist bei **14** mit einer TON von 43 (nach 30 min) und 44 (nach 60 min) sowie bei **15** mit einer TON von 45 (nach 30 min) und 48 (nach 45 min) zu erkennen.

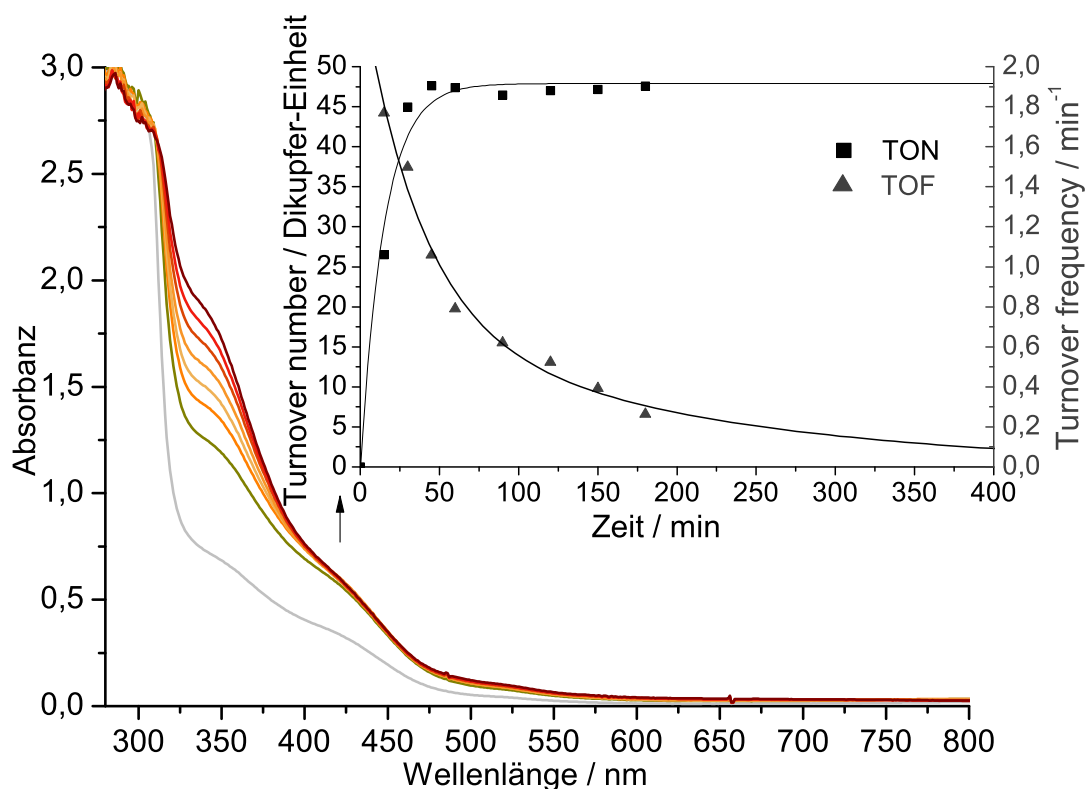


Abb. 3.45: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{TMP1}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 4-MeOP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 3 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Dies spiegelt sich auch in den TOFs wieder und zwar mit einer extrem hohen TOF im Vergleich zu den TOFs der anderen Substrate für die Messung bei 15 min und danach einem starken Abfall, da sich die TON nach ca. 45 min bei allen drei Komplexen kaum noch erhöht. Die TOFs nach 15 min für die Systeme mit **TMP1** (Einschub, Abb. 3.45) betragen 1.91 min^{-1} ,

für **TMP2** (Einschub, Abb. 8.30) 1.97 min^{-1} und für **TMP3** (Einschub, Abb. 8.31) 1.77 min^{-1} . Der Reaktionsverlauf für alle Systeme ist wieder ähnlich. Im Grunde hätte die Reaktion auch schon nach einer Stunde beendet und auf einen zweiten HCl-Quench verzichtet werden können, doch um auch zu zeigen, dass das Nebenprodukt pQ entstehen kann, wurde 3 h lang oxygeniert.

Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nach 1 h (Abb. 3.46, Abb. 8.32) und 3 h (Abb. 8.33, Abb. 8.34) gehen die Verhältnisse der organischen Reaktionsprodukte für **TMP1** hervor. Die Zuordnung der Signale für die einzelnen Mischungskomponenten (4-MeOP-H, cpMeOQ und pQ) sind in Kap. 3.1.5 zu finden.

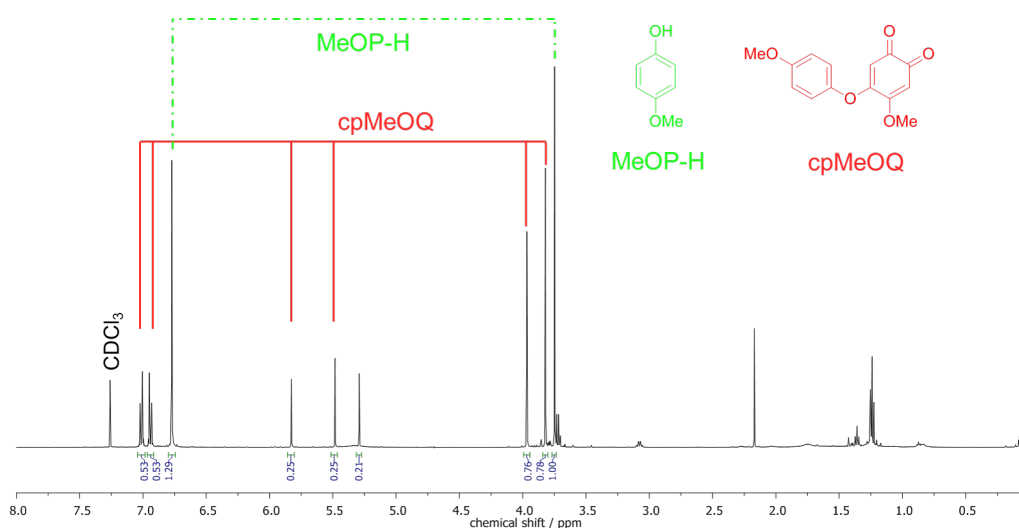


Abb. 3.46: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP1** nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die Reaktionsprodukte 4-MeOP-H zu cpMeOQ bzw. 4-MeOP-H zu cpMeOQ zu pQ (sofern pQ schon entstanden ist) aus dem HCl-Quench der Oxygenierung nach 1 h liegen in einem Verhältnis von 57:43 für **TMP1** (Abb. 3.46, Abb. 8.32), 53:43:4 für **TMP2** (Abb. 8.35, Abb. 8.36) und 52:46:2 für **TMP3** (Abb. 8.39, Abb. 8.40) vor. Nach 3 h Oxygenierungszeit verändern sich die Verhältnisse der Reaktionskomponenten wie folgt: 47:48:5 für **TMP1** (Abb. 8.33, Abb. 8.34), 52:43:5 für **TMP2** (Abb. 8.37, Abb. 8.38) und 46:49:5 für **TMP3** (Abb. 8.41, Abb. 8.42). Bei **TMP2** und **TMP3** ist eine geringe Menge an pQ schon nach 1 h zu detektieren. Nach dem 3 h HCl-Quench ist das Verhältnis von pQ zu den anderen beiden Komponenten immer 5 %.

3.2.6 Vergleich der TMP-Systeme

In diesem Kapitel sollen die TONs der drei neuen **TMP**-Katalysatoren **13**, **14** und **15** miteinander und mit anderen Modellsystemen, die ein bidentates Ligandendesign aufweisen, verglichen werden. Dafür wurden diese nach der Höhe der TON für 2,4-DTBP-H sortiert und in die nachfolgende Tabelle eingetragen (siehe Tab. 4).

Tab. 4: TONs für die Umsetzung der drei Substrate mit bidentaten Modellsystemen.

	DPM	dmBPM	dmPMP	PMP	TMP1	BPM	TMP2	TMP3
2,4-DTBP-H	0	11	11	14	20	21	22	24
3-TBP-H	-	12	13	25	20	22	19	24
4-MeOP-H	-	15	33	34	42	35	45	48

Das aktivste System ist das am Triazol *tert*-Butyl-substituierte **15** (**TMP3**) mit einer TON von 24. Die beiden Systeme mit phenylischem Rest am Triazol zeigen eine etwas geringere TON (20 und 22) mit 2,4-DTBP-H. Der sterische Aspekt, der an den Systemen **PMP** und **dmPMP** bzw. **BPM** und **dmBPM** deutlich in einer Verringerung der TON zu erkennen war, spielt bei der Substitution an der C4-Position des Triazols kaum eine Rolle. Wäre dies der Fall, so wäre der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe am stärksten gewesen und die TON hätte geringer sein müssen. Somit muss der elektronische Einfluss, der vom Triazolrest ausgeht, für den Unterschied in der Katalyse verantwortlich sein. Die *tert*-Butylgruppe erhöht die Elektronendichte im Triazol-*N*-Donor nur geringfügig, weshalb **15** den elektronenärmsten Heterozyklus besitzen sollte. Die beiden phenylischen Reste (+M-Effekt) erhöhen die Elektronendichte des Triazol-*N*-Donors deutlich mehr als die *tert*-Butylgruppe in **15**, und darüber lässt sich auch der Unterschied in der TON erklären. Das koordinierende *N*-Atom des elektronenarmen Triazolrings doniert weniger Elektronendichte an das Metallzentrum, weil die in Nachbarschaft liegenden *N*-Atome die Elektronendichte vom koordinierenden *N*-Donor, im Vergleich z. B. zu Pyrazol, abziehen (-I-Effekt). Durch den geringer donierenden Triazol-*N*-Donor^[157, 158] wird weniger Elektronendichte an das Metallzentrum abgegeben. Somit ist der sich bildende reaktive μ - η^2 - η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Kern elektrophiler und eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion S_EAr mit dem Substrat wird gefördert.

Ein Vergleich der drei **TMP**-Systeme mit anderen Systemen zeigt, dass die TON auf der Höhe des **BPM**-Systems (21) liegt. Vom **DPM**- (0) über das **PMP**- (14) zum **TMP3**-System (24) wurde immer nur einer der Heterozyklen ausgetauscht. Ein Pyridin des **DPM**-Systems wurde anfangs gegen ein elektronenärmeres Pyrazol ausgetauscht und führte zu einer katalytischen Tyrosinase-Reaktion. Für die neuen Systeme wurde mit Triazol ein noch elektronenärmerer Heterozyklus^[157, 158] ausgewählt und es zeigte sich, dass eine noch höhere TON erreicht werden konnte.

Die **TMP**-Systeme zeigen auch einen katalytischen Umsatz mit 3-TBP-H. **TMP3** ist erneut das beste System mit einer TON von 24. Die beiden anderen Systeme (**TMP1** und **TMP2**) erreichen eine TON von 20 und 19. Somit ist beim zweiten Substrat, 3-TBP-H, im Vergleich zu den anderen Systemen (**BPM** oder **PMP**) keine Steigerung der TON ersichtlich. Dennoch liegt die Aktivität auf nahezu gleicher Höhe wie die Vergleichssysteme (Tab. 4).

Bei der Umsetzung mit 4-MeOP-H als Substrat ist **15** mit einer TON von 48 wieder das umsatzstärkste System. **13** erreicht eine TON von 42 und **14** eine TON von 45. Damit liegt die katalytische Aktivität der **TMP**-Systeme deutlich über den **PMP**- oder **BPM**-Systemen.

Anhand der Oxygenierungen der **TMP**-Systeme konnte gezeigt werden, wie wichtig der elektronische Faktor, ausgeübt von den Heterozyklen am Ligandengerüst, ist. Da die Synthese der Liganden durch eine CuAAC-Reaktion sehr zuverlässig und modifizierbar ist, würde es sich anbieten, das Triazol an der C4-Position weiter zu verändern. Somit könnte der elektronische Einfluss mit einer elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Gruppe noch weiter untersucht werden.

3.2.7 Tieftemperatur-Messungen

Es besteht die Annahme, dass der Mechanismus der katalytischen Oxygenierung der Substrate mit den **TMP**-Systemen, wie die der **L_{py}1**-, **L_{hpz}1**-, **BPM**- oder **PMP**-Systeme abläuft. Demnach sollte auch für die **TMP**-Systeme **13**, **14** und **15** versucht werden einen μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Komplex bei tiefen Temperaturen zu detektieren (Abb. 3.47).

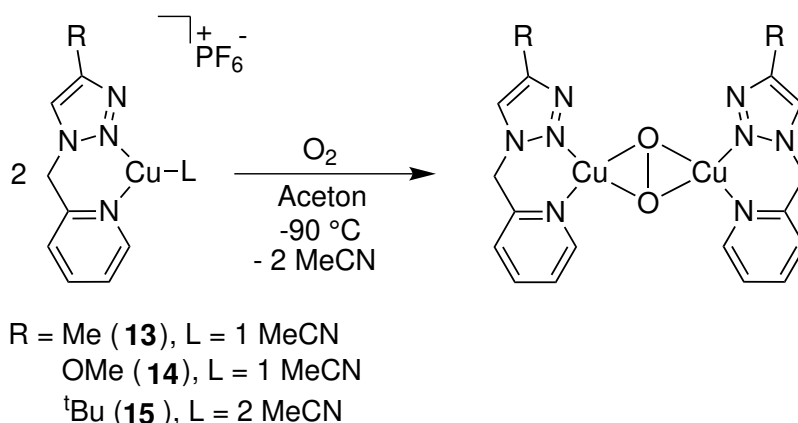


Abb. 3.47: Bildung des Peroxo-Intermediats für die drei **TMP**-Komplexe.

Für die Tieftemperatur-UV/vis-Messung wurde eine 2 mm-Lösung des entsprechenden Kupfer(I)-Katalysators in Aceton angefertigt und die Lösung unter einer N₂-Atmosphäre in der Messküvette auf -90 °C gekühlt. Anschließend wurde Sauerstoff eingeleitet und es wurde nach 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min und 30 min ein UV/vis-Spektrum aufgenommen.

Die Intensität bei allen **TMP**-Komplexen in den sich verändernden Absorptionsbanden stellte sich als gering heraus, weshalb Differenzspektren abgebildet wurden (Abb. 3.48, Abb. 8.43, Abb. 8.44).

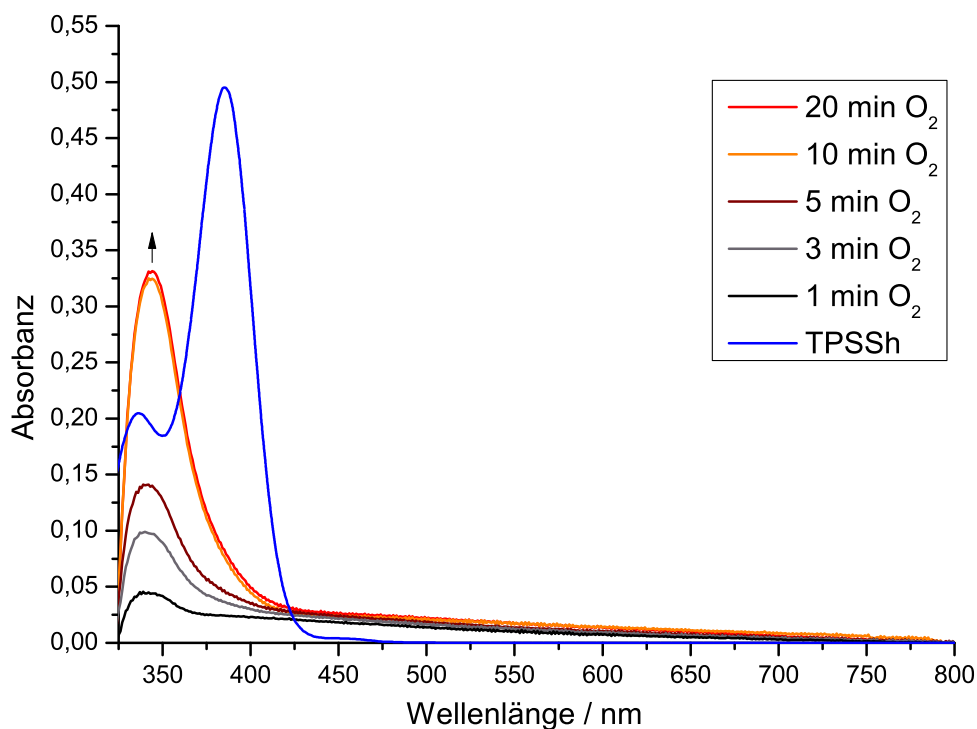


Abb. 3.48: Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxo-Messung für **13**. Die Messung wurde bei -90°C in Aceton mit einer 2 mM-Lösung von **13** durchgeführt; $l = 1\text{ cm}$.

Aus den UV/vis-Spektren ist zu erkennen, dass nach Einleiten von O_2 eine Absorptionsbande bei ca. 344 nm für **13** langsam ansteigt (Abb. 3.47). Die Ausbeute an Peroxo-Komplex von **13** liegt nach 20 min bei 1.7 % (bezogen auf einen durchschnittlichen Extinktionskoeffizienten ϵ von $20.000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ für ein Peroxo-Intermediat).^[71, 135]

Für das Peroxo-Intermediat **14** konnte anhand der Intensität der Absorptionsbande bei 341 nm nach 30 min eine Ausbeute von 2.6 % ermittelt werden (Abb. 8.43). Die Tieftemperaturmessung mit **15** zeigte den Anstieg einer Absorptionsbande bei 344 nm nach 30 min mit einer Ausbeute von nur 1.1 % (Abb. 8.44).

Neben den experimentellen Spektren sind zum Vergleich auch noch theoretisch berechnete UV/vis-Spektren gezeigt (blau, (Abb. 3.48, Abb. 8.43, Abb. 8.44)).¹ Die TD-DFT-Rechnungen wurden von B. M. Flöser angefertigt.^[134] Anhand der berechneten Absorptionsbanden bei 375-390 nm kann angenommen werden, dass es sich bei den experimentellen Banden bei 341-344 nm um die Peroxo-Bande handelt, diese jedoch in den theoretischen

¹Details zur DFT-Rechnung befinden sich in Kap. 7.2.

Spektralen um ca. 30-40 nm rotverschoben ist.

Es war anzunehmen, dass die Detektion eines Peroxo-Intermediats sehr schwierig sein würde, da die Systeme eine hohe katalytische Tyrosinase-Aktivität aufweisen. Das reaktive Intermediat muss demnach sehr instabil sein. Nichtsdestotrotz konnte ein sehr kleiner Anteil mittels Tieftemperatur-UV/vis-Messung detektiert werden.

3.2.8 Kupfer-Kohlenmonoxid DFT-Rechnungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden zwei neue bidentate Ligandendesigns mit Pyridin/Pyrazol- und Pyridin/1,2,3-Triazol-Heterozyklen vorgestellt. Zusammen mit **DPM** (**16**) ergibt sich eine Reihe an Liganden, die gezielt so verändert wurden, dass sich von Ligand zu Ligand jeweils nur ein Heterozyklus verändert Abb. 3.49.

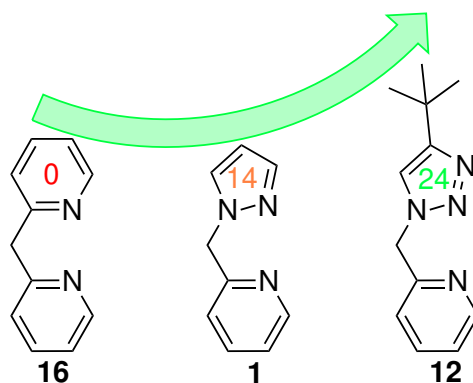


Abb. 3.49: Darstellung der Ligandenreihe **DPM**, **PMP**, **TMP3**. Von **DPM** zu **TMP** kann durch Substitution eines Heterozyklus die TON erhöht werden.

Dabei stellte sich die Frage inwiefern diese Veränderung des Ligandendesigns die Reaktivität der Tyrosinase-ähnlichen Reaktion mit den Substraten beeinflusst. Für das **TMP3**-System konnte festgestellt werden, dass der sterische Anspruch an der C4-Position des Triazol-Rings kaum einen Einfluss besitzt. Primär muss also der elektronische Effekt der Heterozyklen ausschlaggebend für die Reaktivitätsunterschiede sein. Grundlegend kann gesagt werden, dass der ausgetauschte Heterozyklus in der Reihe von Pyridin zu Triazol immer elektronenärmer wird.^[157, 158] Dies könnte sich wie folgt auf die Tyrosinase-ähnliche Reaktion auswirken: Der N-Donor der elektronenärmeren Heterozyklen doniert weniger Elektronendichte an den postulierten reaktiven $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo Kupfer(II)-Kern. Dieser wird demnach elektrophiler und die elektrophile aromatische Substitutionsreaktion wird gefördert.

Um dies besser zu beschreiben bzw. um die elektronischen Unterschiede der Liganden besser zu quantifizieren, sollten DFT-Rechnungen gemacht werden. Dazu sollten $[\text{Cu}(\text{L})\text{CO}]^+$ -Komplexe (mit L = **DPM**, **PMP**, **TMP3**) berechnet und die theoretisch berechne-

ten IR-Spektren ausgewertet (beispielhaft für **TMP3** Abb. 8.45 gezeigt) werden.¹ Anhand dieser sollte eine Verschiebung der CO-Bande zu erkennen sein, die Rückschlüsse auf die Donoreigenschaften des Liganden zulässt. Demnach sollte die Donorfähigkeit des gegenüberliegenden Liganden für die σ -Bindung zum Metall umso stärker sein, je tiefer die CO-Streckschwingung im IR-Spektrum liegt.^[159]

Für die CO-Komplexe konnte folgende Bandenlage im berechneten IR-Spektrum gefunden werden (Tab. 5):

Tab. 5: Lage der CO-Streckschwingung in den berechneten IR-Spektren für die CO-Komplexe von **DPM**, **PMP** und **TMP3** in cm^{-1} .

DPM / cm^{-1}	PMP / cm^{-1}	TMP3 / cm^{-1}
2175.73	2179.56	2184.31

Von **DPM** zu **TMP3** hin wird die CO-Streckschwingungsfrequenz höher, wonach die Donorfähigkeit des Liganden von Pyridin zu Triazol hin abnehmen müsste. Die Rechnung würde die oben beschriebenen Überlegungen unterstützen. Eine Erweiterung auf weitere Systeme (z. B. **BPM**, substituierte **TMPs** oder Tetrazol) wäre nötig, um diesen Trend zu bestätigen. Größtes Problem ist jedoch an dieser Stelle, dass kein quadratisch-planares System mit Kupfer(I) zu rechnen ist. Die Betrachtung der CO-Streckschwingung wäre sinnvoller, wenn ein quadratisch planares System mit einem bidentaten Liganden und zwei CO-Co-Liganden vorhanden wäre, um den „*trans*-Effekt“ der CO-Bande auszunutzen. Kupfer(I) macht bei Einsatz von zwei CO-Liganden diesbezüglich tetraedrische Komplexe. Nichtsdestotrotz ist die Rechnung ein erster Schritt um die CO-Bande als Sonde einzusetzen, um daraus Rückschlüsse auf das Ligandensystem zu erhalten. Ein besserer Ansatz wäre eine DFT-Rechnung mit Ni(0) oder Pt(0)-CO-Komplexen um die Donoreigenschaften der Liganden aufzuklären. Bei Einsatz dieser Metalle besteht auch die Möglichkeit die M-CO-Komplexe zu isolieren und mittels IR-Spektroskopie zu charakterisieren, was auch einen experimentellen Beweis nach sich ziehen würde.

Anhand der DFT-Rechnungen konnten die unterschiedlichen Reaktivitäten nicht gänzlich geklärt werden, dennoch ergaben sich daraus neue Zielrichtungen und Versuchsweisen um diese Fragestellung aufzuklären.

¹Details zur Rechnung siehe Kap. 7.2

3.3 Pyrazolylmethylamin-Systeme - pzma

3.3.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel werden die Studien zum tridentaten Liganden *N,N*-bis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (**pzma**, **17**) bzw. *N,N*-bis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (**dmpzma**, **18**) vorgestellt. Die Liganden sind aufgebaut aus zwei Pyrazolringen und einem tertiären Amin (siehe Abb. 3.50). Zwischen dem tertiären Amin und den Pyrazolringen befindet sich jeweils eine Methylgruppe und am tertiären Amin zusätzlich noch eine Propylkette. Erneut wurden hier Pyrazole als *N*-Donoren gewählt, da diese einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität zeigten (siehe Kap. 3.1.6). Ursprünglich ging das Ligandendesign dieses Systems auf die binukleierende Variante des Systems zurück (vgl. Kap. 4.2.1). So sollte anhand der einfachen **pzma**-Systeme erst einmal nur eine Koordinationseinheit untersucht werden, um einen höheren sterischen Anspruch durch die Verbrückung zu einer zweiten Einheit und eine mögliche Entstehung von Oligomeren zu vermeiden. Es zeigte sich aber, dass die mononukleierenden **pzma**-Systeme auch für sich allein genommen zu zahlreichen und interessanten Ergebnissen führten.

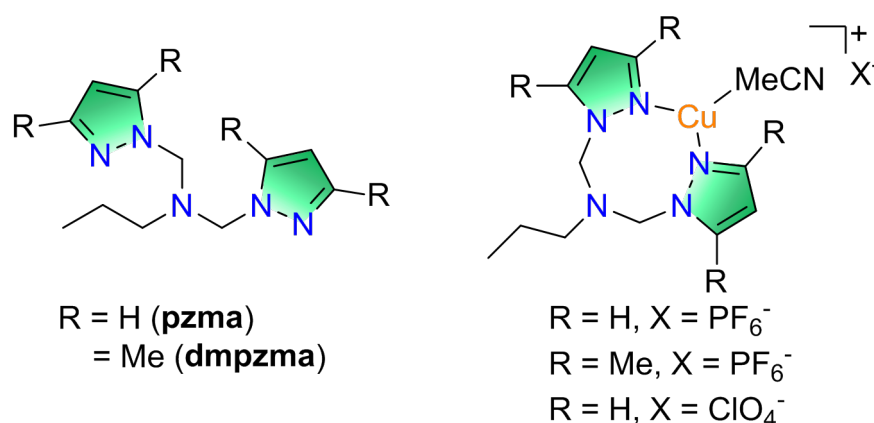


Abb. 3.50: Darstellung der **pzma**-Liganden und deren Kupfer(I)-Komplexe.

Zu dieser Art von Liganden wurde in der Literatur gefunden, dass aufgrund der kurzen Methylbrücke zwischen Pyrazol und Amin *N*-Atom meist Komplexe mit Kupfer(I) zu einer κ^2 -Koordination des Liganden führen.^[160, 161] Beim Einsatz von Kupfer(II) hingegen binden alle drei *N*-Donoren an das Metallzentrum.^[161, 162] Je nach Ligandendesign kann auch der dritte *N*-Donor an Cu(I) binden, wie Bouwman *et al.* mit einem binukleierenden Liganden zeigen konnten.^[162] Diese Eigenschaft wird im Allgemeinen als Hemilabilität bezeichnet. Geprägt wurde der Begriff von J. C. Jeffrey und T. B. Rauchfuss 1979 bei der Untersuchung von Rutheniumkomplexen mit einem bidentaten hemilabilen *ortho*-Diphenylphosphinanisol.^[163] Einer der mindestens zwei Donoratome muss dabei fest an das Metall binden, wobei ein

weiterer Donor nur schwach koordiniert und leicht verdrängt werden kann.^[163–165]

Neben dem hemilabilen Liganden ist auch das Zentralatom wichtig. Kupfer mit den beiden Oxidationsstufen (+I/+II) ist hierfür sogar besonders geeignet, da die Ligandenfeldaufspaltung und somit auch die bevorzugte Koordination der jeweiligen Kationen verschieden ist.^[166, 167]

Kupfer(I) (d^{10}) koordiniert bevorzugt in einer tetraedrischen Koordinationsumgebung und Kupfer(II) (d^9) in einer verzerrt-quadratisch-pyramidalen/bipyramidalen (bzw. auch verzerrt-oktaedrischen) Koordinationssphäre aufgrund des Jahn-Teller-Effekts.^[166, 167]

Das Prinzip der Hemilabilität ist ein etabliertes Konzept in vielen verschiedenen katalytischen Reaktionen, z. B. bei Olefin-Polymerisationen, Epoxidierungen oder Hydrogenierungen.^[168–171] Hierbei wird ausgenutzt, dass der schwach koordinierende Donor am Metall dissoziiert und eine Koordinationsstelle für ein Substrat frei wird, welches anschließend am Metallzentrum reagieren kann. Auch reaktive Intermediate können auf diese Weise stabilisiert und charakterisiert werden, wenn alle Donoren am Metall koordiniert sind und die Koordinationssphäre somit gesättigt ist.^[168]

Insofern ist das Prinzip der Hemilabilität für einen tridentaten Liganden in Bezug auf die Tyrosinase-Modellchemie besonders interessant, da eine katalytische Reaktivität in den meisten Fällen nur mit einem bidentaten Ligandendesign gefunden werden konnte.^[71] Wenn ein Donor des tridentaten hemilabilen Liganden demnach dissoziiert, um eine Koordinationsstelle für das deprotonierte Substrat zu schaffen, könnten auch diese Systeme eine Reaktivität zeigen. Zusätzlich wäre es auch möglich, dass eine reaktive Kupfer/Sauerstoff-Spezies durch Dreifach-Koordination des Liganden stabilisiert wird.

Um die Hemilabilität mit dem hergestellten tridentaten Liganden zu überprüfen, war der Erhalt von Kristallstrukturen der Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe ein wichtiges Ziel.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der synthetischen und katalytischen Studien an den **pzma**-Systemen vorgestellt, die zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit noch nicht veröffentlicht sind und bisher nur als eingereichtes Manuskript vorliegen.^[172]

3.3.2 Synthesestrategie

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese der **pzma**-Liganden (**17** und **18**) und deren Kupfer(I)-Komplexe vorgestellt (Abb. 3.51).

Der Ausgangsstoff (1*H*-Pyrazol-1-yl)methanol (**19**) wurde nach einer Vorschrift von Lee *et al.* hergestellt.^[173] (3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methanol (**20**) hingegen war käuflich zu erwerben. In einer Kondensationsreaktion mit dem primären Amin *n*-Propylamin (**21**) nach Malek *et al.* konnten die beiden Liganden **17** und **18** synthetisiert werden.^[174] Dabei ist **18** literaturbekannt und **17** noch nicht in der Literatur erwähnt.^[174] Die beiden Liganden wurden mit den Präkursoren $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{ClO}_4$ zu den korrespondierenden Kupfer(I)-Komplexen umgesetzt. Der Kupfer(I)-Perchlorat-Komplex mit **18** konnte

nicht definiert erhalten werden.

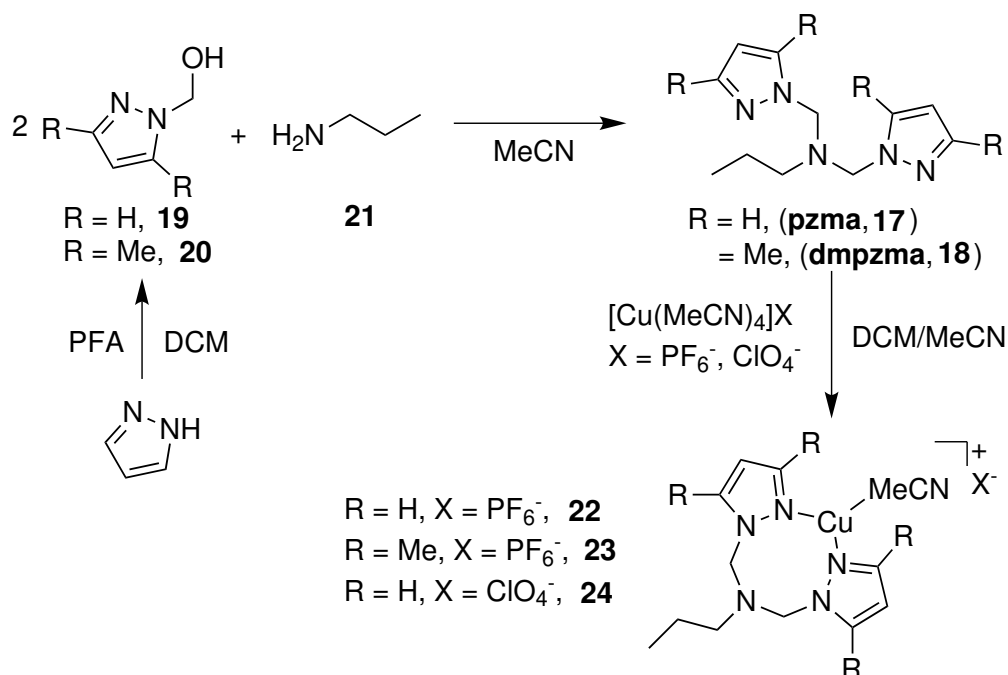


Abb. 3.51: Synthesestrategie der **pzma**-Liganden und deren Kupfer(I)-Komplexe. PFA = Paraformaldehyd.^[172]

Im ersten Syntheseschritt (Abb. 3.51) wurde 1*H*-Pyrazol mit Paraformaldehyd in Dichlormethan zum Alkohol **19** mit nahezu quantitativer Ausbeute (98 %) umgesetzt.^[173] Mit den beiden Alkoholen **19** und **20** war es dann möglich in einer Kondensationsreaktion mit dem primären Amin *n*-Propylamin (**21**) in Acetonitril die beiden Liganden nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 79 % bzw. 75 % zu erhalten. Für die Komplexierung der Liganden wurden diese in einem 1:1-Verhältnis mit dem jeweiligen Kupfer(I)-Präkursor einmal in Dichlormethan und in Acetonitril umgesetzt, sodass die drei Komplexe **22**, **23** und **24** in Ausbeuten von 87 %, 60 % und 34 % erhalten werden konnten.

3.3.3 Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H

Wie in den vorangegangenen Studien sollten die Kupfer(I)-Komplexe **22**, **23** und **24** mit den drei Substraten 2,4-DTBP-H, 3-TBP-H und 4-MeOP-H untersucht werden. Die katalytischen Oxygenierungen wurden unter Bulkowski/Regliér-Bedingungen (siehe Kap. 3.1.2) durchgeführt und mittels UV/vis-Spektroskopie verfolgt. Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie detektiert. Nachfolgend sind immer ausgewählte UV/vis- und ¹H-NMR-Spektren gezeigt. Die weiteren Spektren sind im Anhang (Kap. 8) dargestellt.

Anhand der Absorptionsbande bei 407 nm konnte eine TON von 14 nach 5 h für **22** (Abb. 3.52), 7 nach 5 h für **23** (Abb. 8.46) und 15 nach 6 h für **24** (Abb. 8.47) ermittelt werden.

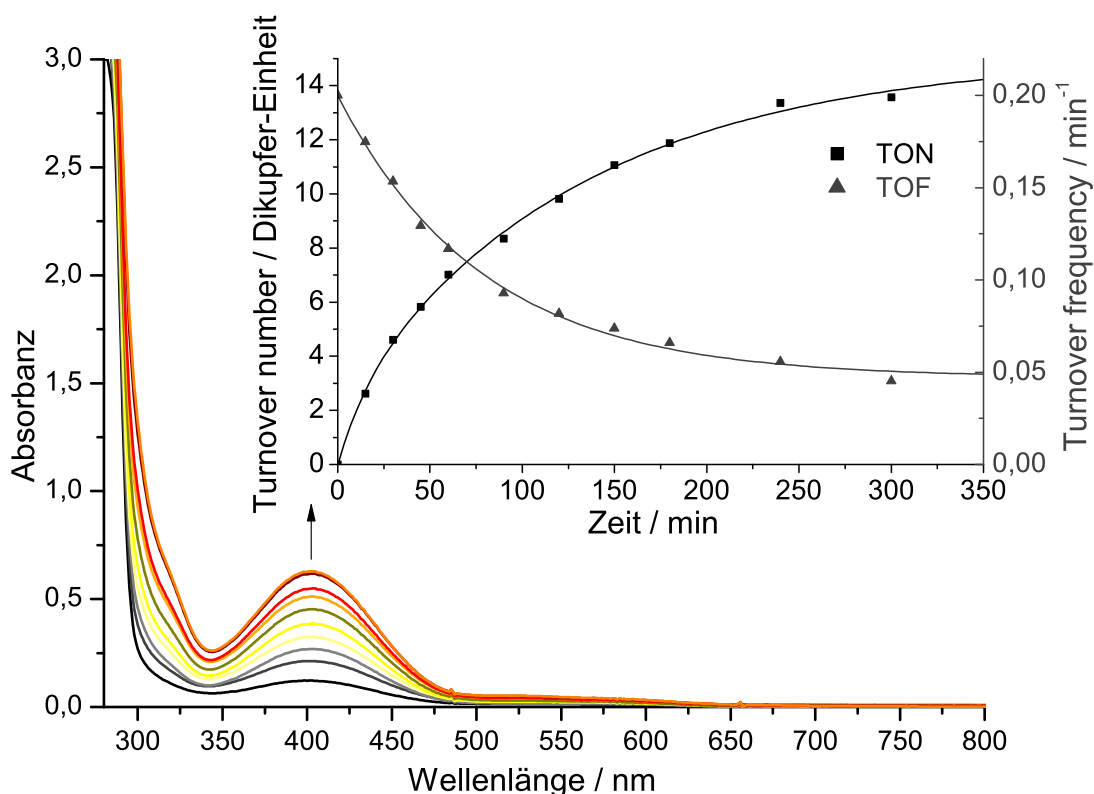


Abb. 3.52: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Somit zeigte sich, dass die **pzma**-Systeme auch dazu fähig sind, monophenolische Substrate zum entsprechenden *ortho*-Chinon zu oxygenieren. Außerdem ließ sich erkennen, dass auch mit einem anderen Gegenion (ClO_4^-) eine katalytische Aktivität existiert.

Wie beim **PMP** und **TMP** ist der Umsatz zu Beginn am höchsten und nimmt danach rapide ab. Die TOF beträgt nach 15 min Oxygenierung mit dem Katalysator **22** $0,17 \text{ min}^{-1}$, mit **23** $0,19 \text{ min}^{-1}$ und mit **24** $0,28 \text{ min}^{-1}$. Nach zwei Stunden entsteht bei allen Oxygenierungen mit den drei Katalysatoren kaum noch *ortho*-Chinon. Die TOF beträgt nach zwei Stunden Oxygenierung mit **22** $0,08 \text{ min}^{-1}$, mit **23** $0,05 \text{ min}^{-1}$ und mit **24** $0,11 \text{ min}^{-1}$. Einige Auffälligkeiten sind im Verlauf der Reaktion an der TOF zu erkennen, z. B. ist der 3,5-dimethylpyrazol-substituierte Komplex **23** zwar insgesamt nicht besonders katalytisch aktiv (TON = 7), aber die Anfangsgeschwindigkeit ist höher als die von **22**. Außerdem ist die TOF von **22** merklich langsamer als die von **24**, dennoch erreichen sie fast die gleiche TON (14 vs. 15).

Aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 3.53, Abb. 8.48) gehen die Verhältnisse

der organischen Reaktionsprodukte hervor. Die Zuordnung der Signale für die einzelnen Mischungskomponenten (2,4-DTBP-H, 3,5-DTBQ und CCcP) sind in Kap. 3.1.3 zu finden.

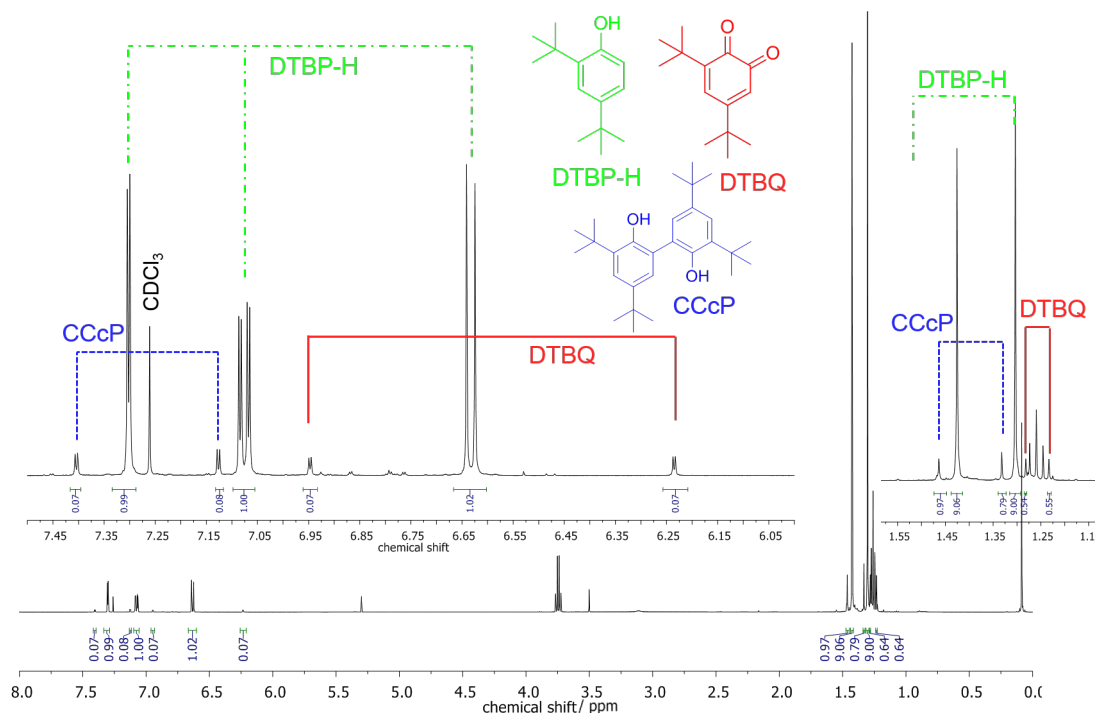


Abb. 3.53: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die Verhältnisse der Reaktionsprodukte 2,4-DTBP-H, 3,5-DTBQ und CCcP nach dem HCl-Quench sind für **22** 90:6:4. Für **23** (Abb. 8.49, Abb. 8.50) ließ sich ein Verhältnis von 91:4:5 und für **24** (Abb. 8.51, Abb. 8.52) 84:8:8 aus den Spektren ermitteln.

Bei den NMR-Spektren ist auffällig, dass das $^1\text{H-NMR}$ zwar, wie bei den vorangegangenen Untersuchungen, eindeutig die Produktmischung widerspiegelt, die Qualität der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren im Falle des substituierten Systems jedoch deutlich geringer ist. So sind die Signale für das *ortho*-Chinon nur in einer geringen Intensität vorhanden und schwer auszumachen, was verschiedene Gründe haben kann, die im Folgenden erläutert werden. Durch die langsamere Geschwindigkeit ist der Quench nach einer Stunde zu früh und es wäre sinnvoller den HCl-Quench nach zwei Stunden durchzuführen. Es könnte auch zu wenig Substanz für den HCl-Quench aus der Reaktionslösung genommen worden sein und durch eine größere Entnahme wären die meisten Signale für die Reaktionsprodukte wieder besser sichtbar. Bei der Reproduktion der Oxygenierungen sollte dies also berücksichtigt werden, um ein besseres NMR-Spektrum zu erhalten.

3.3.4 Katalytische Oxygenierung: 3-TBP-H

Für die, in analoger Weise (Kap. 3.1.2) durchgeführten, Oxygenierungen mit 3-TBP-H konnte für die Oxygenierung mit dem Kupfer(I)-Komplex **22** eine TON von 11 nach 7 h (Abb. 3.54), für die Oxygenierung mit **23** eine TON von 10 nach 6 h (Abb. 8.53) und für die Oxygenierung mit **24** eine TON von 17 nach 6 h ermittelt werden (Abb. 8.54).

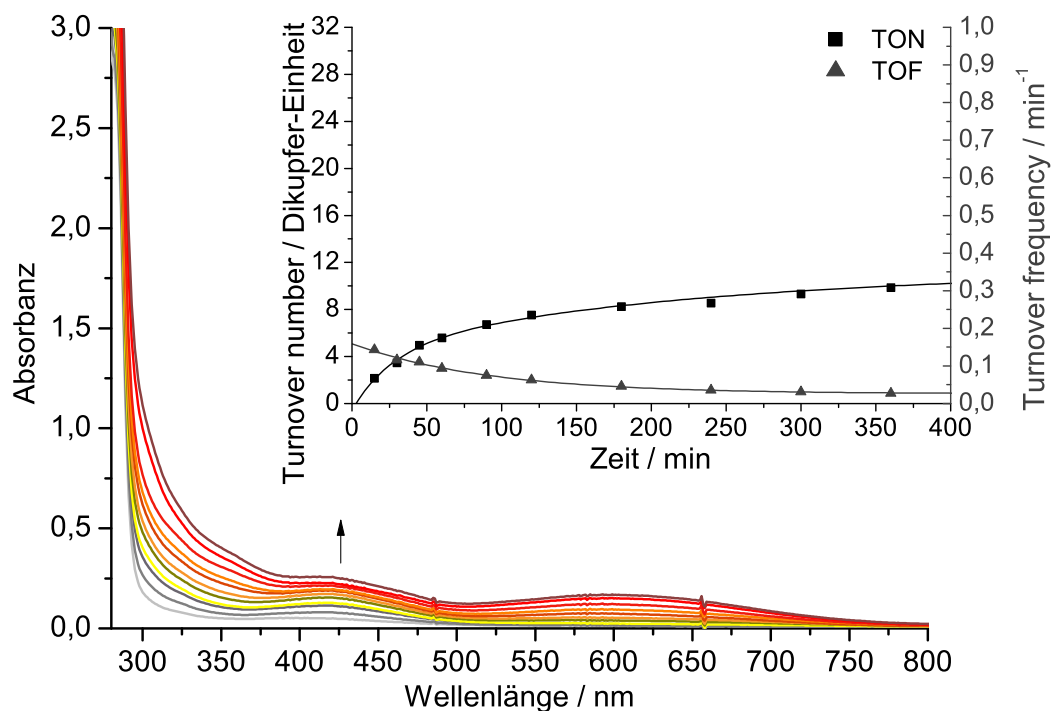


Abb. 3.54: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 3-TBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 7 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Da der Umsatz der katalytischen Reaktion mit allen Komplexen geringer als z. B. beim **PMP**-System ist, ist auch die TOF im Vergleich geringer. So ist die TOF für den Komplex **22** $0,14 \text{ min}^{-1}$, für **23** $0,23 \text{ min}^{-1}$ und für **24** $0,24 \text{ min}^{-1}$. Wieder zeigen sich unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten für die Komplexe. So ist die Oxygenierung mit **22** sehr langsam zu Beginn, nimmt aber nicht rapide ab, sodass die TON noch leicht höher als die von **23** (11 vs. 10) ist. Die Oxygenierung mit **23** startet schnell, aber endet auch schon nach ca. 2 h vollends. Nur mit **24** konnte eine höhere TON erhalten werden.

Aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3.55, Abb. 8.55) gehen die Verhältnisse der organischen Reaktionsprodukte hervor. Die Zuordnung der Signale für die einzelnen Mischungskomponenten (3-TBP-H und cpQ) sind in Kap. 3.1.4 zu finden.

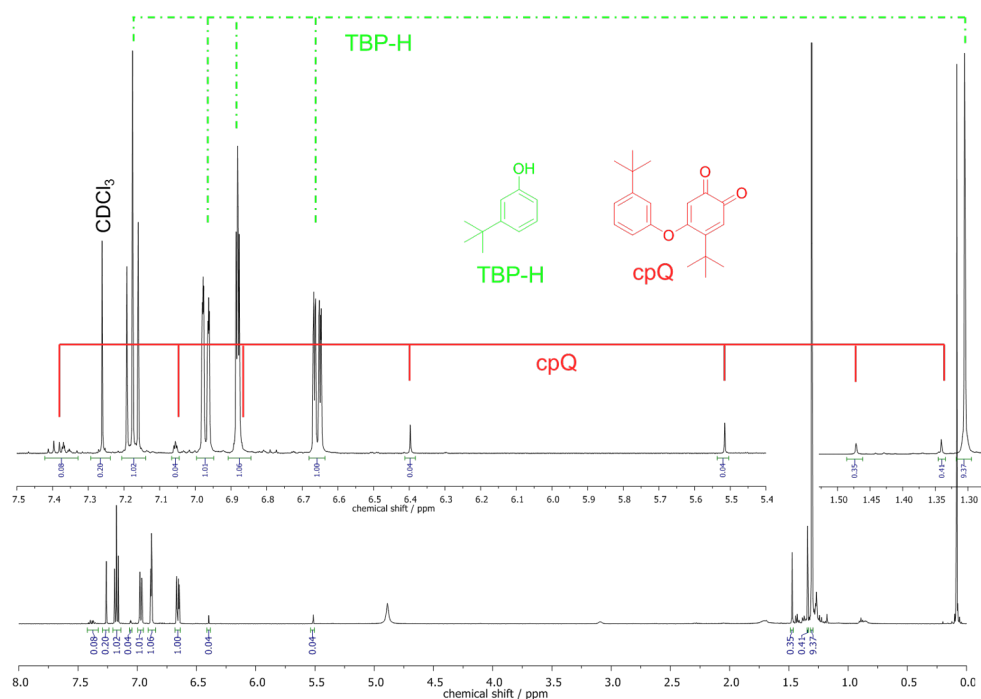


Abb. 3.55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Die Zusammensetzung der Reaktionslösung nach einer Stunde ist für die Oxygenierung mit dem Katalysator **22** 96 % 3-TBP-H zu 4 % cpQ (Abb. 3.55, Abb. 8.55), mit **23** 95 % 3-TBP-H zu 5 % cpQ (Abb. 8.56, Abb. 8.57) und mit **24** 90 % 3-TBP-H zu 10 % cpQ (Abb. 8.58, Abb. 8.59). Da auch hier der Umsatz nach einer Stunde geringer ausfällt, sind die Signale zwar im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch gut zu erkennen, aber im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum abseits vom Edukt nicht mehr zuzuordnen.

3.3.5 Katalytische Oxygenierung: 4-MeOP-H

Für die Oxygenierungen von 4-MeOP-H unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen (Kap. 3.1.2) mit den drei Kupfer(I)-Komplexen konnte eine TON von 31 für **22** (Abb. 3.56), 18 für **23** (Abb. 8.60) und 16 für **24** nach 3 h (Abb. 8.61), anhand der Absorptionsbande bei 418 nm ($\epsilon = 524 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[123] ermittelt werden.

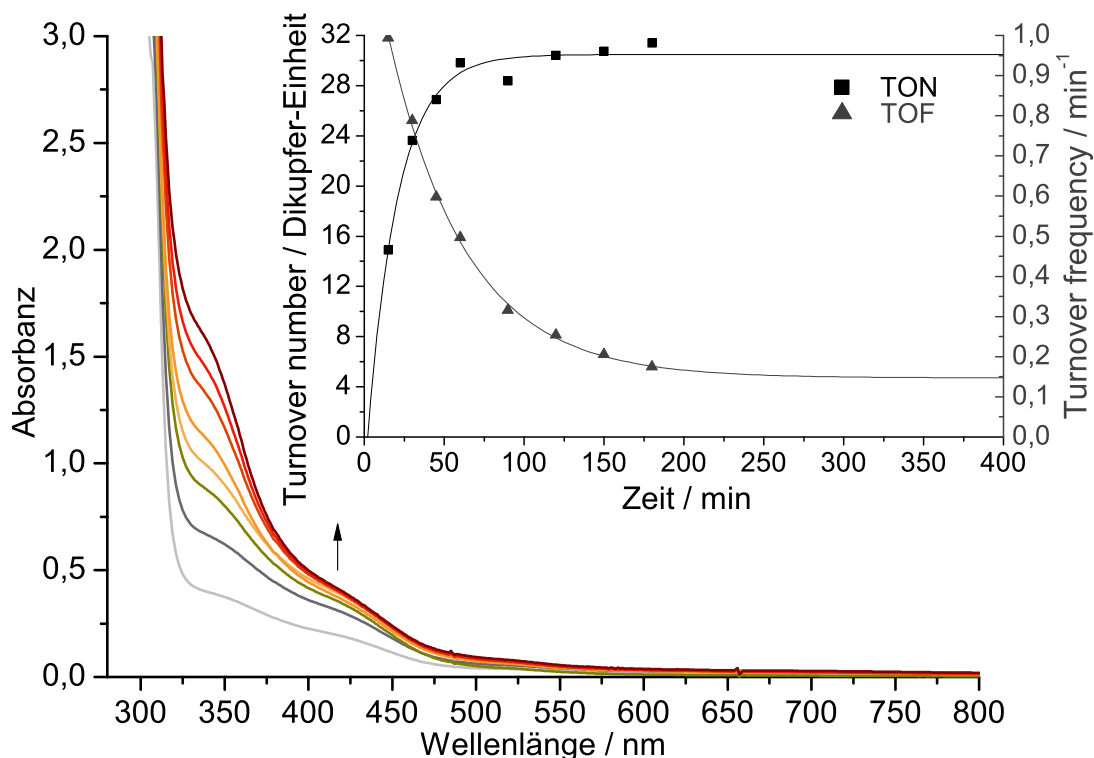


Abb. 3.56: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer $500 \mu\text{M}$ -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 4-MeOP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 7 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Die Oxygenierung mit 4-MeOP-H läuft sehr schnell ab, wohingegen im Vergleich zum **PMP**- oder **TMP**-System ($\text{TOF} = 1.91 \text{ min}^{-1}$ bei 15 min) die zweite (30 min) oder dritte (45 min) Messung noch nicht in eine Sättigung läuft. So ist die TOF nach 15 min für **22** bei 0.99 min^{-1} , für **23** bei 0.38 min^{-1} und für **24** bei 0.39 min^{-1} . Nach einer Stunde liegt diese für **22** bei 0.50 min^{-1} , für **23** bei 0.27 min^{-1} und für **24** bei 0.23 min^{-1} . Die Oxygenierung mit den **pzma**-Komplexen verläuft langsamer.

Aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nach einer und drei Stunden gehen die Verhältnisse der organischen Reaktionsprodukte für **22** hervor. Die Zuordnung der Signale für die einzelnen Mischungskomponenten (4-MeOP-H, cpMeOQ und pQ) sind in Kap. 3.1.4 zu finden.

Die Reaktionsprodukte 4-MeOP-H zu cpMeOQ bzw. 4-MeOP-H zu cpMeOQ zu pQ aus

dem HCl-Quench der Oxygenierung nach 1 h liegen in einem Verhältnis von 83:13:4 für **22** (Abb. 3.57, Abb. 8.62), 84:13:3 für **23** (Abb. 8.65, Abb. 8.66) und 85:11:4 für **24** (Abb. 8.69, Abb. 8.70) vor.

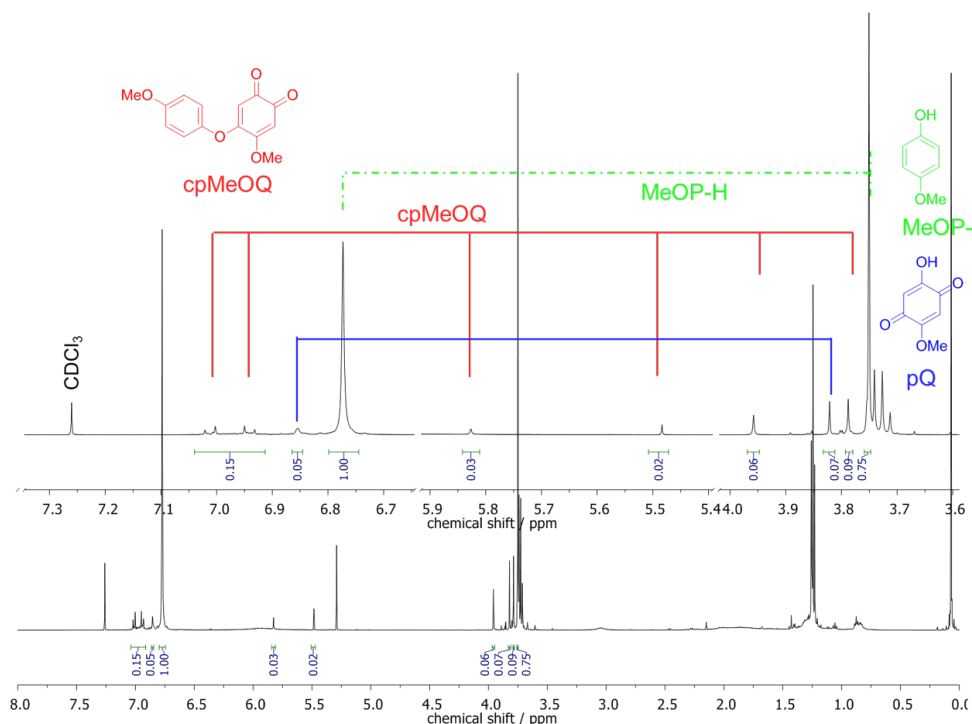


Abb. 3.57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

Nach 3 h Oxygenierungszeit verändern sich die Verhältnisse der Reaktionskomponenten wie folgt: 72:21:7 für **22** (Abb. 8.63, Abb. 8.64), 78:16:6 für **23** (Abb. 8.67, Abb. 8.68) und 77:19:4 für **24** (Abb. 8.71, Abb. 8.72). Die angegebenen Verhältnisse und Spektren sind aus der ersten Oxygenierung von 4-MeOP-H und den drei Katalysatoren entstanden. Leider sind diese nicht besonders qualitativ hochwertig, sodass z. B. bei den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren nur das Edukt 4-MeOP-H zu erkennen ist. Daneben sind auch einige Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verbreitert und es wäre sinnvoll die Oxygenierungen erneut zu reproduzieren, um die TON, TOF und die resultierenden Verhältnisse zu validieren.

3.3.6 Kristallstrukturen der Kupfer(I)-Komplexe

Um weitere Daten zur genauen Koordination der **pzma**-Komplexe zu erhalten, wurden die Kupfer(I)-Komplexe kristallisiert. Dazu wurden die drei Komplexe **22**, **23** und **24** in Acetonitril gelöst und in der Glovebox stehen gelassen, bis das Lösungsmittel verdampft war. Dadurch konnten zwei Kristallstrukturen erhalten werden. Bei der ersten Struktur handelt es sich um die zweifach Acetonitril-koordinierende Form von Komplex **22** (Abb. 3.58, Abb. 3.59).

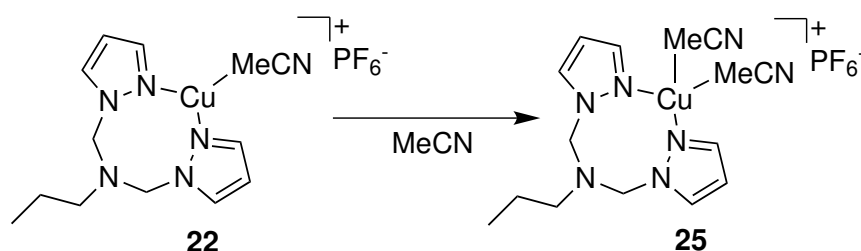


Abb. 3.58: Kristallisation des Bis-Acetonitril Kupfer(I)-Komplexes mit **pzma** als Ligand.

Der farblose Kupfer(I)-Komplex **25** (Abb. 3.59) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle. Das Kation ist koordiniert von einem **pzma**-Liganden (**17**), der eine κ^2 -Bindung über die beiden Pyrazol *N*-Donoren ausbildet. Zwei Acetonitril-Co-Liganden komplettieren die verzerrt-tetraedrische Koordinationsumgebung des Kupfer(I)-Kations.

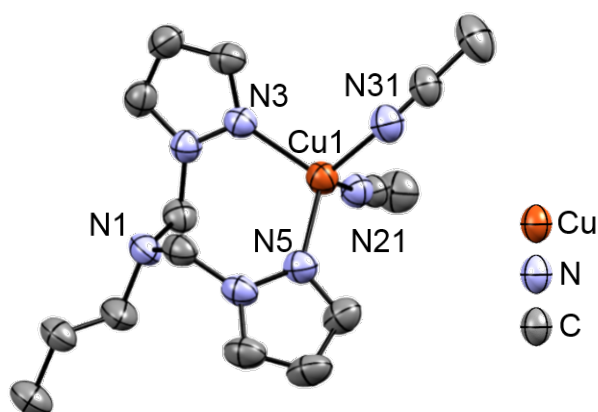


Abb. 3.59: Kristallstruktur des heteroleptischen Bis-acetonitril Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{pzma})]\text{PF}_6$ (**25**). Wasserstoffatome und das PF_6^- -Anion sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Die Propylgruppe und das PF_6^- -Anion sind verzerrt in zwei Orientierungen. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Der N5-Cu1-N3-Winkel beträgt $112.41(8)^\circ$ innerhalb des Liganden. Es konnten folgende Winkel zwischen Ligand und den zwei Acetonitril-Molekülen ermittelt werden: Für N21-Cu1-N3

108.39(9)°, für N21-Cu1-N5 116.75(9)°, für N5-Cu1-N31 109.21(9)° und für N3-Cu1-N31 101.51(8)°. Der Winkel zwischen den beiden Acetonitril-Molekülen beträgt 101.51(8)°. Der durchschnittliche Winkel entspricht 109.27°.

Die Metall-Ligand-Bindungslängen betragen für Cu_{pz} 2.028(2) Å (Cu1-N3) und 2.023(2) Å (Cu1-N5). Die Bindungslängen zwischen Kation und den Acetonitril *N*-Donoren betragen 1.971 Å (Cu1-N21) und 2.045 Å (Cu1-N31). Die Distanz zwischen dem Kation und dem tertiären Amin *N*-Donor beträgt 3.871 Å (Cu1-N1). Eine detaillierte Beschreibung der Strukturverfeinerung und weitere kristallographische Daten befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 9).

Aus der Kristallstruktur wird ersichtlich, dass der **pzma**-Ligand, wie auch in der Literatur gefunden, in κ^2 -Geometrie bindet.^[160, 161] Außerdem wird ersichtlich durch die Bindungslängen, dass die Acetonitril-Moleküle unterschiedlich stark an das Kupfer(I)-Kation gebunden sind.

Bei der zweiten Kristallstruktur handelt es sich um einen homoleptischen **pzma**-Komplex mit Perchlorat als Gegenion (Abb. 3.60).

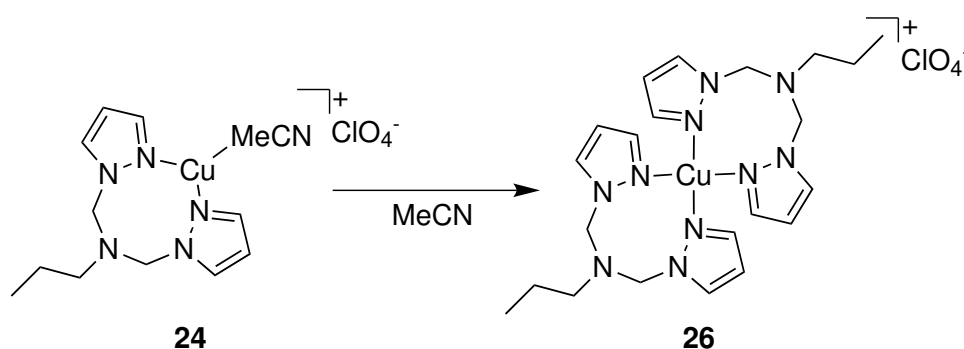


Abb. 3.60: Kristallisation des homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes mit **pzma** als Ligand.

Bei der Kristallisation des Kristalls wurde wie bei **25** verfahren, jedoch bildeten sich nicht sofort Kristalle, sondern die Lösung wurde beim Verdampfen erst zu einem semifesten Gemisch, aus dem Kristalle wuchsen, weshalb sich möglicherweise der homoleptische Komplex bilden konnte. Dies war auch bei der Kristallisation des homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes des **PMP**-Liganden [Cu(**PMP**)₂]PF₆ (**6**) zu beobachten.

Der graue Kupfer(I)-Komplex **26** kristallisiert in einer orthorhombischen Pca₂₁ Raumgruppe mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kupfer(I)-Kation ist verzerrt-tetraedrisch umgeben von zwei **pzma**-Liganden, die beide jeweils κ^2 über die Pyrazol *N*-Donoren binden.

Die N-Cu-N Winkel innerhalb der bindenden Liganden betragen für N1-Cu1-N5 111.12(17)° und für N25-Cu1-N21 112.97(18)°. Die Winkel zwischen den **pzma**-Liganden sind 103.89(16)° für N25-Cu1-N1 und 101.30(18)° für N21-Cu1-N5. Der durchschnittliche N-Cu-N-Winkel entspricht 109.53°.

Die Metall-Ligand-Bindungslängen von Kupfer zu den Pyrazol *N*-Donoren betragen im Komplex 2.048(4) Å (Cu1-N1), 2.067(4) Å (Cu1-N5), 2.049(5) Å (Cu1-N21) und 2.045 Å (Cu1-N25). Die Distanz zwischen Kation und dem *N*-Donor des tertiärenamins liegt bei 3.880 Å (Cu1-N3).

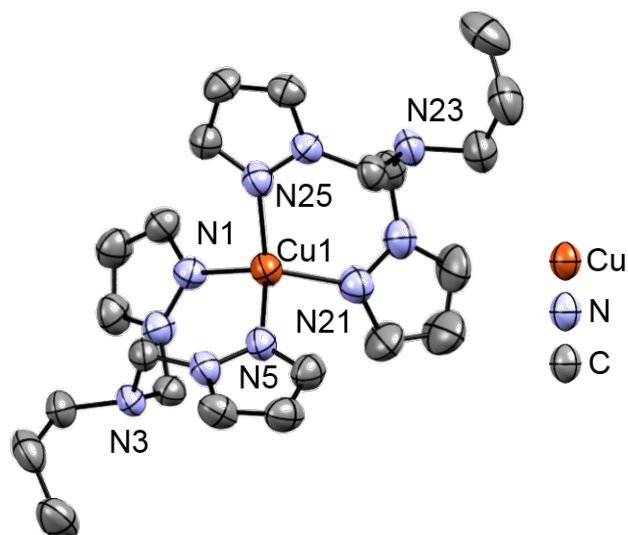


Abb. 3.61: Kristallstruktur des homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes [Cu(pzma)₂]ClO₄ (**26**). Wasserstoffatome und das ClO₄-Anion sind der Übersicht halber nicht gezeigt. In der Einheitszelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Kupfer-Komplexe. In einem davon ist die Propylgruppe und das Perchlorat-Anion ungeordnet. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Anhand der beiden Kristallstrukturen der tetraedrischen Kupfer(I)-Komplexe **25** und **26** konnte gezeigt werden, dass der **pzma**-Ligand **17** eindeutig mit Kupfer(I) κ^2 -mäßig über die Pyrazol *N*-Donoren bindet.

3.3.7 Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe: Perchlorat-Salze

Um nun auch zu zeigen, dass der **pzma**-Ligand auch κ^3 -mäßig über alle *N*-Donoren binden kann und somit als hemilabiler Ligand bezeichnet werden kann, wurden Kristalle mit verschiedenen Kupfer(II)-Präkursoren gezüchtet. Zunächst werden im Folgenden die Synthesen und Kristalle mit dem Kupfer(II)-Perchlorat Hexahydrat Präkursor ausgewertet. Die Synthese der Kupfer(II)-Komplexe erfolgte unter Zugabe von einer Lösung des Liganden zu einer Kupfer(II)-Perchlorat Hexahydrat-Lösung in Methanol (Abb. 3.62). Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur an Luft langsam verdampft, sodass sich Kristalle bilden konnten. Geeignete Kristallite wurden aus der Lösung isoliert (Abb. 3.63) und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es zeigte sich in der Kristallstruktur (Abb. 3.63), dass der Komplex nicht, wie erwartet, mit einem Liganden und Wasser entstanden war, jedoch mit

einem Liganden, Wasser und einem 1*H*-Pyrazol kristallisierte. Dies ließ darauf schließen, dass sich der **pzma**-Ligand unter den Bedingungen zersetzt hatte (Abb. 3.62, Abb. 3.63).

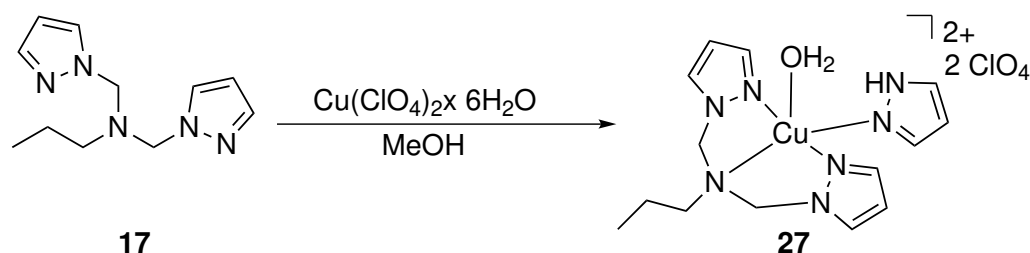


Abb. 3.62: Kristallisation des Kupfer(II)-Komplexes mit **pzma** als Ligand in MeOH.

Der blaue Kupfer(II)-Komplex **27** (Abb. 3.63) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Kupfer(II)-Zentralatom ist verzerrt-quadratisch-pyramidal umgeben von einem κ^3 -bindenden **pzma**-Liganden, einem Wassermolekül und einem freien 1*H*-Pyrazol. Erweiterung der betrachteten Koordinationsumgebung führt zu einer verzerrt-oktaedrischen Geometrie, da sich axial eines der Perchlorat-Gegenionen in einem Abstand von 3.228 Å befindet.

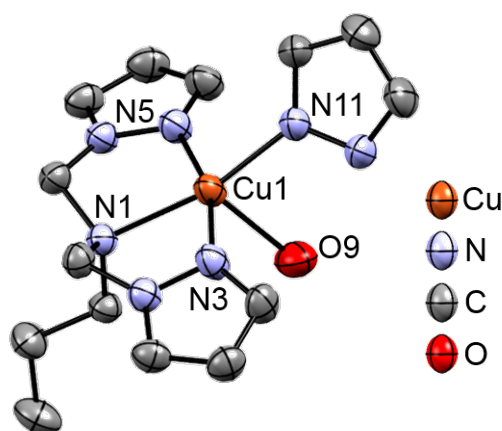


Abb. 3.63: Kristallstruktur des Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{pzma})(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**27**). Wasserstoffatome und die ClO_4^- -Anionen sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Die Perchlorat-Anionen sind ungeordnet. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die N-Cu-N Winkel betragen innerhalb des äquatorial koordinierten **pzma**-Liganden $81.88(8)^\circ$ (N3-Cu1-N1), $81.41(8)^\circ$ (N1-Cu1-N5) und $162.65(9)^\circ$ (N3-Cu1-N5). Zwischen den N-Donoren des Liganden und dem Pyrazol-Ligand sind die Winkel $96.53(8)^\circ$ (N3-Cu1-N11), $98.24(8)^\circ$ (N5-Cu1-N11) und $163.93(8)^\circ$ (N11-Cu1-N1). Zwischen dem axial koordinierten Wassermolekül und den N-Donoren des Liganden betragen die Winkel $98.41(9)^\circ$ (N3-Cu1-O9), $91.31(9)^\circ$ (N5-Cu1-O9), $87.51(8)^\circ$ (N11-Cu1-O9) und $108.55(8)^\circ$ (N1-Cu1-O9). Die Bin-

Bindungslängen zwischen Metall und Liganden betragen 1.945(2) Å (Cu1-N3), 1.962(2) Å (Cu1-N5) und 1.992(2) Å (Cu1-N11) für Cu-N_{pz} sowie 2.1247(19) Å (Cu1-N1) für die Bindungslänge zum tertiären Amin und 2.260(2) Å (Cu1-O9) für die Bindungslänge des koordinierenden Wassermoleküls zum Metallzentrum. Ganz in der Nähe des Kupferzentrums (3.228 Å) befindet sich auch eines der Gegenionen, welches aber nicht direkt koordiniert ist.

Aus der Kristallstruktur wird ersichtlich, dass bei der Verwendung von Kupfer(II)-Präkursoren der **pzma**-Ligand κ^3 -mäßig bindet und damit als hemilabiler Ligand bezeichnet werden kann. Da sich der Ligand in Methanol zersetzt hatte, wurde ein weiterer Versuch unternommen, um Kristalle zu synthetisieren, die keine Zersetzungsprodukte des Liganden aufweisen. Dafür wurde das Lösungsmittel für die Kristallisation ausgetauscht gegen Acetonitril, da die Annahme bestand, dass Methanol als protisches Lösungsmittel zur Zersetzung des Liganden führte.^[175] Wie schon für den ersten Versuch beschrieben, wurden die Liganden **17** und **18** in Acetonitril gelöst und zu einer Lösung des Präkursors Cu(ClO₄)₂-Hexahydrat gegeben (Abb. 3.64).

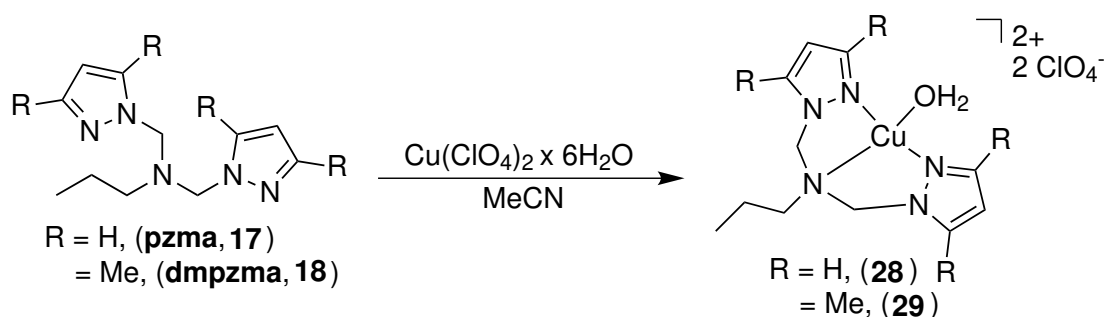


Abb. 3.64: Kristallisation des Kupfer(II)-Komplexes mit **pzma** und **dmpzma** als Ligand in Acetonitril.

Nach mehreren Kristallisationsansätzen konnten geeignete Kristalle für **28** (Abb. 3.65) und **29** (Abb. 3.66) hergestellt werden. In Acetonitril hatte sich der Ligand nicht zersetzt und es konnten die gewünschten Strukturen erhalten werden.

Der blaue Kupfer(II)-Komplex **28** (Abb. 3.65) kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c und vier Formeleinheiten in jeder Elementarzelle. Das Kupfer(II)-Kation ist dabei von einem κ^3 -bindenden **pzma**-Liganden und zwei Wassermolekülen in einer verzerrt-quadratisch pyramidalen Geometrie umgeben. Unter Berücksichtigung des in der Nähe liegenden Sauerstoff-Atoms des Perchlorat-Anions liegt eine verzerrt-oktaedrische Koordination vor.

Die N-Cu-N Winkel innerhalb des Liganden betragen 82.38(8)° (N3-Cu1-N1), 82.50(8)° (N5-Cu1-N3) und 164.64(8)° (N3-Cu1-N5). Der Winkel zwischen den beiden koordinierten Wassermolekülen liegt bei 84.79(7)° (O1-Cu1-O2). Für weitere Winkel siehe Kap. 9.

Die Bindungslängen von Cu zu den N-Donoren des äquatorialen **pzma**-Liganden be-

tragen 1.944(2) Å (Cu1-N3), 1.950(2) Å (Cu1-N5), 2.1014(18) Å (Cu1-N1). Für die Bindungslängen zu den beiden Wassermolekülen wurden die Werte 1.9722(17) Å (Cu1-O1) und 2.3222(18) Å (Cu1-O2) gefunden. Die Verzerrung der Koordinationsumgebung durch den Jahn-Teller-Effekt ist anhand der größeren Bindungslänge zum axial bindenden Wassermolekül (O2) an dieser Stelle sehr schön zu sehen. Das axial schwach koordinierte Sauerstoffatom des Perchlorat-Anions besitzt eine Bindungslänge von 2.608 Å (Cu1-O12) zum Metallzentrum. Neben dem zweiten Perchlorat-Anion liegt in der Einheitszelle noch ein freies Wassermolekül vor.

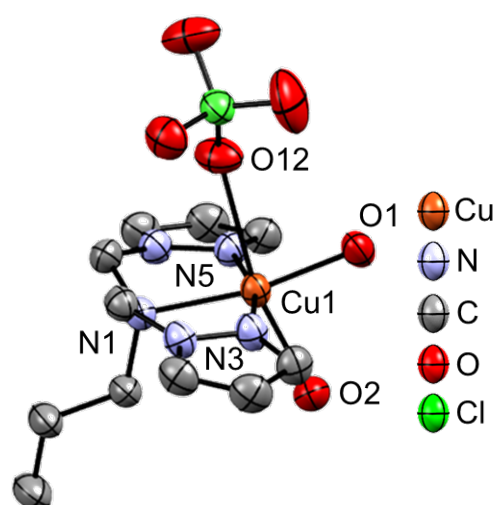


Abb. 3.65: Kristallstruktur des Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{pzma})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**28**). Wasserstoffatome und die ClO_4 -Anionen, sofern nicht koordiniert, sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Eines der Perchlorat-Anionen ist ungeordnet. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Der zweite blaue Kupfer(II)-Komplex **29** (Abb. 3.66) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Darin ist das Kupfer(II)-Zentralatom κ^3 -mäßig von einem **dmpzma**-Liganden und einem Wassermolekül quadratisch-pyramidal umgeben. Eine erweiterte Betrachtung der Koordinationssphäre mit den axial koordinierten Perchlorat-Anionen führt zu einer verzerrt-oktaedrischen Geometrie. Die Winkel innerhalb des äquatorial koordinierenden **dmpzma**-Liganden betragen $82.50(6)^\circ$ (N3-Cu1-N1), $82.09(6)^\circ$ (N5-Cu1-N1) und $164.59(7)^\circ$ (N3-Cu1-N5), wohingegen die Winkel zwischen den Ligand-Donoren und dem koordinierten Sauerstoffen des Perchlorats $90.19(6)^\circ$ (N3-Cu1-O2), $94.88(6)^\circ$ (N5-Cu1-O2) und $109.57(6)^\circ$ (N1-Cu1-O2) betragen. Die Winkel zwischen dem ebenfalls äquatorial koordinierten Wasser und den *N/O*-Donoren liegen bei $98.96(6)^\circ$ (N3-Cu1-O1), $96.02(6)^\circ$ (N5-Cu1-O1), $84.26(6)^\circ$ (O1-Cu1-O2) und $166.13(6)^\circ$ (O1-Cu1-N1). Weitere kristallographische Daten befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 9).

Die Metall-Ligand Bindungsabstände für die *N*-Donoren liegen bei 1.9601(16) Å (Cu1-N3), 1.9747(16) Å (Cu1-N5) und 2.0743(16) Å (Cu1-N1). Die Distanz zum koordinierten Wasser

liegt bei 1.9797(14) Å (Cu1-O1) und für die Sauerstoffe des verbrückenden Perchlorat-Anions bei 2.4178(15) Å (Cu1-O2) und 2.613 Å (Cu1-O3).

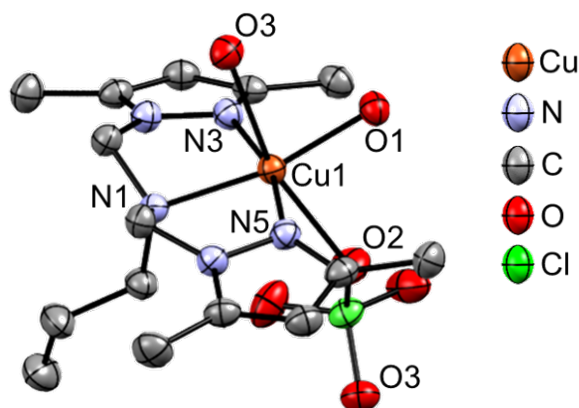


Abb. 3.66: Kristallstruktur des Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmpzma})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**29**). Wasserstoffatome und die ClO_4 -Anionen, sofern nicht koordiniert, sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Dass die Kristallstruktur (Abb. 3.66) nur ein koordiniertes Wassermolekül besitzt, könnte damit zusammenhängen, dass der sterische Anspruch durch die Methylgruppen am **dmpzma**-Liganden höher ist. Anhand der Kupfer(II)-Perchlorat-Kristallstrukturen ist ersichtlich, dass die beiden Liganden κ^3 -mäßig binden, was möglicherweise vorteilhaft für die Bildung eines μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes sein könnte. Die Hemilabilität des **pzma**-Liganden konnte anhand der unterschiedlichen Bindungsmodi für Kupfer(I) und Kupfer(II) an dieser Stelle bewiesen werden.

3.3.8 Kristallstrukturen der Kupfer(II)-Komplexe: Chlorido-Verbindungen

Neben der Kristallisation mit Kupfer(II)-Perchlorat-Hexahydrat als Präkursor wurde zeitgleich auch versucht mit Kupfer(II)chlorid-Dihydrat Kristalle mit den Liganden **17** und **18** zu erhalten. Zu Beginn der Kristallisationsversuche wurde erneut Methanol als Lösungsmittel gewählt, jedoch kam es auch hier zu einer Zersetzung des Liganden, weshalb bei erneuten Versuchen Acetonitril eingesetzt wurde (Abb. 3.67). Es konnten drei verschiedene Kristallstrukturen erhalten werden, die neben der bereits gezeigten κ^3 -Koordination des **pzma**-Ligandentyps auch die flexible Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Komplexe zeigte. Hierbei konnten einerseits der Kupfer(II)-Komplex für **pzma** (Abb. 3.68) und andererseits die zwei Polymorphe für den Komplex mit **dmpzma** isoliert und charakterisiert werden.

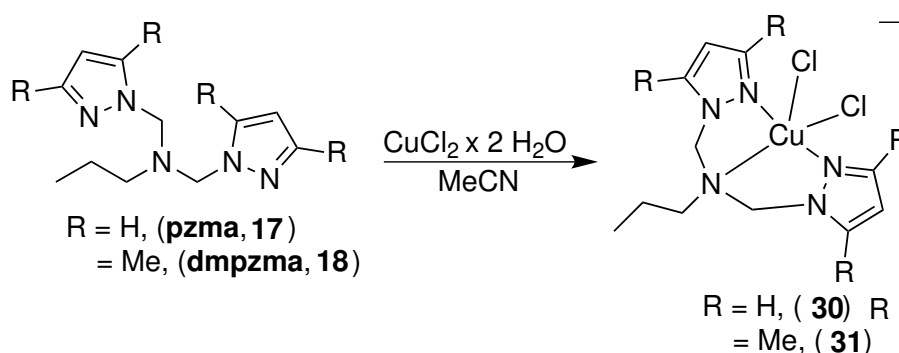


Abb. 3.67: Kristallisation des Kupfer(II)-Komplexes mit **pzma** und **dmpzma** als Ligand in Acetonitril mit dem Präkursor $\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

Der grüne Kupfer(II)-Komplex **30** (Abb. 3.68) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheitszelle liegen hierbei zwei voneinander unabhängige Komplexe vor. Im ersten Komplex (Abb. 3.68, links) ist das zweifach positiv geladene Zentralatom verzerrt-trigonal-bipyramidal umgeben von einem κ^3 -bindenden **pzma**-Liganden und zwei Chlorido-Liganden. Letztere liegen mit dem tertiären Amin in einer äquatorialen Ebene. Die beiden Pyrazol *N*-Donoren besetzen die axialen Positionen.

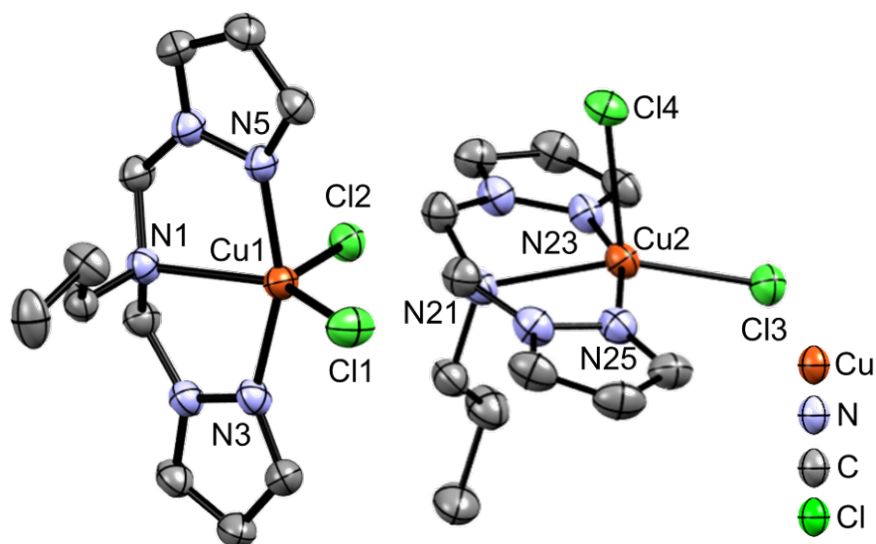


Abb. 3.68: Kristallstruktur des Kupfer(II)chlorid-Komplexes $[\text{Cu}(\text{pzma})\text{Cl}_2](30)$. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Komplexe (links, rechts). In einem davon (links) ist die Propylgruppe ungeordnet. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Im zweiten Komplex der Elementarzelle (Abb. 3.68, rechts) liegt das Kupfer(II)-Zentrum in einer verzerrt-quadratisch-pyramidalen Geometrie vor, wobei äquatorial der **pzma**-Ligand

über alle drei *N*-Donoren in κ^3 -Geometrie und ein Chlorido-Ligand (Cl3) koordiniert sind. Der zweite Chlorido-Ligand (Cl4) besetzt die axiale Position.

Beispielhaft wird an dieser Stelle der erste Komplex (Abb. 3.68, links) nähergehend beschrieben. Weitere kristallographische Daten befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 9).

Für die Winkel zwischen den *N*-Donoren des äquatorialen Liganden und dem Metallzentrum wurden folgende Werte ermittelt: $79.99(8)^\circ$ (N3-Cu1-N1), $78.32(8)^\circ$ (N5-Cu1-N1) und $158.16(9)^\circ$ (N3-Cu1-N5). Die Winkel zwischen den *N*-Donoren, dem Kupferzentrum und der Chlorido-Liganden betragen $97.19(6)^\circ$ (N3-Cu1-Cl1), $96.68(6)^\circ$ (N5-Cu1-Cl1), $136.13(6)^\circ$ (N1-Cu1-Cl1), $93.89(7)^\circ$ (N3-Cu1-Cl2), $91.63(7)^\circ$ (N5-Cu1-Cl2) und $98.19(6)^\circ$ (N1-Cu1-Cl2). Der Winkel zwischen den beiden Chlorido-Liganden ist $125.63(3)^\circ$ (Cl1-Cu1-Cl2).

Die Bindungslängen zwischen dem Kupfer(II)-Kation und den *N*-Donoren des Liganden liegen bei $1.952(2)$ Å (Cu1-N3), $1.962(2)$ Å (Cu1-N5) und $2.251(2)$ Å (Cu1-N1). Die Cu-Cl-Bindungslängen sind $2.2531(7)$ Å (Cu1-Cl1) und $2.3522(7)$ Å (Cu1-Cl2).

In der Betrachtung der beiden Komplexe wurde deutlich erkennbar, dass sich die unterschiedlichen Geometrien auf minimale Unterschiede, z. B. Wasserstoffbrückenbindungen vom axialen Chlorido-Liganden zum Pyrazol des Nachbarkomplexes, zurückführen lassen. Hierdurch wurde ersichtlich, dass sehr geringe Energieunterschiede für die unterschiedlichen Geometrien vorliegen müssen, was als weiterer Hinweis auf die flexiblen hemilabilen Eigenschaften des Liganden angesehen werden kann.

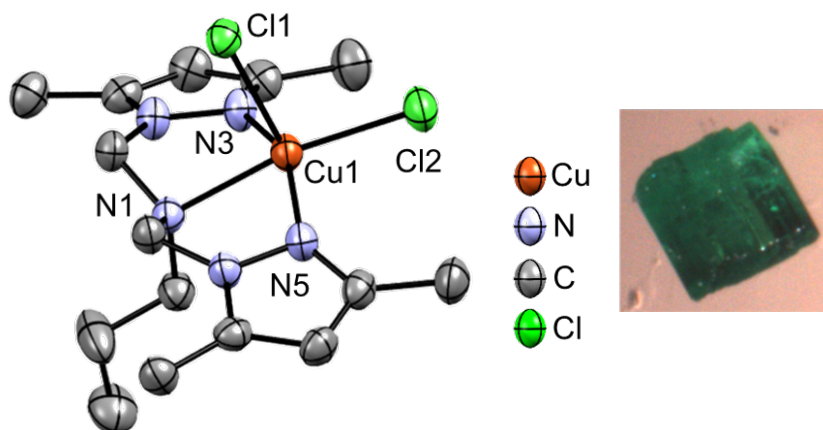


Abb. 3.69: Links: Kristallstruktur des Kupfer(II)chlorid-Komplexes [Cu(dmpzma)Cl₂](31). Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Rechts: Foto des isolierten Kristalls (Block).

Das erste Polymorph des Kupfer(II)chlorid-Komplexes mit **dmpzma**-Ligand konnte durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Kristalle liegen als Blöcke vor. Der grüne Kupfer(II)-Komplex **31** (Abb. 3.69) kristallisiert in der orthorhomb-

bischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Erneut ist das Kupfer(II)-Zentralatom umgeben von einem κ^3 -bindenden **dmpzma**-Liganden und zwei Chlorido-Liganden in einer verzerrt-quadratisch-pyramidalen Geometrie. Der tridentate **pzma**-Ligand befindet sich zusammen mit einem Chlorido-Liganden (Cl2) in der äquatorialen Ebene, wohingegen der zweite Chlorido-Ligand (Cl1) eine axiale Position einnimmt.

Die Winkel zwischen dem Kupfer(II)-Kation und den Donoratomen des **dmpzma**-Liganden liegen bei $78.24(13)^\circ$ (N3-Cu1-N1), $79.11(12)^\circ$ (N5-Cu1-N1) und $152.98(13)^\circ$ (N5-Cu1-N3). Zwischen den N-Donoren und den Chlorid-Anionen sind die Winkel $96.26(10)^\circ$ (N3-Cu1-Cl1), $98.49(10)^\circ$ (N5-Cu1-Cl1), $90.56(9)^\circ$ (N1-Cu1-Cl1), $99.60(10)^\circ$ (N3-Cu1-Cl2), $99.34(9)^\circ$ (N5-Cu1-Cl2) und $167.56(9)^\circ$ (N1-Cu1-Cl2), sowie $101.87(4)^\circ$ (Cl1-Cu1-Cl2) für den Winkel zwischen den Chlorid-Anionen, zu finden.

Die Metall-Ligand Bindungslängen betragen $2.037(3)$ Å (Cu1-N3), $2.026(3)$ Å (Cu1-N5) und $2.121(3)$ Å (Cu1-N1) zwischen den N-Donoren und dem Kation, sowie $2.4948(9)$ Å (Cu1-Cl1) und $2.2387(10)$ Å (Cu1-Cl2) zwischen Kupfer(II) und den Chlorid-Anionen. Wie zu erwarten, ist, aufgrund des Jahn-Teller Effekts, für den axial gebundenen Chlorido-Liganden (Cl1) ein höherer Bindungsabstand zum Zentralatom zu finden.

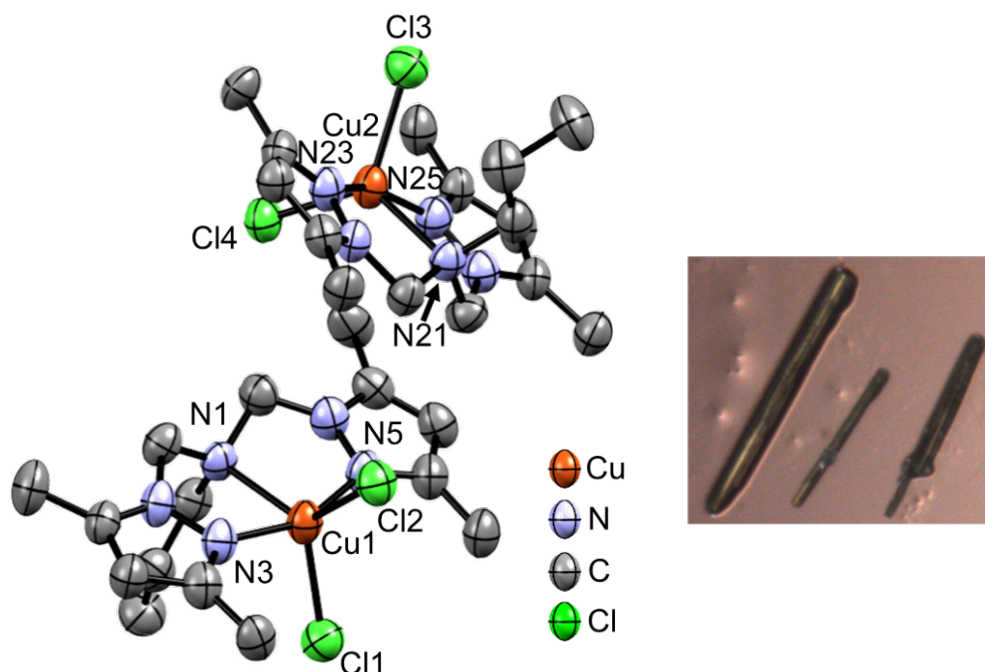


Abb. 3.70: Links: Kristallstruktur des Kupfer(II)chlorid-Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmpzma})\text{Cl}_2]$ (**31**). Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Die Kristalle weisen eine nicht-merohedrische Verzwillung auf. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Rechts: Foto des isolierten Kristalls (Nadeln).

Das zweite Polymorph von **31** (Abb. 3.70) konnte erhalten werden durch Überschichten des

Kristallisationsansatzes, der in Acetonitril gemacht wurde, mit Diethylether. Nach einem Tag bildeten sich nadelförmige Kristalle. Diese grünliche Verbindung **31** (Abb. 3.70) kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kupfer(II)-Kationen sind von einem κ^3 -bindenden **dmpzma**- und zwei Chlorido-Liganden verzerrt-trigonal-bipyramidal umgeben. Wieder liegen im trigonal-bipyramidalen Fall die Chlorido-Liganden und das tertiäre Amin des **dmpzma**-Liganden in einer äquatorialen Ebene, wohingegen die Pyrazole die axialen Positionen besetzen. Eine detaillierte Beschreibung der Strukturverfeinerung und weitere kristallographische Daten befinden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 9).

Beispielhaft wird an dieser Stelle einer der beiden verzerrt-trigonal-bipyramidalen Komplexe genauer beschrieben. Die Winkel zwischen den *N*-Donoren des **dmpzma**-Liganden und dem Zentralatom liegen bei $79.1(2)^\circ$ (N3-Cu1-N1), $79.3(2)^\circ$ (N5-Cu1-N1) und $157.1(3)^\circ$ (N5-Cu1-N3). Zwischen den *N*-Donoren und der Chlorido-Liganden sind die Winkel $97.2(2)^\circ$ (N3-Cu1-Cl1), $98.6(2)^\circ$ (N5-Cu1-Cl1), $114.37(17)^\circ$ (N1-Cu1-Cl1), $94.24(18)^\circ$ (N3-Cu1-Cl2), $93.47(18)^\circ$ (N5-Cu1-Cl2) und $129.03(17)^\circ$ (N1-Cu1-Cl2), sowie $116.60(9)^\circ$ (Cl1-Cu1-Cl2) für den Winkel zwischen den Chlorido-Liganden, zu finden.

Die Metall-Ligand Bindungslängen betragen $1.958(7)$ Å (Cu1-N3), $1.959(7)$ Å (Cu1-N5) und $2.253(6)$ Å (Cu1-N1) zwischen den *N*-Donoren und dem Kation, sowie $2.320(2)$ Å (Cu1-Cl1) und $2.359(2)$ Å (Cu1-Cl2) zwischen Kupfer(II) und den Chlorid-Anionen.

Von den beiden Polymorphen scheint vermutlich die blockartige Form (Abb. 3.69) die thermodynamisch stabile Form zu sein. Wie auch bei den Kupfer(II)-Perchlorat-Komplexen ist auch bei den Kupfer(II)chlorid-Komplexen die κ^3 -Bindung der **pzma**- bzw. **dmpzma**-Liganden eindeutig zu erkennen. Zusätzlich zeigt sich auch, dass die Koordinationssphäre um das Kupfer(II)-Kation sehr leicht modifizierbar bzw. flexibel ist mit dem **pzma**-Ligandendesign, was den hemilabilen Charakter der Liganden bzw. Komplexe weiter unterstreicht.

3.3.9 Vergleich der Katalyse und der Strukturen

In diesem Kapitel werden die TONs der drei **pzma**-Kupfer(I)-Komplexe **22**, **23** und **24** miteinander verglichen (Tab. 6), sowie die strukturellen Erkenntnisse aus den Kristallstrukturen noch einmal erläutert. Vergleicht man die Systeme untereinander, ist zu erkennen, dass sowohl der Kupfer(I)-Komplex mit Hexafluorophosphat **22** als auch der Komplex mit Perchlorat-Gegenion **24** eine sehr ähnliche katalytische Aktivität gegenüber 2,4-DTBP-H aufweisen (14 vs. 15). Nur **23** zeigt eine geringe Aktivität (11), was am höheren sterischen Einfluß der Methylgruppen in Nachbarschaft des Pyrazol *N*-Donors zu liegen scheint.

Tab. 6: TONs für die Umsetzung der drei Substrate mit bidentaten Modellsystemen.

	DPM	23	dmPMP	22	PMP	24	BPM	TMP3
2,4-DTBP-H	0	7	11	14	14	15	21	24
3-TBP-H	-	10	13	11	25	17	22	24
4-MeOP-H	-	18	33	31	34	16	35	48

Gegenüber 3-TBP-H als Substrat war der Kupfer(I)-Perchlorat-Komplex **24** minimal aktiver als der PF₆-Komplex **22**. Sogar der substituierte Komplex **23** war mit einer TON von 10 fast genauso effizient wie **22**. Beim dritten Substrat 4-MeOP-H kam dieses dafür aber mit einer TON von 31 deutlich höher als die beiden anderen Komplexe, die nur etwa die Hälfte der Aktivität erreichten (16 und 18). Die TONs wurden anhand der entsprechenden Absorptionsbande aus den UV/vis-Spektren bestimmt, wobei aber mit den NMR-Spektren aus den HCl-Quenchs, insbesondere mit den Substraten 3-TBP-H und 4-MeOP-H, diese nicht eindeutig in jedem Fall bestätigt werden konnten. Dabei sind im ¹H-NMR in den meisten Fällen die Signale für die Produkte zu erkennen, jedoch in den dazugehörigen ¹³C-NMR-Spektren kaum noch.

Vergleich der **pzma**-Systeme mit den anderen bidentaten Modellsystemen lässt die katalytische Aktivität auf ein ähnliches Niveau einordnen wie die **PMP**-Systeme.

Die katalytische Aktivität der **pzma**-Systeme kann darauf zurückgeführt werden, dass bei den Kupfer(I)-Katalysatoren der hemilabile **pzma**-Ligand κ^2 -mäßig bindet. Damit ähnelt die Struktur den anderen bekannten bidentaten Modellsystemen. Insbesondere an der Kristallstruktur **25** (Abb. 3.59), an dessen Kupfer(I)-Zentrum neben dem κ^2 -gebundenen **pzma**-Liganden noch zwei weitere Acetonitril-Co-Liganden gebunden sind, wird die Ähnlichkeit zu den etablierten Systemen deutlich. Aus diesem Grund wird auch angenommen, dass die neuen Systeme den gleichen katalytischen Zyklus durchlaufen. In dem postulierten Zyklus (vgl. Abb. 3.27) gibt es mehrere Stufen, die auch über einen zweifach positiven Oxidationszustand der Kupferzentren verlaufen, z. B. **cmpd 3** oder **cmpd 4**. Ein hemilabiler tridentater Ligand, der, wie die Kristallstrukturen für die Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe zeigen konnten, je nach Oxidationsstufe des Zentralatoms unterschiedliche Bindungsmodi aufweist, könnte die labilen Intermediate stabilisieren. Um diese Idee zu unterstützen, wurden die Kupfer(II)-Komplexe kristallisiert, die den κ^3 -Bindungsmodus des **pzma**- und **dmpzma**-Liganden zeigen. Da die Bindungseigenschaften der **pzma**-Systeme nun klarer waren, wurde versucht, ein μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Intermediat zu finden.

3.3.10 Tieftemperatur-UV/vis-Messungen und DFT-Rechnungen

Für die Untersuchung der **pzma**-Systeme wurden zwei unterschiedliche Verfahrensweisen gewählt (siehe Abb. 3.71). Zum Einen kann der Kupfer(I)-Komplex verwendet werden, welcher

dann in Aceton, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran gelöst wird und mit O_2 bei tiefen Temperaturen (ca. -90°) versetzt wird. Durch Einleiten des elementaren Sauerstoffs sollte so dann der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex entstehen. Bei der zweiten Verfahrensweise wird der Ligand in der Glovebox in Aceton, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran gelöst, ein Kupfer(I)-Präkursor hinzugegeben und anschließend bei tiefen Temperaturen Sauerstoff eingeleitet und gemessen. Dies hat z. B. den Vorteil, dass die Komplexsynthese und Isolation entfällt, sodass schneller überprüft werden kann, ob das System fähig ist einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex auszubilden. Zusätzlich können auch noch die Präkursoren variiert und der Einfluss verschiedener Gegenionen untersucht werden.^[106, 119]

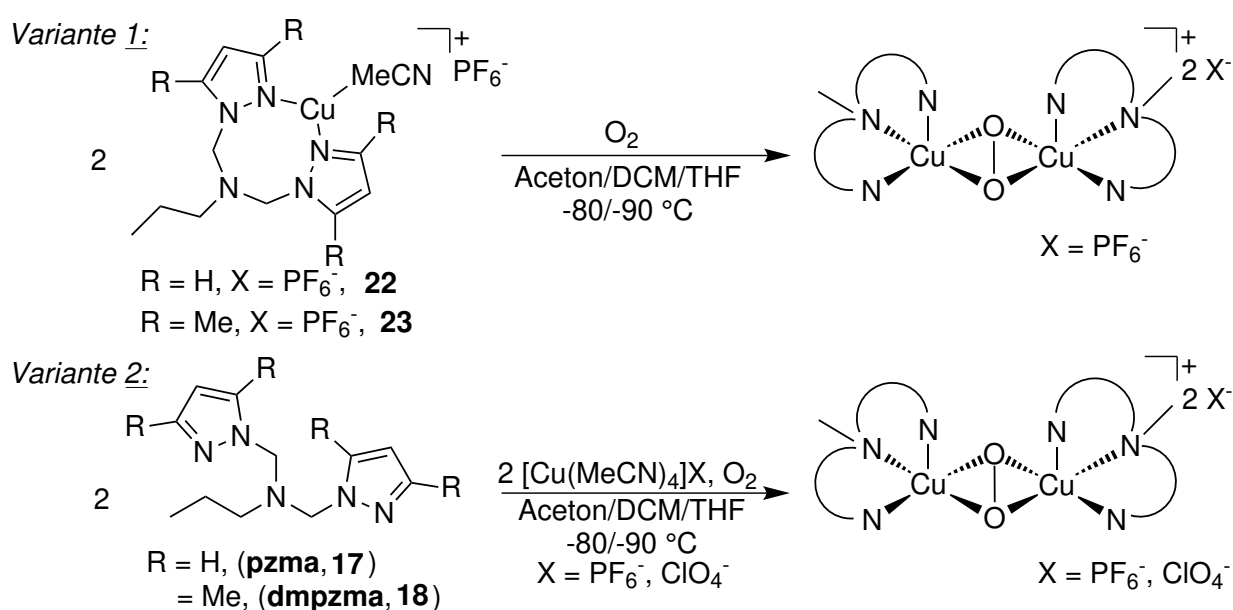


Abb. 3.71: Zwei Verfahrensweisen zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes mit den **pzma**-Systemen.

Zur Untersuchung diente hierbei der Kupfer(I)-Komplex **23** bzw. der **dmpzma**-Ligand, da dieser durch die Methyl-Substituenten am Pyrazolring den Peroxo-Komplex besser abschirmen und dadurch stabilisieren sollte. Zunächst wurde nach Variante 1 verfahren und der entsprechende Kupfer(I)-Komplex **23** verwendet (Abb. 3.72). Dabei wurde eine 0.33 mM-Lösung von **23** in Aceton angefertigt und bei -90°C Sauerstoff eingeleitet. Wie aus den Spektren zu erkennen ist, bildete sich keine Absorptionsbande bei ca. 360 nm aus, sodass eindeutig kein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex detektiert werden konnte. Auch nach der zweiten Variante unter Einsatz des **dmpzma**-Liganden und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ -Präkursor mit Tetrahydrofuran und Aceton konnte kein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex detektiert werden.

Aus diesen Ergebnissen wurde gefolgert, dass der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex nicht entsteht, da er einen fünfgliedrigen Metallazyklus ausbildet, der den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex noch

instabiler macht. Eine ähnliche Beobachtung machten Casella *et al.* mit den Systemen **L66** und **L55**.^[176, 177] Der **L66**-Komplex bildet einen sechsgliedrigen Metallazyklus aus und zeigt die Ausbildung eines Peroxo-Komplexes, wohingegen für den Kupfer-Komplex mit **L55** als Liganden kein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat gefunden werden konnte.^[176, 177] Für das **L55**-System konnte eine höhere Reaktivität festgestellt werden.^[177] Zusätzlich zu dieser Überlegung wurden auch Geometrieoptimierungen für einen zweikernigen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex mit **pzma**-ähnlichen Liganden durchgeführt (Abb. 3.73).

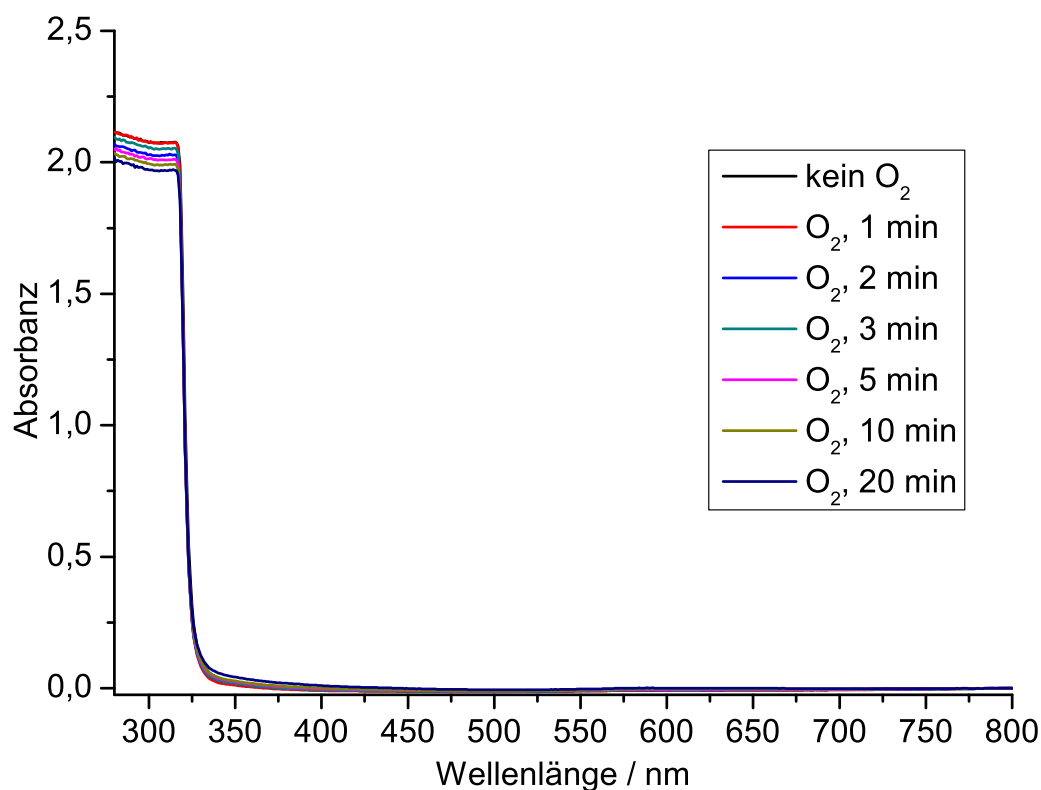


Abb. 3.72: Tieftemperatur-UV/vis-Messung des **dmpzma**-Systems in Aceton; 0.33 mM-Lösung; $l = 1\text{ cm}$.

Basierend auf einer modifizierten (leicht verkürzten)² Variante des Ligandengerüsts sollte die Fähigkeit der Ausbildung eines Peroxo-Komplexes grob einzuschätzen sein. Aus den DFT-Rechnungen mit einer derart modifizierten Variante des **pzma**-Systems (Abb. 3.73) ist zunächst zu erkennen, dass die **pzma**-Liganden die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplexes nicht begünstigen. Zusätzlich wurde auch eine Geometrieoptimierung des vollständigen **dmpzma**-Systems gemacht (vgl. Abb. 3.74). In dieser Rechnung sieht es so aus, als ob das System einen Bis- μ -oxo-Komplex ausbilden könnte. In optimierten Rechnungen von B. M. Flöser konnte jedoch mit dem **pzma**-Design auch rechnerisch ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -

²Die angewandten Methoden für die DFT-Rechnungen sind in Kap. 7.2 angegeben. Eine leicht modifizierte Verbindung (kürzere Alkylkette) wurde gerechnet, da die Rechenzeit kürzer war und trotzdem das generelle Design getestet werden konnte.

Peroxo-Kupfer(II)-Komplex erhalten werden.^[134] Die Schwierigkeit einen Peroxo-Komplex mit den einfachen Standard-Rechenmethoden zu erhalten, zeigt ebenfalls, dass die Ausbildung mit dem **pzma**-Strukturbild komplex ist. Letztlich konnte in den experimentellen UV/vis-Daten keine Absorptionsbande für ein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat gefunden werden (Abb. 3.72). Für eine katalytische Tyrosinase-Reaktion musste aber ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo ausgebildet werden. Dieses Intermediat konnte im Falle der **pzma**-Systeme jedoch nicht detektiert werden.

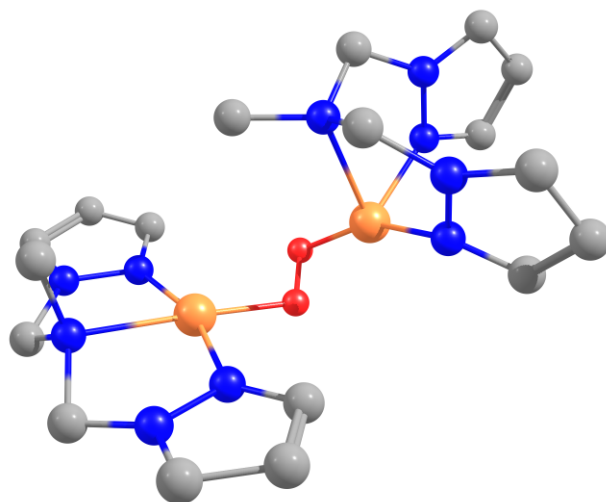


Abb. 3.73: Geometrieoptimierung für das O₂-Addukt eines modifizierten **pzma**-Systems (*trans*- μ -1,2,-Peroxo-Komplex).

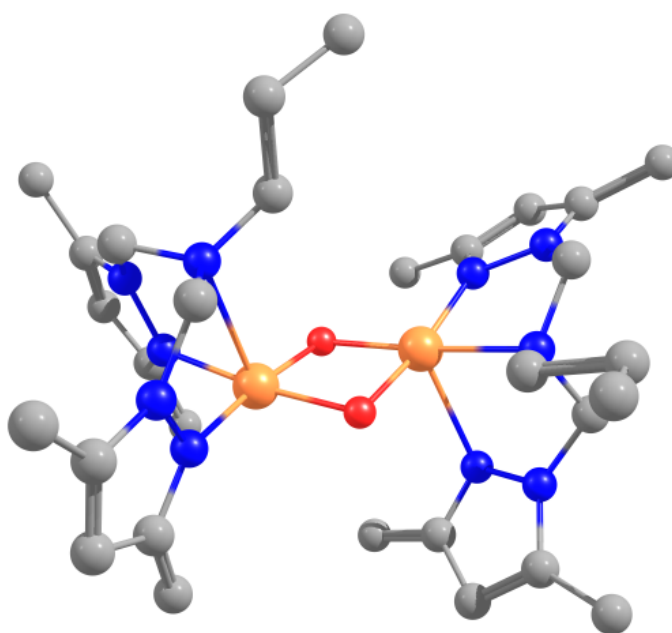


Abb. 3.74: Geometrieoptimierung für das O₂-Addukt mit dem **dmpzma**-System (bis(μ -oxo)-Komplex).

3.4 Pyrazolylethylamin-System - dmpzea

3.4.1 Einleitung und Synthese

Aus den Tieftemperatur-UV/vis-Messungen, dem Vergleich mit den Systemen von Casella *et al.* (**L66** vs. **L55**) und den anfänglichen DFT-Rechnungen der **pzma**-Systeme ergab sich die Annahme, dass ein fünfgliedriger Metallazyklus für den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex nicht förderlich für dessen Ausbildung und Isolierung sein könnte.^[176, 177] Aus diesem Grund wurde das Ligandendesign so verändert, dass ein sechsgliedriger Metallazyklus für den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex entsteht. Dies sollte durch die Liganden Bis(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)amin (**pzea**, **32**) bzw. Bis(2-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)amin (**dmpzea**, **33**) (siehe Abb. 3.75) und die entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe realisiert werden. Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität und der Tieftemperatur-UV/vis-Messungen wurde aber zunächst nur **33** bzw. dessen Kupfer(I)-Komplex untersucht. Der Ligand **pzea** (**32**) wurde primär hergestellt, um ihn am sekundären Amin weiter zu funktionalisieren, sodass ein binukleierender Ligand entsteht (siehe dazu Kap. 4.2.1).

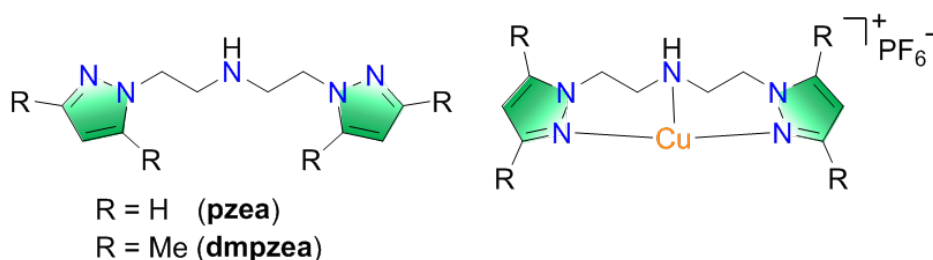


Abb. 3.75: Darstellung der **pzea**-Liganden und Komplexe.

Neben den grundlegenden Überlegungen wurden auch DFT-Rechnungen durchgeführt, um zu überprüfen ob ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex entstehen könnte bzw. wie dieser aussehen würde. Aus der Geometrieoptimierung (siehe Abb. 3.76) ist zu erkennen, dass die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplexes möglich ist.¹ Der Peroxo-Kern ist nicht stark gebogen, sondern nahezu planar. Die Entfernung der beiden Kupfer(II)-Zentren liegt bei 3.59 Å und ist somit passend für einen Peroxo-Komplex. Dies waren in der Tat positive Ergebnisse, die für die Herstellung und Untersuchung des **dmpzea**-Systems sprachen.

Eine Literaturrecherche zu den Systemen ergab, dass es keine Untersuchungen an solchen pyrazolbasierten Systemen in Bezug auf Kupfer/Sauerstoffaktivierung gab. Lediglich einige Untersuchungen mit verschiedenen Kupfer(II)-Salzen (κ^3 -Koordination) und eine Veröffentlichung mit einem Kupfer(I)-Komplex waren zu finden.^[178, 179] In den meisten anderen Studien wurde das Amin weiter funktionalisiert.^[180] Verwandte Ligandendesigns, z. B. die

¹Die Details zur Methode der Geometrieoptimierung sind in Kap. 7.2 zu finden.

Substitution von Pyrazol mit Pyridin, beschäftigen sich mehr mit Kupfer/Sauerstoffaktivierung, aber keines der Systeme behandelte die Tyrosinase-Modellchemie.^[182, 183]

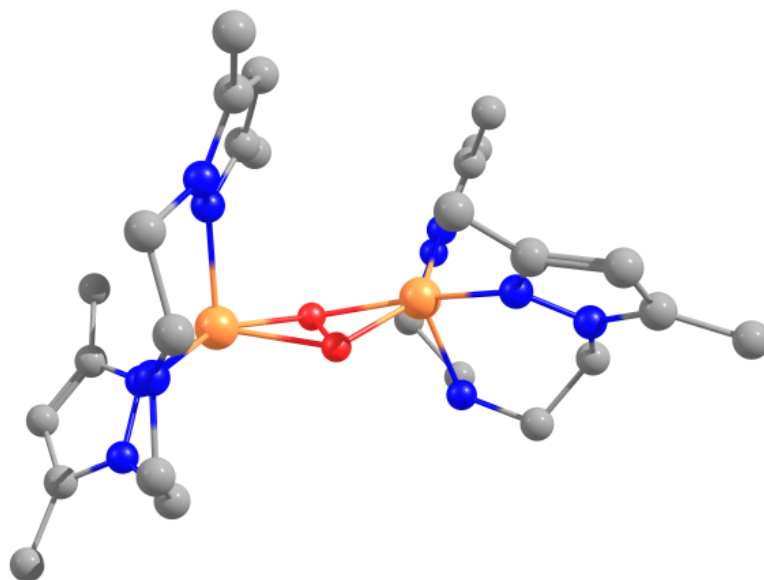


Abb. 3.76: Geometrieoptimierung für den Peroxo-Komplex mit dem **dmpzea**-System.

Die Synthese der beiden Liganden **32** und **33** war literaturbekannt, sodass beide nach der Vorschrift von Ogorodnikov *et al.* hergestellt wurden (siehe Abb. 3.77).^[179]

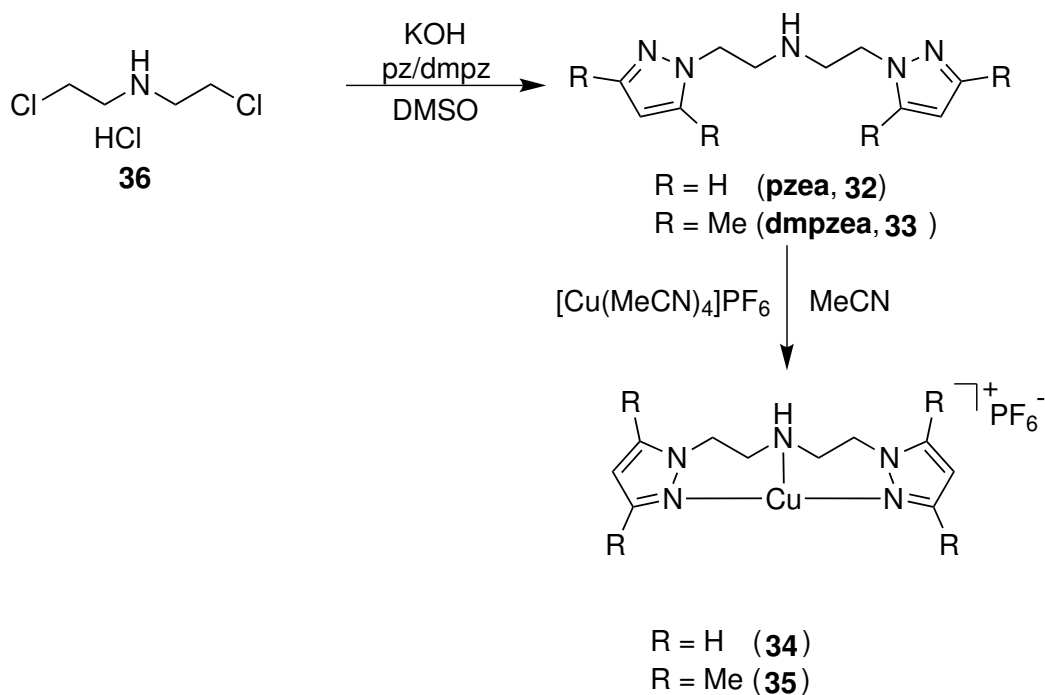


Abb. 3.77: Synthesestrategie für die Darstellung der **pzea**-Liganden und deren Kupfer(I)-Komplexe **34** und **35**; pz = 1*H*-Pyrazol, dmpz = 3,5-Dimethyl-1*H*-Pyrazol.

Dafür wurde zunächst 1*H*-Pyrazol bzw. 3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol in DMSO mit Kaliumhydroxid deprotoniert, Bis(chloroethyl)amin Hydrochlorid (**36**) hinzugegeben und die Reaktionslösung bei 60 °C für 5 h gerührt, sodass die nukleophile Substitution mit dem deprotonierten Pyrazol ablaufen konnte. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde der entsprechende **pzea**- (**32**) bzw. **dmpzea**-Ligand (**33**) isoliert und dann mit dem Präkursor $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (**CuP**) in einem 1:1-Verhältnis komplexiert. Dadurch konnten die Kupfer(I)-Komplexe **34** bzw. **35** erhalten und untersucht werden. Im Kupfer(I)-Komplex **35** bindet der Ligand κ^3 -mäßig, was am Fehlen der Acetonitril-Liganden im NMR-Spektrum festgestellt und anhand einer Kristallstruktur von Borovik und Sorrell (mit BF_4 -Gegenion) bestätigt wurde.^[178] Somit zeigen die Liganden **pzea** (**32**) bzw. **dmpzea** (**33**) keine hemilabilen Eigenschaften.

3.4.2 Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H

Um zu überprüfen, ob der Kupfer(I)-Komplex **35** mit **dmpzea** als Ligand auch katalytisch ist, wurde eine Oxygenierung mit dem Substrat 2,4-DTBP-H durchgeführt (siehe Abb. 3.78). Diese wurde wie in Kap. 3.1.2 beschrieben ausgeführt.

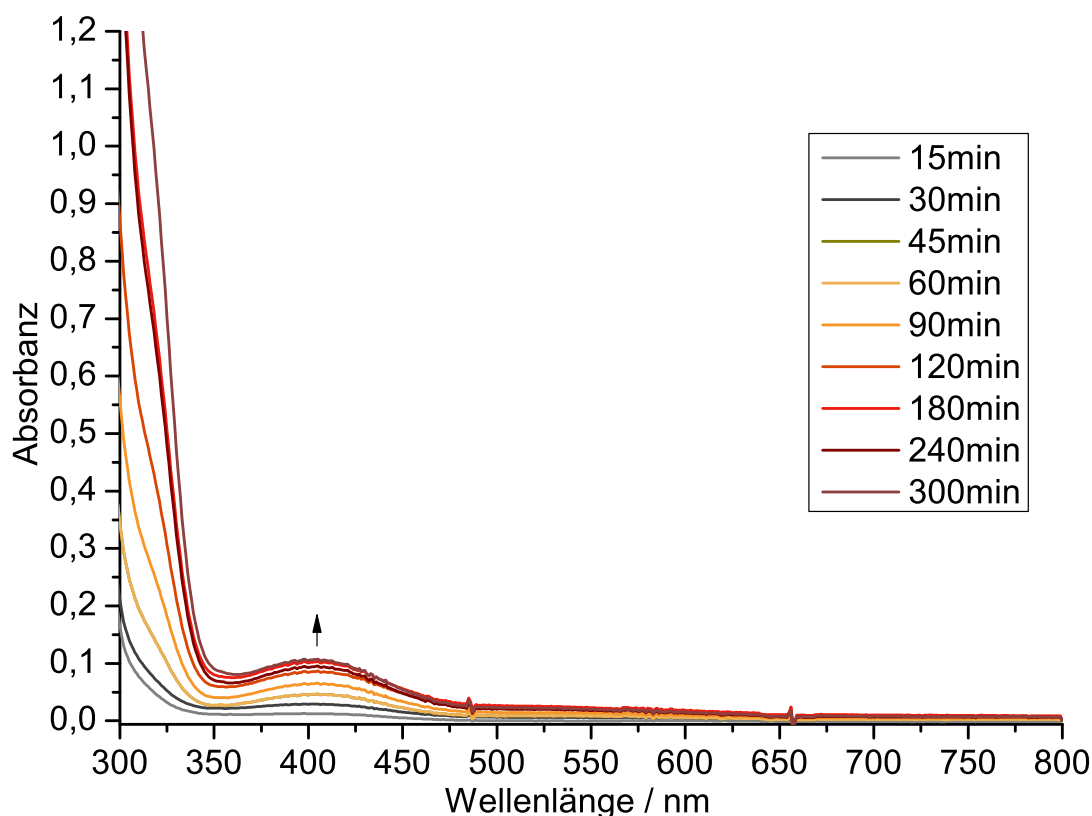


Abb. 3.78: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmpzea})\text{PF}_6$ in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Die Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Kupfer(I)-Katalysator **35** erreicht eine TON von 2 nach 5 h. Somit zeigte das System lediglich eine sehr geringe katalytische Aktivität. Der Kupfer(I)-Komplex **34** wurde für die Veröffentlichung von R. Jurgeleit hergestellt und auch mit 2,4-DTBP-H untersucht.^[172, 181] Dieser zeigte ebenfalls nur eine geringe TON von 2 nach 5 h.^[172]

3.4.3 Tieftemperatur-Messungen

Um die Annahme zu bestätigen, dass ein sechsgliedriger Metallzyklus für die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ für das **dmpzea**-System nun besser zu detektieren sein sollte als der fünfgliedrige Metallzyklus für das **pzma**-System, wurden Tieftemperatur-UV/vis-Messungen durchgeführt (Abb. 3.79). Die Messung wurde mit einer 2 mM Lösung des Kupfer(I)-Komplexes **35** in Aceton durchgeführt.

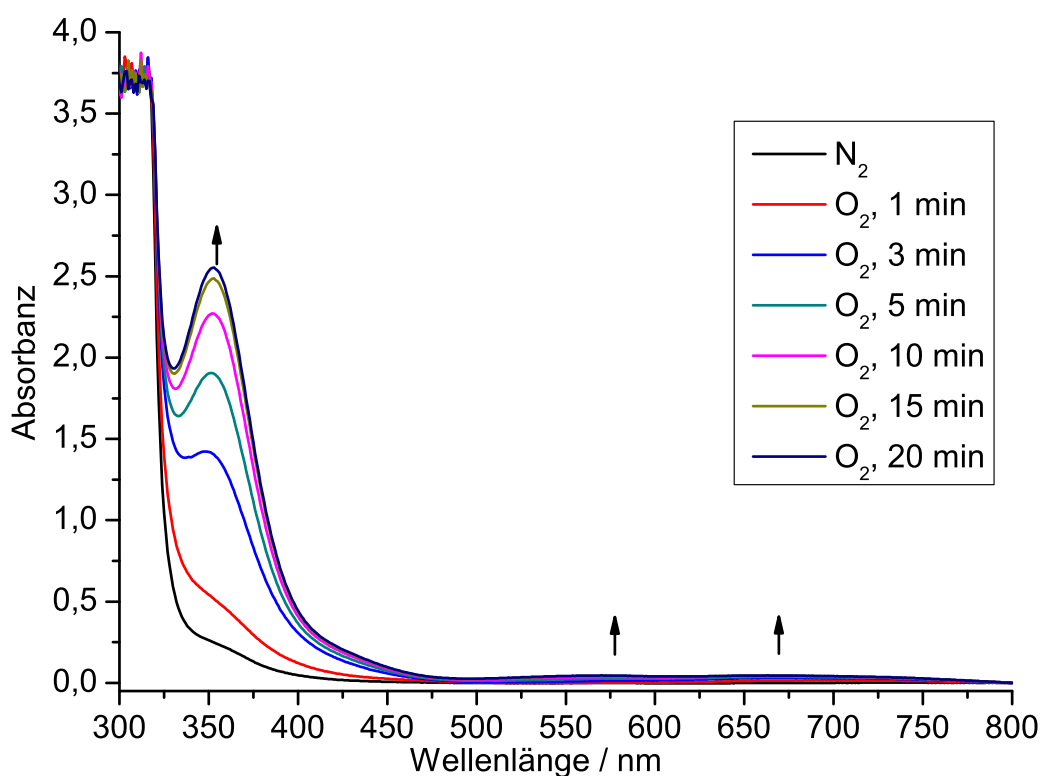


Abb. 3.79: Tieftemperatur-UV/vis-Messung des **dmpzea**-Systems in Aceton; 2.0 mM-Lösung; $l = 1\text{ cm}$.

Nach Kühlen der Küvette auf -90°C und Einleiten von elementarem Sauerstoff nahm eine Absorptionsbande bei 353 nm langsam über einen Zeitraum von 20 min zu. Daneben nahmen zusätzlich auch Absorptionsbanden bei 570 nm und 663 nm geringfügig zu. Die Entstehung der Absorptionsbanden kann als guter Hinweis für die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-}$

Kupfer(II)-Komplex gedeutet werden. Die Ausbeute für den binuklearen Peroxo-Komplex beträgt ca. 12.7 %, wenn davon ausgegangen wird, dass generell die Absorptionsbande bei ca. 360 nm einen Extinktionskoeffizienten von ca. 20000 L mol⁻¹ cm⁻¹ für einen μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex beträgt.^[123, 135] Ein Vergleich des neuen tridentaten Systems **dmpzea** mit anderen bisher untersuchten Modellsystemen (siehe Tab. 7), zeigt, dass das **dmpzea**-System zu den Systemen gehört, die ein stabileres Peroxo-Intermediat ausbilden.

Tab. 7: Ausbeuten von verschiedenen Peroxo-Komplexen mit Modellsystemen aus dem AK Tuczek; gemessen bei tiefen Temperaturen (-80 bis -90°C).

System	Lösungsmittel	Wellenlänge / nm	Ausbeute / %
L_{py}1	Aceton	355, 545	4.2
dmBPM	Aceton	355, 540, 680	5.8
L_{oL}3	Aceton	335, 510	8.3
BIMZ	DCM	333, 600	7.6
dmpzea	Aceton	353, 570, 663	12.7
PMP	THF	354	19.8

Somit konnte gezeigt werden, dass der hemilabile Charakter der **pzma**-Liganden zu einer Reaktivität führte, aber die Detektion des Kupfer/Sauerstoff-Intermediats schwierig machte bzw. diese sich nicht, wie erhofft, aufgrund einer möglichen κ^3 -Koordination an Kupfer(II) verbesserte. Mit dem verlängerten nicht-hemilabilen Ligandentyp **dmpzea** konnte zwar ein besserer μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex in höherer Ausbeute detektiert werden, jedoch war die Reaktivität deutlich gesunken. Solange die Systeme aber noch dazu fähig waren eine geringe Tyrosinase-ähnliche Reaktivität auszuüben, ist der Erhalt eines besseren Kupfer/Sauerstoff-Intermediats erstrebenswert, um weitere mechanistische Details aufzuklären.

In dem Prozess der Entwicklung, ausgehend von den **pzma**-Systemen hin zum **pzea**-System, konnte zwar keine Verbesserung der TON beobachtet werden, aber eindeutig eine Optimierung in der Detektion des μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes. Die mononuklearen Systeme stellten die Grundlage für die Suche nach einem Kupfer/Sauerstoff-Intermediat dar. Diese sollten verbrückt werden, um binukleare Komplexe auszubilden (siehe Hauptteil II).

4 Hauptteil II - Binukleare Modellsysteme

4.1 Vorarbeiten

Die wichtigsten Vorarbeiten für die Synthese von binuklearen Kupfer(I)-Komplexen, die dazu fähig sind eine Tyrosinase-ähnliche Reaktion durchzuführen, sind die Systeme von Réglier *et al.*, Casella *et al.* und Bulkowski *et al.* (Abb. 4.1, siehe auch Kap. 1.7,).^[103, 116, 117]

Diese Systeme stellten die Vorbilder für die im Arbeitskreis Tuczec angestrebten binuklearen Zielliganden dar. Das erste System, das nach diesen Vorbildern realisiert wurde, war der Ligand **L_{py}2** bzw. dessen Kupfer(I)-Komplex.^[121]

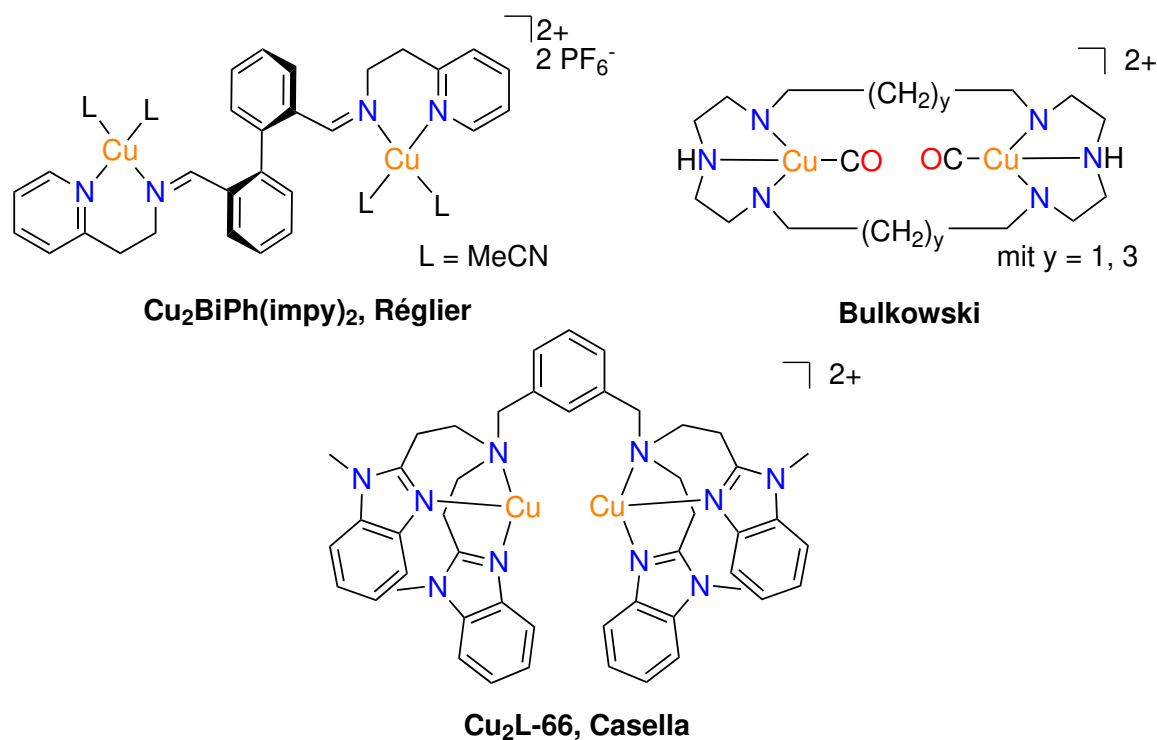


Abb. 4.1: Übersicht der wichtigen binuklearen Tyrosinase Modellsysteme von Réglier, Bulkowski und Casella.^[103, 116, 117]

4.1.1 L_{py}2

Die Herstellung des Liganden **L_{py}2** war eine Rückkehr von den mononuklearen Systemen, wie **L_{py}1**, zu den binuklearen Systemen.^[121] So war der **L_{py}1** ein System, welches vom binuklearen vierzähligen **BiPh(impy)₂**-System von Réglier abgeleitet wurde und dieses wiederum als Vorbild für den **L_{py}2** genommen wurde. Natürlich nicht auf die gleiche Weise, mittels einer Verbrückung zweier Imine über einen Biphenyl-Spacer, sondern über eine

flexible Alkylkette, ähnlich der des Bulkowski-Systems (Abb. 4.2). Die Kettenlänge von Imin *N*-Donor zu Imin *N*-Donor war mit sechs Kohlenstoffen angelehnt an die Anzahl der Kohlenstoffe im System von Réglier.

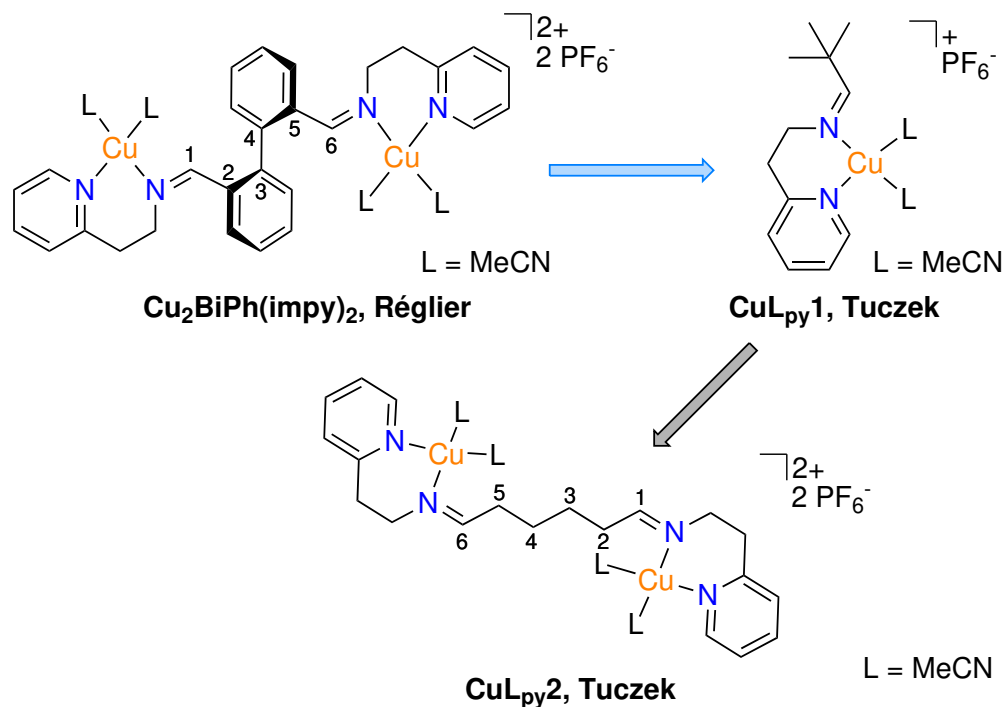


Abb. 4.2: Ursprung des $\text{L}_{\text{py}2}$ -Designs.

Ein verbrücktes System war indes attraktiv, da davon ausgegangen wurde, dass eine Verbrückung und damit ein binuklearer Kupfer-Komplex stabilisierend auf die im Zyklus auftretenden Intermediate wirken sollte. Diese sollten isoliert und charakterisiert werden, um eindeutige Beweise auf den Vorgang der Reaktion zu erhalten. Nicht nur die Intermediate aus dem postulierten katalytischen Tyrosinasezyklus, sondern auch desaktivierende Nebenprodukte wären für ein binukleares System leichter zu isolieren und charakterisieren. Von diesen beiden Zielen ausgehend, also wie genau die Reaktion abläuft und warum die katalytische Aktivität nach einiger Zeit endet, wäre eine gezielte Verbesserung der katalytischen Systeme realisierbar.

Das $\text{L}_{\text{py}2}$ -System zeigte in den von J. Schottenheim veröffentlichten Studien zwar eine katalytische Aktivität mit dem Substrat 2,4-DTBP-H, jedoch fehlten eindeutige Charakterisierungen von Intermediaten.^[121] Die Charakterisierung einer Catecholato-Spezies verlief problematisch, und insbesondere die Detektion eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes konnte nicht realisiert werden.

Alternative Syntheseroute zum $L_{py}2$ -Liganden

Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollte der Ligand $L_{py}2$ erneut hergestellt werden und in Hinblick auf die Ausbildung eines $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes untersucht werden. Die Synthese des Liganden nach der angegebenen Vorschrift stellte sich jedoch als problematisch dar, sodass hierfür eine alternative Syntheseroute gesucht werden musste (Abb. 4.3).^[121]

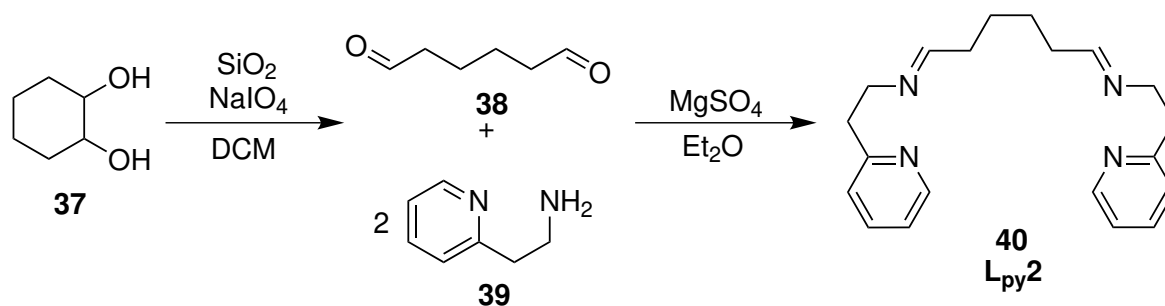


Abb. 4.3: Alternative Synthesestrategie für die Darstellung des $L_{py}2$ -Liganden.

Nach einer Vorschrift von Zi-Chen *et al.* wurde Cyclohexandiol (**37**) oxidativ mit Natriumperiodat in Kieselgel zum 1,6-Hexandial (**38**) gespalten.^[184] Die Reaktion verlief quantitativ. Anschließend wurden zwei Äquivalente 2-Pyridylethylamin (**39**) mit dem Dialdehyd **38** und Magnesiumsulfat als Trocknungsmittel in einer zweifachen Iminkondensation zum Zielliganden N,N' -(Hexan-1,6-diylden)bis(2-(pyridin-2-yl)ethanamin) ($L_{py}2$, **40**) umgesetzt. Dabei konnte eine Ausbeute von 62 % erzielt werden. Durch diese alternative Route konnte der Ligand als farbloses Öl erhalten werden.

Es stellte sich heraus, dass der $L_{py}2$ -Ligand extrem instabil an Luft und selbst unter Inertgas in der Glovebox war, was einerseits an der Veränderung der Farbe des Öls zu erkennen war (von farblos zu gelb) und andererseits auch in den aufgenommenen NMR-Spektren. Nach wenigen Stunden lag der Ligand schon zum Teil zersetzt vor. Offensichtlich aufgrund der Hydrolyse der zweifachen Imin-Funktion. So waren den in 1H -NMR-Spektren nach kurzer Zeit wieder die Signale für das Amin **39** zu erkennen.

Es konnte für die Synthese des $L_{py}2$ -Liganden zwar eine gut anwendbare, alternative Syntheseroute gefunden werden, da sich der $L_{py}2$ -Ligand aber extrem schnell zersetzte, wurde auf weitere Untersuchungen in Bezug auf die Detektion eines $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes zu Gunsten der Synthese von neuen Verbindungen verzichtet. Um ein ähnliches Molekül wie den $L_{py}2$ -Liganden zu untersuchen, wurde eine verkürzte Variante des Liganden hergestellt (Abb. 4.4). In einer Studie von Lumb *et al.* wurde gezeigt, dass ein kürzerer $L_{py}1$ -Ligand (2,2-Dimethylpropyliden)-1-(pyridin-2-yl)methanamin ebenfalls eine katalytische Tyrosinase-Aktivität aufweist.^[108] Eine Verknüpfung der kürzeren, mononuklearen Teilstücke könnte demnach neue Erkenntnisse bringen. Dafür wurde 2-Picolylamin (**41**) anstelle des

2-Pyridylethylamins (**39**) unter den gleichen Bedingungen, wie bei der $L_{py}2$ -Synthese, eingesetzt. Der Ligand **42** konnte erfolgreich erhalten werden, war jedoch, aufgrund der zweifachen Imin-Funktion, ebenfalls sehr hydrolyselabil.

Dennoch wurde mit dem neuen Liganden **42** eine Komplexsynthese durchgeführt. Hierbei trat, neben der Hydrolyselabilität, ein neues Problem auf. In der Masse war lediglich ein Massepeak bei $m/z = 357.114$ ($[CuL]^+$) für den mononuklearen Kupfer(I)-Komplex zu erkennen.

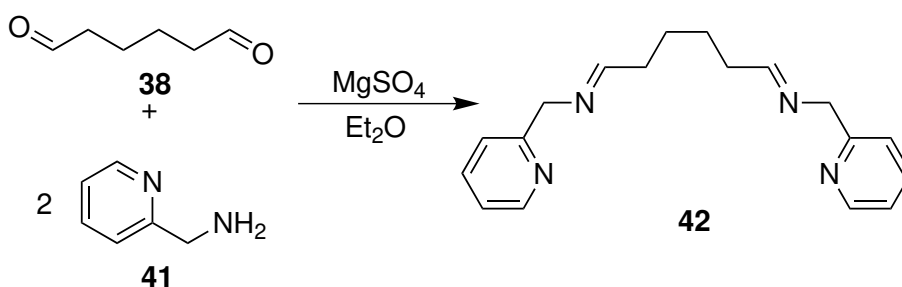


Abb. 4.4: Synthesestrategie für die Darstellung des Liganden **42**.

Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass der binukleare Kupfer(I)-Komplex mit dem tetradentaten Liganden **42** nicht erzeugt werden konnte.

4.1.2 $L_{pz}3^{asym}$

Von J. N. Hamann konnte im Zuge ihrer Dissertation der Ligand **MMO1** realisiert werden (Abb. 4.5).^[185] Der Ligand **MMO1** (**43**) war dazu gedacht, das reaktive Zentrum der partikulären Methan-Monooxygenase nachzustellen. Demnach handelte es sich nicht um einen Liganden für eine Tyrosinase-Aktivität, dennoch sollte auch dieser Ligand einen binuklearen Kupfer(I)-Komplex ausbilden, bevor es zu einer Bildung einer Kupfer-Sauerstoff-Verbindung kommen sollte. Das Ligandendesign ähnelt dem des vorangegangenen Liganden **42** bezüglich der Verbrückung mit einer C4-Alkylkette, die die beiden bidentaten N-Donoreinheiten verbrückt. Insofern stand auch hier das flexible bis(bidentate) Ligandengerüst auf dem Prüfstand und sollte weitere Rückschlüsse auf das Koordinationsverhalten in Bezug auf ein solches Ligandendesign geben. Wie auch mit dem Ligand **42** wurde die Kompleksierungsreaktion mit dem Präkursor Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat (**CuP**) bei Raumtemperatur unter einer N_2 -Atmosphäre in Acetonitril durchgeführt um einen Kupfer(I)-Komplex zu bilden.

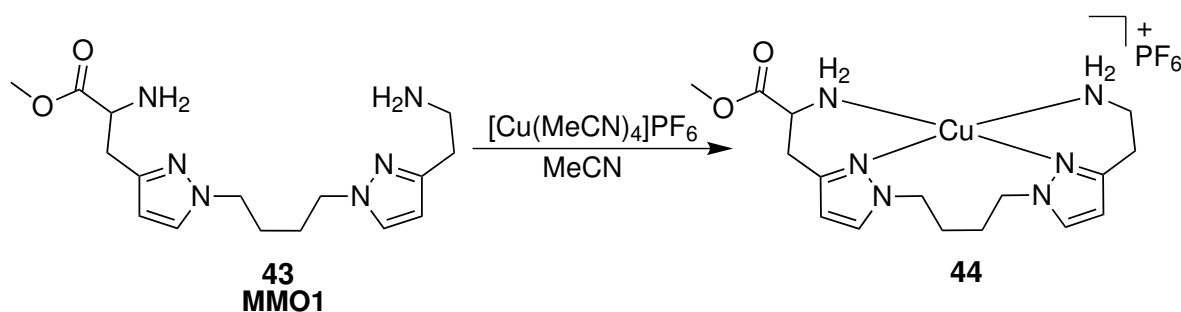
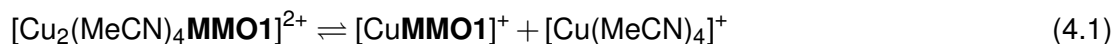


Abb. 4.5: Bildung des mononuklearen Kupfer(I)-Komplexes mit dem Liganden **MMO1**.

Die Untersuchung des Produktes mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie zeigte, dass sich kein binuklearer Komplex gebildet hatte. So wurde im MALDI ein Massepeak von 372.2 m/z ($[\text{CuL}]^+$) mit einem Isotopenmuster für ein Kupferatom detektiert. Demnach bildete sich auch mit dem **MMO1**-Liganden (**43**) ein mononuklearer Kupfer(I)-Komplex (**44**).^[185]

Neben den Massen wurden auch DFT-Rechnungen für den **MMO1**-Liganden von B. M. Flöser durchgeführt, die das Gleichgewicht zwischen einem mononuklearen bzw. binuklearen Kupfer(I)-**MMO1**-Komplex beschreiben sollten.^[134, 185]

Dafür wurden die Spezies aus der folgenden Gleichung untersucht:



Für die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie ergab sich für den Fall des **MMO1**-Liganden ein $\Delta_R G^\circ = -79$ kcal/mol. Das bedeutet, dass das Gleichgewicht weit auf der Seite der mononuklearen Komplexe liegt.

Aus den experimentellen Befunden und theoretisch berechneten Hinweisen ergab sich, dass ein flexibles Ligandendesign, wie der Ligand **42** oder **MMO1**, zu der Bildung von mononuklearen Kupfer(I)-Komplexen neigt. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte kein binuklearer Komplex isoliert werden, sodass nur eine Modifikation des Ligandendesigns als ein Lösungsansatz blieb.

Für das **MMO1**-System wurde ein zusätzlicher Pyridin-*N*-Donor, eingeführt durch eine reduktive Aminierung mit 2-Pyridincarboxyaldehyd, vorgeschlagen, sodass ein bis(tridentater) Ligand erhalten wird.

Für die Verknüpfung der bidentaten Untereinheiten sollten jedoch neue Systeme entwickelt werden.

4.2 Entwicklung neuer Systeme

4.2.1 Flexibles Bis(trident)-Design

Eine Entwicklung neuer Systeme wurde zunächst auf Grundlage der vorangegangenen mononukleierenden Systeme vorgenommen. So wurde für das **MMO1**-System, welches einen mononuklearen Kupfer(I)-Komplex ausbildet, eine Erhöhung der *N*-Donoren auf insgesamt sechs vorgeschlagen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich binukleare Kupfer(I)-Komplexe bilden werden, wenn für jedes Metallzentrum drei *N*-Donoren zur Verfügung stehen. Dies war in zahlreichen Beispielen in der Literatur auch zu sehen, z. B. beim **L66**-System von Casella *et al.* (Abb. 4.1, μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Komplex) oder bei Systemen von Karlin *et al.* (μ -Phenoxy- μ -hydroxo verbrücktes-Kupfer/Sauerstoff-Intermediat; Ligandhydroxylierung), Spiccia *et al.* (Bis- μ -hydroxo-Kupfer(II)-Komplex) und Sessler *et al.* (Abb. 4.6).^[99, 103, 186, 187]

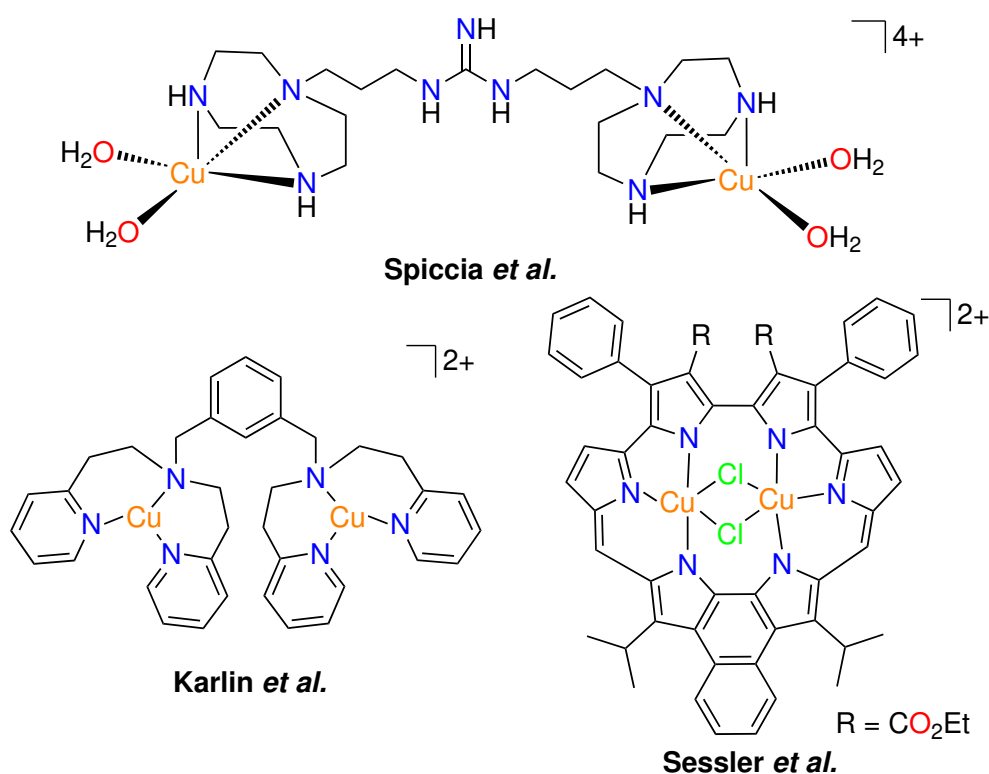


Abb. 4.6: Übersicht einiger binuklearer Kupfer-Komplexe mit hexadentatem Ligandendesign.^[103, 186, 187]

So kommt es beim Einsatz von drei *N*-Donoren je Kupferatom zur Bildung von binuklearen Kupfer(I)-Komplexen. Hierbei ist die Verbrückung dieser tridentaten Untereinheiten hinlänglich variabel. So können die tridentaten Untereinheiten mit einer flexiblen Alkylkette oder auch einer starreren Benzylbrücke oder ähnlichem verknüpft werden.

Ein erstes neues System sollte demnach ein hexadentater Ligand sein, der dem **L_{py2}**-Liganden ähnelt. Hierfür wurde in der Literatur nach verbrückten tridentaten *N*-Donor-Liganden gesucht. Besonders attraktiv waren auf Pyrazol-basierende Systeme, da davon ausgegangen wurde, dass Systeme mit Pyrazol als *N*-Donor eine höhere Reaktivität aufweisen (wie z. B. bei den **BPM**- oder **PMP**-Systemen).^[119, 122, 135] So war das Ligandendesign von Bouwman *et al.* und von Touzani *et al.* interessant für den Aufbau der tridentaten Untereinheiten (Abb. 4.7).^[162, 188] Die von ihnen angewandten Synthesen schienen ebenfalls effizient übertragbar und schnell durchführbar zu sein.^[162, 188] Für die Verbrückung der tridentaten Pyrazoleinheiten wurde eine C6-Alkylkette in Anlehnung an die Kettenlänge des **L_{py2}**-Systems gewählt.

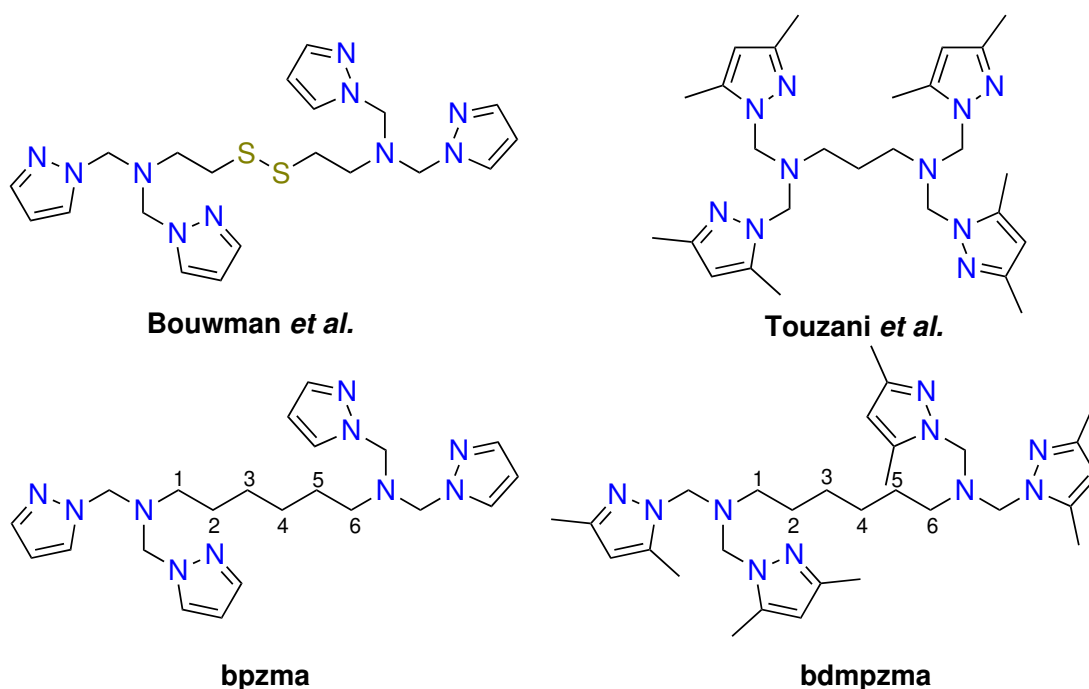


Abb. 4.7: Ligandendesign von Bouwman *et al.* und Touzani *et al.* sowie die neuen bis(tridentaten)-Liganden **bpzma** und **bdmpzma**.^[162, 188]

Somit sollten die Liganden **bpzma** und **bdmpzma** die ersten beiden neuen Liganden sein, die mittels eines bis(tridentaten) Aufbaus binukleare Komplexe ausbilden sollten. Auf der tridentaten Unterheit basieren auch die mononuklearen propylsubstituierten **pzma**-Systeme, die ebenfalls aus diesen Überlegungen entstanden sind (siehe Kap. 3.3).

4.2.2 Starres Bis(bident)-Design

Neben dem ersten Designkonzept für bis(tridentate) Liganden, wurde noch ein zweites Konzept evaluiert, welches gewährleisten sollte, dass pro Kupfer nur eine von zwei biden-

taten Untereinheiten koordiniert. Dafür war es nötig, eine starre Verbrückung bzw. einen starren Spacer zwischen die bidentaten *N*-Donor-Untereinheiten zu platzieren. So musste ein tetradentates System gefunden werden, welches zwei bidentate Untereinheiten so weit voneinander entfernt, dass die jeweils anderen zwei *N*-Donoren nicht gemeinsam an ein einzelnes Kupfer-Zentralatom binden können. Dennoch musste es möglich sein, dass bei einer binuklearen Koordination von zwei Kupferatomen ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex intramolekular auszubilden ist. In der Literatur war ein solches System nicht zu finden, weshalb auf DFT-Rechnungen zurückgegriffen wurde. Was aber aus der Literaturrecherche für diverse starre Systeme hervorging, war, dass diese meist nicht dazu fähig waren intramolekular einen Komplex auszubilden. Kupfer(I) neigt dazu, dass sich bei einem bis(bidentaten) Liganden eine tetraedrische Koordinationsumgebung ausbildet, sodass mononukleare Komplexe in der Form CuL_2 entstehen würden (Abb. 4.8).^[189] Unabhängig von der Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplexes könnte dies bei der Kupfer(I)-Stufe auftreten.

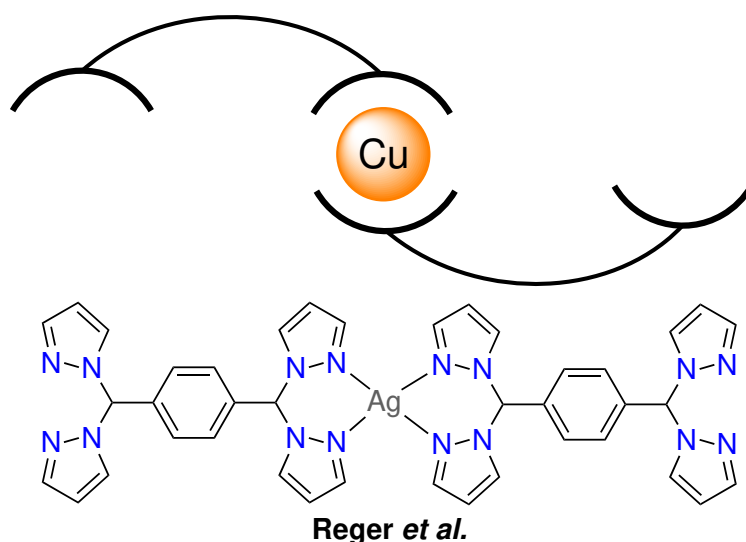


Abb. 4.8: Mögliche Ausbildung von intermolekularen Komplexen mit Kupfer(I)- (schematisch) und von Silber(I)-Salzen.^[189]

Nichtsdestotrotz sollten neue starr verbrückte Systeme evaluiert und mittels DFT-Rechnungen evaluiert werden.³ Dazu sollte einmal ein mononuklearer Kupfer(I)-Komplex mit dem ausgewählten Ligandendesign sowie ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex untersucht werden.

Für das neue starre tetradentate Ligandendesign sollten bidentate Untereinheiten, wie z. B. ein **L_{py}1**- oder **BPM**-Baustein, mit einem starren Spacer verbrückt werden. Als starrer Spacer standen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl (siehe Abb. 4.9). Die Verbrückung sollte möglichst so gewählt werden, dass das System auch einfach synthetisch zugänglich war.

³Details zur eingesetzten Rechenmethode für die Geometrieoptimierung sind in Kap. 7.2 zu finden.

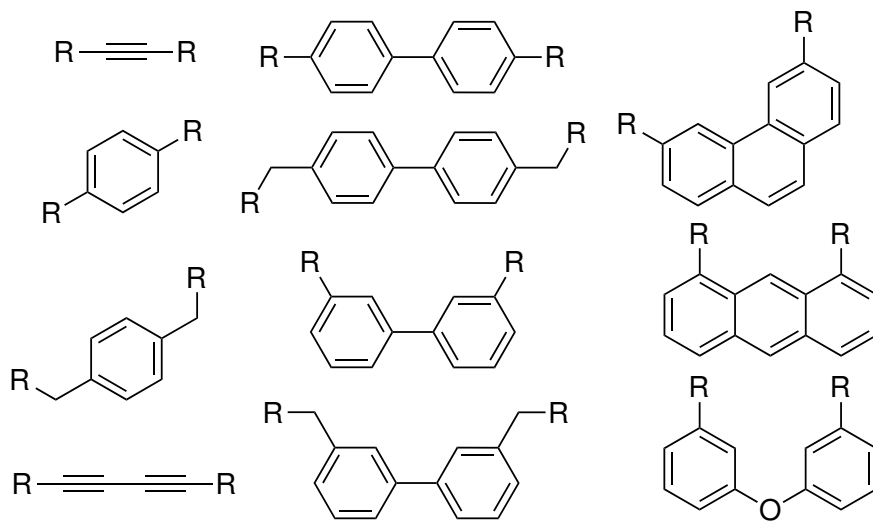


Abb. 4.9: Auswahl der möglichen Spacer zur Verbrückung der bidentaten Untereinheiten (R).

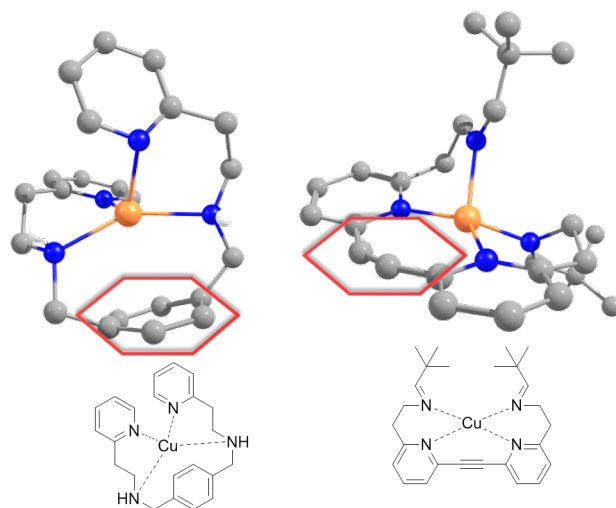


Abb. 4.10: DFT-Rechnungen zum mononuklearen Kupfer-Komplex mit Ethin- und *para*-Xylen-Spacer; in den roten Sechsecken ist gezeigt an welcher Stelle die Struktur unsinnig ist. Für jede Rechnung ist die Strukturformel gezeigt.

Zu den in Abb. 4.9 gezeigten Spacern wurden dann Geometrieoptimierungen angefertigt. Für den Fall, dass sich ein mononuklearer Komplex bilden konnte, wurde das Ligandendesign wieder modifiziert. Bei jeder Geometrieoptimierung war darauf zu achten, dass Bindungslängen und -winkel chemisch sinnvoll waren. In vielen Fällen kam es zu Strukturen, die nicht sinnvoll waren, sodass diese nicht weitergehend untersucht wurden. Im Falle eines mononuklearen Systems war dies so zu deuten, dass es nicht entstehen kann (z. B. Abb. 4.10) und ein zweites Kupferzentrum nötig war.⁴

Ein weiteres Kriterium für die Suche nach einem neuen System war, dass der berechnete

⁴Ausgehend von Startstrukturen an denen alle vier Donor-Atome an ein Kupfer(I)-Zentrum gebunden sind.

$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ möglichst keine oder nur eine sehr schwache *butterfly*-Struktur ausbilden sollte (Abb. 4.11). Wenn die Verbindung eine *butterfly*-Struktur ausbildet, verringert sich die Intensität der Absorptionsbande für den Peroxo-Komplex.^[13]

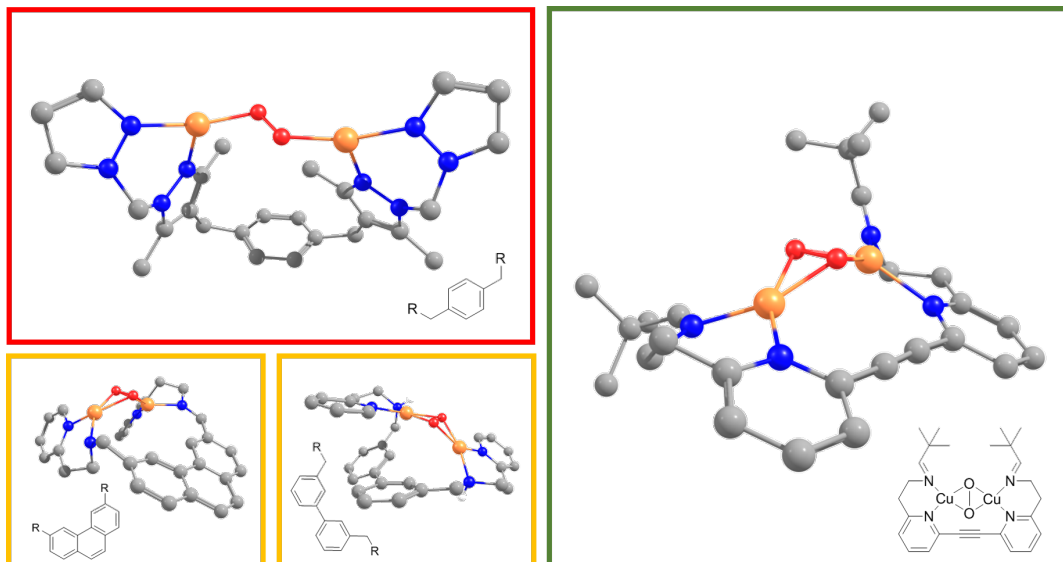


Abb. 4.11: DFT-Rechnungen zu den binuklearen Kupfer(II)-Komplexen mit unterschiedlichen Spacern und Resten.

So ist z. B. in den Fällen mit einem Biphenyl-Spacer (Abb. 4.11, rechter orangener Kasten) ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ berechnet worden, jedoch ist der Spacer, der die beiden bidentaten *N*-Donoreinheiten verbrückt, leicht verdreht und die Peroxo-Einheit verdreht. Mit dem phen-Spacer (Abb. 4.11, linker orangener Kasten) weist der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Komplex}$ nur eine schwache *butterfly*-Struktur auf, aber auch hier ist die Peroxo-Einheit verdreht. Neben den Pyridin/Amin- oder Pyridin/Imin-Varianten als Rest wurden auch **BPM**-ähnliche Strukturen als möglicher Rest für die bidentaten *N*-Donor-Untereinheiten gerechnet. Dass sich nicht immer ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ bilden lässt, ist beispielhaft gezeigt in Abb. 4.11 (roter Kasten).

Der beste Spacer, der sich aus den zahlreichen DFT-Rechnungen herausgestellt hatte, war eine Ethin-Einheit, welche in ersten Versuchen mit einem **L_{py}1**-Rest modelliert wurde (Abb. 4.11, grüner Kasten). Die Pyridin-Einheiten waren über das Ethin verbrückt und blieben somit in einer Ebene. Die starre Struktur bildete das Rückgrat des Gerüsts und wurde von den flexibleren *tert*-Butyl-terminierten Ethylimin-Seitenarmen komplettiert, die den beiden Kupfer(II)-Zentren genug Flexibilität geben sollten, um einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ auszubilden. Die ausgebildete Peroxo-Einheit war zwar nicht komplett planar, sondern bildete eine schwache *butterfly*-Struktur aus, dennoch wurde gefolgert, dass der Ethin-Spacer, rechnerisch als auch synthetisch, die besten Aussichten auf Erfolg aufwies.

4.3 Starre tetradentate Modellsysteme

4.3.1 L_{ethin0}

Aus den DFT-Rechnungen zu den starren bis(bidentaten) bzw. tetradentaten Systemen ergab sich das erste herzustellende Modellsystem L_{ethin0} (**45**). Das neue starre System war im Prinzip ein Ethin-verbrücktes Analogon zum L_{py1} -System (siehe Abb. 4.12).

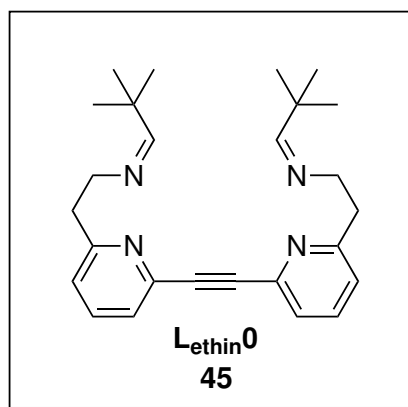


Abb. 4.12: Ligandendesign des L_{ethin0} für ein starres tetradentates Modellsystem basierend auf den L_{py1} und einem Ethinyl als Spacer.

In ähnlicher Weise stellte das L_{ethin0} -System (**45**) auch eine Verbindung zur Masterarbeit von B. Herzigkeit dar, in der ebenfalls der L_{py1} über die Pyridin-Einheit verbrückt werden sollte.^[190] Im damaligen Fall jedoch mit einer C4-Alkylkette über das Pyridin als Analogon zum L_{py2} -System, welches über die Imin-Gruppen verbrückt wurde. Damals konnte eine C4-Alkylkette zwischen den beiden Pyridinen realisiert werden, jedoch war die Funktionalisierung der Seitenarme nicht erfolgreich.^[190] Dabei wurden mehrere Synthesestrategien angewandt, wovon eine auch interessant für die Herstellung des neuen L_{ethin0} -Systems war.

4.3.2 Rückblick auf die Synthesestrategie für den Liganden $L_{\text{py3}}^{\text{sym}}$

Die Syntheseroute für den damaligen Zielliganden $L_{\text{py3}}^{\text{sym}}$ (**46**) aus der Masterarbeit von B. Herzigkeit und für den L_{ethin0} (**45**) beruhten auf einer ähnlichen Idee. Dabei sollten die Pyridin-Einheiten mittels einer Sonogashira-Kreuzkupplung verknüpft werden. Um die Abweichungen und Optimierungen zu den damaligen Synthesen zu erläutern sind im Syntheschema Abb. 4.13 zunächst die Synthesen aus dem damaligen Projekt dargestellt.^[190]

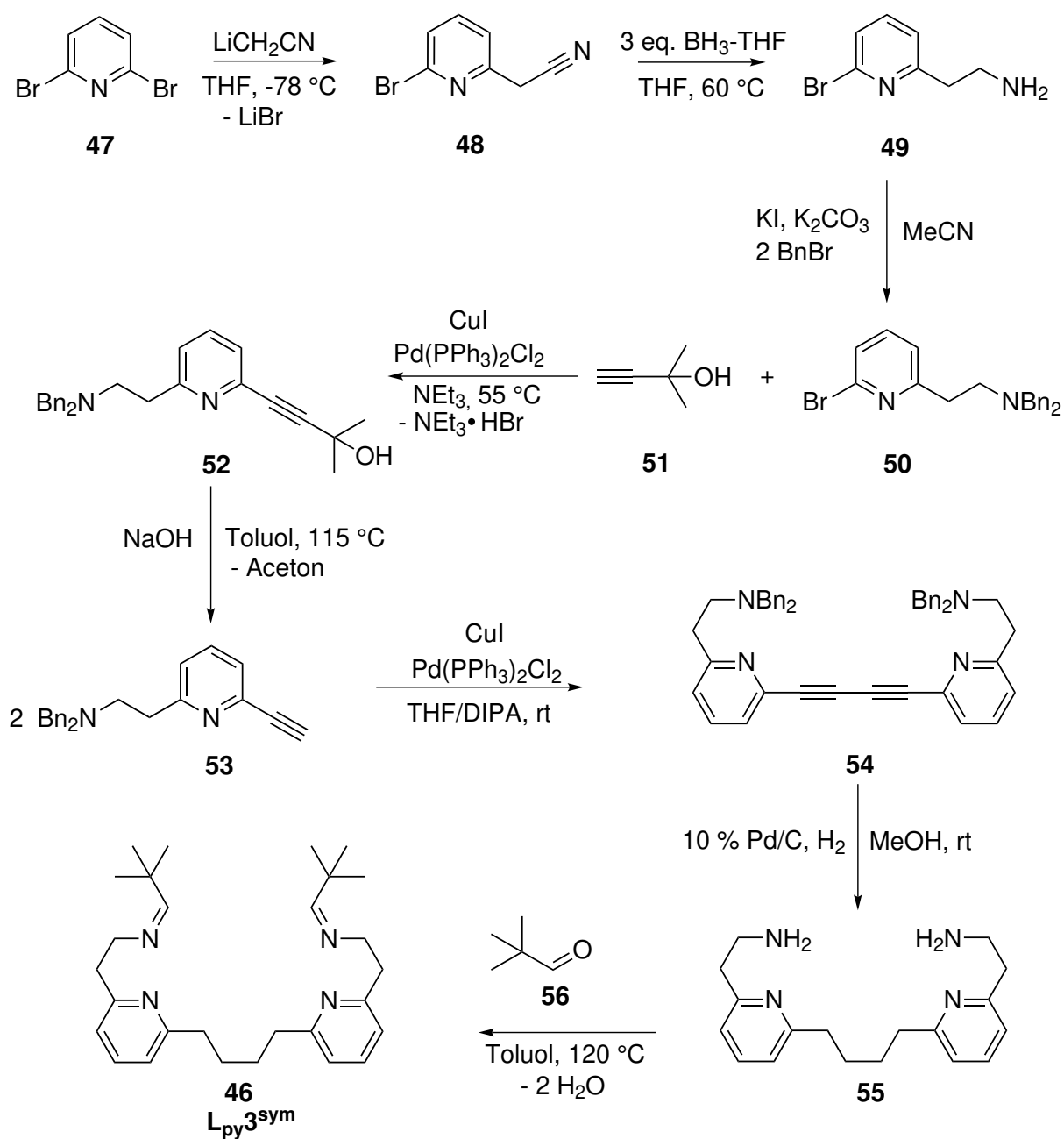


Abb. 4.13: Synthesestrategie für den Liganden $\text{L}_{\text{py}3}^{\text{sym}}$.

Ausgehend vom 2,6-Dibrompyridin (**47**) wurde das Nitril **48** in zwei Schritten nach einer Vorschrift von Skerlj *et al.* 2-(6-Brompyrid-2-yl)ethylamin (**49**) hergestellt.^[191, 192] Im ersten Schritt fand die aromatische Substitutionsreaktion ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) zum Nitril **48** statt und anschließend die Reduktion der Nitrilgruppe zum primären Amin **49**. Um die Löslichkeit desamins **49** zu erhöhen, die Isolierung der Folgeprodukte zu vereinfachen und um Nebenreaktionen desamins zu unterbinden, wurden zwei Benzylschutzgruppen über eine nukleophile Substitutionsreaktion mit Benzylbromid eingeführt.^[193] In einer Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplung wurde das benzylgeschützte Amin **50** und 2-Methyl-4-(6-methylpyridin-2-yl)but-3-in-2-ol (**51**) nach einer

Vorschrift von Hintermann *et al.* zu **52** umgesetzt und mit Kaliumhydroxid zum freien Ethin **53** entschützt.^[194] Mit einer symmetrischen Homokupplung, einer Sonogashira-ähnlichen Reaktion, wurden zwei Äquivalente des Ethins **53** zum diethinyl-verbrückten benzylgeschützten Kupplungsprodukt **54**, in Anlehnung an die Vorschrift von Le Mest *et al.*, umgesetzt.^[195] Im nächsten Schritt sollte mit einer Hydrierung die Diethinyl-Verbrückung reduziert und die Benzyl-Schutzgruppen abgespalten werden, sodass das Diamin **55** erhalten wird. Diese Reaktion führte nicht zum gewünschten Diamin **55**. Lediglich die Diethinyl-Verbrückung wurde reduziert; die Benzylschutzgruppen konnten unter diesen Bedingungen nicht abgespalten werden. So konnte auch die zweifache Iminkondensation mit Pivaldehyd (**56**) zum Zielliganden $L_{py}3^{sym}$ (**46**) nicht durchgeführt werden.

Nichtsdestotrotz zeigt die vorgestellte Strategie zur Herstellung des Liganden $L_{py}3^{sym}$ drei bemerkenswerte Punkte:

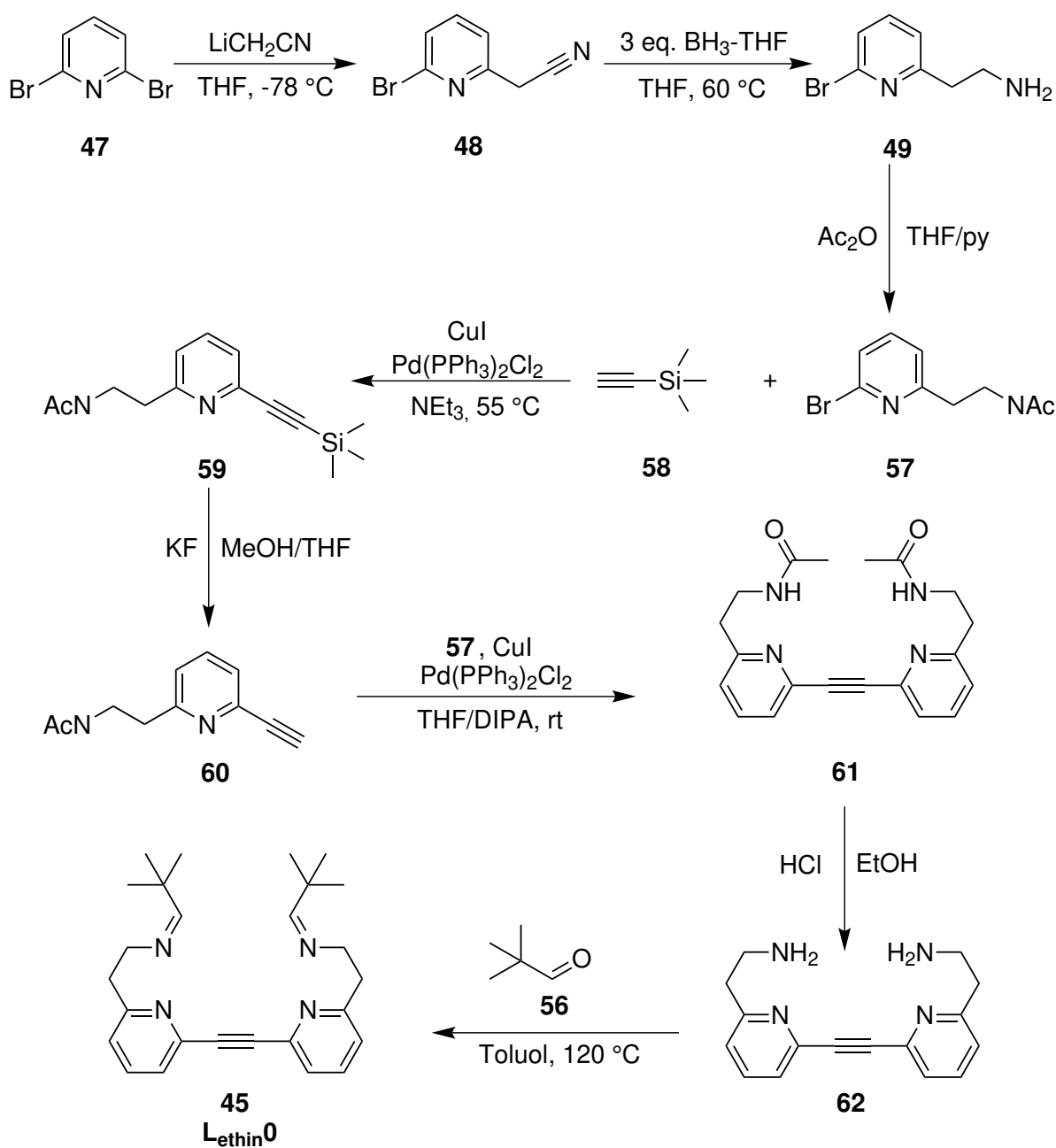
- Funktionalisierung der *ortho*-Position des Pyridins mit einer Ethingruppe ist durch eine Sonogashira-Hagihara-Reaktion leicht zugänglich.
- Funktionalisierung des zweiten Seitenarms kann vorher durchgeführt werden unter Erhalt des Bromids an der *ortho*-Position des Pyridins
- Eine Benzylschutzgruppe eignet sich nicht für die Synthese des L_{ethin0} -Systems.

Der letzte Punkt gilt auch hinsichtlich der Synthese des Liganden $L_{py}3^{sym}$, wonach durch Ersetzen der Benzylschutzgruppe, z. B. mit einer Acetylschutzgruppe, dieses System auch hätte realisiert werden können. Dabei wäre auch noch zu beachten gewesen, dass eventuell ein anderer Sonogashira (z. B. mit Trimethylsilylacetylen) hätte gewählt werden müssen, damit eine Abspaltung des geschützten Ethins nicht basisch abläuft und somit simultan die Acetylschutzgruppen abgespalten werden (orthogonale Schutzgruppen-Strategie).

Die Hydrierung der sorgfältig aufgebauten Diethinyl-Verbrückung wäre an dieser Stelle aber wohl immer noch nötig gewesen, da ein solches starres System kein intramolekulares $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Peroxo hätte ausbilden können, womit für ein funktionierendes binukleares flexibles System erneut ein zusätzlicher *N*-Donor in Form von Pyridin oder Pyrazol notwendig wäre.

4.3.3 Synthesestrategie: L_{ethin0}

Aus den gesammelten Erfahrungen aus den Synthesen zum $L_{py}3^{sym}$ -System (**46**) ergibt sich die Synthesestrategie (Abb. 4.14) für den L_{ethin0} -Liganden (**45**). Ausgehend vom 2,6-Dibrompyridin (**47**) sollte erneut über das Nitril **48** in zwei Schritten das Amin **49** erzeugt werden.^[191, 192] Anstelle einer Benzylschutzgruppe sollte eine Acetylschutzgruppe am primären Amin mit Essigsäureanhydrid in Anlehnung an die Patentvorschrift von Pitts *et al.* eingeführt werden.^[197]

Abb. 4.14: Synthesestrategie für den Liganden **L_{ethin0}**.

Nachfolgend sollte mit dem acetylgeschützten Amin **57** eine Sonogashira-Kreuzkupplung nach der Vorschrift von Lünig *et al.* mit Trimethylsilylacetylen (TMSA, **58**) am Bromid des Pyridins durchgeführt werden.^[198] Die TMS- und acetylgeschützte Verbindung **59** sollte mittels Kaliumfluorid zum freien Ethin **60** entschützt werden und anschließend durch eine zweite Sonogashira-Kupplung mit dem Ethin **60** und Bromid **57** verknüpft werden. Für die zweite Kreuzkupplung zum Erhalt des geschützten Diamins **61** konnte wieder auf die Vorschriften von Le Mest *et al.* und Lünig *et al.* zurückgegriffen werden.^[196, 198] Für die Entschützung der beiden Acetylschutzgruppen zum verbrückten freien Diamin **62** sollte nach einer Vorschrift

von Watterson *et al.* vorgegangen werden.^[199] Im Anschluss daran könnte das primäre Diamin **62** mit **56** in einer zweifachen Iminkondensation zum Zielliganden **45** umgesetzt werden.

Die ersten zwei Reaktionen zum Amin **49** verliefen ohne Problem mit einer Ausbeute von 25 %. Die Schützung mit Essigsäureanhydrid in einer THF/Pyridin-Mischung funktionierte prinzipiell, aber nur mit einer moderaten Ausbeute von 42 %. Die erste Sonogashira-Kreuzkupplung wurde unter erhöhten Temperaturen (55 °C) mit dem Katalysator Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und dem Co-Katalysator Kupfer(I)iodid in Triethylamin und den beiden zu kuppelnden Komponenten **57** und **58** erfolgreich mit einer Ausbeute von 61 % durchgeführt. Für die Entschützung des TMS-geschützten Ethins **59** mit Kaliumfluorid in einer Methanol/Tetrahydrofuran-Mischung konnte eine Ausbeute von 82 % für das freie Ethin **60** erreicht werden. Die zweite Kreuzkupplung wurde mit dem freien Ethin **60** und dem Bromid **57** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran und Diisopropylamin (DIPA) oder mit Triethylamin in einer prinzipiell erfolgreichen Reaktion durchgeführt werden, jedoch war die Ausbeute mit lediglich 19 % schlecht. Eine Optimierung des zweiten Reaktionsschrittes könnte für die Kreuzkupplung durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erreicht werden. Die Entschützung des gekuppelten acetylgeschützten Diamins **61** mit konzentrierter Salzsäure in Ethanol führte nicht durch Entschützung zum freien Diamin **62**. Da bei der Entschützungreaktion die Verbindung **61** komplett verbraucht wurde (24 mg), musste dieses zunächst wieder hergestellt werden. Vorher sollte jedoch eine zuverlässige Methode zur Entschützung der Acetylschutzgruppe gefunden werden.

4.3.4 Schützung und Entschützung mit einer Acetylschutzgruppe

Für die Suche nach einer geeigneten Entschützung wurde aufgrund der hohen Ähnlichkeit zum eingesetzten Bromid-Baustein **49** 2-Pyridylethylamin (**39**), welches schon bei den **L_{py}2**-Synthesen verwendet wurde, für eine *proof of principle*-Reaktion eingesetzt (Abb. 4.15). Zusätzlich zur Entschützung bestand die Möglichkeit auch die Schützung nähergehend zu untersuchen und eine potentiell geeignetere Reaktion zu finden. Zunächst wurde, wie auch bei der vorherigen Amin-Komponente, die Schützung mit Essigsäureanhydrid in einer Tetrahydrofuran/Pyridin-Mischung nach der Vorschrift von Pitts *et al.* durchgeführt, um sicher zur acetylgeschützten Verbindung **63** zu kommen.^[197]

Anschließend wurden zwei Vorschriften zur Schützung erprobt. In der Ersten, eine Patentvorschrift von M. P. Trova und A. Wissner, wurde Essigsäureanhydrid mit 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in Pyridin umgesetzt.^[200] Dabei konnte das acetylgeschützte Amin **63** nicht erhalten werden.

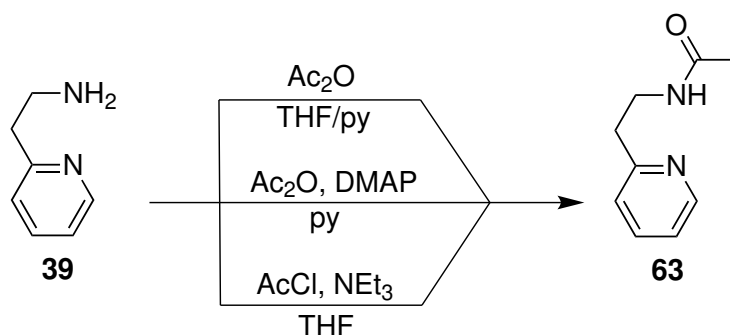


Abb. 4.15: Acetyl-Schützungsreaktionen mit 2-Pyridylethylamin.

In der zweiten getesteten Vorschrift von Pluth *et al.* wurde das Amin **39** mit einer 1 M-Lösung Acetylchlorid mit Triethylamin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt.^[201] Hierbei konnte das acetylgeschützte Produkt **63** in hervorragender Ausbeute von 84 % erhalten werden. Die einfache Reaktionsdurchführung, milden Bedingungen und gute Ausbeute für die Reaktion mit Acetylchlorid sollte definitiv auf die Reaktionen zu den **L_{ethin}0** übertragen werden.

Für die Entschützung von **63** wurden neben erneutem Testen der vorher erprobten Methode noch drei weitere Versuche in Anlehnung an die Vorschrift von Watterson *et al.* gemacht (Abb. 4.16).^[199] Im Ersten wurde, anstatt konzentrierter Salzsäure, einmal 2 M Salzsäure in Ethanol und ein weiteres Mal 4 M Salzsäure in Dioxan zur Entschützung verwendet. Bei all den Versuchen, die für die Abspaltung der Acetylschutzgruppe im sauren Milieu mit Salzsäure durchgeführt wurden, konnte jedoch kein freies Amin isoliert werden.

In Anlehnung an die Vorschrift von Marcin *et al.* wurde eine basische Entschützung des Acetyls **63** mit 5 M Natriumhydroxid-Lösung in einem 1:1-Verhältnis von Wasser/Ethanol geprüft. Nach 7 h Refluxieren der Reaktionslösung und Aufarbeitung konnte das freie Amin **39** wieder erhalten werden.^[202]

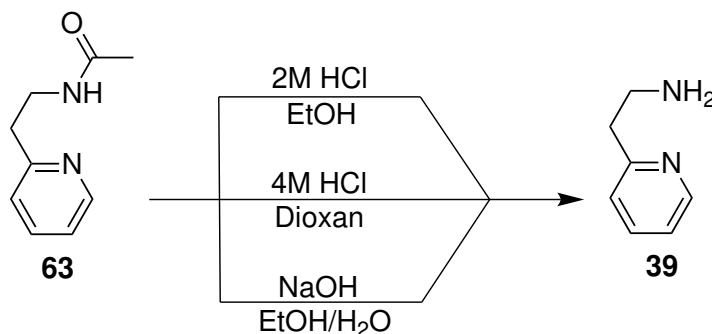


Abb. 4.16: Entschützensreaktionen zum Erhalt des 2-Pyridylethylamins.

An dieser Stelle war nun eine Möglichkeit gefunden, wie auch das Diamin **62** hätte entschützt

werden können, jedoch wurden die gefundenen Optimierungen nicht mehr auf den eigentlichen Synthesepfad für den Liganden **L_{ethin0}** übertragen, denn zur gleichen Zeit konnte das neue, theoretisch bessere System **L_{ethin1}** hergestellt werden.

4.3.5 **L_{ethin1}**

Während die ersten Syntheseschritte für den **L_{ethin0}**-Liganden durchgeführt wurden, wurde mittels DFT-Rechnungen ein weiteres potentiell interessantes System berechnet (Abb. 4.18). Erneut stand auch bei diesem Design eine Verknüpfung der Pyridine mittels einer Ethinyl-Verbrückung im Mittelpunkt. An Stelle des terminalen *tert*-butylsubstituierten Imins als zweites *N*-Donoratom für die jeweilige bidentate Untereinheit, wurde ein Pyrazol als *N*-Donor eingeführt (Abb. 4.17). Damit ist der bidentate Baustein nahezu identisch mit dem vorher hergestellten und untersuchten mononukleierenden **PMP**-System.

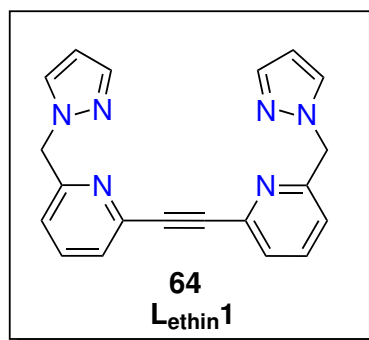


Abb. 4.17: Ligandendesign des **L_{ethin1}** für ein starres tetradentates Modellsystem basierend auf den **PMP**-Liganden und einem Ethinyl-Rest als Spacer.

Somit kann der Ligand **L_{ethin1}** als ein ethinyl-verbrückter **PMP**-Ligand bezeichnet werden. Im Gegensatz zum **L_{ethin0}**, der das ethinyl-verbrückte Analogon zum **L_{py1}**-Liganden darstellt, waren die durchgeführten Geometrieoptimierungen bezüglich des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex deutlich besser (Abb. 4.18). Dies drückt sich vor allem in der fast planaren Form des Cu_2O_2 -Kerns aus. Hierbei liegen in der DFT-Rechnung die beiden Kupfer(II)-Zentren 3.42 Å weit auseinander, was im Bereich dessen liegt, was auch andere Systeme für die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplexes zeigen.^[116, 203, 204] Da die Ausbildung der *butterfly*-Struktur des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplexes für das **L_{ethin1}**-Design deutlich geringer ist bzw. der Kern nicht so stark gebogen ist, wie beim **L_{ethin0}**-System (vgl. Abb. 4.11), war dieses System als das bessere der beiden Designs einzustufen.

Nichtsdestotrotz sollte parallel an der Synthese beider Systeme gearbeitet werden bis eines davon zu realisieren war, um dieses dann im Hinblick auf die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplexes, der Isolierung möglicher Intermediate und der Reaktivität mit

unterschiedlichen Substraten zu untersuchen.

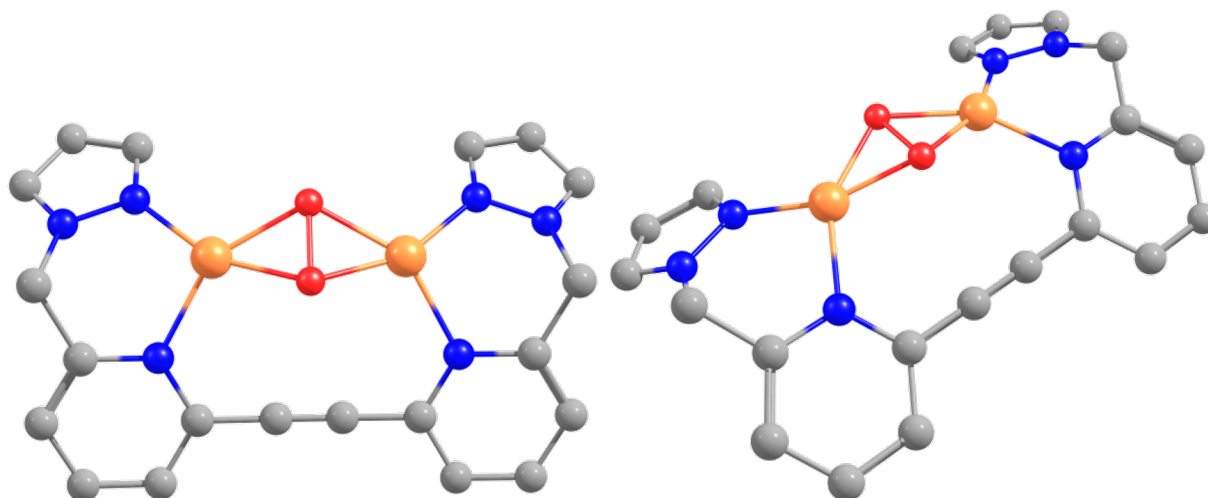


Abb. 4.18: DFT-Rechnungen zum $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex mit dem **L_{ethin1}**-Liganden.

4.3.6 **L_{ethin1}**: Synthesestrategie

Die Synthesestrategie für den Erhalt des **L_{ethin1}**-Systems (**64**) wird im Folgenden vorgestellt.

Als Ausgangsstoff für die Synthesen wurde (6-Brom-pyridin-2-yl)methanol (**65**) gewählt. Ein großer Vorteil dieses Edukts als Startreagenz war, dass einer der Seitenarme schon mit einer brauchbaren Hydroxy-Gruppe ausgestattet war, die weiter funktionalisiert werden konnte. Ausgehend vom (6-Brom-pyridin-2-yl)methanol (**65**) sollte zunächst die Ethinyl-Verbrückung aufgebaut werden. Dazu wurde das Bromid **65** mit Trimethylsilylacetylen (**66**, **58**) in einer ersten Sonogashira-Kreuzkupplung nach der Vorschrift von Graham *et al.* gekuppelt.^[205] Die Entschützung der Silylschutzgruppe der Verbindung **67** an der Dreifachbindung sollte nach einer Vorschrift von Akaji *et al.* durchgeführt werden.^[206] Das freie Ethin **68** sollte daraufhin in einer zweiten Sonogashira-Reaktion mit einem Äquivalent des Bromids **65** nach einer Vorschrift von Le Mest *et al.* zum ethin-verbrückten Diol **69** gekuppelt werden.^[195] Anschließend sollte das Diol **69** in Anlehnung an die Vorschrift von Graham *et al.* zweifach mesyliert werden, um eine bessere Abgangsgruppe zu erhalten.^[205] Nach Betrachtung mehrerer Vorschriften in der Literatur sollte in abgewandelter Weise in einer nukleophilen Substitutionsreaktion mit dem Dimesylat **70** und 1-*H*-Pyrazol bzw. 3,5-Dimethyl-1-*H*-pyrazol der Zielligand **L_{ethin1}** (**64**) bzw. **L_{ethin1.1}** (**71**) erhalten werden.^[207, 208]

Ein weiterer Vorteil der Strategie war zum einem, dass nach schon mehreren durchgeführten Kreuzkupplungen, z. B. beim **L_{ethin0}**, Routine in der Durchführung und Umsetzbarkeit vorhanden war. Zum anderen war die Verbindung **67** nach Graham *et al.* literaturbekannt. Die Ausbeute für den Schritt lag bei 72 %.

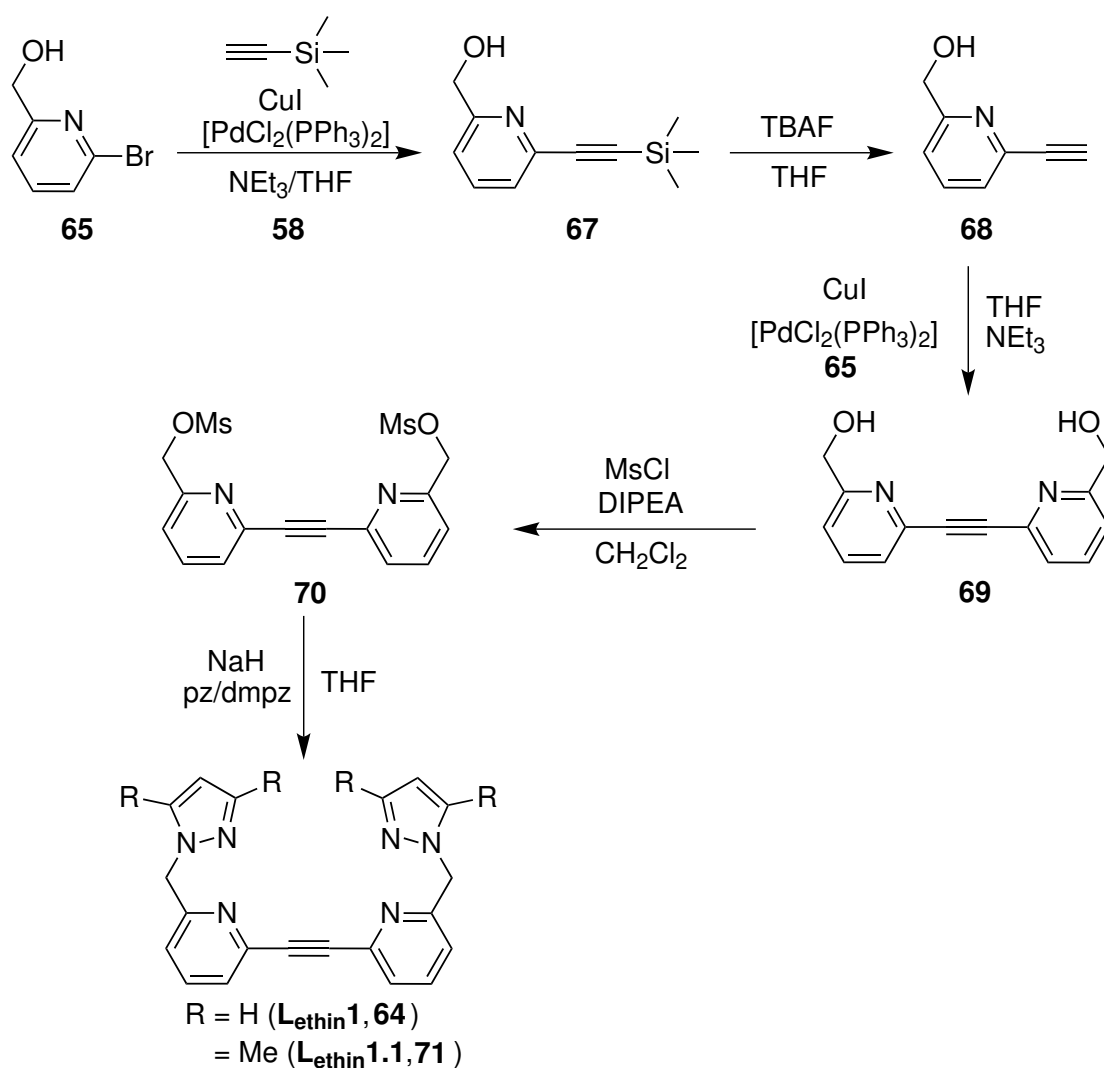


Abb. 4.19: Synthesestrategie für den Liganden **L_{ethin}1**.

Anschließend wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung die TMS-Schutzgruppe der Verbindung **67** in Tetrahydrofuran mit einer Ausbeute von 54 % entschützt. Für die zweite Kreuzkupplung wurde wieder ein Äquivalent Bromid **65** und freies Ethin **67** mit dem Palladiumkatalysator $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ und dem Kupferkatalysator Kupferiodid in einer 1:1-Mischung aus Tetrahydrofuran und trockenem entgastem Triethylamin eingesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und darauffolgender säulenchromatographischer Trennung konnte das Diol **69** in einer Ausbeute von 37 % erhalten werden. In der Vorschrift von Graham *et al.* war ebenfalls eine Mesylierung angegeben, wobei diese in Ihrer Vorschrift nach dem ersten Sonogashira mit **67** durchgeführt wurde. Dies wurde für die hier gezeigte Synthesestrategie erst nach dem Aufbau der Ethinverbrückung gemacht. Das Diol **69** wurde vorgelegt in Dichlormethan, Diisopropylethylamin (DIPEA) als Base und eine Mesylchlorid-Lösung hinzugegeben um das Dimesylat **70** in einer Ausbeute von 99 % zu erhalten. Nach Deprotonierung eines Überschusses an 1*H*-pyrazol mit Natriumhydrid unter Eiskühlung wurde für die nukleophile

Substitutionsreaktion das Dimesylat **70** eingesetzt um den Zielliganden **L_{ethin}1** (**64**) zu erhalten. Dieser konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 70 % erhalten werden. Analog zu der Reaktionsdurchführung des **L_{ethin}1**-Liganden (**64**) wurde unter Einsatz von 3,5-Dimethyl-1*H*-Pyrazol der **L_{ethin}1.1**-Ligand (**71**) in einer Ausbeute von 22 % erfolgreich erhalten.

4.3.7 Kristallstruktur der **L_{ethin}1**-Liganden

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung des **L_{ethin}1**-Liganden in Ethylacetat konnten nach zwei Tagen farblose Kristalle erhalten werden. Nach Einkristallstrukturanalyse konnte verifiziert werden, dass es sich bei den Kristallen um den **L_{ethin}1**-Liganden handelte (Abb. 4.20).

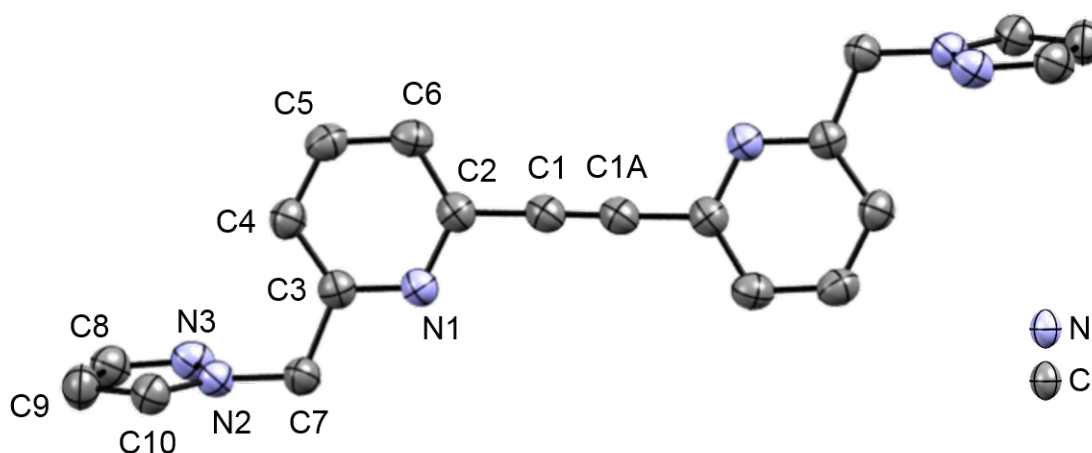


Abb. 4.20: Kristallstruktur des Liganden **L_{ethin}1**. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die farblose Verbindung **L_{ethin}1** (**64**) (Abb. 4.20) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_{1/c}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es sind keine Lösungsmittelmoleküle in der Einheitszelle zu finden. Die Bindungslänge der Kohlenstoffe der Ethynyl-Verbrückung zwischen den beiden bidentaten **PMP**-Untereinheiten C1 bzw. C1A beträgt 1.191(2) Å, was auf die Bindungslänge einer Dreifachbindung (ca. 1.2 Å) zutrifft.^[11]

Auch für den **L_{ethin}1.1**-Liganden konnten farblose Kristalle nach Verdampfen einer geringen gelösten Menge (22 mg) aus Dichlormethan erhalten werden. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur aufgeklärt werden (Abb. 4.21).

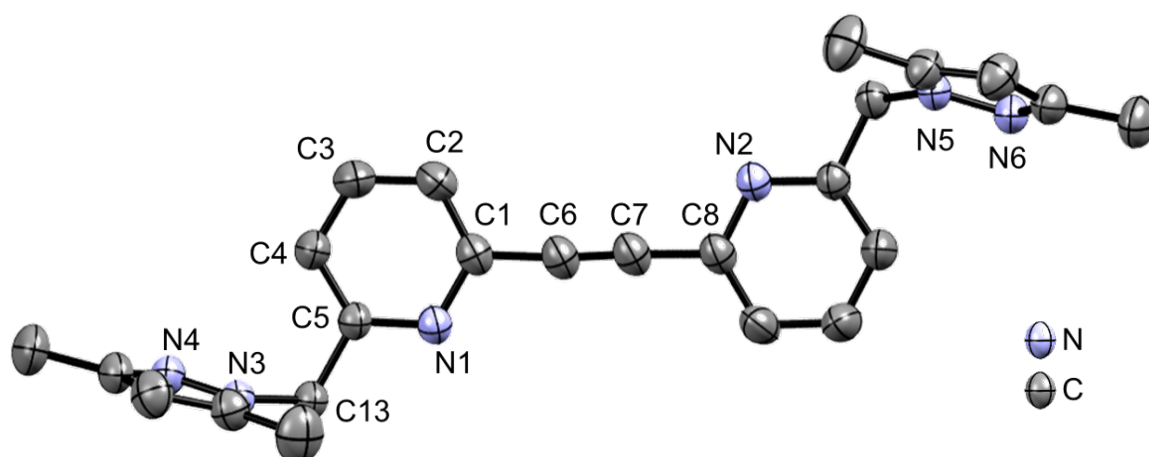


Abb. 4.21: Kristallstruktur des Liganden $L_{\text{ethin}}1.1$. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Der farblose Ligand $L_{\text{ethin}}1.1$ (**71**) (Abb. 4.20) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es sind keine Lösungsmittelmoleküle in der Einheitszelle zu finden. Die Bindungslänge der Kohlenstoffe der Ethynyl-Verbrückung zwischen den beiden bidentaten **dmPMP**-Untereinheiten C6 bzw. C7 beträgt 1.1946(17) Å, was auf die Bindungslänge einer Dreifachbindung (ca. 1.2 Å) zutrifft.^[11]

Die Einkristallstrukturanalysen bestätigten noch einmal neben den anderen Analysemethoden die exakte Struktur der Verbindung und verdeutlichen den erfolgreichen Aufbau der ersten starren L_{ethin} -Liganden.

4.3.8 Kupfer(I)-Komplex: $L_{\text{ethin}}1$

Nachdem der $L_{\text{ethin}}1$ -Ligand erfolgreich erhalten werden konnte, sollte dieser mit dem Kupfer(I)-Präkursor Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorosphat (**CuP**) umgesetzt werden um einen definierten Kupfer(I)-Komplex zu erhalten (Abb. 4.22).

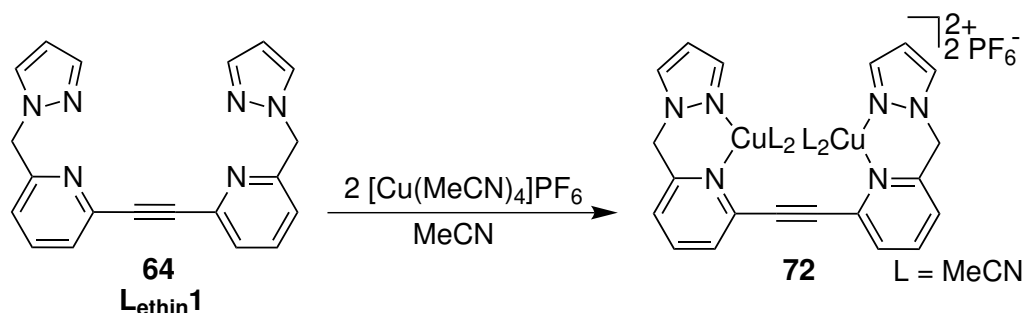


Abb. 4.22: Synthese des Kupfer(I)-Komplexes des $L_{\text{ethin}}1$ -Liganden.

Die Synthese des Kupfer(I)-Komplexes wurde auf die übliche Weise durchgeführt. Dafür wurden zwei Äquivalente des Kupfer(I)-Präkursors in Acetonitril gelöst und vorgelegt. Anschließend wurde der in Acetonitril gelöste Ligand $L_{\text{ethin}}1$ (**64**) langsam hinzugegeben. Die beiden farblosen Lösungen verfärbten sich bei der Zugabe zu einer gelblich-orangen Lösung. Nach Aufarbeitung konnte ein orangefarbener Feststoff isoliert werden. Die Charakterisierung erwies sich jedoch als kompliziert. Anhand der ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren konnte nicht auf die exakte Struktur geschlossen werden. So waren die NMR-Spektren, die sowohl in deuteriertem Acetonitril als auch deuteriertem Aceton aufgenommen wurden zwar verbreitert, dennoch konnten alle Ligandsignale und auch das koordinierte Acetonitril zugeordnet werden. Es musste sich auch um ein symmetrisch aufgebautes Molekül handeln, da die Ligandsignale im NMR-Spektrum chemisch äquivalent waren. Formal betrachtet stimmte somit eine Struktur mit einer Summenformel von $[\text{Cu}_2L_{\text{ethin}}1(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ (**72**), wie anfangs angenommen, auch mit den NMR-Daten überein, jedoch reichte das NMR-Spektrum allein nicht aus, um auch andere Strukturen (z. B. ein Dimer) ausschließen zu können. Von den **PMP**-Systemen war zuvor schon bekannt, dass die Möglichkeit besteht, dass ein homoleptischer Komplex entstehen könnte. Außerdem ist bei dem vorliegenden bis(bidentaten) bzw. tetradentaten Aufbau nicht auszuschließen, dass sich oligomere Strukturen ausbilden könnten.

Um weitere Strukturdaten zu sammeln, wurden Massenspektren und Kristallisationsansätze gemacht. Kein Kristallisationsversuch führte zu brauchbaren Kristallen. Die Massenspektren zeigten hingegen einige weitere Hinweise auf die mögliche Struktur (Abb. 4.23).

Für die angestrebte Struktur, wie in Abb. 4.22 mit der Summenformel von $[\text{Cu}_2L_{\text{ethin}}1(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ gezeigt, wären Massepeaks von 610.97 m/z

($[\text{Cu}_2+\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}+\text{PF}_6^-]^+$) bzw. von 466.00 m/z ($[\text{Cu}_2+\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}]^{2+}$) mit einem Isotopenmuster für zwei Kupferzentren am wahrscheinlichsten zu erwarten gewesen. Diese Massepeaks waren jedoch nicht zu finden.

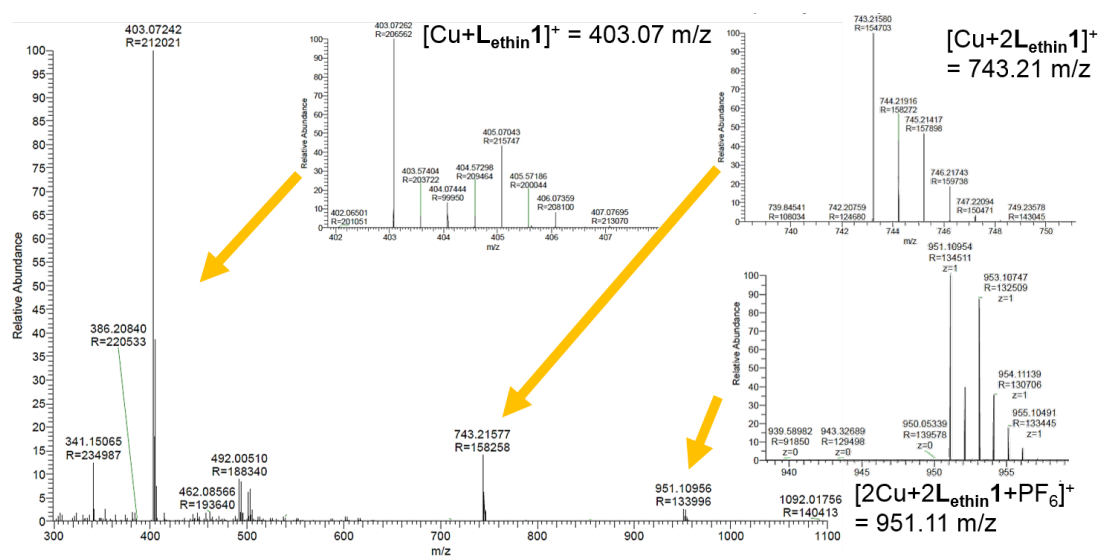


Abb. 4.23: Massespektrum (ESI-MS) des Kupfer(I)-Komplexes mit $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ als Ligand. Vergrößerung einiger Massepeaks mit Angabe der möglichen Summenformel.

Stattdessen waren in den aufgenommenen Spektren Peaks bei einem m/z-Verhältnis von 341.15, 403.07, 743.22 und 961.11 zu finden. Beim ersten Peak mit 341.15 m/z handelt es sich um freien Ligand ($[\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}+\text{H}^+]^+$). Beim Peak 403.07 m/z ist das Isotopenmuster für einen mononuklearen Kupfer(I)-Komplex zu erkennen. Dabei kann es sich in diesem Fall nicht um einen vierfach koordinierten Komplex handeln, da mit den DFT-Rechnungen ein solcher, aufgrund der Ethin-Verbrückung, ausgeschlossen wurde. Die Massenspektren können generell nicht die exakte Struktur der Verbindung bzw. das Koordinationsverhalten angeben, aber anhand der Massenspektren können über die Summenformel mögliche Fragmente und Zusammensetzungen der Verbindung herausgefunden werden. Demnach handelt es sich bei dem Peak 403.07 m/z um einen möglichen Teil der Verbindung aufgebaut in der Form des Fragments $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1})]^+$. Der Peak bei 743.21 m/z passt auf die Summenformel für das Fragment $[\text{Cu}+2\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}]^+$ und der bei 951.11 m/z auf $[2\text{Cu}+2\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}+\text{PF}_6^-]^+$. Die beiden letzten Massepeaks weisen demnach auf eine mögliche Struktur hin, an der mehr als nur ein Ligand an einem Kupferzentrum koordiniert ist. Das Signal bei 743.21 m/z könnte auf eine oligomere Struktur hinweisen, in der Kupferzentren von je zwei Liganden umgeben sind. Der Peak bei 951.11 m/z hingegen könnte auch auf eine geschlossene Form als Dimer hinweisen, in der jeweils zwei Liganden für zwei Kupferzentren vorhanden sind.

Anhand der NMR- und der Massenspektren war somit nicht klar, wie genau die erhaltene Verbindung aufgebaut ist.

4.3.9 Kupfer(II)-Komplex: $L_{\text{ethin}}\mathbf{1}$

Um weitere Informationen über das Koordinationsverhalten des $L_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -Liganden zu erhalten, wurden auch geringe Mengen des Liganden mit Kupfer(II)-Präkursoren umgesetzt, um möglicherweise eine Kristallstruktur zu erhalten.

Dafür wurde ein Äquivalent Ligand $L_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ mit zwei Äquivalenten Kupfer(II)-Perchlorat Hexahydrat in Acetonitril umgesetzt. Die resultierende grüne Lösung wurde langsam verdampft und grüne Kristalle isoliert. Diese konnten für eine Einkristallstrukturanalyse genutzt werden (Abb. 4.24 und Abb. 4.25).

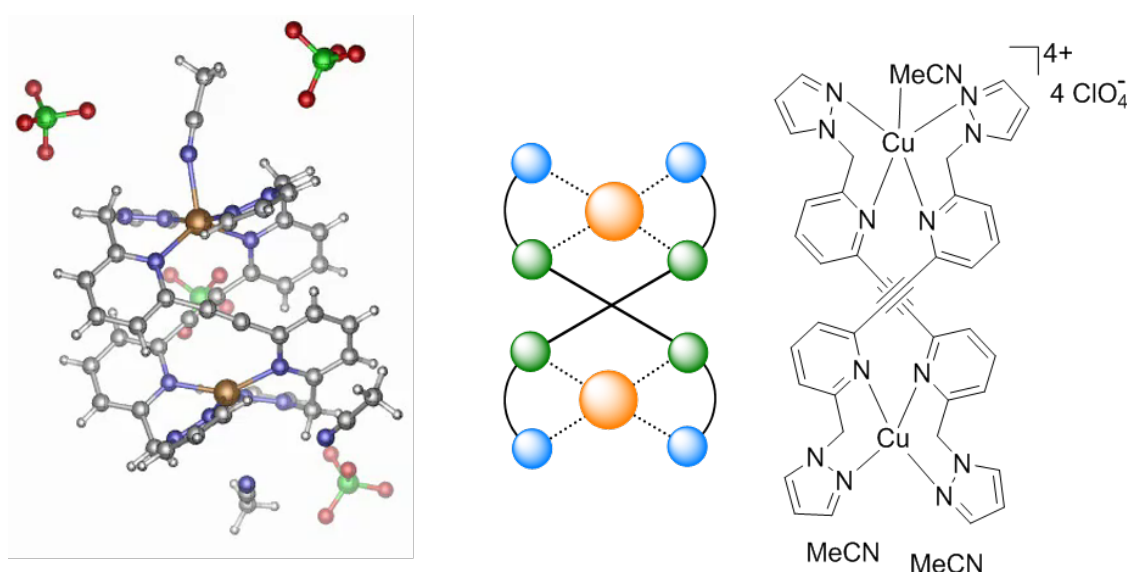


Abb. 4.24: Binukleare Kupfer(II)-Kristallstruktur mit dem $L_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -Liganden zusammen mit einem schematischen Aufbau der Struktur und der Strukturformel zur besseren Übersicht.

Dabei ist zu erkennen, dass der Ligand unter diesen Bedingungen mit Kupfer(II)-Perchlorat Hexahydrat ein binukleares helikales Dimer ausbildet. In Abb. 4.24 ist die Struktur noch einmal schematisch und als Strukturformel dargestellt.

Der grüne Kupfer(II)-Komplex (Abb. 4.25) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Jedes Kupfer(II)-Metallzentrum ist von zwei $L_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -Liganden mit einer der **PMP**-Untereinheiten umgeben. $\text{Cu}1$ wird zusätzlich von einem Acetonitril-Molekül koordiniert und liegt in einer verzerrt-trigonal-bipyramidalen Geometrie vor. $\text{Cu}2$ hingegen wird nicht von einem Acetonitril-Co-Ligand koordiniert, tatsächlich befinden sich in der Nähe aber zwei unkoordinierte Acetonitril-Moleküle in der Elementarzelle. $\text{Cu}2$ bildet demnach eine verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre aus. Die beiden Liganden liegen dabei übereinander verdreht in einer Helix-ähnlichen Struktur vor, sodass eines der zwei Pyrazolylmethylpyridin-Untereinheiten $\text{Cu}1$ und die andere Untereinheit $\text{Cu}2$ koordiniert.

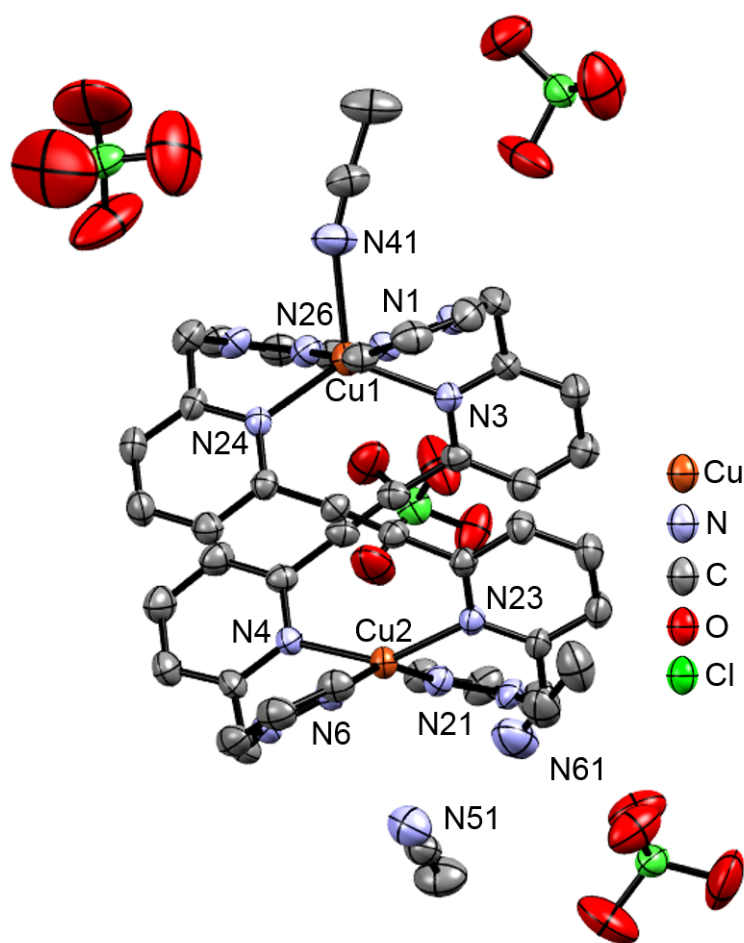


Abb. 4.25: Binukleare Kupfer(II)-Kristallstruktur mit dem **L_{ethin}1**-Liganden. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Die asymmetrische Einheit enthält drei Acetonitril-Moleküle, wovon eines ans Kupfer-Metallzentrum koordiniert und die anderen zwei unkoordiniert in der Zelle vorliegen. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Für die Winkel zwischen den *N*-Donoren der zwei Liganden und Cu1 konnten folgende Werte festgestellt werden: Für N26-Cu1-N24 169.19(15)°, N26-Cu1-N24 87.55(14)°, N1-Cu1-N24 97.65(14)°, N26-Cu1-N3 97.39(15)°, N1-Cu1-N3 87.31(15)° und N24-Cu1-N3 125.63(13)°. Zwischen dem koordinierten Acetonitril und den beiden **L_{ethin}1**-Liganden sind die Winkel N26-Cu1-N41 84.44(17)°, N1-Cu1-N41 83.75(17)°, N24-Cu1-N41 117.14(18)° und N3-Cu1-N41 116.23(18)° zu finden.

Die Winkel zwischen den **L_{ethin}1**-Liganden und Cu2 liegen bei N21-Cu2-N6 152.06(15)°, N21-Cu2-N4 96.37(14)°, N6-Cu2-N4 89.28(14)°, N21-Cu2-N23 89.99°, N6-Cu2-N23 100.72(14)° und N4-Cu2-N23 145.54(13)°.

Die Abstände zwischen den *N*-Donoren der Liganden und der beiden Kupfer(II)-Zentralatome sind Cu1-N26 1.961(4) Å, Cu1-N1 1.972(4) Å, Cu1-N24 2.103(3) Å, Cu1-N3 2.110(3) Å und Cu1-N41 2.247(5) Å für Cu1 und Cu2-N21 1.950(3) Å, 1.968(3) Å, Cu2-N4

2.039(3) Å, Cu2-N23 2.040(3) Å für Cu2. Der Abstand zwischen den beiden Kupfer-Kationen beträgt 5.742 Å.

Die erhaltene Dimer-Struktur gibt auch einen Hinweis auf eine mögliche Ausbildung einer solchen Struktur für den Kupfer(I)-Komplex. Das Dimer ist grundsätzlich nahezu symmetrisch aufgebaut. Da in den erhaltenen NMR-Spektren keine deutlich anderen Signale zu erkennen waren, kann es sich nur um ein symmetrisch aufgebautes Molekül handeln, was somit ein Dimer nicht ausschließen würde. Wenn theoretisch davon ausgegangen würde, dass ein Dimer entstehen könnte, so würden in den Massenspektren bei 743.21 m/z für ein $[\text{Cu}+2\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}]^+$ -Fragment und bei 951.11 m/z für ein $[2\text{Cu}+2\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}+\text{PF}_6^-]^+$ -Fragment Peaks zu finden sein. Tatsächlich sind auch genau solche Peaks in den aufgenommenen Massenspektren für den Kupfer(I)-Komplex zu erkennen (Abb. 4.23). Isotopenmuster und Massepeaks würden mit einem solchen dimeren Kupfer(I)-Komplex übereinstimmen. Es könnte also sein, dass der $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -Ligand mit Kupfer(I)-Kationen eine ähnliche Struktur ausbildet.

4.3.10 Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H

Der genaue strukturelle Aufbau der Kupfer(I)-Koordinationsverbindung war zwar noch nicht aufgeklärt, dennoch wurde eine katalytische Oxygenierung mit 2,4-DTBP-H unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen (3.1.2) durchgeführt, wobei im Falle eines binuklearen Komplexes 100 Äquivalente 2,4-DTBP-H und 200 Äquivalente Triethylamin verwendet wurden. Wird dies auf die Anzahl der Kupferzentren des eingesetzten Katalysator bezogen, entspricht dies pro Kupferzentrum den vormals verwendeten 50 Äquivalenten 2,4-DTBP-H und 100 Äquivalenten Triethylamin. Dabei wurde erst einmal davon ausgegangen, dass eine dimere binukleare Verbindung vorliegt.

Für die Oxygenierung konnte eine TON von 13 nach 6 h anhand der Zunahme, der für das 3,5-DTBQ charakteristischen Absorptionsbande bei 407 nm festgestellt werden. Die Bildung des *ortho*-Chinons wird nach Beginn der Oxygenierung immer geringer. Anhand der TOF ist dies im Verlauf der Reaktion zu beobachten. So ist diese bei der 15 min Messung auf einem Wert von 0.26 min^{-1} , nach zwei Stunden nur noch bei 0.09 min^{-1} . Der Reaktionsverlauf ähnelt dem der mononuklearen Systeme (z. B. **PMP** oder **TMP**).

Tab. 8: TONs für die Umsetzung von 2,4-DTBP-H zu DTBQ mit den hetero- und homoleptischen Kupfer(I)-Modellsystemen mit **PMP**- und $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -Ligandendesign sowie dem Präkursor **CuP**.

System	3	6	6+CuP	4	7	7+CuP	CuP	72
TON	14	11	13	11	6	7	8	13

Mit einer TON von 13 für den dimeren Kupfer(I)-Komplex zeigt dieser eine ähnliche Reaktivität wie das mononukleare **PMP**-System (vgl. Tab. 8).

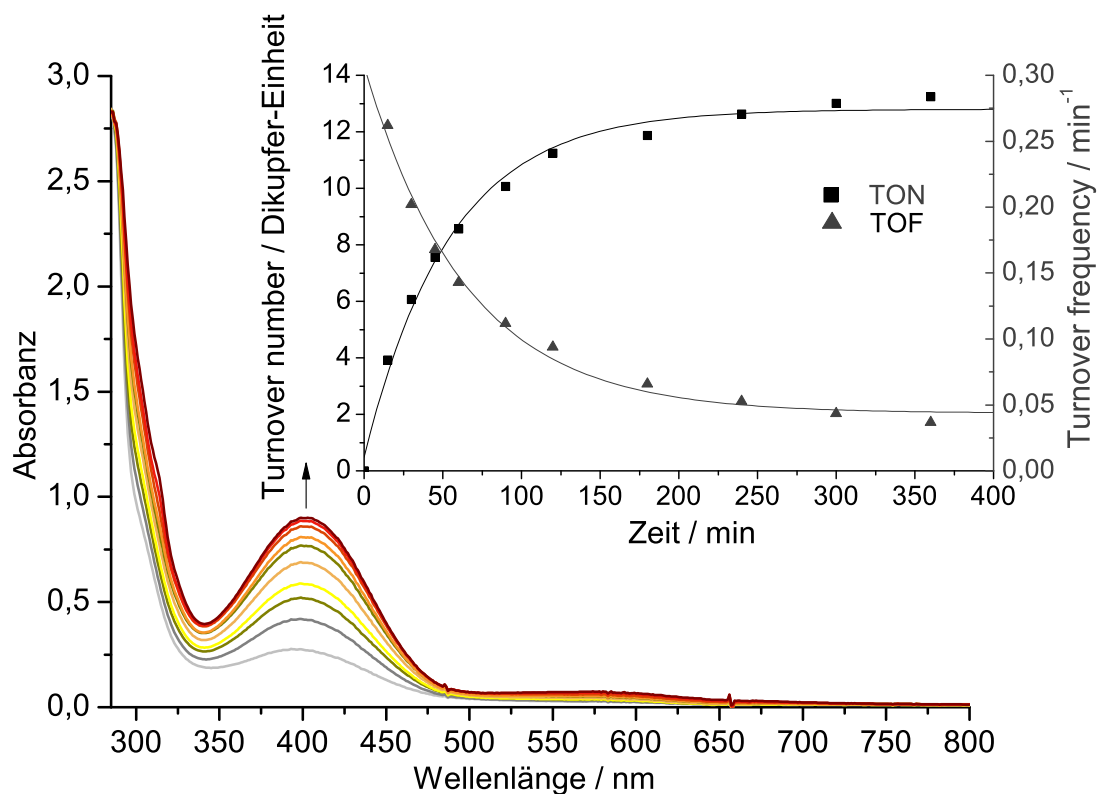


Abb. 4.26: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 367 μM -Lösung des Kupfer(I)-**L_{ethin}1**-Komplexes in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1$ mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Pro Dikupfer-Einheit besitzt der binukleare **L_{ethin}1**-Komplex eine nahezu gleiche Aktivität wie die **PMP**-Systeme.

4.3.11 UV/vis- und Tieftemperatur-UV/vis-Messungen: **L_{ethin}1**

Dass der Komplex eine katalytische Aktivität aufweist, war ein gutes Zeichen. Nun galt es auch die DFT-Rechnungen und das generelle starre bis(bidentate)-Design in Bezug auf die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes (**73**) zu untersuchen.

Hierfür wurden UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-Komplexes bei Raumtemperatur (Abb. 4.27) und bei tiefen Temperaturen (-90°C) (Abb. 4.29) gemacht. Das UV/vis-Spektrum bei Raumtemperatur wurde aufgenommen, um dieses nachher mit den Spektren bei tiefen Temperaturen und nach Einleiten von elementarem Sauerstoff zu vergleichen. Die Präparation der

Küvette fand in der Glovebox statt, in der der Kupfer(I)-Komplex in Aceton gelöst, die Küvette verschlossen und anschließend am UV/vis-Gerät gemessen wurde.

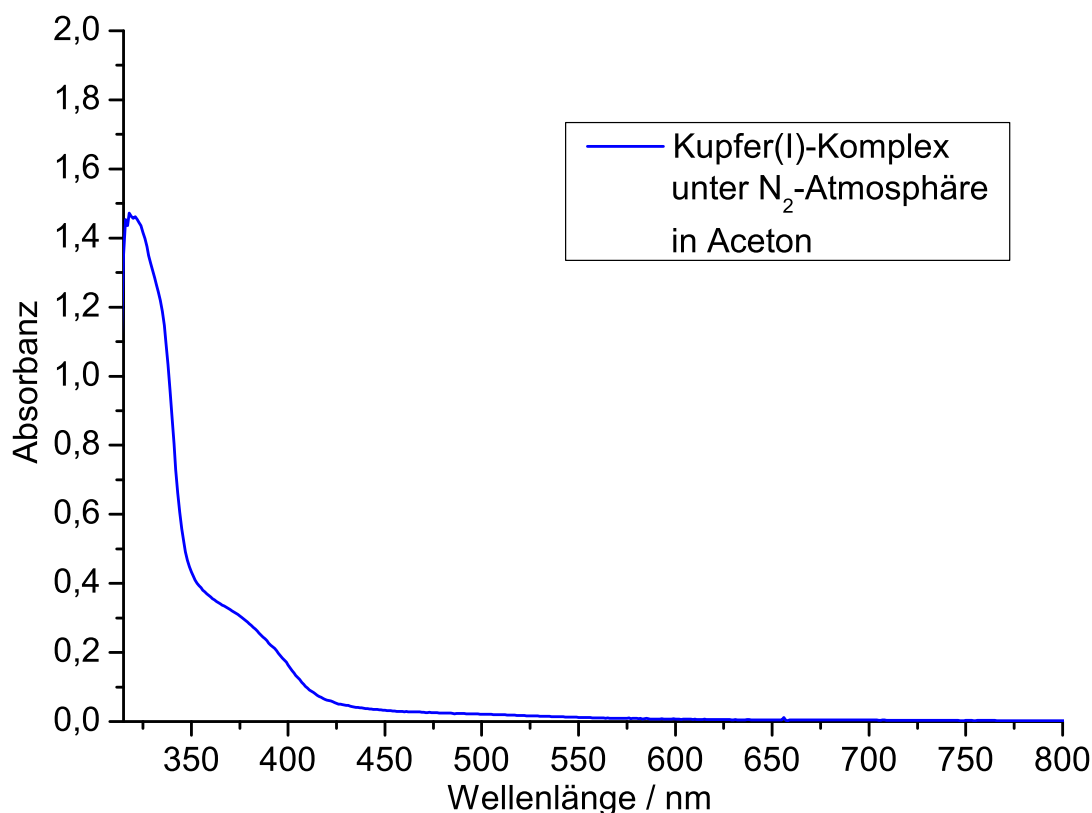


Abb. 4.27: UV/vis-Spektrum des Kupfer(I)-**L_{ethin1}**-Komplexes in einer 2 mm Acetonlösung (blau); $l = 1$ mm.

Im UV/vis-Spektrum des Kupfer(I)-Komplexes des **L_{ethin1}**-Liganden (Abb. 4.27) ist eine Schulter bei ca. 370 nm zu sehen.

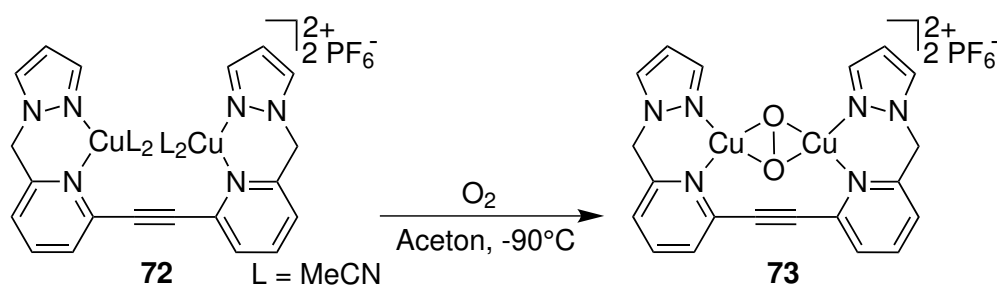


Abb. 4.28: Bildung eines möglichen Peroxo-Komplexes mit **L_{ethin1}**.

Für die Messung des μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes sollte die schon vorher bewährte Verfahrensweise verwendet werden. Dafür wurde eine 0.333 mM-Lösung des Kupfer(I)-**L_{ethin1}**-Komplexes in Aceton gelöst und bei tiefen Temperaturen (-90°C) in der Küvette vorgelegt. Zunächst wurden zusätzlich noch UV/vis-Spektren vom Kupfer(I)-Komplex bei tiefen

Temperaturen (-90°C) aufgenommen (blau, grün und rosa-farbige Linie in Abb. 4.29). Anschließend wurde elementarer Sauerstoff eingeleitet. Wie aus dem Spektrum (Abb. 4.29) zu erkennen, verändert sich die aufgenommene Bande im Vergleich zu der Bande des Kupfer(I)-Komplexes nach Einleiten von Sauerstoff kaum. Die Gesamtzunahme bei ca. 350 nm ist relativ gering und eine stetige Zunahme der Bande, wie z. B. beim Kupfer(I)-Komplex von **dmpzea**, in Abhängigkeit von der Zeit der Sauerstoffeinleitung ist nicht zu erkennen.

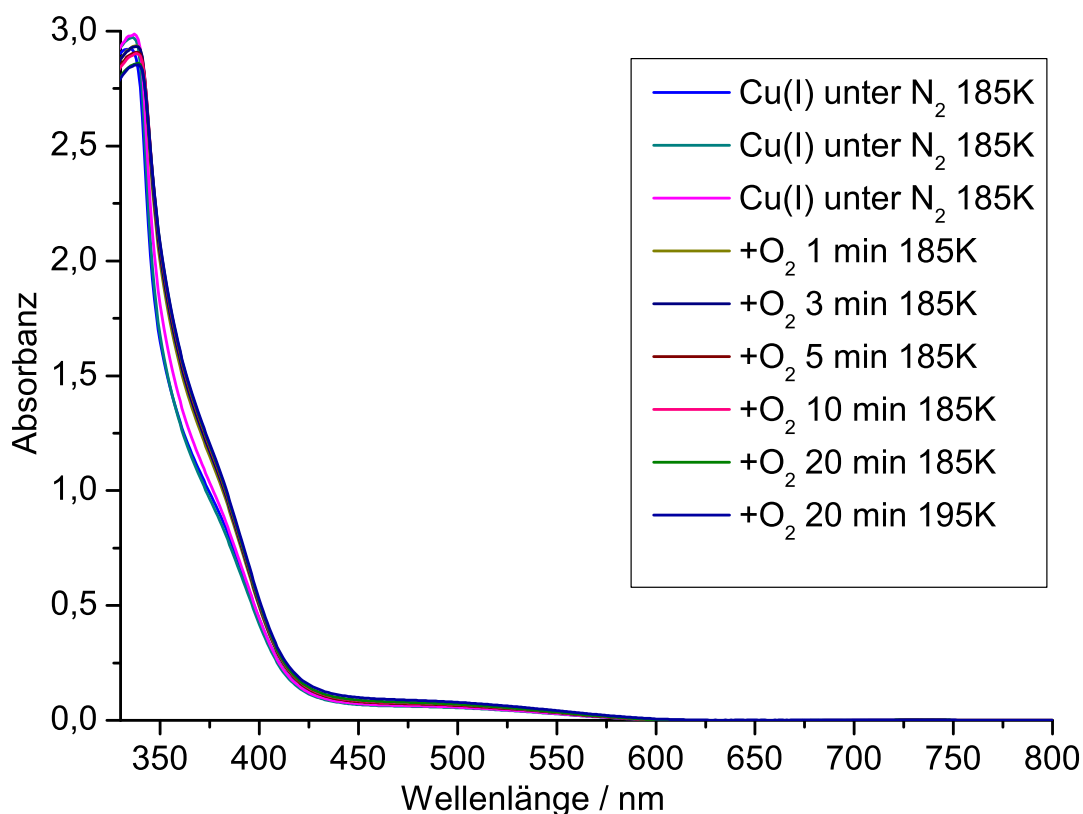


Abb. 4.29: UV/vis-Spektrum des Kupfer(I)-**L_{ethin}1**-Komplexes in einer 0.333 mm-Acetonlösung bei tiefen Temperaturen (-90°C); $l = 1$ cm.

Die geringe Zunahme ähnelt den aufgenommenen Tieftemperatur-Spektren zu den **PMP**- bzw. **TMP**-Systemen (vgl. Kap. 3.1.10 bzw. Kap. 3.2.7). Für die mononuklearen Systeme wurden deshalb Differenzspektren (Abb. 3.28, Abb. 8.14, Abb. 3.48) angefertigt, um eine bessere Aussage zur Bildung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes zu treffen. Dies wurde auch mit dem **L_{ethin}1**-System gemacht (Abb. 4.30). Im Differenzspektrum ist eine Absorptionsbande bei 346 nm zu erkennen, die zwar entsteht, wenn Sauerstoff eingeleitet wird, jedoch nicht weiter ansteigt. Die Berechnung der möglichen Peroxo-Ausbeute führt auf einen Wert von 6.9 %, wenn davon ausgegangen wird, dass die Absorptionsbande für den Peroxo-Komplex bei einem Extinktionskoeffizienten ϵ von $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt.^[13, 135] Die berechnete Ausbeute liegt somit in einer ähnlichen Höhe wie die der mononuklearen Systeme.

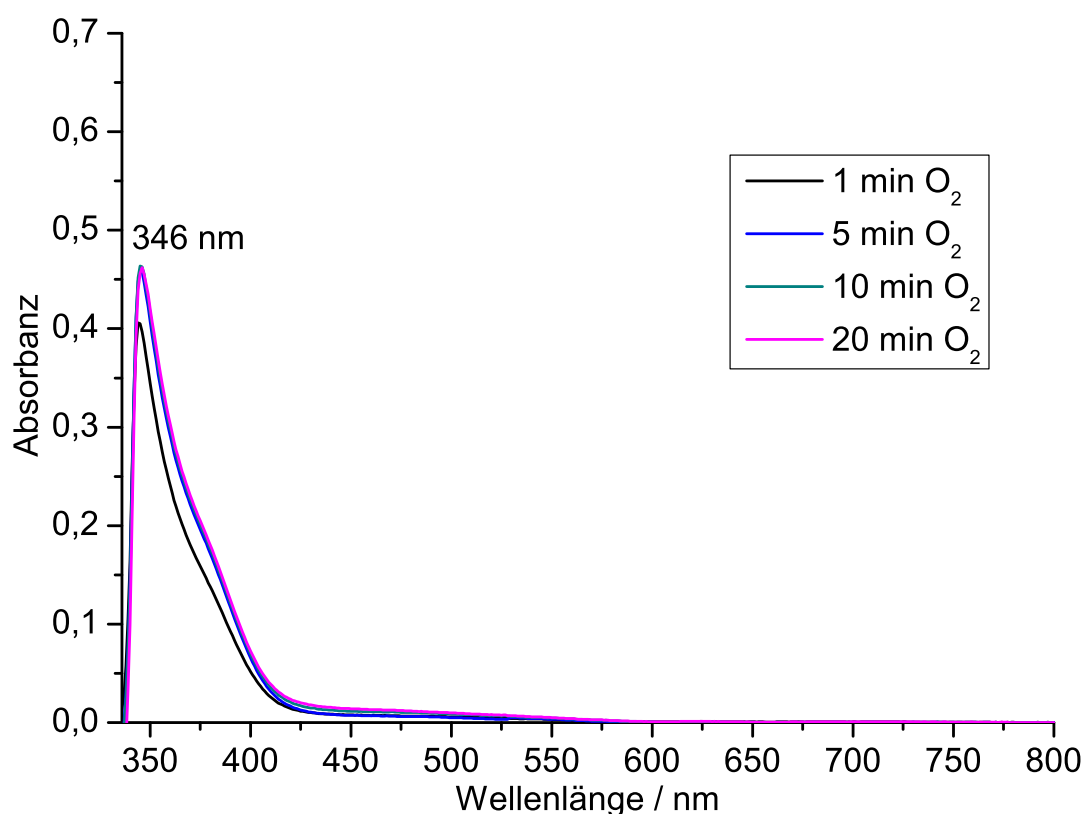


Abb. 4.30: Differenz-Spektrum der UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-**L_{ethin}1**-Komplexes in Aceton bei tiefen Temperaturen (-90°C) zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes.; $l = 1$ cm.

Da auch schon im Kupfer(I)-Komplex eine Bande an der gleichen Position zu erkennen war, war es an dieser Stelle aber nicht klar, ob die Zunahme der Bande bei ca. 350 nm eindeutig einem $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zuzuschreiben ist. Dazu war auch die exakte Struktur des Kupfer(I)-Komplexes unklar. Grundsätzlich waren die starren bis(bidentaten)-Systeme entwickelt und hergestellt worden, um einen besseren $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zu erhalten. Dies schien mit dem vorliegenden Liganden **L_{ethin}1** (**64**) und dessen Kupfer(I)-Komplex jedoch nicht gegeben zu sein. Die Tieftemperatur-UV/vis-Spektren wurden eher so gedeutet, dass der vorliegende Kupfer(I)-Komplex keinen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex ausbilden kann.

4.4 Flexible hexadentate Modellsysteme

4.4.1 Bis(tridentates) System: bpzma

Wie in Kap. 4.2.1 beschrieben, wurde das erste bis(tridentate)-Design **bpzma** (**74**) bzw. **bdmpzma** (**75**) anhand der vorangegangenen und literaturbekannten Systeme entwickelt (Abb. 4.31). Jedes Kupferkation des binuklearen Komplexes sollte dabei von drei Donoren des Liganden koordiniert sein. Als *N*-Donoren sollten zwei Pyrazole und ein tertiäres Amin dienen, wohingegen zu dieser Zeit noch nicht klar war, ob dieses Design κ^2 - oder κ^3 -mäßig an das Kupfer(I)-Kation koordiniert. Das tertiäre Amin sollte zur Verbrückung der beiden tridentaten Untereinheiten genutzt werden.

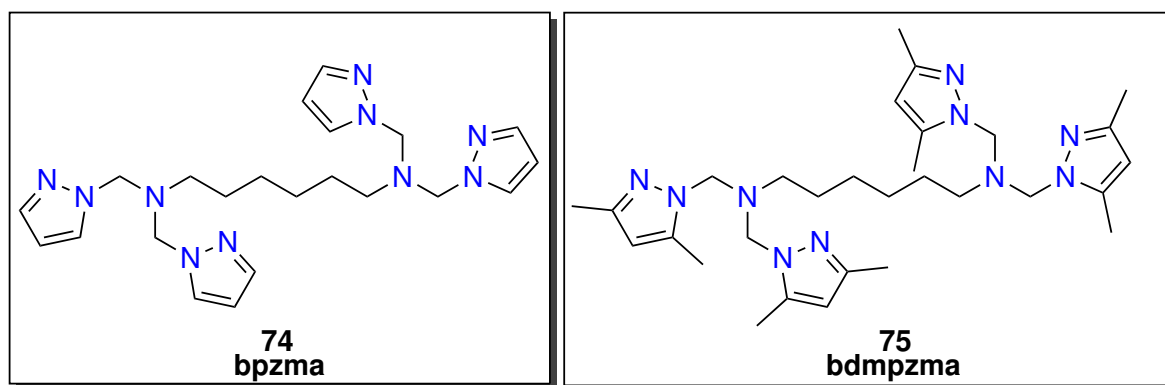


Abb. 4.31: Ligandendesign der neuen bis(tridentaten)-Liganden **bpzma** und **bdmpzma**.

Ausgehend von dem binukleierenden Design der **bpzma**- und **bdmpzma**-Liganden wurden die in Kap. 3.3 untersuchten mononuklearen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit **pzma**-Design synthetisiert, bei denen die Koordination an Kupfer eingehender untersucht wurde. Mit den Kupfer(I)-Komplexen der **bpzma** bzw. **bdmpzma**-Liganden sollte eine Tyrosinase-Aktivität und eine mögliche Ausbildung eines μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes studiert werden.

4.4.2 Synthese: bpzma/bdmpzma

Im folgenden Abschnitt wird die Synthese der beiden Liganden **bpzma** (**74**) und **bdmpzma** (**75**) vorgestellt.

Zunächst sollte (1*H*-Pyrazol-1-yl)methanol (**19**) nach einer Vorschrift von Lee *et al.* aus 1*H*-Pyrazol (**76**) hergestellt werden.^[173] Das methylsubstituierte Edukt **20** konnte von Sigma-Aldrich erworben werden. Die beiden entsprechenden Pyrazolalkohole **19** und **20** sollten

mit dem 1,6-Diaminohexan (**77**) in einer Kondensationsreaktion nach Malek *et al.* zum Zielliganden **bpzma** (**74**) bzw. **bdmpzma** (**75**) umgesetzt werden.^[174]

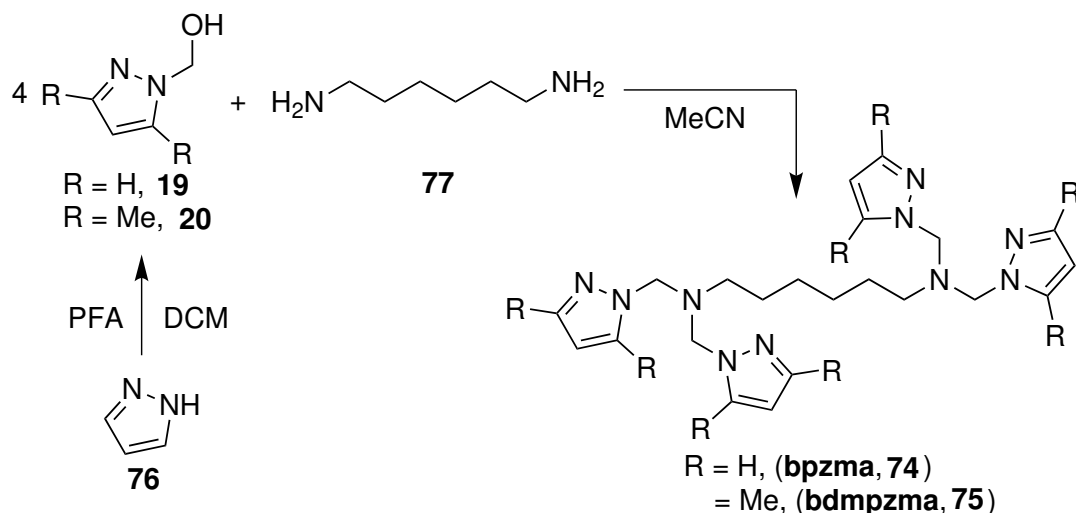


Abb. 4.32: Syntheseroute der **bpzma**- und **bdmpzma**-Liganden.

Die Umsetzung von 1*H*-Pyrazol zum (1*H*-Pyrazol-1-yl)methanol (**19**) verlief mit einer Ausbeute von 96 %. Die anschließende Kondensationsreaktion wurde mit vier Äquivalenten des Alkohols **19** und einem Äquivalent des Diamins **77** in trockenem Acetonitril durchgeführt. Dafür wurde die farblose Reaktionslösung sechs Stunden unter Rückfluss in einer N₂-Atmosphäre gekocht. Die Zielliganden konnten auf diese Weise in einer Ausbeute von 98 % für **bpzma** (**74**) und 96 % für **bdmpzma** (**75**) erfolgreich isoliert werden.

4.4.3 Komplexierung der **bpzma**/**bdmpzma**-Liganden

Die Komplexierung der beiden Liganden wurde aufgrund der Instabilität der Liganden gegenüber protischen Lösungsmitteln in Dichlormethan durchgeführt (Abb. 4.33). Dafür wurden zwei Äquivalente Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat (**CuP**) in trockenem Dichlormethan vorgelegt, und es wurde langsam der in trockenem Dichlormethan gelöste Ligand **bpzma** (**74**) bzw. **bdmpzma** (**75**) hinzugegeben. Nach Trocknen konnten die farblosen Kupfer(I)-Komplexe **78** bzw. **79** mit einer Ausbeute von 91 % bzw. 44 % erfolgreich isoliert werden.

In der Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der Kupfer(I)-Komplexe konnte für das koordinierte Acetonitril ein Integral von 6 gefunden werden, weshalb davon ausgegangen wurde, dass pro Kupferatom ein Acetonitril koordiniert war und jede **pzma**-Untereinheit κ²-mäßig über die Pyrazol *N*-Donoren bindet (hemilabiler Charakter). Sonst waren die auftretenden Signale im ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum, wie für einen symmetrisch aufgebauten Komplex zu erwarten,

chemisch äquivalent und im Vergleich zum Liganden teilweise chemisch verschoben. Die aufgenommenen Massenspektren zeigten weder mononukleare noch binukleare Fragmente des Komplexes. Für die Untersuchungen der Komplexe wurde dennoch zunächst davon ausgegangen, dass es sich um einen binuklearen Komplex handelt.

Im NMR-Röhrchen des Kupfer(I)-Komplexes **78** bildeten sich nach kurzer Zeit kleine farblose Kristallite. Diese wurden aus dem NMR-Röhrchen entfernt und konnten für eine Einkristallstrukturanalyse genutzt werden.

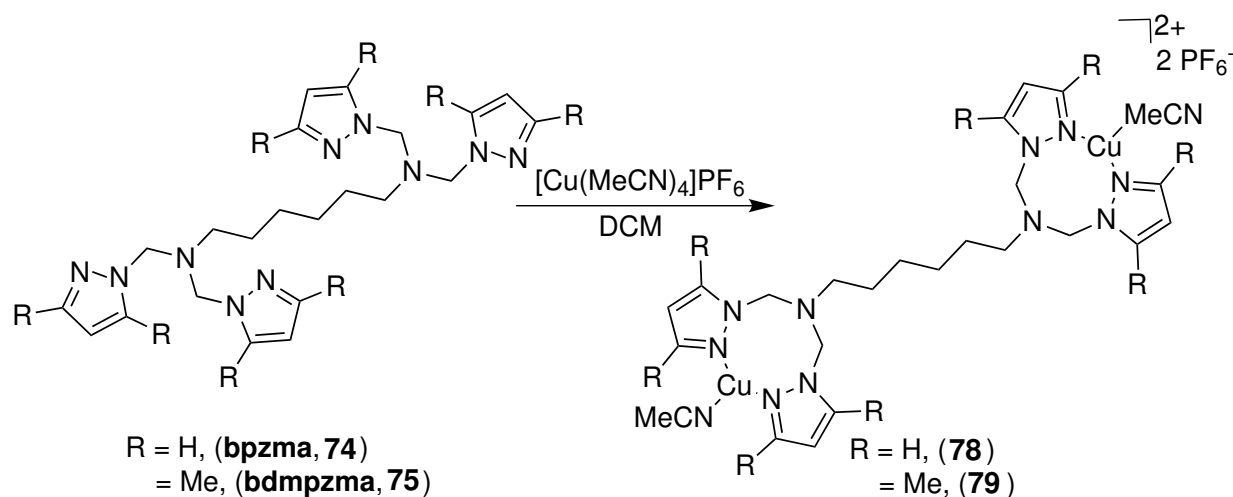


Abb. 4.33: Komplexierung der **bpzma**- und **bdmpzma**-Liganden.

Kristallstruktur des trinuklearen Zersetzungsproduktes von **78**

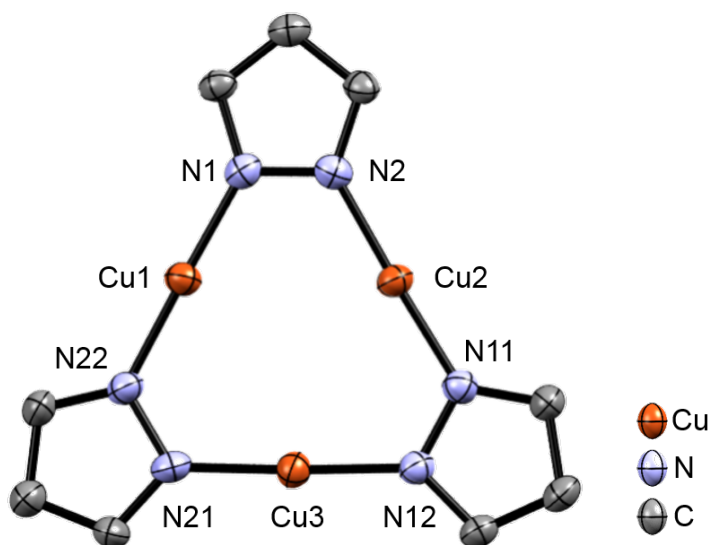


Abb. 4.34: Kristallstruktur des Zersetzungsproduktes von **78**. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Der farblose Kupfer(I)-Komplex (Abb. 4.34) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Jedes der drei Kupfer(I)-Kationen ist jeweils linear mit zwei Pyrazolat-Anionen verbrückt. Dabei entsteht ein neungliedriger Makrozyklus M_3N_6 aufgebaut durch die drei Kupfer und 6 Stickstoffatome. Der Makrozyklus ist nahezu planar. Die Winkel betragen für N1-Cu1-N22 $177.9(3)^\circ$, für N2-Cu2-N11 $175.7(3)^\circ$ und für N12-Cu3-N12 $175.4(3)^\circ$. Die Bindungslängen zwischen den Kupferatomen und den Pyrazolat-Anionen sind für Cu1-N1 $1.880(7)$ Å bzw. Cu1-N22 $1.875(7)$ Å, für Cu2-N2 $1.860(7)$ Å bzw. Cu2-N11 $1.858(7)$ Å und für Cu3-N21 $1.851(6)$ Å bzw. Cu3-N12 $1.852(7)$ Å. Der intramolekulare Abstand der Kupferzentren beträgt für Cu1-Cu2 3.207 Å, für Cu2-Cu3 3.332 Å und für Cu1-Cu3 3.223 Å.

Die Zersetzung des Kupfer(I)-Komplexes im Röhrchen hat sich durch die Nutzung von deuteriertem Aceton für das 1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum eignet. Leider ist ein solches makrozyklisches Trimer nicht relevant für die Tyrosinase-Chemie, jedoch war die Kristallstruktur bisher für ein solches Cu_3N_6 -Trimer mit einfachem Pyrazol unbekannt. Für unsubstituierte Pyrazole waren bisher nur polymere Strukturen des Typs $[Cu(pz)]_n$ bekannt.^[209] Ähnliche makrozyklische Trimere mit Kupfer als Edelmetall gibt es meist nur mit substituierten Pyrazolaten.^[211, 212]

Die Substitution der Pyrazolate führt dazu, dass sich die optischen Eigenschaften der Trimere massiv verändern. Dabei kommt es zu Phänomenen, wie z. B. lumineszierender Thermochromie oder lumineszierender Solvatochromie.^[209, 210, 212] Weiterhin werden diese substituierten makrozyklischen Trimere mit anderen Edelmetallen, wie Gold und Silber (d^{10}), untersucht und auf deren unterschiedliche Eigenschaften hin verglichen.^[212] Insbesondere geht es dabei um die Bestimmung der supramolekularen Strukturen, Photophysik, Lumineszenz, Säure-Base-Charakter der Verbindungen und Metallaromatizität.^[209, 212]

4.4.4 Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H

Um zu überprüfen, ob der angenommene binukleare Kupfer(I)-Komplex **78** mit dem neuen **bpzma**-Ligandendesign katalytische Tyrosinase-Aktivität aufweist, wurde unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen 2,4-DTBP-H oxygeniert (3.1.2). Nach Einleiten von molekularem Sauerstoff in die farblose Oxygenierungsmischung verfärbte sich die Lösung schnell gelb und im weiteren Verlauf der Oxygenierung braun. Für die Oxygenierung konnte eine TON von 12 nach 6 h anhand der Absorptionsbande bei 407 nm ($\epsilon = 1830 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gefunden werden (Abb. 4.35).^[123] Somit konnte auch für den hexyl-verbrückten **pzma** Liganden **74** eine katalytische Aktivität, ähnlich der mononuklearen unverbrückten **pzma**-Liganden **17** und **18**, gefunden werden. Selbiges wurde auch bei den beiden Systemen mit den Liganden **PMP 1** (TON = 14) und **L_{ethin}1 64** (TON = 13) beobachtet.

Die Bildung des *ortho*-Chinons 3,5-DTBQ ist zu Beginn der Oxygenierung am schnellsten.

Anschließend sinkt die Produktbildung rapide ab. Bei 15 min liegt die TOF bei 0.23 min^{-1} , nach zwei Stunden bei 0.09 min^{-1} . Der Reaktionsverlauf ist prinzipiell identisch mit den vorherigen Oxygenierungsreaktionen. Somit liegt die TOF auch bei ähnlichen Werten, wie das mononukleare Gegenstück **22** (bei 15 min bei 0.17 min^{-1} bzw. nach 2 h bei 0.08 min^{-1}) und auch das erste **L_{ethin} 1**-System (bei 15 min bei 0.26 min^{-1} bzw. nach 2 h bei 0.09 min^{-1}).

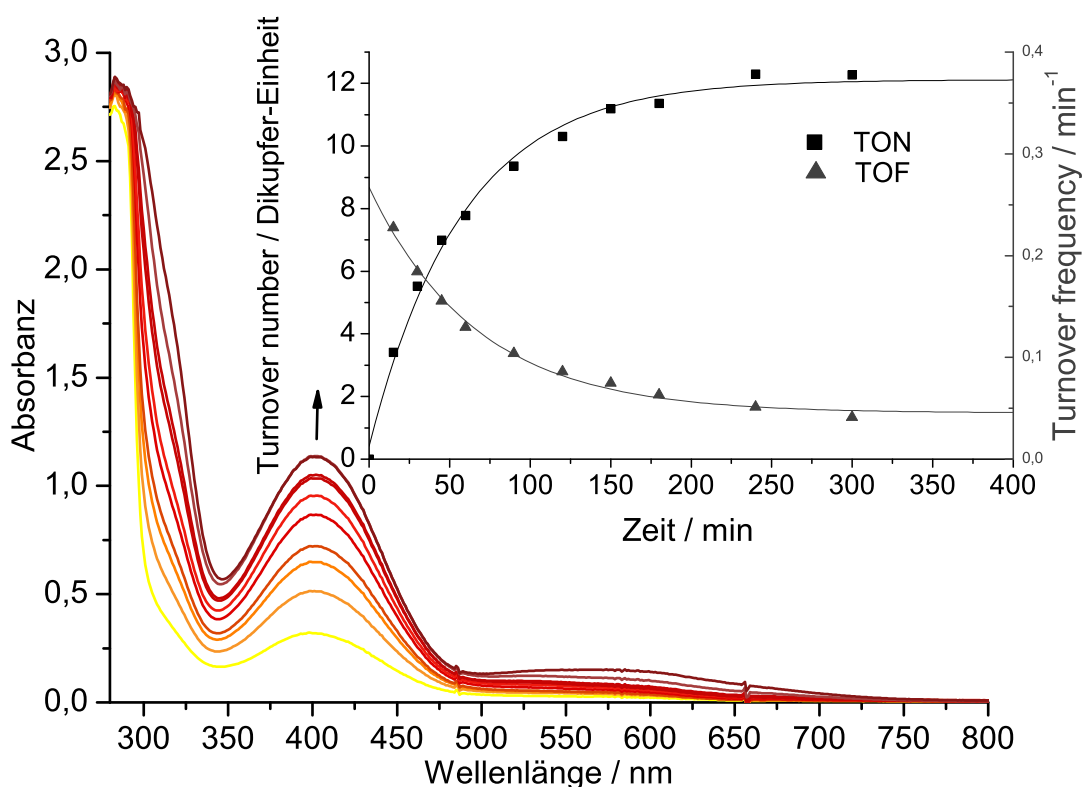


Abb. 4.35: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer $500 \mu\text{M}$ -Lösung des Kupfer(I)-**bpzma**-Komplexes in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

4.4.5 Tieftemperatur-UV/vis-Spektroskopie

Für die Bildung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes sollte bei tiefen Temperaturen Sauerstoff zu einer Lösung des Kupfer(I)-Komplexes eingeleitet werden und die Veränderungen mittels UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden. Dafür wurde eine 2 mm -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes **78** unter N_2 -Atmosphäre vorbereitet und auf -90°C in einer Küvette gekühlt. Anschließend wurde Sauerstoff in die Reaktionslösung geleitet und UV/vis-spektroskopisch verfolgt (siehe Abb. 4.37). In Abb. 4.37 sind die UV/vis-Spektren für den Kupfer(I)-Komplex **78** bei -90°C bevor Sauerstoff eingeleitet wurde (rot), nachdem Sauerstoff für 5 min eingeleitet wurde (blau) und das Differenzspektrum (schwarz) gezeigt. Unter Stickstoffatmosphäre ist

keine markante Absorptionsbande zu erkennen. Nach Einleiten von Sauerstoff zeigt sich eine Schulter bei ca. 350 nm und eine kleine Absorptionsbande bei 575 nm. Die Absorptionsbande um 350 nm verändert sich nur sehr wenig, weshalb das Spektrum auch als Differenzspektrum (schwarz) abgebildet werden musste. In diesem sind die beiden Banden (332 nm und 575 nm) besser auszumachen.

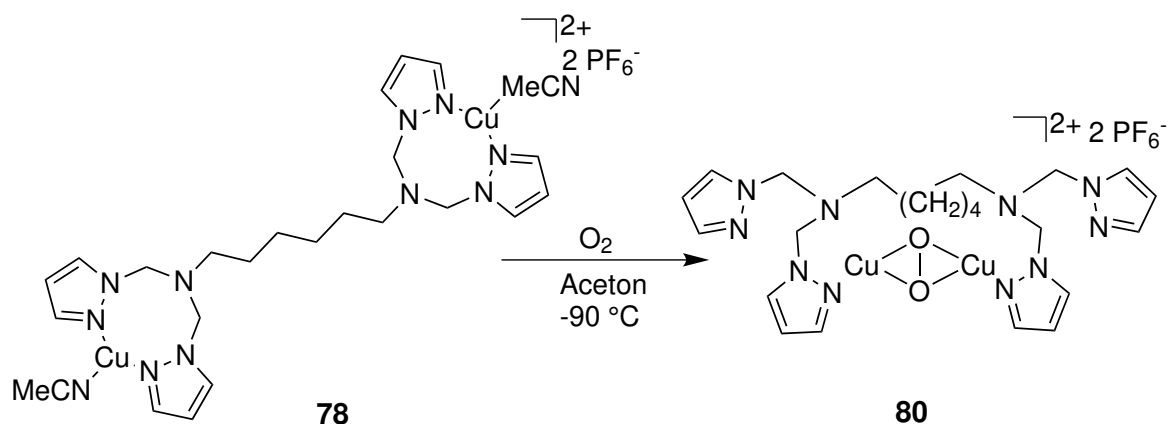


Abb. 4.36: Bildung des möglichen intramolekular gebildeten **bpzma**-Peroxo-Komplexes.

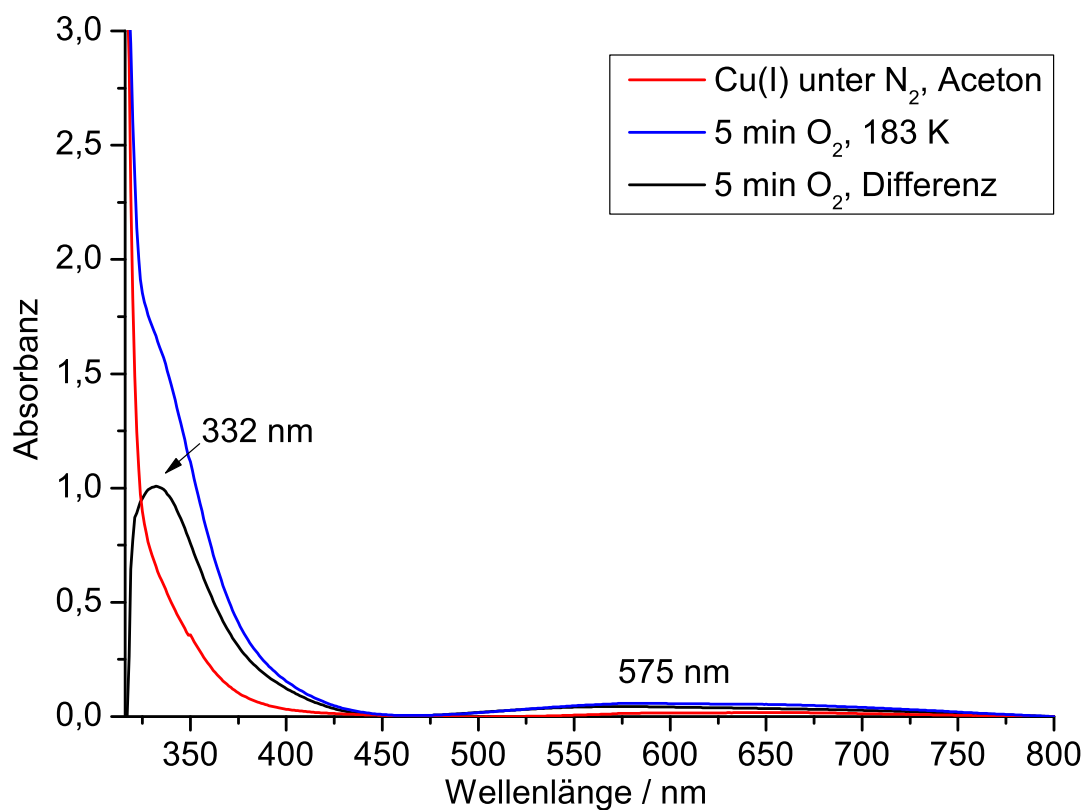


Abb. 4.37: Differenz- und Tieftemperatur-UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-**bpzma**-Komplexes in einer 2 mm-Acetonlösung zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes; l = 1 mm.

Ob sich unter der Schulter bei ca. 332 nm tatsächlich ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplexes verbirgt, war nicht eindeutig zu bestimmen. Üblicherweise befinden sich die Absorptionsbanden für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex bei ca. 350-360 nm. Eine Blauverschiebung bis zu 332 nm war in der Literatur nur sehr selten zu finden. Ein Beispiel stammt von Herres-Pawlis *et al.* mit einem tridentaten Liganden, bestehend aus zwei Pyrazolen und einem Imidazol, welcher Absorptionsbanden für den Peroxo-Komplex bei 334 nm und 534 nm aufweist.^[113] Zwei weitere Beispiele aus dem AK Tuzcek sind durch die beiden Systeme **L_{OL}3** und **BIMZ** gegeben, welche Banden bei 335 nm bzw. 510 nm für **L_{OL}3** und 333 nm bzw. ca. 600 nm für **BIMZ** aufweisen.^[123] Trotz dieser Beispiele war aber nicht klar, ob es sich um einen Peroxo-Komplex handelte, weshalb DFT-Rechnungen gemacht wurden, um eine mögliche Bildung eines Peroxo-Komplexes für das gegebene **bpzma**-Design zu bestätigen. Zusätzlich zu den Messungen mit den Kupfer(I)-Komplexen der **bpzma**-Liganden wurden zur gleichen Zeit auch Tieftemperatur-Messungen für die mononuklearen **pzma**-Liganden gemacht. Bei den mononuklearen Systemen bildete sich beim Einleiten von Sauerstoff bei -90°C ebenfalls keine Bande aus (Kap. 3.3).

4.4.6 DFT-Rechnungen zu mono- und binuklearen Liganden mit pzma/pzea-Designs

Mittels DFT-Rechnungen sollte geprüft werden, ob die beiden Systeme mit **bpzma** bzw. **bdmpzma**-Ligandendesign theoretisch dazu fähig sind einen intramolekularen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex auszubilden (vgl. Abb. 4.36).⁵ Dafür wurde eine Geometrieoptimierung mit dem Peroxo-Komplex **80** durchgeführt (Abb. 4.38).

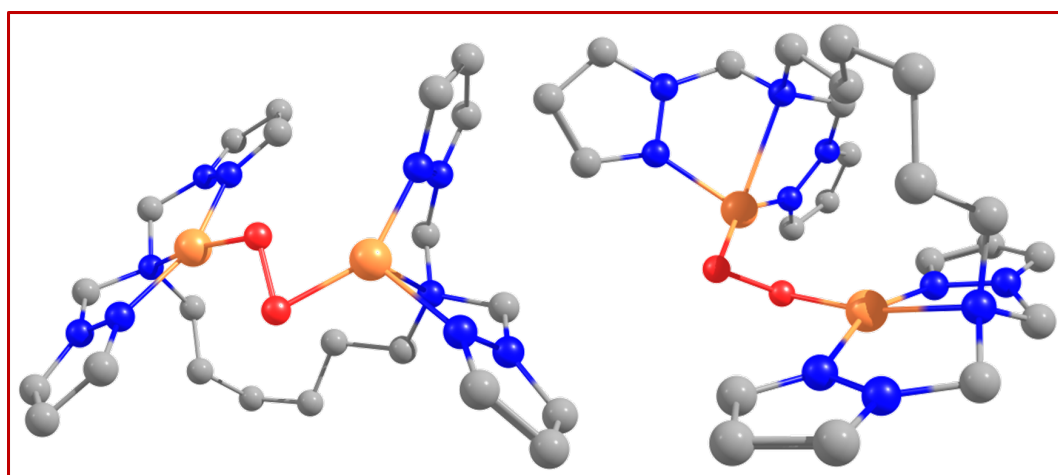


Abb. 4.38: DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit **bpzma**-Ligandendesign.

Anhand der Rechnungen ist zu erkennen, dass eine Verbrückung der Peroxo-Einheit zwar

⁵Details zur Methode der Rechnungen siehe 7.2.

stattfindet, aber nicht in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -verbrückenden Geometrie. Stattdessen ist eine $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Verbrückung der beiden Kupfer(II)-Zentren zu erkennen. Diese Art der Verbrückung war weder gesucht, noch in den aufgenommenen Tieftemperatur-UV/vis-Spektren (Abb. 4.37) gefunden worden. Die DFT-Rechnungen deuteten also an, dass es sich bei den gefundenen Absorptionsbanden im Tieftemperatur-UV/vis-Spektrum vermutlich nicht um einen intramolekularen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex handeln würde. Aus den Rechnungen war ebenfalls zu beobachten, dass die alkyliche Hexylbrücke zwischen den beiden **pzma** 3N-Donoruntereinheiten sehr flexibel und eventuell zu lang war. Um zu prüfen, ob eine kürzere Alkylkette zwischen den tridentaten Untereinheiten mit **pzma**-Design, nicht besser geeignet wäre, um einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex auszubilden, wurde eine Geometrieoptimierung mit zwei methylsubstituierten **pzma**-Untereinheiten durchgeführt (Abb. 4.39 und Abb. 3.73). Damit sollte getestet werden, ob, unabhängig von der Länge der Alkylverbrückung, eine Ausbildung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes möglich ist.

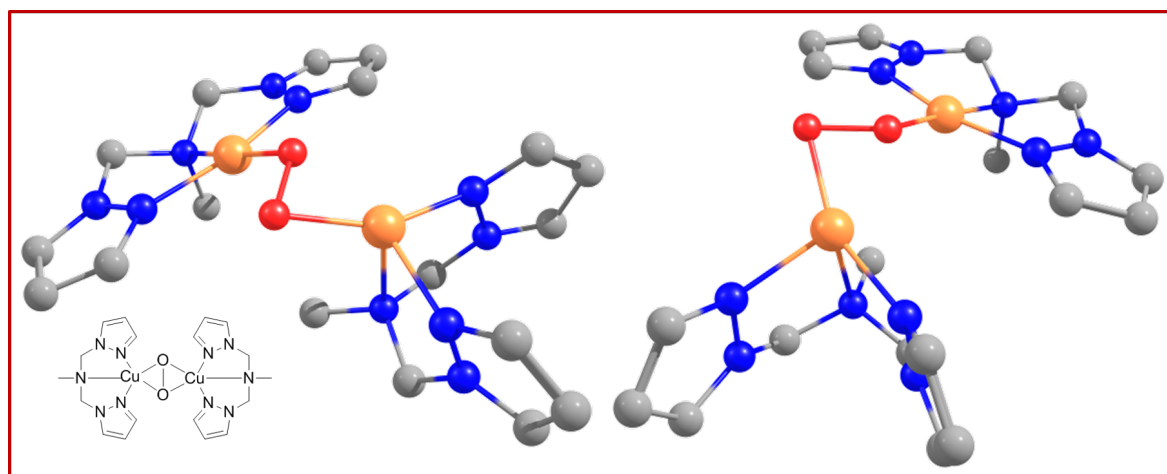


Abb. 4.39: DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit methylsubstituierten **pzma**-Ligandendesign.

Aus den Rechnungen (Abb. 4.39) wurde ersichtlich, dass die methylsubstituierten **pzma**-Untereinheiten selbst ohne einen verbrückenden Alkylspacer keinen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex ausbilden können. Da die Systeme mit einem **pzma** bzw. **bpzma** aber fähig sind eine Tyrosinase-ähnliche Oxygenerungsreaktion mit 2,4-DTBP-H durchzuführen, müsste sich ein Peroxo-Intermediat formen. Die experimentelle Charakterisierung dieser Spezies scheint jedoch mit den vorhandenen Methoden problematisch zu sein. Ein Grund, weshalb die **pzma**-Systeme bzw. die verbrückten **bpzma**-Systeme einen so schwer zu charakterisierenden $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex aufweisen, könnte der entstehende 5-Ring-Metallzyklus zwischen den drei N-Donoren und dem Kupfer(II)-Zentrum sein, was in ähnlicher Weise auch bei den beiden Systemen **L66** und **L55** von Casella *et al.* gefunden wurde.^[176, 177] Der 5-Ring-Metallzyklus macht den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex eventu-

ell instabil. Ein instabiler $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ bedeutet nicht, dass sich dieser gar nicht bildet, denn sonst würde es unter den katalytischen Bedingungen nicht zu einer Oxygenierung des Substrats zum korrespondierenden *ortho*-Chinon kommen.

Aus diesem Grund wurde eine Modifizierung des Ligandendesigns ins Auge gefasst. Insofern war die Vorgabe einen Liganden zu synthetisieren, welcher einen besser stabilisierenden 6-Ring-Metallazyklus für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ ausbildet. Dafür sollte die Alkylkette zwischen dem tertiären Amin und den Pyrazolen auf jeder Seite um eine Methylengruppe erweitert werden. Dadurch sollte auch die Koordination aller drei N-Donoren erleichtert werden, da in dieser Form eine höhere Flexibilität im Rückgrat des Liganden vorliegt. Insofern wurde bei diesem Design davon ausgegangen, dass beim mono- als auch binuklearen Liganden eine κ^3 -Koordination an Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Kationen gegeben ist. Aus diesen Überlegungen sind auch die mononukleierenden **pzea**- und binukleierenden **bpzea**-Liganden entstanden.

Zunächst wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die gewünschte $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie des Peroxo-Komplexes zu bestätigen. Die Rechnungen des **pzea** bzw. des **dmpzea**-Systems sind in Kap. 3.4 gezeigt. Daraus wird erkennbar, dass mit dem modifizierten Ligandendesign (mit sekundärem Amin) ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ theoretisch möglich ist. Auch mit der methylierten Variante am Amin zeigt sich, dass ein side-on verbrücktes Intermediat gebildet werden kann (Abb. 4.40).

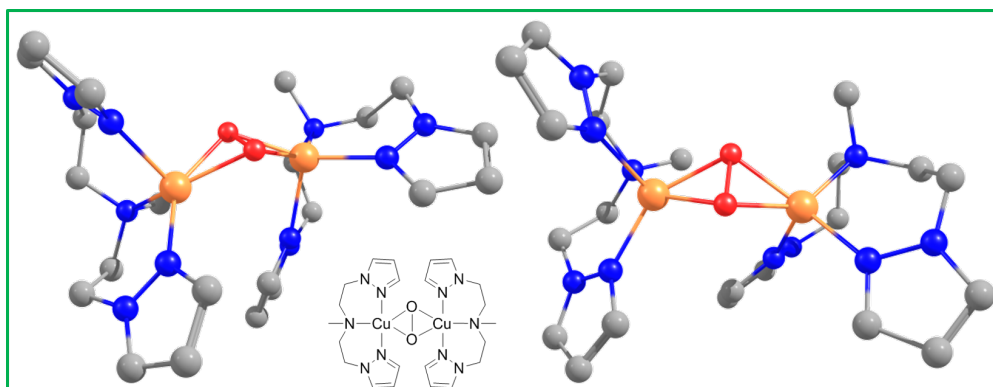


Abb. 4.40: DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit methylsubstituierten **pzea**-Ligandendesign.

Dass sich die Hexylverbrückung der **bpzma**-Systeme als zu lang erwies, wurde mittels DFT-Rechnungen eine optimale Länge für die Alkylkette gesucht. Eine Ethylverbrückung wurde nach Betrachten der durchgeführten Geometrieoptimierungen als zu kurz eingeschätzt; deshalb wurden Rechnungen für eine Propylkette und eine Butylkette durchgeführt.

Die Rechnungen zur Butylkette (Abb. 4.41, dargestellt ist der Ligand mit 3,5-Dimethylpyrazolen) zeigen, dass die Ausbildung einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie des Peroxo-Komplexes möglich ist. Die Peroxo-Einheit ist dabei leicht aus der Ebene zwischen den

beiden Kupfer(II) herausgestellt (*butterfly*). Dies ist im Vergleich zur methylsubstituierten Variante (Abb. 4.40) ein klein wenig geringer ausgeprägt. Somit wäre ein **bpzea**-Ligand mit einer alkylischen Butylkette ein potentieller Zielligand.

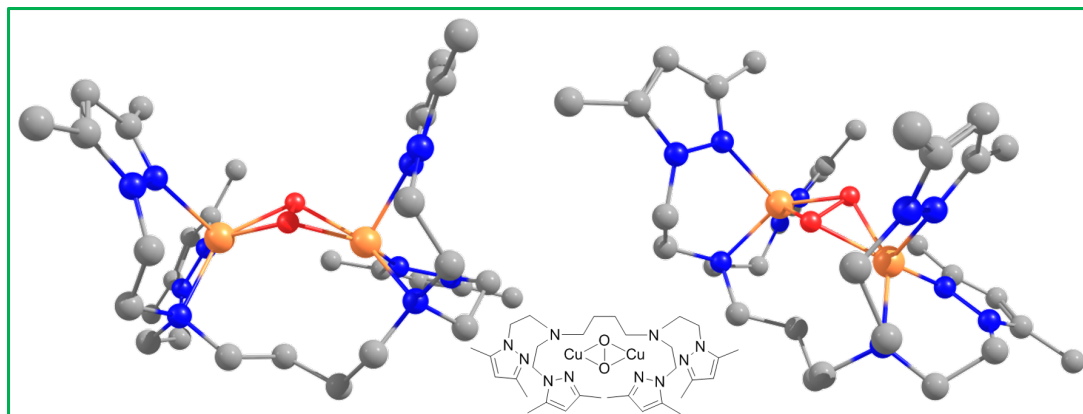


Abb. 4.41: DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit **pzea**-Ligandendesign mit Butylkette.

Die Rechnungen zur Propylkette (mit Pyrazol: Abb. 8.73, mit 3,5-Dimethylpyrazolen: Abb. 4.42) zeigen, dass sich ebenfalls ein side-on verbrückter Peroxo-Komplex ausbilden kann. Bei der Geometrieoptimierung mit 1*H*-Pyrazol als *N*-Donor ist die Peroxo-Einheit in einer *butterfly*-Struktur vorzufinden, welche ähnlich stark gekrümmt ist wie die **bpzea**-Systeme mit Butylkette. Bei der Optimierung des 3,5-dimethylpyrazol-substituierten Systems ist hingegen nur eine schwache Durchbiegung des side-on-verbrückten Peroxid-Liganden zu erkennen. Auch die sonstigen Bindungslängen und -winkel waren im Rahmen des Üblichen. Anhand dieser Daten sollte das propylverbrückte **bpzea**-System als Zielligand für ein flexibles bis(tridentates)-System hergestellt werden.

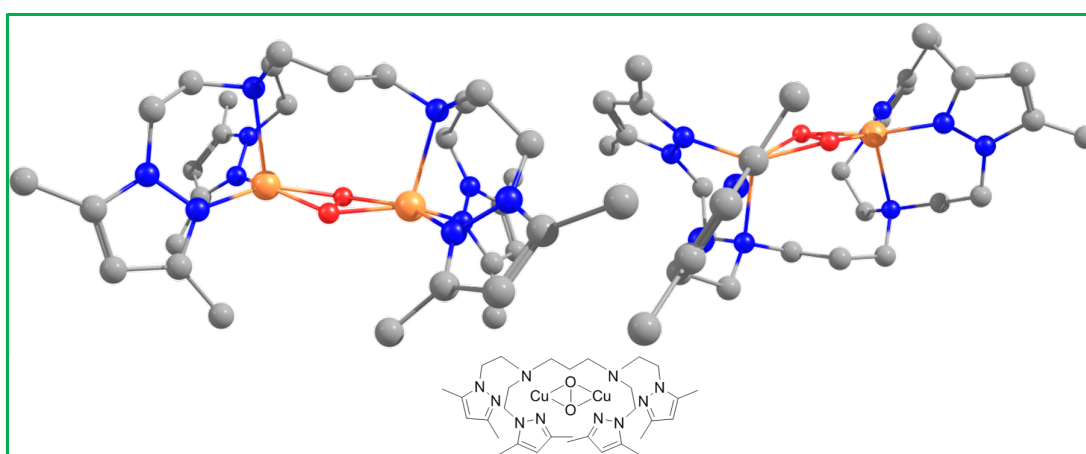


Abb. 4.42: DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit **pzea**-Ligandendesign mit Propylkette.

4.4.7 Syntheseveruche zur Verbrückung der pzea-Untereinheiten: C4-Brücke

Für eine erste Überprüfung der **pzea**-Systeme in Bezug auf die katalytische Aktivität mit 2,4-DTBP-H und der Ausbildung eines Peroxo-Komplexes wurden die mononuklearen Untereinheiten **pzea** und **dmpzea** hergestellt und untersucht (siehe Kap. 3.4). Sowohl eine geringe katalytische Aktivität (lediglich eine TON von 2) als auch ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Kupfer(II)-Komplex konnte für das System mit dem **dmpzea**-Liganden (**33**) gefunden werden.

Ausgehend von den beiden Untereinheiten mit sekundärem Amin sollte nun eine geeignete Reaktion zur Verbrückung der beiden Komponenten gefunden werden. Da in den Rechnungen sowohl die Komplexe mit Butyl- als auch Propylkette potentiell interessant waren, wurde anfänglich versucht die Verbrückung der beiden Teilstücke mit der Butylkette zu erhalten. Dazu wurden die Verbindungen **32** bzw. **33** mit sekundärem Amin mit einer Base deprotoniert und in einer Substitutionsreaktion mit 1,4-Dibrombutan versucht diese zu verknüpfen (Abb. 4.43).

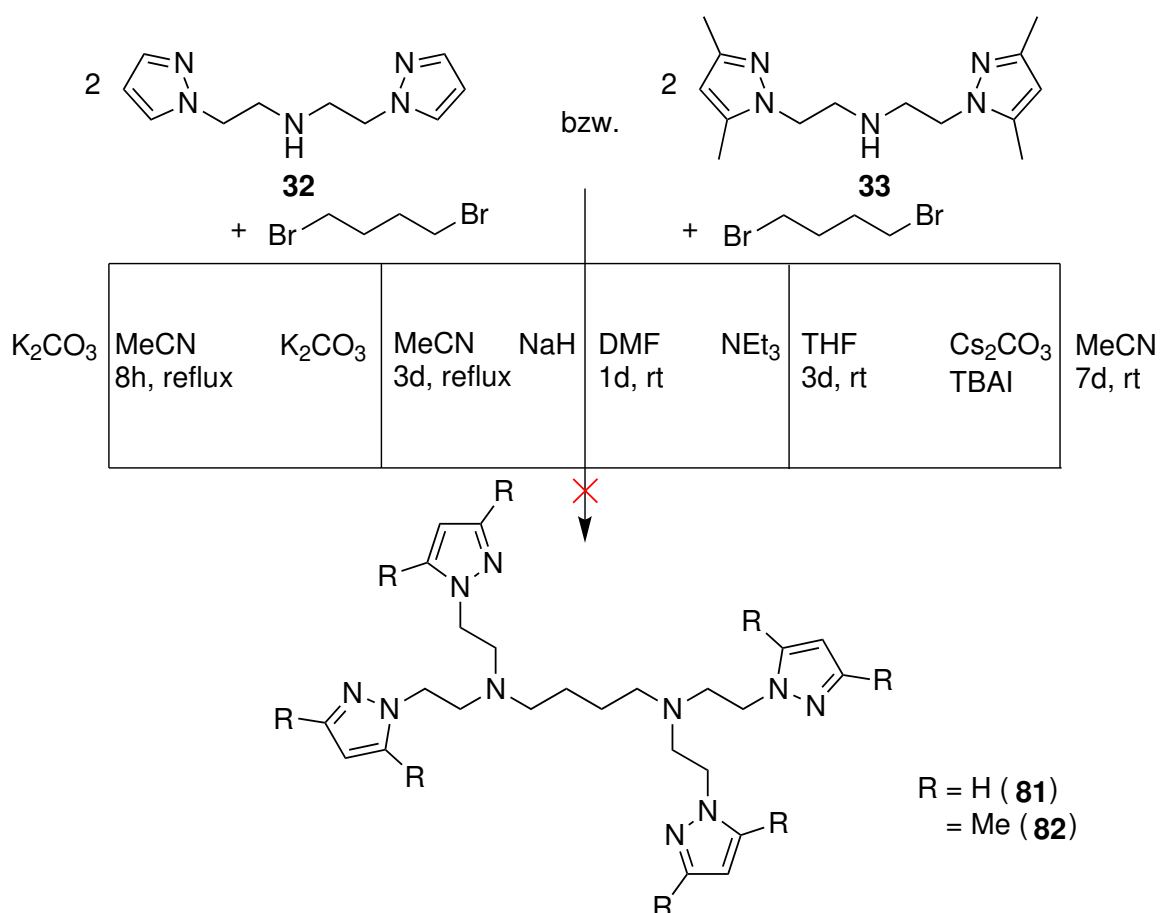


Abb. 4.43: Synthesestrategie zur Verbrückung zweier **pzea/dmpzea**-Teilstücke.

Um die butylverknüpften Liganden **81** bzw. **82** zu erhalten wurden jeweils zwei Äquivalente der tridentaten Verbindung **32** bzw. **33** mit einem Äquivalent 1,4-Dibrombutan umgesetzt.

In den ersten Versuchen sollte mit einer Vorschrift von Besidski *et al.* das Amin in Acetonitril unter Zugabe von Kaliumcarbonat deprotoniert und für 8 h mit dem Dibromid refluxiert werden. Es zeigte sich aber keine Umsetzung zum Produkt. Es wurde lediglich das Edukt zurückerhalten, weshalb in weiteren Versuchen die Reaktionszeit auf drei Tage erhöht wurde. Doch auch hierbei konnte das Produkt nicht erhalten werden.^[193]

Unter harschen Bedingungen sollte in Anlehnung an eine Vorschrift von Sorell *et al.* das sekundäre Amin mit Natriumhydrid in DMF deprotoniert werden und anschließend für einen Tag mit der Bromid-Komponente bei Raumtemperatur gerührt werden.^[207, 208] Nach Aufarbeitung der Reaktion konnte kein Produkt isoliert werden.

Bei einem weiteren Versuch wurde nach einer Vorschrift von Shetty *et al.* Triethylamin eingesetzt.^[213] Wieder wurden zunächst zwei Äquivalente der jeweiligen Amin-Komponente in Tetrahydrofuran gelöst und mit Triethylamin deprotoniert. Nach Zugabe von 1,4-Dibrombutan wurde drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und weiterer Aufarbeitung konnte lediglich Edukt isoliert werden.

Weiterhin wurden Vorschriften von Shreeve *et al.* und Flohr *et al.* in modifizierter Form genutzt.^[214, 215] Im letzten Ansatz wurde Cäsiumcarbonat als starke sterisch anspruchsvolle Base verwendet. Außerdem wurde Tetrabutylammoniumiodid (TBAI) eingesetzt für eine *in situ*-Finkelstein-Reaktion des Dibrombutans. Nach der NMR-spektroskopischen Untersuchung des aufgearbeiteten Rückstandes aus der Reaktion konnte kein Produkt isoliert werden.

Da bei all diesen Syntheseversuchen kein Produkt detektiert werden konnte, musste eine neue Synthesestrategie erarbeitet werden.

4.4.8 Synthese der bpzea-Systeme: C3-Brücke

Bei der Literaturrecherche zum propylverbrückten System wurde eine Vorschrift von Spingler und Antoni entdeckt, in welcher der 3,5-dimethylsubstituierte Ligand **bdmpzea (83)** hergestellt wurde.^[216] Die Autoren komplexierten den Liganden an Nickel(II)nitrat und untersuchten diesen in Bezug auf die Bildung einer Z-DNA-Struktur. Dabei erhielten sie binukleare Komplexe, welche sie mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse charakterisieren konnten.^[216] Die vorgeschlagene Synthese des Liganden über eine Bis-(2-chlorethyl)amin-Stufe sei in hohen Ausbeuten zu erhalten und hervorragend zu reproduzieren (siehe Abb. 4.44).^[216] Die einzige Unzulänglichkeit der Syntheseroute war jedoch, dass das Bis(2-chlorethyl)amin-Intermediat (**84**) ein gefährlicher Hautkampfstoff war. Derivate dieses Typs (HN1-3) gehören zu einer Klasse von stickstoffhaltigen Senfgas-Derivaten, welche als Klasse 1 Substanzen (*schedule 1*) nach der internationalen Chemiewaffenkonvention (CWC) der UN eingeteilt wurden und sind demnach außerordentlich reaktiv und gefährlich zu handhaben.^[217] Auf die Durchführung des vorgeschlagenen Synthesewegs wurde demnach verzichtet. Neben dieser Route wurde

noch eine zweite angegeben, die über eine Alkylierung eines Aminrestes (R-NH₂) mit einer Triflatpyrazol-Stufe **85** ablief (Abb. 4.44).^[216, 218]

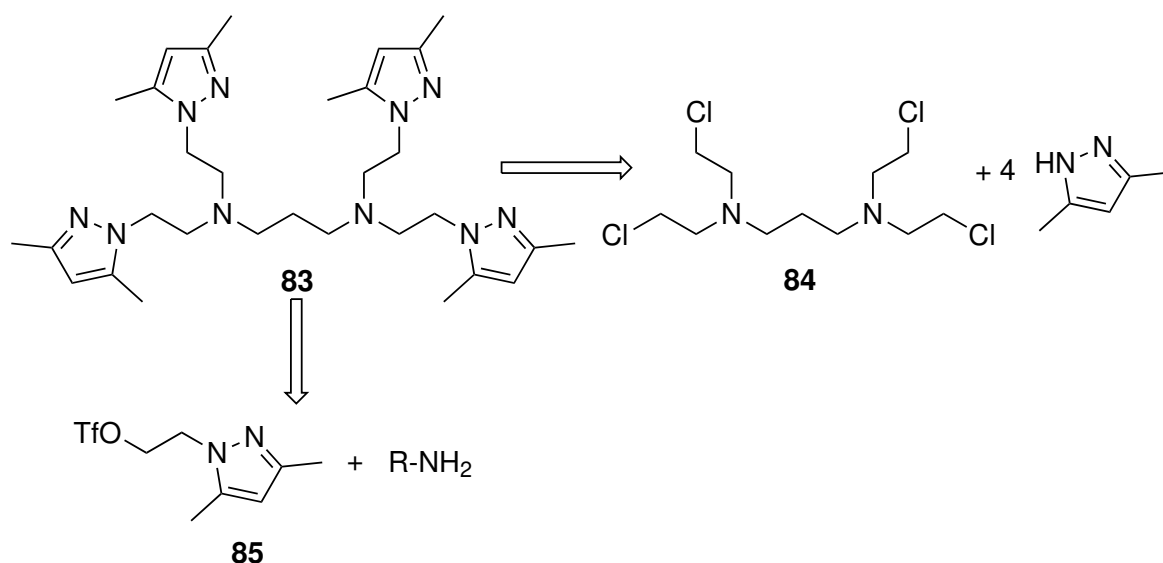


Abb. 4.44: Retrosynthetische Analyse zur Synthese des **bpzea**-Systems.

Diese Synthesestrategie wurde prinzipiell übernommen, jedoch anstelle des Triflats **85** wurden die Bromid-Verbindungen **86** und **87** verwendet (siehe Abb. 4.45 und Abb. 4.46). Diese sollten nach einer Vorschrift von Ballesteros *et al.* hergestellt werden.^[219] Auch die Reaktionsbedingungen für die Synthese des binukleierenden **bpzea**-Liganden, die in der Vorschrift von Wood *et al.* angegeben waren, sollten modifiziert werden.

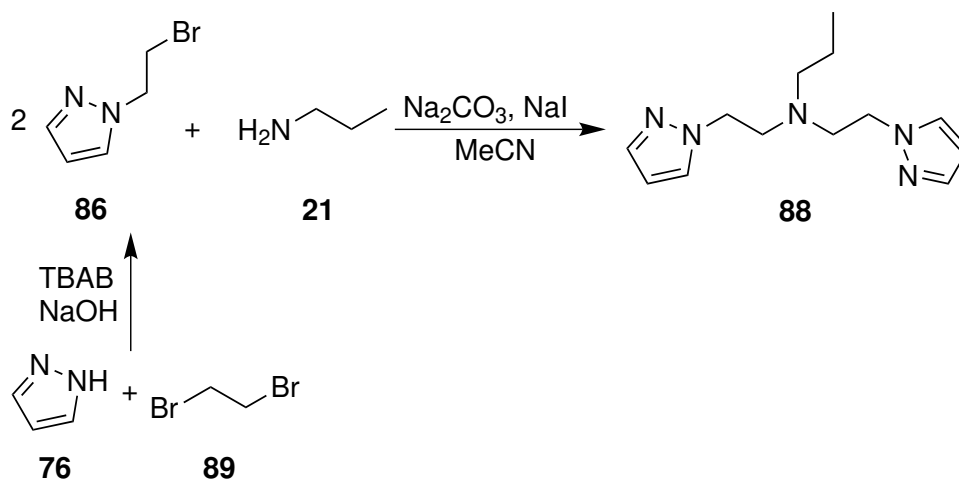


Abb. 4.45: Testreaktion zum Erhalt eines propyl-substituierten **pzea**-System.

Dafür sollte eine Testreaktion (*proof of principle*) mit *n*-Propylamin **21** und zwei Äquivalenten des 1-(2-Bromomethyl)-1*H*-pyrazol (**86**) unter basischen Bedingungen mit Natriumcarbonat und

Natriumiodid getestet werden, sodass ein propyl-substituierter Ligand **88**, ähnlich zu den **pzma**-Systemen, entstehen würde.

Die erste Substitutionsreaktion zum Ethylbromid-funktionalisierten Pyrazol **86** bzw. **87** nach Ballesteros *et al.* wurde in 1,2-Dibromethan (**89**) als Lösungsmittel und Reaktand im Überschuss bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch Einsatz einer Natriumhydroxidlösung zum Deprotonieren des 1*H*-Pyrazols (**76**) bzw. 3,5-Dimethyl-1*H*-Pyrazols (**90**) kam es zur Ausbildung eines zweiphasigen Gemisches, weshalb auch das Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Phasentransferkatalysator eingesetzt wurde.^[219] Nach Trennung der Phasen und Aufarbeitung konnten die beiden Bromid-Verbindungen **86** und **87** in einer Ausbeute von 51 % und 18 % erhalten werden.

Im zweiten Reaktionsschritt der Testreaktion wurden zwei Äquivalente des Bromids **86** mit einem Äquivalent *n*-Propylamin in Acetonitril mit Natriumcarbonat und Natriumiodid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h refluxiert, aufgearbeitet und das Produkt mittels Säulenchromatographie isoliert. Der tridentate Ligand **88** konnte in einer Ausbeute von 52 % erhalten werden. Damit konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsweg über das Pyrazolbromid erfolgreich war.

Die Reaktionen sollten nun so abgewandelt werden, dass der gewünschte hexadentate Ligand **bpzea** bzw. **bdmpzea** entstehen konnte. Dafür sollten anstelle von *n*-Propylamin **21** 1,3-Diaminopropan (**91**) und vier Äquivalente Pyrazolbromid **86** bzw. **87** eingesetzt werden.

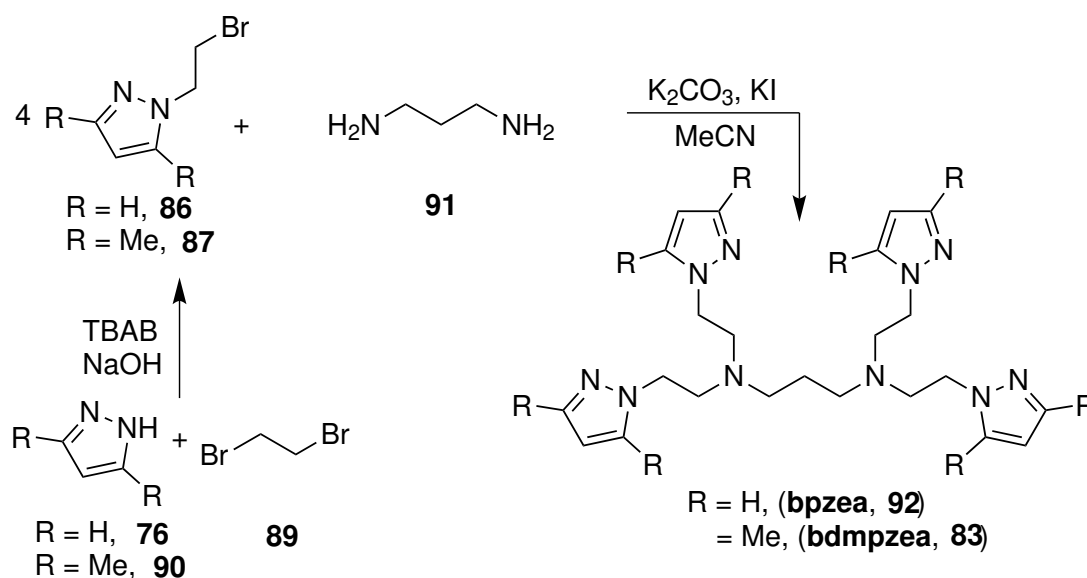


Abb. 4.46: Synthesestrategie zum Erhalt des **bpzea**- und **bdmpzea**-Systems.

Da die Ausbeute des propylsubstituierten Liganden **88** relativ gering war, bestand Anlass die Reaktion zu optimieren. Für die vierfache Alkylierung wurde deshalb Kaliumcarbonat und Kaliumiodid gewählt. Für die Reaktion wurden die beiden Edukte **91** und **86** bzw. **87**

in einem 1:4-Verhältnis in Acetonitril gelöst und für sieben Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnten erfolgreich beide Zielliganden **bpzea** (**92**) und **bdmpzea** (**83**) in einer Ausbeute von 80 % und 53 % erhalten werden.

4.4.9 Komplexierung der bpzea- bzw. bdmpzea-Liganden mit Kupfer(I)

Nach erfolgreicher Synthese der Liganden sollten diese mit dem Kupfer(I)-Präkursor Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat (**CuP**) zu einem binuklearen Kupfer(I)-Komplex koordiniert werden (siehe Abb. 4.47).

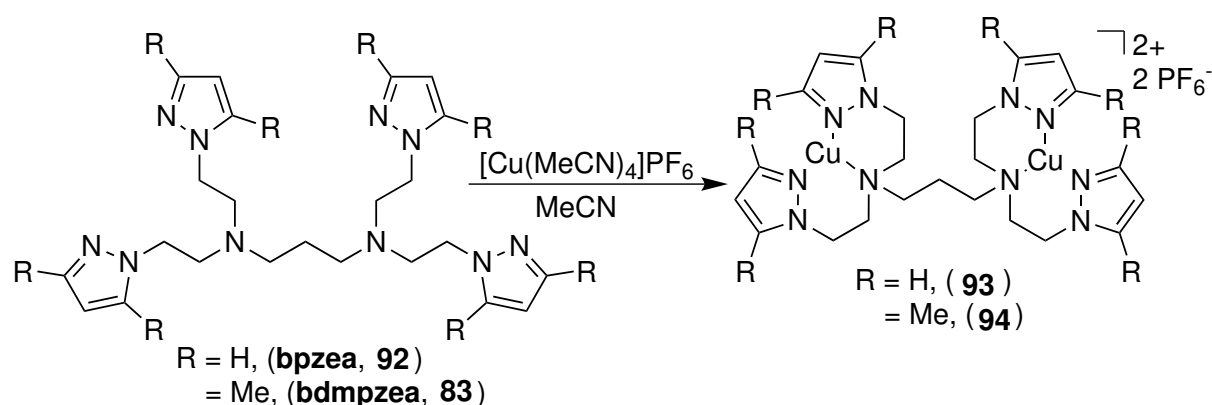


Abb. 4.47: Komplexierung des **bpzea**- und des **bdmpzea**-Liganden.

Der Kupfer(I)-Präkursor wurde gelöst in Acetonitril vorgelegt und der entsprechende Ligand, welcher ebenfalls in Acetonitril gelöst war, langsam hinzugegeben. Die Lösung blieb bei Zugabe farblos. Nach Rühren bei Raumtemperatur für eine halbe Stunde wurde das Lösungsmittel entfernt und der Kupfer(I)-Komplex als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 58 % und 59 % erhalten. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Komplexe zeigte, dass maximal ein Acetonitril am Komplex koordiniert ist, da ein Integral von ca. 3 für MeCN im NMR-Spektrum detektiert wurde. In der massenspektroskopischen Untersuchung (ESI) des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2\mathbf{bpzea}](\text{PF}_6)_2$ (**93**) zeigten sich Peaks bei 512.965 m/z $[\text{Cu}+\mathbf{L}_{\mathbf{bpzea}}]^+$, mit einem Isotopenmuster für eine einfach geladene mononukleare Spezies, sowie bei 594.958 m/z $[2\text{Cu}+\mathbf{L}_{\mathbf{bpzea}}+\text{F}]^+$ für eine einfach geladene Spezies mit einem binuklearen Isotopenmuster. Für den Kupfer(I)-Komplex mit vier 3,5-Dimethylpyrazol *N*-Donoren $[\text{Cu}_2\mathbf{bdmpzea}](\text{PF}_6)_2$ (**94**) wurden im MALDI Massepeaks bei 625.170 m/z $[\text{Cu}+\mathbf{L}_{\mathbf{bdmpzea}}]^+$ mit einem Isotopenmuster für einen mononuklearen Kupfer-Komplex und 707.180 m/z $[2\text{Cu}+\mathbf{L}_{\mathbf{bdmpzea}}+\text{F}]^+$ mit dem Isotopenmuster für einen binuklearen Kupfer-Komplex gefunden. Im ESI-Spektrum des Kupfer(I)-Komplexes **94** konnte neben den beiden

schon im MALDI gefundenen Peaks ein Massepeak bei 833.0 m/z mit Isotopenmuster für einen binuklearen Kupfer-Komplex gefunden werden. Die gefundene Masse entspricht einem möglichen Fragment in Form von $[2\text{Cu}+\text{L}_{\text{bdmpzea}}+\text{PF}_6]^+$, was dem zu erwarteten Massepeak für die Verbindung entspricht.

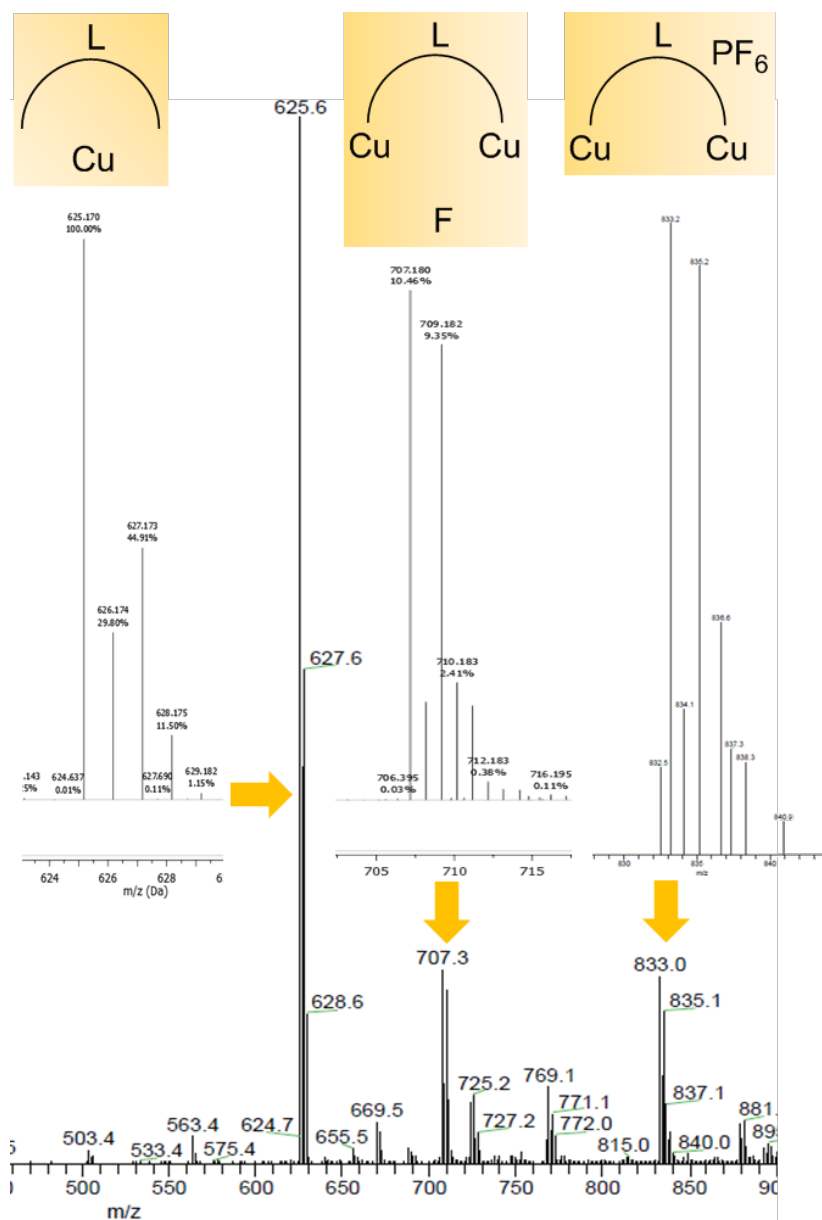


Abb. 4.48: Massenpeaks der Komplexe mit **bdpzea**-Ligandendesign. Vergrößerte Darstellung um die Isotopenmuster der Peaks besser zu erkennen.

Mit den Massenspektren der beiden Kupfer(I)-Komplexe **93** und **94** konnte somit gezeigt werden, dass es möglich war mit dem **bdpzea**- bzw. **bdmpzea**-Ligandendesign binukleare Komplexe auszubilden.

4.4.10 Kristallstruktur des **bpzea**-Liganden mit Kupfer(II)chlorid

Um weitere Kenntnisse zum Koordinationsverhalten der Liganden mit Kupfer als Metallzentrum zu erhalten, wurden auch Komplexierungsversuche mit Kupfer(II)-Präkursoren durchgeführt. Aus den verschiedenen Ansätzen mit Kupfer(II)chlorid-Dihydrat bzw. Kupfer(II)-Perchlorat-Hexahydrat konnten lediglich gut ausgebildete Kristalle aus den Versuchen mit dem Liganden **bpzea** (**92**) und Kupfer(II)chlorid erhalten werden (Abb. 4.49).

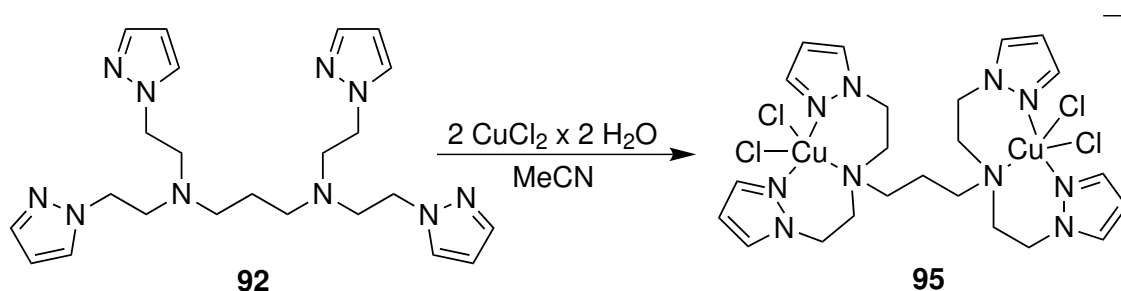


Abb. 4.49: Koordination des **bpzea**-Liganden mit Kupfer(II)chlorid-Dihydrat.

Für die Reaktion wurde Acetonitril gewählt, da die Kupfer(II)-chlorid-Komplexe mit **pzma**-Liganden hervorragend in diesem Lösungsmittel stabil blieben und kristallisierten. Dafür wurde Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat in Acetonitril gelöst und der in Acetonitril gelöste Ligand **bpzea** **92** langsam hinzugegeben. Die grüne Lösung wurde stehen gelassen und das Lösungsmittel langsam verdampft. Nach drei Tagen bildeten sich grüne Kristalle **95**, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 4.50).

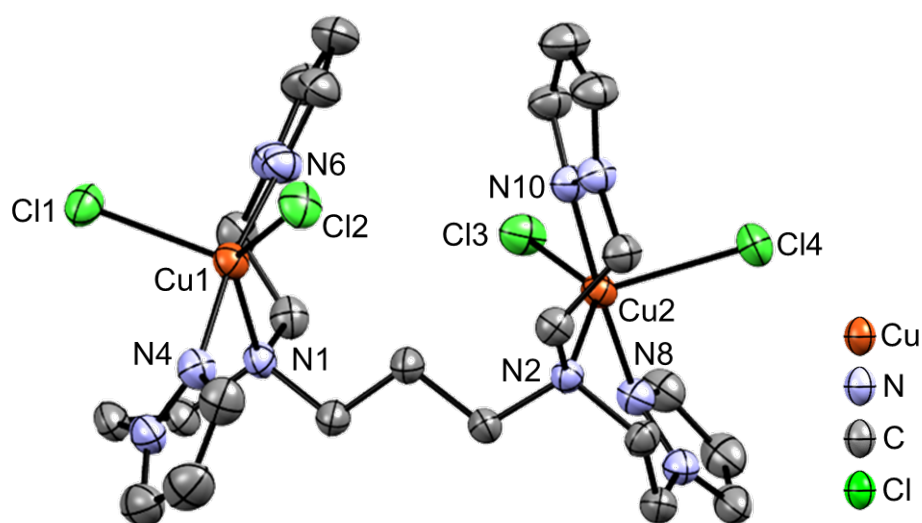


Abb. 4.50: Kristallstruktur des Kupfer(II)chlorid-Komplexes mit **bpzea**-Liganden. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Der grüne binukleare Kupfer(II)-Komplex **95** (Abb. 4.50) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Jedes Kupfer(II)-Metallzentrum ist dabei jeweils von zwei Pyrazol *N*-Donoren und einem tertiären Amin *N*-Donor umgeben. Weiterhin sind an jedem Kupferatom zwei Chlorid-Anionen koordiniert. Das Zentralatom befindet sich in einer verzerrt-quadratisch-pyramidalen Geometrie.

Im Folgenden wird die Koordination um Cu1 beschrieben, alle weiteren kristallographischen Daten befinden sich im kristallographischen Anhang (siehe Kap. 9). Die Winkel zwischen Cu1 und den Ligand *N*-Donoren betragen für N6-Cu1-N4 $171.11(7)^\circ$, für N6-Cu1-N1 $90.78(7)^\circ$ und für N4-Cu1-N1 $83.22(6)^\circ$. Unter Einbezug der Chlorid-Anionen ergaben sich die folgenden Winkel: für N6-Cu1-Cl2 $90.75(5)^\circ$, für N4-Cu1-Cl2 $89.37(5)^\circ$, für N1-Cu1-Cl2 $138.11(4)^\circ$, für N6-Cu1-Cl1 $89.94(5)^\circ$, für N4-Cu1-Cl1 $98.04(5)^\circ$ und für N1-Cu1-Cl1 $106.53(4)^\circ$. Der Winkel zwischen den beiden Chlorid-Anionen und Kupfer liegt bei Cl2-Cu1-Cl1 $115.33(2)^\circ$.

Die Bindungslängen zwischen Cu1 und den Liganden betragen für Cu1-N6 $1.9874(18)$ Å, für Cu1-N4 $2.0033(18)$ Å, für Cu1-N1 $2.2519(15)$ Å, für Cu1-Cl2 $2.3386(5)$ Å und für Cu1-Cl1 $2.4144(5)$ Å. Der Abstand der beiden Kupferzentren Cu1-Cu2 beträgt 5.766 Å.

Anhand der Kristallstruktur mit Kupfer(II)chlorid konnte für den **bpzea**-Liganden gezeigt werden, dass eine binukleare Koordination mit Kupfer möglich ist. Zu erkennen ist auch, dass bei den binukleierenden **bpzea**-Liganden, die im Vergleich zu den **bpzma**-Liganden um jeweils eine Methylengruppe ($-\text{CH}_2-$) ausgehend vom tertiären Amin erweitert wurden, eine κ^3 -Koordination am Kupfer(II)-Metallzentrum vorliegt.

4.4.11 Katalytische Oxygenierung: 2,4-DTBP-H

Die Systeme mit dem **bpzea** bzw. **bdmpzea**-Ligandendesign sollten auf eine katalytische Monophenolase-Aktivität mit dem Substrat 2,4-DTBP-H geprüft werden. Für die einzelnen *N*-Donor Untereinheit mit dem Liganden **dmpzea 33** wurde dies bereits in Kap. 3.4 gemacht und eine TON von 8 für den mononuklearen Kupfer(I)-Katalysator **35** ermittelt. Für die Oxygenierung von **93** bzw. **94** wurden 100 Äquivalente des Substrats und 200 Äquivalente Triethylamin gemäß den Bulkoswki/Réglier-Bedingungen (siehe Kap. 3.1.2) verwendet. Anhand der Ausbildung der Absorptionsbande für das entstehende 3,5-DTBQ bei 407 nm ($\epsilon = 1830 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) konnte die TON für den Katalysator bestimmt werden (siehe Abb. 4.51).

Die ermittelte TON für den Kupfer(I)-Komplex **93** betrug 6 nach 5 h (siehe Abb. 4.51) und für den 3,5-Dimethylpyrazol-Komplex **94** 4 nach 4 h (Abb. 8.74). Damit sind die TONs gegenüber den vorherigen mononuklearen Systemen, wie **PMP**, **TMP** oder **pzma** zwar deutlich geringer, jedoch ist immer noch mit diesen Systemen eine katalytische Tyrosinase-Aktivität nachzuweisen. Im Vergleich zu der unverbrückten mononuklearen Variante mit **dmpzea**-

Liganden fällt die TON der beiden neuen binuklearen Systeme ebenfalls leicht geringer aus. Die TON des methylsubstituierten Systems **96** ist mit einer TON von 4 minimal schlechter als beim unsubstituierten System **93**.

Die TOF des **bpzea**-Komplexes **93** ist anfangs noch recht hoch mit 0.28 min^{-1} bei 15 min und die Generierung des *ortho*-Chinons ist vergleichbar mit der der **bpzma**-Systeme (0.17 min^{-1} bei 15 min). Danach sinkt die TOF aber rapide auf einen Wert von 0.06 min^{-1} nach zwei Stunden. Die Oxygenierung mit dem **bdmpzea**-Katalysator **94** verläuft allerdings anders als beim **bpzea**-Komplex **93**. Schon zu Beginn ist die Katalyse sehr langsam mit einer TOF von 0.06 min^{-1} bei 15 min, was dem Wert nach zwei Stunden für das **bpzea**-System **93** entspricht. Die Abnahme über die Reaktionszeit ist dagegen nicht groß, sodass auch nach zwei Stunden eine TOF von 0.03 min^{-1} ermittelt werden konnte. Immerhin erreicht das **bdmpzea**-System **94** so noch über 4 h hinweg eine TON von 4.

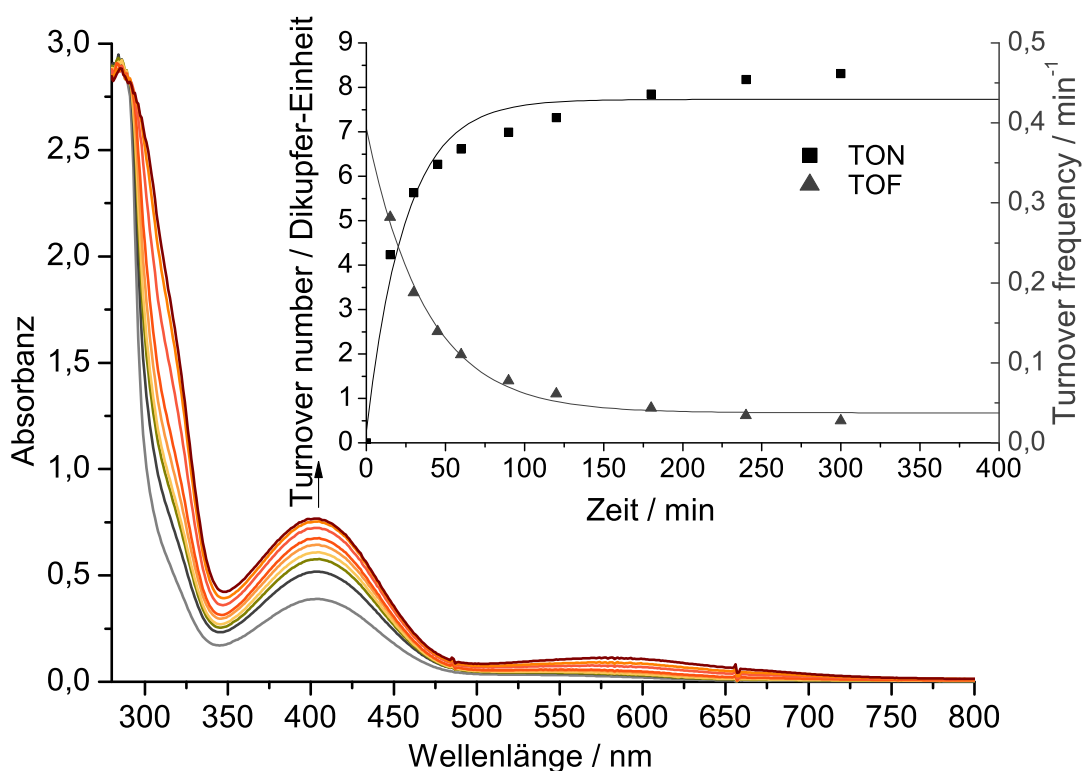


Abb. 4.51: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-**bpzea**-Komplexes in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

Damit konnte gezeigt werden, dass die längeren binuklearen **bpzea**- bzw. **bdmpzea**-Systeme, wie auch ihre mononuklearen Vertreter, schwach katalytisch aktiv sind.

4.4.12 Tieftemperatur-UV/vis-Messungen: bpzea-Systeme

Um die DFT-Rechnungen (vgl. Abb. 4.42) zu bestätigen und mit dem bis(tridentaten)-Ligandendesign einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ nachzuweisen, wurden Tieftemperatur-UV/vis-Messungen gemacht. Da schon das mononukleare System mit dem unverbrückten Liganden **dmpzea** einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ zeigte, war zu erwarten, dass auch die propylverbrückten Systeme mit **bpzea**- bzw. **bdmpzea**-Ligandendesign ein entsprechendes Verhalten zeigen.

Für die Messung wurde der Kupfer(I)-Komplex in trockenem Aceton gelöst, sodass eine 1 mM-Lösung vorlag und in die auf -90°C gekühlte Küvette überführt werden konnte. Anschließend wurde molekularer Sauerstoff eingeleitet und in bestimmten Zeitabständen ein UV/vis-Spektrum aufgenommen, sodass die Bildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$ verfolgt werden konnte (Abb. 4.52).

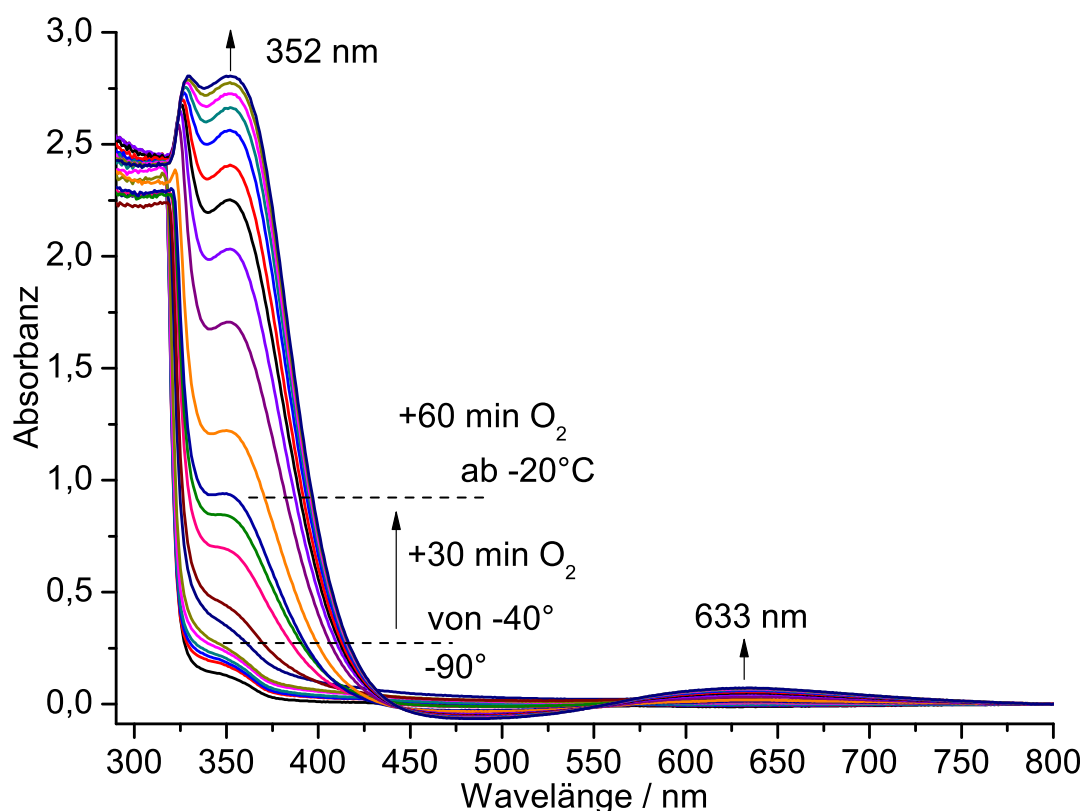


Abb. 4.52: Tieftemperatur-UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-**bpzea**-Komplexes in Aceton bei tiefen Temperaturen zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes.; $l = 1$ mm.

Zu Beginn der Messung der neuen Systeme (Abb. 4.52 und Abb. 8.75) war bei -90°C nur eine sehr schwache Ausbildung einer Absorptionsbande bei ca. 350-360 nm zu erkennen. Auch nach Einleiten von molekularem Sauerstoff über einen Zeitraum von 20 min war nur eine leichte Veränderung der Absorptionsbande bemerkbar. Die Lösung in der Küvette wurde

schrittweise (in 10 K Schritten) aufgewärmt und dabei erneut ein UV/vis-Spektrum gemessen. Es zeigte sich, dass ab -40°C die Absorptionsbanden bei 352 nm und 633 nm langsam zunahm, weshalb die Temperatur gehalten wurde und für 30 min weiterer molekularer Sauerstoff eingeleitet wurde. In den gemessenen Spektren über diesen Zeitraum ist ein Anstieg der Banden zu erkennen. Da die Zunahme der Banden nach 30 min bei -40°C stagnierte, wurde die Reaktionslösung wieder schrittweise aufgewärmt. Schon ab -20°C zeigte sich ein wiederholter starker Anstieg der Absorptionsbanden bei 352 nm und 633 nm. An dieser Stelle wurde über einen Zeitraum von 60 min wieder molekularer Sauerstoff in die Küvette eingeleitet und UV/vis-Spektren aufgenommen bis die Absorptionsbanden kaum noch anstiegen. Es wurde davon ausgegangen, dass es sich bei der Absorptionsbande um 352 nm bei der Untersuchung mit der Komplexlösung von **93** um die Bande für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ handelt (Abb. 4.52). Die Absorptionsbande des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ für **94** liegt bei 360 nm (Abb. 8.75).

Für den Kupfer(I)-Komplex **93** mit dem **pzea**-Liganden konnte eine Ausbeute von 14.0 % für die Bildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ bestimmt werden. Für den Kupfer(I)-Komplex **94** mit dem **bdmpzea**-Liganden wurde eine Ausbeute von 12.3 % ermittelt.

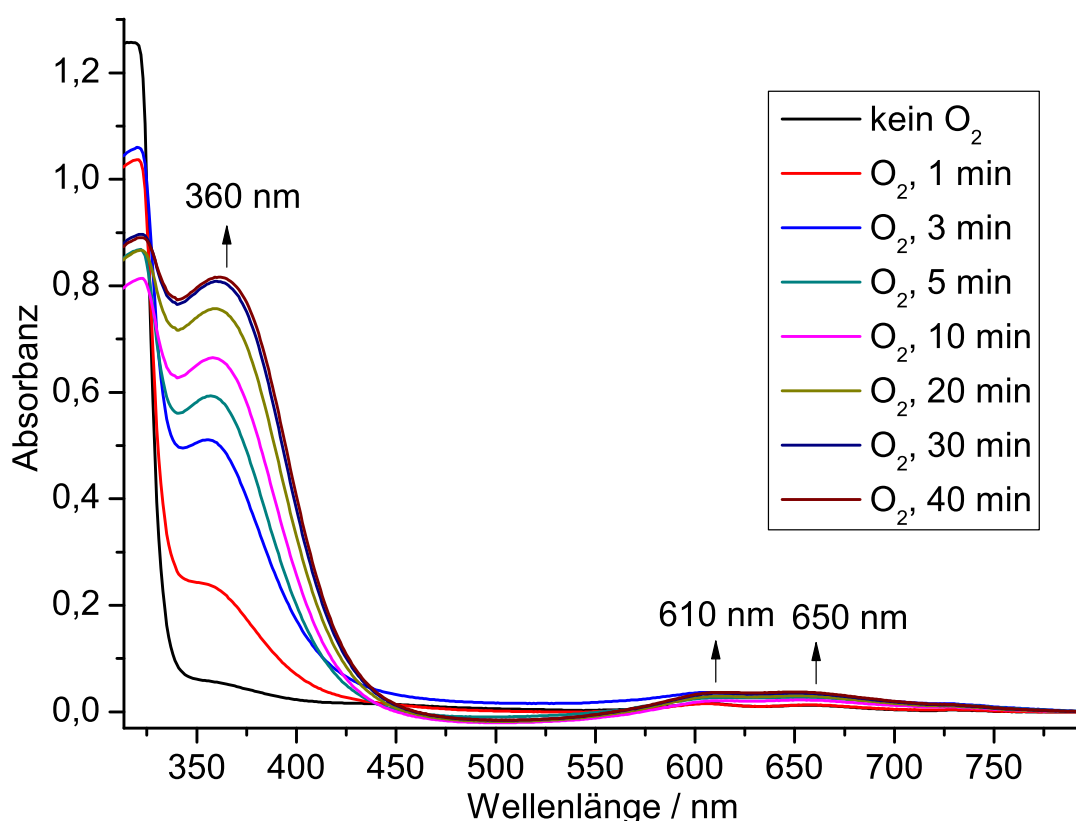


Abb. 4.53: Tieftemperatur-UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-**bdmpzea**-Komplexes in Aceton bei -20°C zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes.; $l = 1 \text{ mm}$.

Da die Qualität der ersten Messungen nicht befriedigend war, da sich die Lösungsmittelbande

(ca. 330 nm) sich beim langsamen Aufwärmen der Reaktionslösung in der Küvette verschoben hatte, wurde zur Überprüfung eine neue Tieftemperatur-Messung bei einer Starttemperatur von -20°C (die über den Zeitraum der Messung auch gehalten wurde) durchgeführt (Abb. 4.53). Ohne Sauerstoffzugabe ist keine nennenswerte Ausbildung einer Absorptionsbande zu erkennen. Nach Einleiten von Sauerstoff in regelmäßigen Abständen ist eine Zunahme einer intensiven Absorptionsbande bei 360 nm, sowie Absorptionsbanden bei 610 nm und 650 nm zu erkennen.

Damit konnten die ersten Messungen zum Kupfer(I)-**bdmpzea**-Komplex **94** reproduziert und die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes bei -20°C bestätigt werden. Die Ausbeuten der Peroxo-Komplexe mit den **bpzea**- bzw. **bdmpzea**-Liganden liegen auf dem gleichen Niveau, wie die Ausbeute des unverbrückten System mit **bdmpzea**-Liganden (12.7 %). Die Ausbeute ist also nicht höher, aber die Ausbildung des Peroxo-Komplexes beim mononuklearen System **dmpzea** findet nur bei -90°C statt, wohingegen die binuklearen Systeme bei -20°C eine Entstehung des Peroxo-Komplexes aufweisen. Somit ist der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex bei den binuklearen Systemen stabiler. Dies beweist, dass die Stabilisation des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes durch Präorganisation mit einem binukleierenden Ligandendesign, ein effektiver Ansatz für weitere Studien ist.

4.5 Starres hexadentates System: $L_{\text{ethin}}3N$

4.5.1 Einleitung und DFT-Rechnungen

Aus den beiden Kapiteln zu den starren (4.3) und flexiblen (4.2.1) Systemen lässt sich schließen, dass beide Designrichtungen nicht das gewünschte Ergebnis lieferten. So zeigte das bis(bidentate)-System mit $L_{\text{ethin}}1$ -Liganden zwar eine katalytische Aktivität mit dem Substrat 2,4-DTBP-H, aber keinen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit hoher Ausbeute. Beim flexiblen bis(tridentaten) **bpzea**-Ligandendesign konnte ein stabilerer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex erhalten und dessen Ausbildung verfolgt, sowie auch eine geringe katalytische Aktivität beobachtet werden, doch die Peroxo-Ausbeute war mit ca. 12 % ähnlich wie die der mononuklearen Systeme. Es sollte also ein System gefunden werden, was die vorherigen Peroxo-Ausbeuten weit übertrifft (möglichst über 50 %). Für Systeme mit diesen Eigenschaften gab es in der Literatur zwei gute Beispiele: Zum Einen das **HC(3-*t*BuPz)₂(Py)**-System von Herres-Pawlis *et al.* und das **L2**-Systems von Kodera *et al.*, die beide hervorragende Eigenschaften in Bezug auf die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes zeigen (Abb. 4.54).^[112, 113, 220]

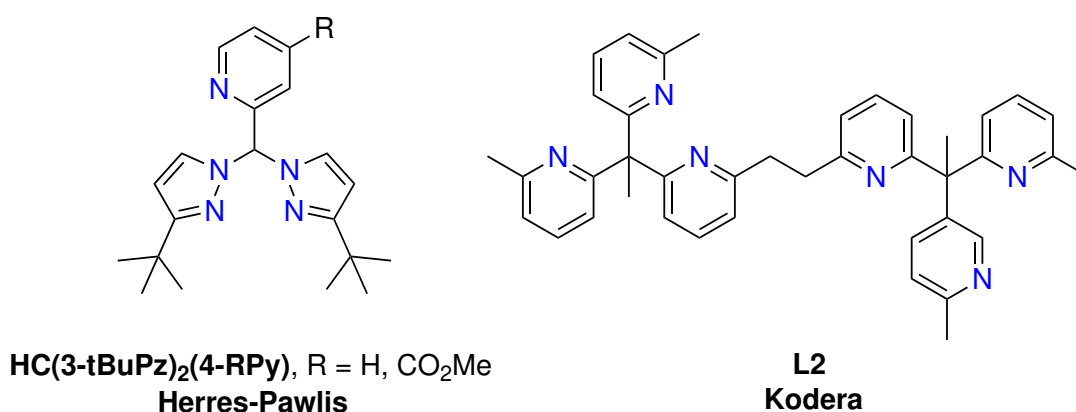


Abb. 4.54: Ligandendesigns von Herres-Pawlis *et al.* und Kodera *et al.*, die beide $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexe ausbilden können.^[112, 113, 220]

Das System von Herres-Pawlis *et al.* beruht auf einem tridentaten Ligandendesign mit zwei *tert*-butyl-terminierten Pyrazolen und einem Pyridin *N*-Donor-Heterozyklus. Die Bildung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes geschieht ausgehend vom Liganden in drei Schritten: 1. Koordination des Liganden mit Kupfer(I)chlorid in Dichlormethan für eine Stunde bei Raumtemperatur, 2. Austausch des koordinierten Chlorid-Anions durch das nicht koordinierende Hexafluorantimonat und 3. Einleiten von Sauerstoff bei -78°C . Die Bildung der Peroxo-Spezies ist mit einer Ausbeute von über 95 % nahezu quantitativ. Werden Natriumphenolate, sowohl mit elektronenziehenden als auch elektronenschiebenden Gruppen,

zur Oxygenierung mit der Peroxo-Spezies eingesetzt so entstehen die korrespondierenden Catecholate unter Verbrauch der Peroxo-Spezies. Das System ist auch fähig Substrate bei Raumtemperatur katalytisch zu ihren korrespondierenden *ortho*-Chinonen umzusetzen, z. B. mit 8-Hydroxychinolin.^[112, 113]

Das System **L2** von Kodera *et al.* ist ein binukleierender bis(tridentater) bzw. hexadentater pyridinhaltiger *N*-Donorligand.^[220] Die beiden Trispyridylethan-Einheiten sind an einem der Pyridine durch eine Ethylenkette verbrückt. Mit diesem Ligandendesign war es Kodera *et al.* möglich einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zu erzeugen, der bei Raumtemperatur stabil ist. Der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex bildete sich durch Einleiten von Sauerstoff in die Kupfer(I)-Komplex-Lösung. Durch Kühlen der Lösung auf -30°C konnten violette Kristalle des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes gezüchtet werden und mittels Einkristallstrukturanalyse die side-on verbrückende Peroxo-Geometrie des binuklearen Kupfer(II)-Komplexes aufgeklärt werden. Die beiden Kupferzentren sind $3.523(8)$ Å weit auseinander. Durch Austauschen der Sauerstoffatmosphäre mit einer Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre können die Sauerstoffatome mit CO reversibel ausgetauscht werden. Der Komplex von Kodera *et al.* gehört zu den Hemocyanin (oxyHc) Modellsystemen.^[220]

Ausgehend von den Eigenschaften und Ergebnissen dieser zwei literaturbekannten Systeme und den gewonnenen Erfahrungen in Bezug auf die Synthese von starren (4.3) und flexiblen (4.2.1) Liganden, sollte ein neues System hergestellt werden. Hierfür wurde ein bis(tridentates) Ligandendesign mit einer starren Verbrückung der Teilstücke gewählt - der **L_{ethin}3N**-Ligand (Abb. 4.55).

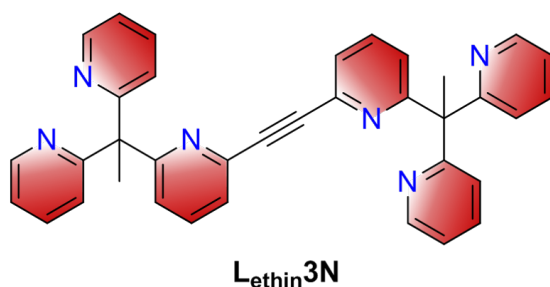


Abb. 4.55: Ligandendesign des neuen **L_{ethin}3N**-Systems.

Der Ligand ist, wie der Ligand von Kodera *et al.*, ausschließlich pyridinhaltig. Die zwei bis(tridentaten) *N*-Donor-Teilstücke unterscheiden sich prinzipiell nur dadurch, dass das **L_{ethin}3N**-System keine zusätzlichen Methylgruppen in der *ortho*-Position der nicht-verbrückenden Pyridine trägt. Ein weiterer Unterschied liegt in der starren Verbrückung durch eine Ethinyl-Einheit, welches von dem **L_{ethin}1**-System übernommen wurde. Durch die Überlegungen den neuen **L_{ethin}3N**-Liganden ähnlich zu den bekannten Systemen aufzubauen, sollte gewährleistet werden, dass der neue **L_{ethin}3N**-Ligand zunächst einmal in

der Lage, ist einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex auszubilden. Ausgehend von einem Peroxo-Komplex könnte dieser untersucht und eventuell eine Reaktivität mit Phenol bzw. Phenolaten nachzuweisen sein. Der Erhalt eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplexes war mit diesem System oberste Priorität.

Sollte eine stöchiometrische oder katalytische Reaktivität mit diesem System nicht zu erkennen sein, so sollten die Pyridin *N*-Donoren durch Pyrazol *N*-Donoren ausgetauscht werden. Dass Pyrazol *N*-Donoren eine bessere Reaktivität mit Phenolen aufweisen, war einmal an dem System von Herres-Pawlis *et al.*, aber auch an den Studien zu den **PMP**- und **BPM**-Systemen (Kap. 3.1.6) zu erkennen gewesen.^[112, 122]

Mittels DFT-Rechnungen sollte ebenfalls überprüft werden, ob der binukleierende **L_{ethin3N}**-Ligand einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex ausbilden kann. Dazu wurden Geometrieoptimierungen für den $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)}$ -Komplex durchgeführt (Abb. 4.56).⁶

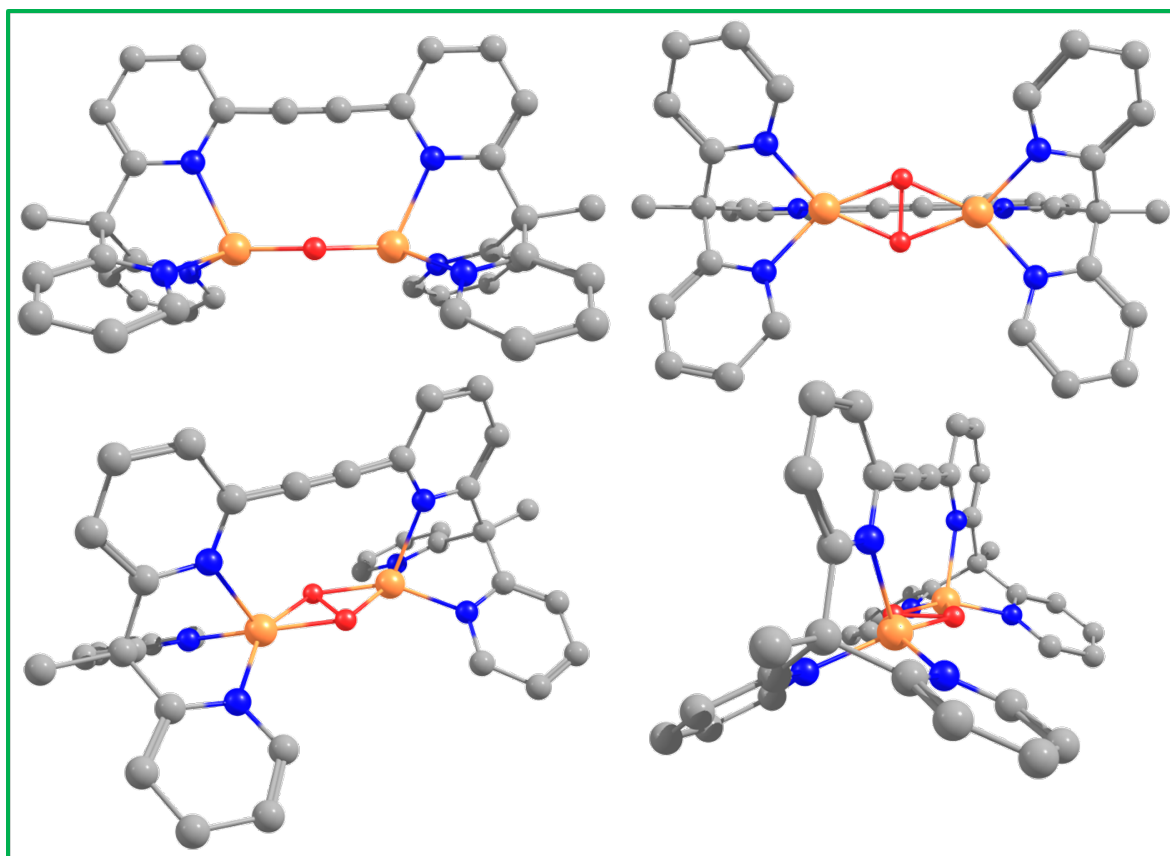


Abb. 4.56: DFT-Rechnungen zum Peroxo-Komplex des binuklearen **L_{ethin3N}**-System.

Die Geometrieoptimierung des Peroxo-Komplexes (Abb. 4.56) zeigt eindeutig, dass die Bildung eines side-on-verbrückenden Peroxos mit dem **L_{ethin3N}**-Liganden möglich ist. Das System ist grundsätzlich sehr starr aufgebaut, ist aber frei rotierbar um die Dreifachbindung

⁶Details zur Methode der DFT-Rechnungen sind in Kap. 7.2 zu finden.

der Ethinverbrückung, sofern eine κ^3 -Koordination an Kupfer für das jeweilige NPy_3 -Teilstück stattfindet. Sind die Kupferzentren nicht verbrückt, so könnten sich die koordinierten Kupferzentren auch voneinander weg drehen. Bei der Rechnung wurde aber davon ausgegangen, dass sich der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex intramolekular ausbildet. Durch die Dreifachbindung zwischen den Pyridinen liegen diese in einer Ebene. Die Abstände zwischen den Pyridin *N*-Donoren und den Kupferatomen liegen ca. bei 1.97 Å für die vier Pyridine in der Peroxo-Kern-Ebene und bei ca. 2.18 Å für die Koordination an den zwei verbrückenden Pyridin *N*-Donoren. Der Abstand der beiden Kupfer(II)-Zentralatome beträgt 3.54 Å, was nah am Abstand der Kupferzentren im System von Kodera *et al.* (3.52 Å) ist. Die Peroxo-Einheit ist nahezu planar zwischen den beiden Kupferzentren angeordnet. Die Geometrieoptimierung war hervorragend, weshalb das $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}$ -System hergestellt werden sollte. Daneben wurden auch noch DFT-Rechnungen zu zwei weiteren ähnlichen Systemen (ohne Methylgruppe im Rückgrat des Teilstückes und mit einem Pyrazol anstatt Pyridin) gemacht, die auch einen ähnlich guten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zeigten (siehe Abb. 8.76 und Abb. 8.77).

4.5.2 Synthesestrategie I

Die erste Synthesestrategie befasste sich mit der Synthese des neuen $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}$ -Liganden ausgehend vom **PMP** bzw. vom $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -System. Da das $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -System keinen guten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zeigte, könnte der Ligand durch Addition eines weiteren *N*-Donors zu einem $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}$ -ähnlichen System gemacht werden. DFT-Rechnungen (Abb. 8.77) zeigten, dass sich ein ähnlich guter $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex ausbilden würde, wie für den $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}$ -Liganden. Um zu testen, ob am **PMP**-Teilstück des $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{1}$ -Systems eine Reaktion möglich wäre, um einen weiteren Pyridin-Donor einzuführen, wurde als *proof of principle* dies zunächst am unverbrückten **PMP**-Liganden (**1**) geprüft (Abb. 4.57).

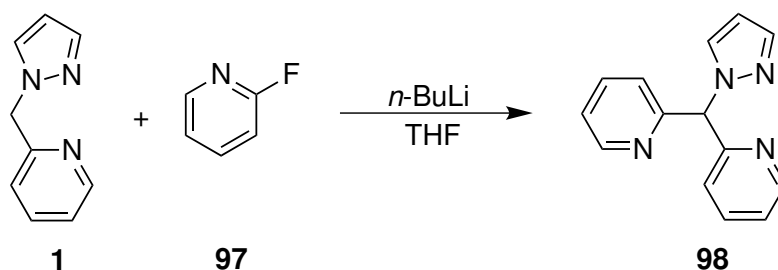


Abb. 4.57: Synthese des 3N-Teilstücks für ein $\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}$ -System aus dem **PMP**-System.

Für die Reaktion wurde nach einer Vorschrift von Chi *et al.* und Sanford *et al.* verfahren.^[221, 222] Dafür wurde zunächst der **PMP**-Ligand **1** in Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Durch Zugabe von *n*-Butyllithium wird die Methylengruppe zwischen den beiden Hetero-

zyklen deprotoniert. Die konjugierte Base aus der **PMP**-Verbindung reagiert mit dem bei -30°C dazugegebenen 2-Fluorpyridin (**97**) in einer aromatischen Substitutionsreaktion zum 2,2'-((1*H*-pyrazol-1-yl)methylen)dipyridin (**98**). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte die Verbindung **98** in einer Ausbeute von 47 % isoliert und charakterisiert werden. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten farblose Kristalle des Liganden erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse genutzt werden konnten.

Kristallstruktur des tridentaten Liganden **98**

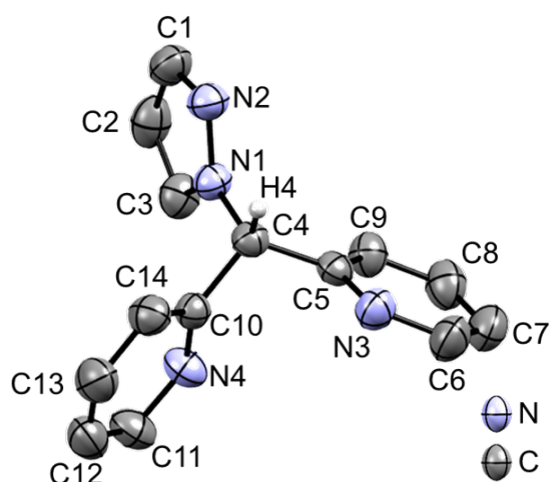


Abb. 4.58: Kristallstruktur des tridentaten **PMP**-Liganden. Wasserstoffatome sind, bis auf H4, der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die farblose Verbindung **98** (Abb. 4.58) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Keine Lösungsmittelreste sind in der Elementarzelle vorzufinden. Die Reaktion fand erfolgreich an C4 statt, sodass dieses neben dem Proton H4 nun zwei Pyridine und ein Pyrazol trägt.

Damit konnte die *proof of principle*-Reaktion als erfolgreiche Methode zur Erweiterung eines bidentaten **PMP**-Liganden auf ein tridentates *N*-Donor System angesehen werden. Die Reaktion hätte nun auf den bis(bidentaten) Liganden **L_{ethin}1** (**64**) übertragen werden können, jedoch wurde zeitgleich die erfolgreiche Synthese des **L_{ethin}3N**-Systems realisiert (Synthesestrategie II).

4.5.3 Synthesestrategie II

Für die Synthese des **L_{ethin}3N**-Liganden **99** wurde eine weitere Strategie (Abb. 4.59) entwickelt auf Grundlage des **Py₃Br**-Bausteins **100**, der durch eine Eintopf-Synthese mit den Edukten 2-Ethylpyridin (**101**), 2-Fluorpyridin (**97**) und 2,6-Dibrompyridin (**47**) von Grohmann *et al.* hergestellt werden sollte.^[223]

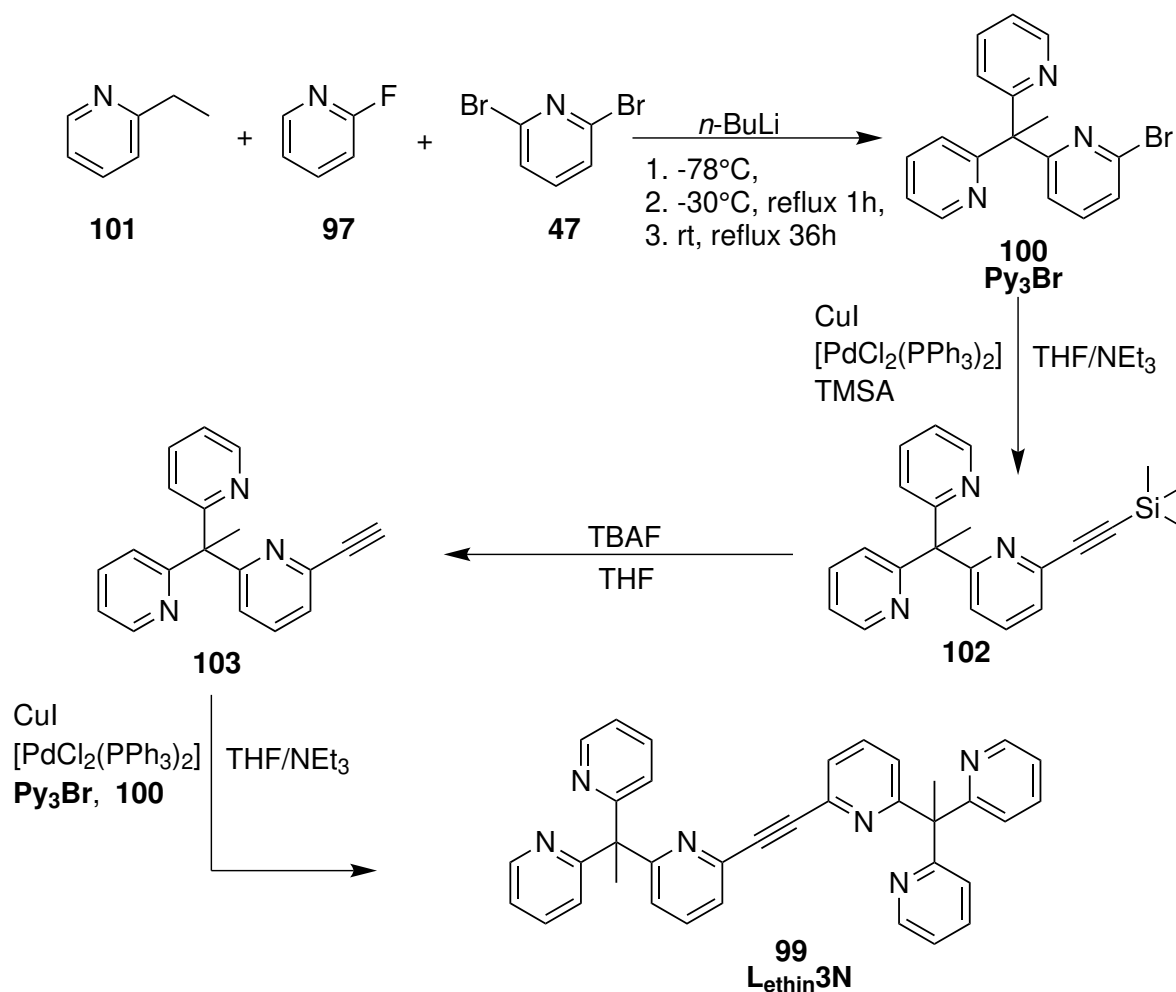


Abb. 4.59: Synthesestrategie zum Erhalt des **L_{ethin}3N**-Liganden.

Im zweiten Schritt sollte dann nach der Vorschrift von Le Mest *et al.* eine Sonogashira-Kupplung, die auch schon bei der Synthese des **L_{ethin}0**-System erfolgreich war, auf die TMS-geschützte Komponente **102** angewandt werden.^[195, 196] Nach anschließender Entschützung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) zum freien Ethin **103** sollte damit und mit dem Bromid **100** durch eine zweite Sonogashira-Kreuzkupplung der Zielligand 1,2-Bis(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)ethin (**L_{ethin}3N**, **99**) erhalten werden.^[195, 196]

Schon der erste Schritt, die Eintopfsynthese des Bromid-Bausteins **100**, machte Schwierig-

keiten. Es wurde wie in der Vorschrift von Grohmann *et al.* und auch wie in der Dissertation von E. A. Ünal vorgegeben verfahren.^[223, 224] Das 2-Ethylpyridin (**101**) wurde in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -78°C mit einem Aceton/ N_2 -Gemisch gekühlt. Nach langsamer Zugabe von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) wurde die Reaktionslösung langsam auf -30°C aufgewärmt und 2-Fluorpyridin (**97**) hinzugegeben. Die Lösung wurde weiter bis auf Raumtemperatur aufgewärmt und anschließend für eine Stunde refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das 2,6-Dibrompyridin (**47**) hinzugefügt, und die Reaktionslösung wurde für weitere 24 h refluxiert. Nach Aufarbeitung konnte aber keine Umsetzung zum 2,2'-(1-(6-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**Py₃Br**, **100**) beobachtet werden. Stattdessen konnten lediglich Tris- oder Pentakis(pyridin)-Verbindungen ohne Bromid erhalten werden. Die Synthese des **Py₃Br**-Bausteins **100** schien zwar etabliert zu sein, aber bei den hier durchgeführten Ansätzen funktionierte die Eintopfreaktion auf diesem Wege nicht.

Aus diesem Grund wurde die Reaktion aufgeteilt in zwei Schritte, sodass zunächst 2,2'-(Ethan-1,1-diyl)dipyridin **104** hergestellt wurde. Dieses sollte exakt nach dem ersten Schritt (Abb. 4.60) der Synthese von Grohmann *et al.* durchgeführt und isoliert werden.

Das isolierte Dipyridylethan **104** sollte dann, wie in Synthesepan I, nach Grohmann *et al.* bzw. nach Chi *et al.* mit 2,6-Dibrompyridin (**47**) zur Reaktion gebracht werden um den **Py₃Br**-Baustein **100** zu erhalten (Abb. 4.61).^[221, 223]

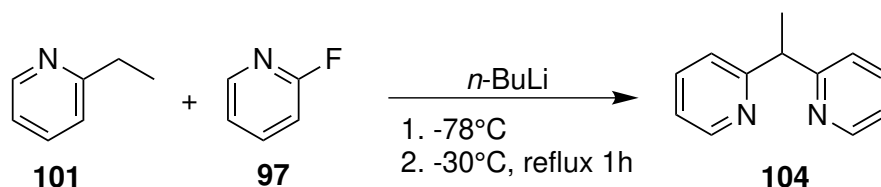


Abb. 4.60: Aufteilung der Eintopfsynthese für den ersten Schritt zur Synthese von **Py₃Br**.

Die Reaktion zum Dipyridylethan **104** erfolgte analog der oben beschriebenen Durchführung, wohingegen die Reaktion nach einer Stunde refluxieren abgekühlt und aufgearbeitet wurde. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte 2,2'-(Ethan-1,1-diyl)dipyridin (**104**) in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden.

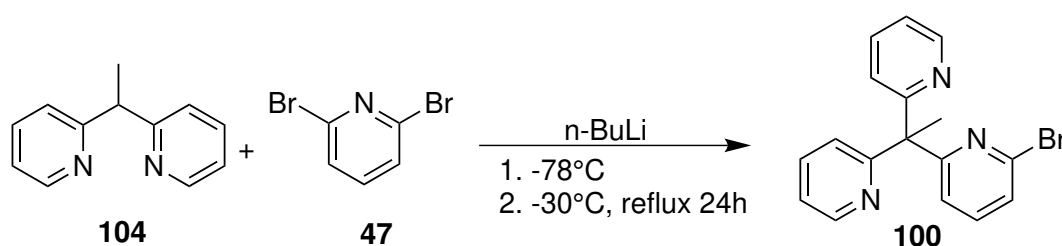


Abb. 4.61: Aufteilung der Eintopfsynthese für den zweiten Schritt zur Synthese von **Py₃Br**.

Für den zweiten Schritt wurde die Verbindung **104** bei -78°C mit *n*-BuLi umgesetzt. Anschließend wurde auf -30°C erwärmt und das Dibromid **47** hinzugegeben, sodass die deprotonierte Spezies von **104** in einer nukleophilen Substitutionsreaktion reagieren konnte. Nach Zugabe wurde die Reaktionslösung für 24 h refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur aufgearbeitet. Der Py_3Br -Baustein **100** konnte schließlich erfolgreich in einer Ausbeute von 92 % erhalten werden.

In einer Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplung wurde das Bromid **100** unter einer N_2 -Atmosphäre mit Trimethylsilylacetylen (TMSA, **58**), Kupfer(I)iodid und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt 2,2'-(1-(6-((Trimethylsilyl)ethinyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**102**) in einer Ausbeute von 84 % erfolgreich erhalten werden. Die Entschützung der Silylschutzgruppe mittels einer 1 M-Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung verlief ohne Probleme, sodass das freie Ethin 2,2'-(1-(6-Ethinylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**103**) in einer Ausbeute von 91 % isoliert werden konnte. Zusätzlich zur Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie konnte für das Ethin **103** eine Kristallstruktur erhalten werden. Die farblosen Kristalle der Verbindung konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden.

Kristallstruktur des Ethins **103**

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte die Struktur der Kristalle bestimmt werden (Abb. 4.62).

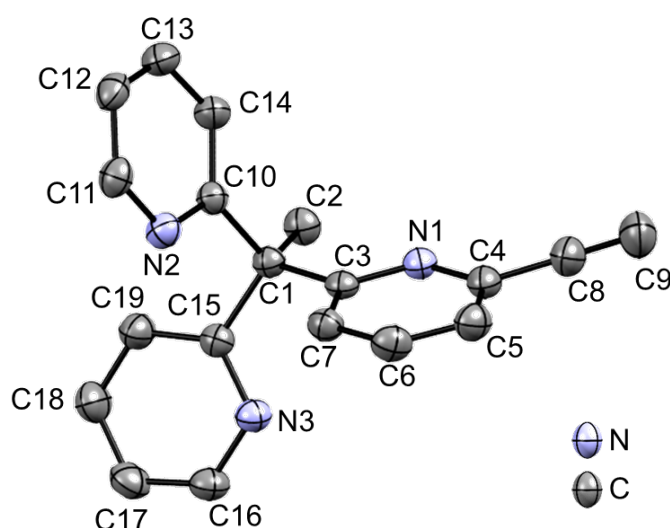


Abb. 4.62: Kristallstruktur der isolierten Zwischenstufe aus Syntheseplan II - Ethin **103**. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die farblose Verbindung **103** (Abb. 4.62) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_{1/n}$

mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es sind keine Lösungsmittelmoleküle in der Einheitszelle zu finden. Die Pyridine sind so angeordnet, dass die jeweilige freien Elektronenpaare des Stickstoffatoms, voneinander weg zeigen. Die Bindungslänge zwischen C8 und C9 liegt bei 1.18 Å, was der Bindungslänge einer Dreifachbindung entspricht.

Für die zweite Sonogashira-Kupplung wurde das Bromid **100** und das Ethin **103** unter den gleichen Bedingungen wie bei der ersten Sonogashira-Kupplung verknüpft. Nach der Aufarbeitung konnte lediglich ein Gemisch aus dem Zielliganden **99** und einem Nebenprodukt erhalten werden. Das Nebenprodukt war per Dünnschichtchromatographie kaum vom Produktpot zu unterscheiden. Die R_f -Werte in verschiedenen Lösungsmittelgemischen (Ethylacetat/Cyclohexan, Toluol/Ethylacetat, Dichlormethan/Methanol) waren fast gleich (0.20 vs. 0.18), sodass die säulenchromatographische Trennung der beiden Verbindungen schwierig war. Auch der UV-Detektor der Säulenmaschine konnte keinen Unterschied zwischen den Verbindungen ausmachen. Nach einer extra langen Säulenchromatographie mit neutralem Aluminiumoxid konnten geringe Mengen der beiden Verbindungen isoliert werden. Beim Nebenprodukt handelte es sich um 1,4-Bis(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)buta-1,3-diin (**105**) (siehe Abb. 4.63).

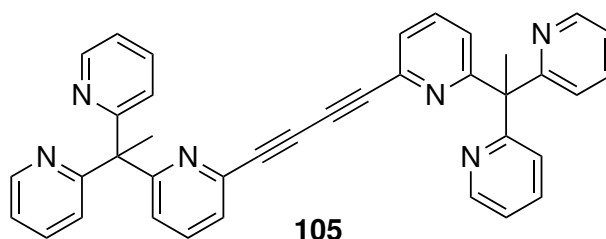


Abb. 4.63: Das Bis-Ethin-Nebenprodukt **105** aus der zweiten Sonogashira-Kupplung.

Die Struktur des Nebenprodukts **105** wurde nachgewiesen durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (569.244 m/z) und ließ darauf schließen, dass eventuell Sauerstoff im Reaktionskolben vorhanden war. Zwei Ethin-Komponenten **103** könnten in einer Glaser/Hay-Kupplung unter Anwesenheit von geringen Mengen Sauerstoff zur Bis-Ethin-Verbindung **105** reagiert haben. Die Kreuzkupplung wurde daraufhin mehrere Male wiederholt, und es wurde explizit darauf geachtet sauerstofffrei zu arbeiten; jedoch entstand bei den Versuchen wieder das Nebenprodukt.

Aus diesem Grund wurden die Reaktionsbedingungen verändert. Da für die Glaser/Hay-Kupplung sowohl Sauerstoff als auch Kupfer entscheidend waren, wurde eine Kreuzkupplung ohne Kupfer-Katalysator gesucht. In der Vorschrift von Soheili *et al.* wurde ein solcher Typ von Kreuzkupplung angewandt mit ähnlichen Verbindungen.^[225] Diese kupferfreie Sonogashira Kreuzkupplung sollte auf die vorliegenden Verbindungen übertragen werden (siehe Abb. 4.64). Für die Kreuzkupplung wurde zunächst das Bromid **100** und der Palladiumkata-

lysator $(\text{AllylPdCl})_2$ unter Inertgasatmosphäre in einem Schlenkcolben in Acetonitril gelöst. Anschließend wurde erst Tris(tetrabutyl)phosphin, danach die Ethin-Komponente **103** und zuletzt Piperidin hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

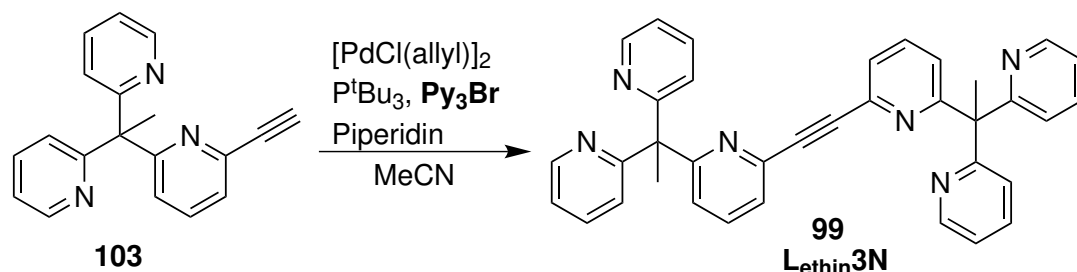


Abb. 4.64: Kupferfreie Sonogashira-Kreuzkupplung zum Erhalt des Zielliganden $\text{L}_{\text{ethin3N}}$.

Nach Aufarbeitung konnte der Zielligand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat) ohne Probleme in einer Ausbeute von 19 % isoliert werden.

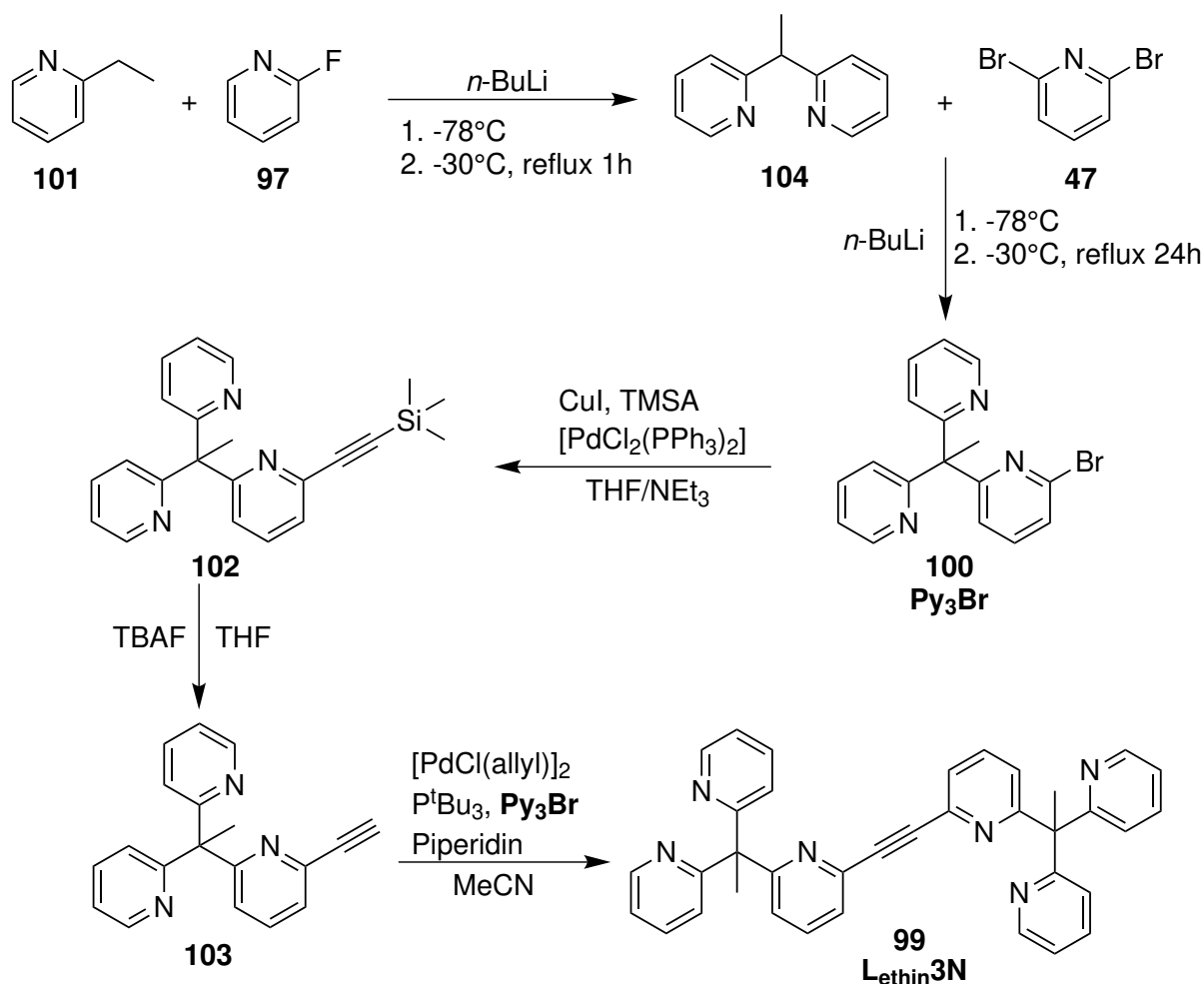


Abb. 4.65: Optimierte Synthesestrategie zum Erhalt des $\text{L}_{\text{ethin3N}}$ -Liganden.

Das Bis-Ethin Nebenprodukt **105** war bei der Reaktion nicht entstanden. Die optimierte Syntheseroute ist in Abb. 4.65 noch einmal zusammengefasst. Somit konnte der neue $L_{\text{ethin}3\text{N}}$ -Ligand (**99**) erfolgreich hergestellt werden.

4.5.4 Komplexierung des $L_{\text{ethin}3\text{N}}$ -Liganden

Nach erfolgreicher Ligandsynthese sollte mit dem Kupfer(I)-Präkursor Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat (**CuP**) der zu untersuchende Kupfer(I)-Katalysator **106** hergestellt werden. Hierfür wurde ein Äquivalent des binukleierenden Ligandes mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)-Präkursor in trockenem Acetonitril umgesetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels konnte ein orange/gelber Feststoff in einer Ausbeute von 79 % isoliert werden.

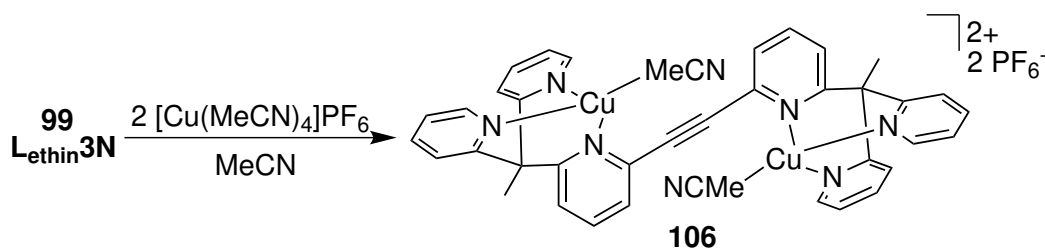


Abb. 4.66: Komplexsynthese mit dem $L_{\text{ethin}3\text{N}}$ -Liganden.

Der Kupfer(I)-Komplex konnte mittels Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Den Komplex mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu untersuchen gelang nicht. Es wurden mehrere Versuche durchgeführt den Kupfer(I)-Komplex und auch ausgewählte Kristallite in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln (MeCN-d_3 und Aceton-d_6) zu messen, jedoch waren die Signale verbreitert und eine korrekte Auswertung war nicht möglich.

4.5.5 Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2L_{\text{ethin}3\text{N}}](\text{PF}_6)_2$

Nach Lösen des Kupfer(I)-Komplexes in einer Aceton/Tetrahydrofuran Mischung (1:1) konnten nach langsamen Verdampfen des Lösungsmittels kleine gelbe Kristalle isoliert werden. Diese Kristalle waren brauchbar für eine Einkristallstrukturanalyse (Abb. 4.67).

Die gelben Kristalle von **106** kristallisierten in der triklinen Raumgruppe P-1 mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Darin ist jedes Kupfer(I)atom von drei Pyridin *N*-Donoren des binukleierenden hexadentaten Liganden $L_{\text{ethin}3\text{N}}$ umgeben. Die verzerrt-tetraedrische Koordinationssphäre der Kupfer(I)-Kationen wird jeweils durch ein Acetonitril als Co-Ligand ver-

vollständig. Der Ligand **L_{ethin}3N** bildet somit genau den gewünschten binuklearen Kupfer(I)-Acetonitril Komplex $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}](\text{PF}_6)_2$ aus.

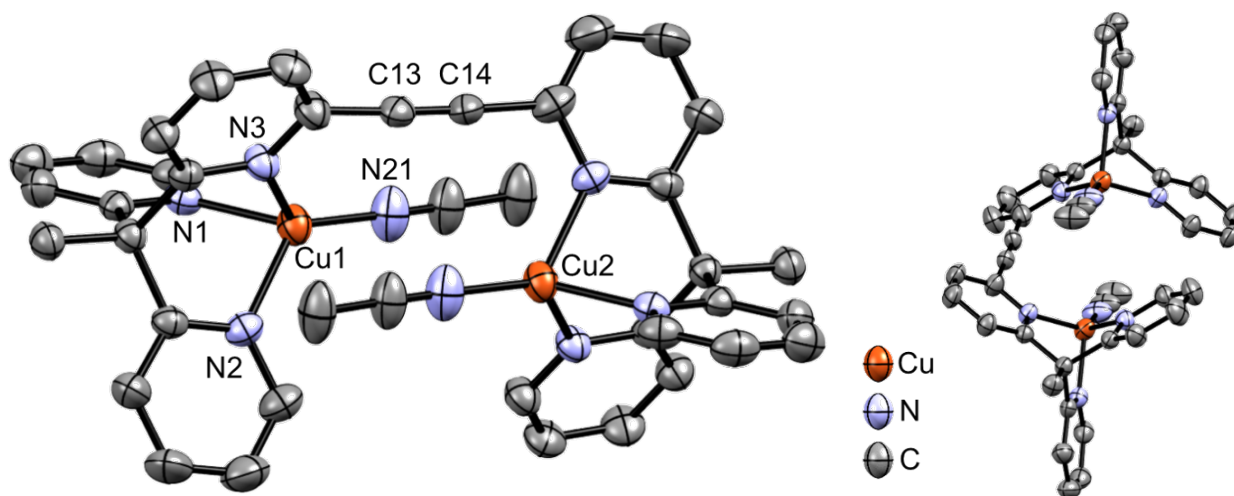


Abb. 4.67: Binukleare Kupfer(I)-Kristallstruktur mit dem **L_{ethin}3N**-Liganden. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Die ermittelten Winkel zwischen dem Liganden und dem Zentralatom betragen für N1-Cu1-N2 $88.70(10)^\circ$, für N3-Cu1-N1 $89.96(10)^\circ$ und für N3-Cu1-N2 88.93° . Unter Einbezug der Co-Liganden lassen sich Winkel für N21-Cu1-N3 von $127.96(13)^\circ$, für N21-Cu1-N1 von $120.50(12)^\circ$ und für N21-Cu1-N2 von $128.79(13)^\circ$ finden.

Die Bindungslängen zwischen den Pyridin *N*-Donoren und dem Kupfer(I)atom betragen für Cu1-N1 $2.044(3) \text{ \AA}$, für Cu1-N2 $2.048(3) \text{ \AA}$ und für Cu1-N3 $2.042(3) \text{ \AA}$. Die Bindungslänge vom Kupfer(I)-Kation zum Acetonitril *N*-Atom beträgt Cu1-N21 $1.869(3) \text{ \AA}$. Die Distanz der beiden Kupfer(I)-zentren beträgt 4.458 \AA . Die Dreifachbindung C13-C14 zeigt eine Bindungslänge von $1.276(8) \text{ \AA}$ auf.

Durch die Kristallstruktur des Kupfer(I)-Komplexes **106** wird erkennbar, dass die beiden koordinierten Teilstücke aufeinander zuweisen, sodass die Bildung einer intramolekularen Sauerstoffspezies möglich wäre. Aus sterischen Gründen sind die beiden Teilstücke jedoch leicht verdreht. Eine weitere Rotation der 3*N*-Donor-Teilstücke wäre nur möglich, wenn das Acetonitril nicht koordiniert wäre. Die Bindungslänge der Acetonitrile ist im Vergleich, z. B. mit den Acetonitrilen aus dem Kupfer(I)-**pzma**-System **22**, kurz. Für diese wurden Bindungslängen von 1.971 \AA (Cu1-N21) und 2.045 \AA (Cu1-N31) gefunden. Dies könnte andeuten, dass die Acetonitrile im Kupfer(I)-Komplex **106** zu stark ans Zentralatom gebunden sind. Ein Verzicht auf Acetonitril, z. B. mit anderen Präkursoren $(\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cu})_2 \times \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ oder $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]\text{BARF}_4$, könnte weitere interessante Erkenntnisse hervorbringen.^[226]

4.5.6 Katalytische Oxygenierungsversuche: 2,4-DTBP-H und 3-TBP-H - L_{ethin}3N

Der Kupfer(I)-Komplex **106** sollte auf eine katalytische Monophenolase-Aktivität mit 2,4-DTBP-H und 3-TBP-H untersucht werden. Dafür wurde unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen gearbeitet (siehe Kap. 3.1.2). Nach Einleiten von Sauerstoff in die 500 μM -Reaktionslösung mit dem Komplex **106** und Substrat 2,4-DTBP-H war keine farbliche Änderung und auch keine Ausbildung einer Absorptionsbande im UV/vis-Spektrum zu erkennen (Abb. 4.68).

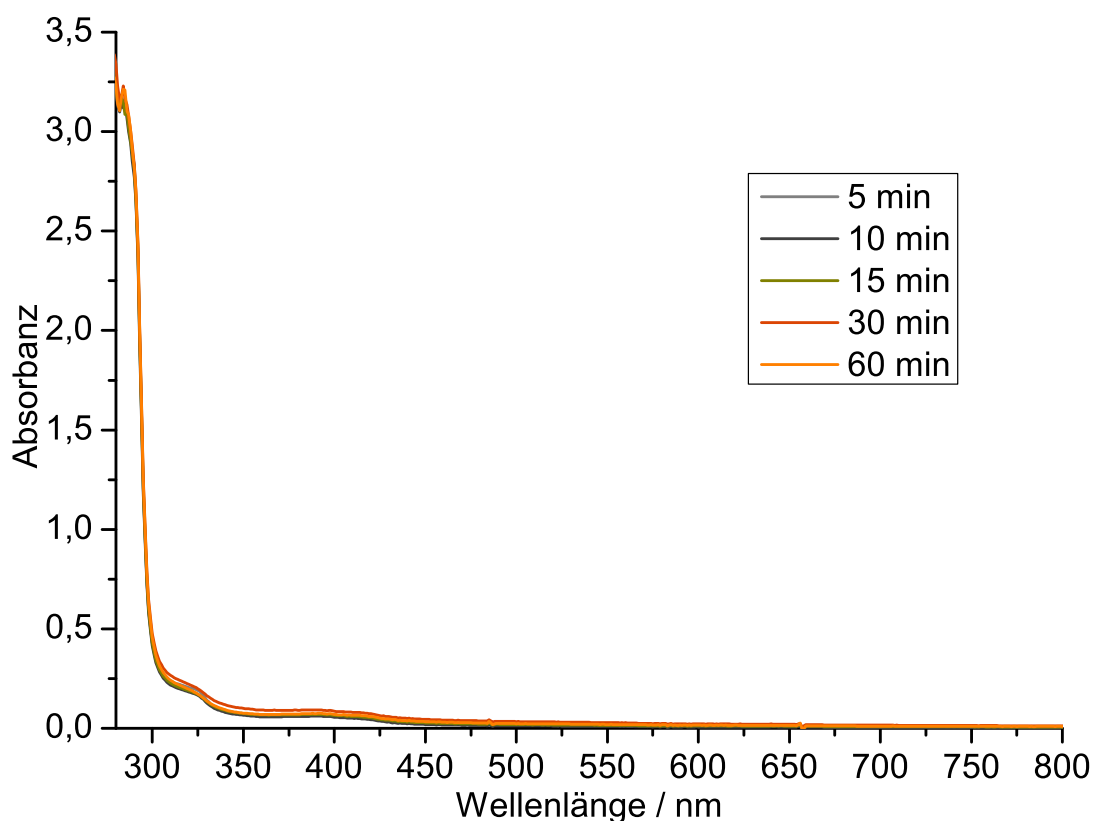


Abb. 4.68: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-L_{ethin}3N-Komplexes in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 1 h bei Raumtemperatur; $l = 1$ mm.

Gleiches war auch beim Einsatz von 3-TBP-H als Substrat festzustellen (vgl. Abb. 8.78). Somit war der binukleare Kupfer(I)-Komplex **106** mit L_{ethin}3N-Ligandendesign nicht in der Lage eine Tyrosinase-ähnliche Oxygenierungsreaktion mit einem Phenol durchzuführen. Eine Reaktivität des Systems könnte aber möglicherweise durch Substitution der Pyridine mit Pyrazol erreicht werden.

4.5.7 Tieftemperatur-UV/vis-Messung: **L_{ethin3N}**

Nach der erfolgreichen Synthese des **L_{ethin3N}**-Liganden (**99**) sollte geprüft werden, ob es möglich ist mit dem neuen Ligandendesign einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zu erzeugen. Für die Messungen wurde auf mehrere Methoden zur Erzeugung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes zurückgegriffen.

- Einsatz des isolierten Kupfer(I)-Komplexes und Einleiten von Sauerstoff bzw. Einsatz von sauerstoffgesättigtem Lösungsmittels (Methode 1).
- Einsatz des Liganden **L_{ethin3N}** mit unmittelbarer Komplexbildung direkt vor der Messung sowie Einsatz sauerstoffgesättigter Lösungsmittel und Einleiten von molekularem Sauerstoff (Methode 2).
- Erzeugung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes in Anlehnung an die Methode von Herres-Pawlis *et al.* (Methode 3).^[112, 113]
- Erzeugung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes in Anlehnung an eine Methode von Limberg *et al.* (Methode 4).^[227]

Zuallererst wurde die schnellste Methode (Methode 2) ausgehend vom Liganden **L_{ethin3N}** mit direkter Komplexbildung mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ oder $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ vor der Messung der UV/vis-Spektren bei tiefen Temperaturen angewandt. Was sofort auffiel, war, dass der Komplex nahezu unlöslich in verschiedenen Lösungsmitteln war. Beim ersten Versuch sollte Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für die Erzeugung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes verwendet werden, jedoch fiel der Kupfer(I)-Komplex nach kurzer Zeit aus. Selbiges war auch beim Versuch in Dichlormethan zu beobachten. Die direkte Bildung einer klaren Lösung des Kupfer(I)-Komplexes vor der UV/vis-Messung ließ sich nur unter Einsatz des Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphats mit **L_{ethin3N}** in Aceton und einer Mischung aus Aceton und Tetrahydrofuran (1:1) durchführen. Es wurden auch Mischungen getestet mit höherem Anteil an Tetrahydrofuran (z. B. 2:1), jedoch fiel der Komplex dabei aus.

Demnach wurden die Versuche in Aceton und der Aceton/Tetrahydrofuran-Mischung durchgeführt. Hierfür wurden 2 mM-Lösungen unter N_2 in der Glovebox mit trockenem Lösungsmittel angesetzt und 0.1 mL der angesetzten Lösung zu 2.8 mL vorgelegten trockenem auf -90°C gekühlten Aceton hinzugegeben, damit ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex (mit ca. $\epsilon = 20.000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gut beobachtet werden kann.^[13, 135] Im UV/vis-Spektrum (Abb. 4.69) wurde zunächst über einen zehn-minütigen Zeitraum die Komplexlösung unter N_2 gemessen und danach molekularer Sauerstoff eingeleitet. Die einzige Bande, die erkennbar ist und nach Zugabe von Sauerstoff auch noch ansteigt liegt bei 324 nm. Daneben besitzt diese noch eine kleine Schulter, die im Gegensatz zur großen Bande nicht stark zunimmt. Die Bande bei 324 nm ist aber auch schon ohne Sauerstoffzugabe

zu erkennen, sodass eigentlich nicht davon ausgegangen werden kann, dass es sich dabei um ein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat handelt. Für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ hätte sich eine intensive Absorptionsbande bei ca. 350-360 nm ausbilden müssen.

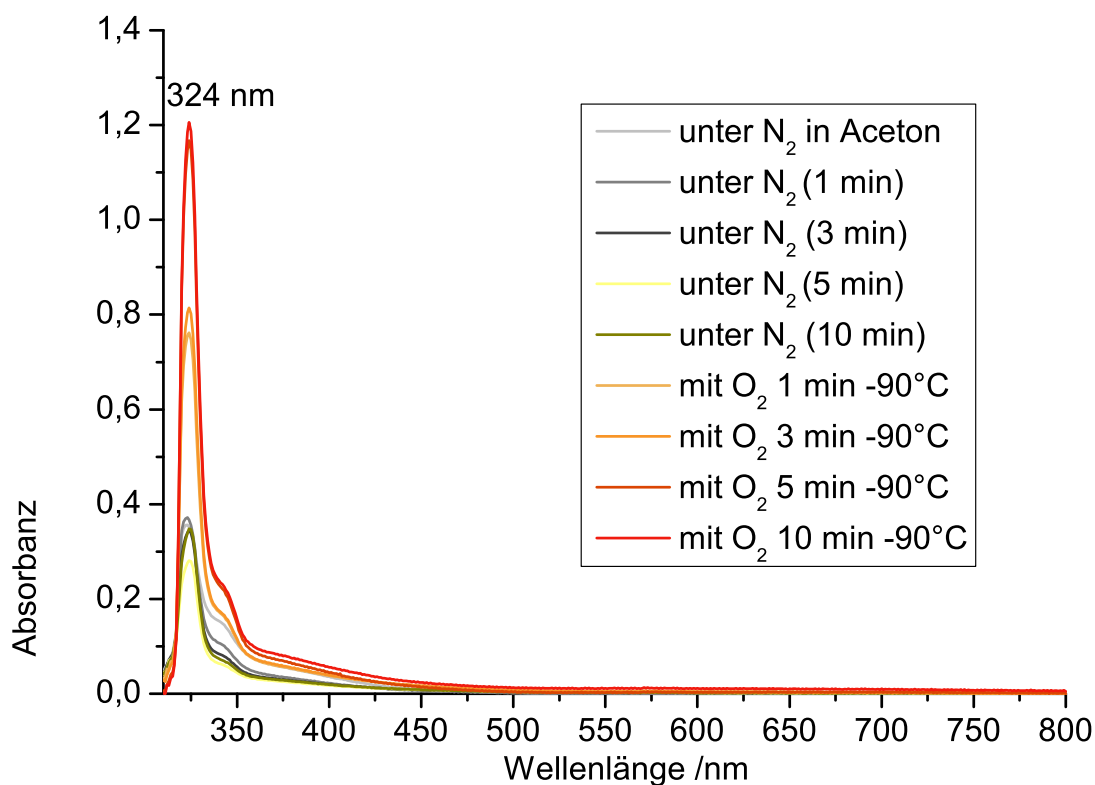


Abb. 4.69: Tieftemperatur-UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-**Lethin3N**-Komplexes in Aceton bei tiefen Temperaturen zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes.; $l = 1 \text{ mm}$.

Das gleiche Ergebnis lieferten auch die Messungen der Aceton/Tetrahydrofuran-Mischung, und auch mit sauerstoffgesättigtem Lösungsmittel zeigte sich keine Bande für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$. Auch beim Aufwärmen der Reaktionslösungen zeigten sich keine Veränderungen, die ein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat andeuten würden.

Weiterhin wurde auch der isolierte Kupfer(I)-Komplex (Methode 1) für die Suche nach einem $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ eingesetzt. Hierbei wurden Messungen in Aceton und in Acetonitril gemacht. In Acetonitril war die Löslichkeit relativ schlecht, es konnten trotzdem Untersuchungen durchgeführt werden. Die Kupfer(I)-Komplexlösung wurde bei 0°C untersucht, jedoch zeigte sich auch bei der Temperatur keine Bildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$. Ebenso war nach Aufwärmen der Lösung kein Peroxo-Intermediat zu erkennen. Damit waren die *klassischen* Untersuchungsmethoden nahezu erschöpft.

Eine hervorragende Methode zur Erzeugung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$ wurde von Herres-Pawlis *et al.* mit ihren mononukleierenden tridentaten Liganden entwickelt (Methode 3).^[112] Ausgehend vom Liganden wird zunächst dieser vor der Tieftemperatur-

Messung mit Kupfer(I)chlorid in Dichlormethan koordiniert. Der koordinierende Chlorido-Ligand wird als Silberchlorid mit Silberhexafluoroantimonat gefällt, sodass ein nicht-koordinierendes Anion dem Kupfer(I)-Komplex zugeschrieben werden kann. Durch die geringe Menge an Tetrahydrofuran, die zum Lösen des Silberhexafluoroantimonats verwendet wurde, koordiniert vermutlich ein Tetrahydrofuran-Molekül als Co-Ligand, um die tetraedrische Umgebung des Kupfer(I)-Ions vervollständigen. Unter Sauerstoffzugabe bei tiefen Temperaturen wird dieses dann mit der Peroxo-Einheit ersetzt, sodass ein stabiler $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ Peroxo-Kupfer(II)-Komplex in hohen Ausbeuten entstehen kann (schematisch dargestellt in Abb. 4.70).

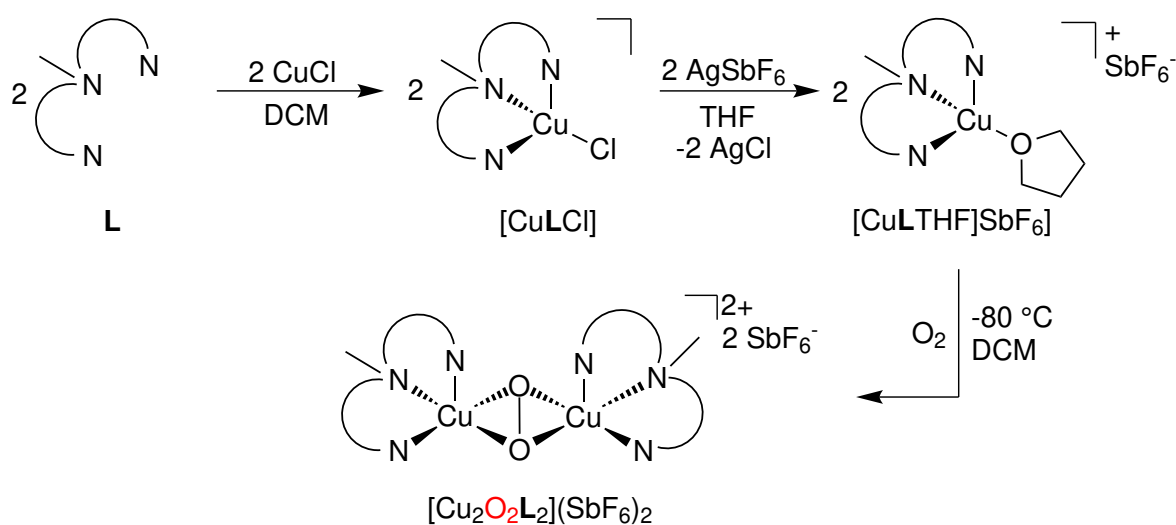


Abb. 4.70: Schematische Darstellung des Reaktionsprotokolls für die Erzeugung eines Peroxo-Komplexes nach Herres-Pawlis *et al.* mit einem tridentaten Liganden **L**.^[112]

Da der **L_{ethin3N}**-Ligand mit den tridentaten 3N-Teilstücken ähnlich zu den von Herres-Pawlis *et al.* untersuchten Systemen ist, sollte auch dieses Protokoll getestet werden. Dafür wurde unter Inertgas-Atmosphäre der Ligand **99** in trockenem Dichlormethan gelöst und Kupfer(I)chlorid hinzugegeben. Es wurde solange gewartet bis alles in Lösung war. Daraufhin wurde zur klaren gelben Komplex-Lösung unter rapidem Rühren Silberhexafluoroantimonat mit einer kleinen Menge an Tetrahydrofuran gegeben. Nach kurzer Zeit bildete sich ein grauer Niederschlag, welcher mit einem Spitzenfilter entfernt wurde. Die klare gelbliche Lösung wurde daraufhin zügig zum UV/vis-Gerät gebracht und zur vorgekühlten Küvette mit sauerstoffgesättigtem Dichlormethan gegeben. Bei der Messung (Abb. 8.79) war dennoch keine Ausbildung einer Absorptionsbande für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zu beobachten.

Eine weitere Methode (Methode 4) um ein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat zu erhalten wurde von Limberg *et al.* entwickelt.^[227] Mit zwei asymmetrisch aufgebauten hexadentaten binukleare-

renden *N*-Donor Liganden konnte ein binuklearer Kupfer(I)-Komplex mit einem verbrückenden Diphenylphosphinethan (dppe) als Co-Ligand hergestellt werden. Der dppe-Ligand verbrückt die beiden Kupferzentren miteinander, sodass die beiden Zentren nah beieinander sind und interagieren können. Durch Zugabe des Komplexes zu sauerstoffgesättigtem trockenem Aceton bei -90°C konnte die Bildung einer Bis- μ -oxo-Kupfer(III)-Spezies beobachtet und mittels Tieftemperatur-UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden.

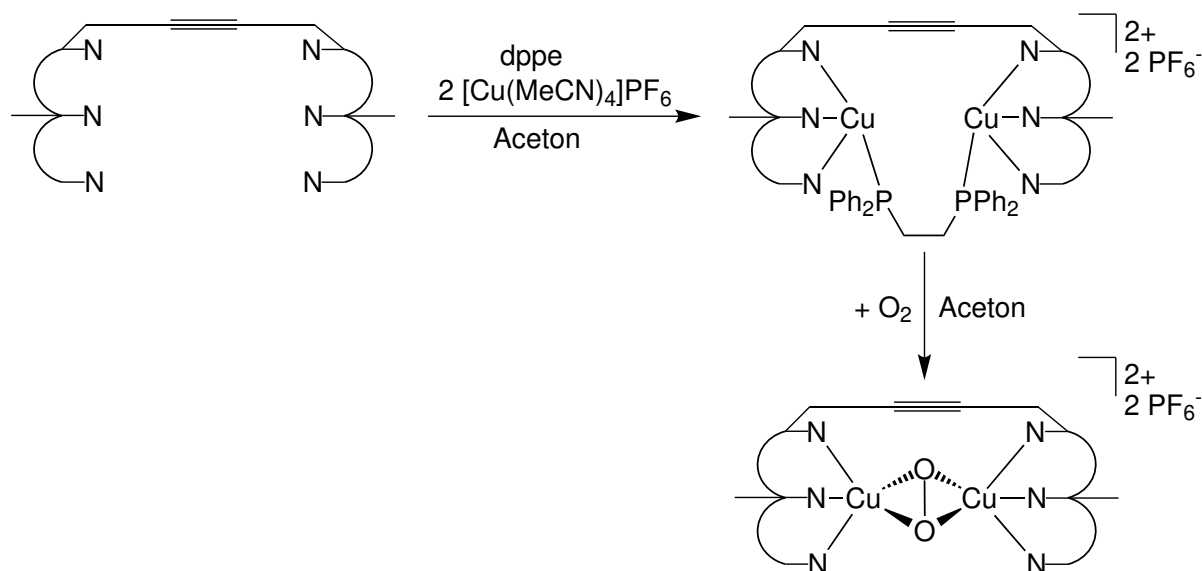


Abb. 4.71: Schematische Darstellung des Reaktionsprotokolls für die Erzeugung eines Peroxo-Komplexes nach Limberg *et al.* mit einem hexadentaten **L_{ethin3N}**-Liganden.

Selbiges stand auch bei der Untersuchung des Kupfer(I)-Komplexes **106** zum Versuch an (vgl. schematische Darstellung Abb. 4.71). So sollte der **L_{ethin3N}**-Ligand (**99**) mit zwei Äquivalenten Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat und einem Äquivalent dppe in trockenem Aceton umgesetzt werden und in die Lösung der dppe-verbrückten Zwischenstufe anschließend bei tiefen Temperaturen elementarer Sauerstoff eingeleitet werden, damit ein μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex oder ein anderes Kupfer/Sauerstoff-Intermediat entsteht. Die Zwischenstufe könnte auch isoliert und dann eingesetzt werden für die Tieftemperaturmessung, jedoch wurde darauf an dieser Stelle verzichtet, um zu überprüfen, ob sich nicht auch so ein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat bildet. Die Komplexbildung mit dem Kupfer(I)-Komplex führte zunächst zu einer gelben Komplexlösung in Aceton. Nach Zugabe von dppe wurde die Komplexlösung komplett farblos. Diese wurde eingesetzt, um sie bei tiefen Temperaturen (-90°C) mit Sauerstoff zu versetzen. Weder bei tiefen Temperaturen noch beim Aufwärmen der untersuchten Lösung auf Raumtemperatur konnte jedoch die Ausbildung eines μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes beobachtet werden (Abb. 8.80). Im Bereich von 340-360 nm entstand bei Zugabe keine Absorptionsbande.

In sehr ähnlicher Weise zu den beiden Methoden von Herres-Pawlis *et al.* und Limberg *et al.* wurde noch versucht *in situ* einen binuklearen Kupfer(I)-Chlorid-Komplex mit **L_{ethin}3N**-Liganden zu erzeugen und das koordinierende Chlorid mit Natriumtetraphenylborat in trockenem Tetrahydrofuran auszutauschen. Lösen des Liganden in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)chlorid wurde durch tropfenweise Zugabe von Tetrahydrofuran in die Mischung erreicht. Anschließend fiel durch Zugabe von Natriumtetraphenylborat ein farbloser Niederschlag aus, welcher mit einem Spritzenfilter entfernt wurde. Die klare gelbe Lösung wurde für die Tieftemperaturmessung verwendet, jedoch zeigte sich auch hier keine Entstehung eines Kupfer/Sauerstoff-Intermediats. Daneben wurden auch mehrere Versuche mit einer Kupfer(II)-Spezies und Wasserstoffperoxid nach einer Vorschrift von Kodera *et al.* durchgeführt, doch auch hier war kein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat zu finden.^[220]

Trotz der umfangreichen Untersuchung des **L_{ethin}3N**-Liganden (**99**) und dessen Kupfer(I)-Komplex **106** konnte somit keine $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Spezies gefunden werden. Der in den DFT-Rechnungen gezeigte $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex konnte nicht erhalten werden. Woran dies scheiterte, war nicht direkt auszumachen. Bis zum Kupfer(I)-Komplex war zunächst alles so entstanden, wie geplant, jedoch konnte die Ausbildung eines Peroxo-Komplexes, sowohl ausgehend vom Liganden als auch vom Kupfer(I)-Komplex, nicht beobachtet werden. Ein mögliches Indiz könnte das sehr stark an Kupfer(I)-gebundene Acetonitril-Molekül sein, welches eine Reaktivität mit Sauerstoff verhinderte. Im Gegensatz zum System von Kodera *et al.*, bei dessen Liganden die tridentaten Pyridin *N*-Donor Untereinheiten mit einer flexiblen Ethylkette verbrückt sind, ist das **L_{ethin}3N** doch zu starr bzw. unflexibel, so dass der sterische Anspruch um das Kupfer(I)-Zentralatom zu hoch ist bzw. dieses so stark abgeschirmt wird, dass es keine Reaktivität mit Sauerstoff zulässt.

4.6 Starres hexadentates System: $L_{\text{ethinbenz}}3N$

4.6.1 Einleitung und DFT-Rechnungen

Mit dem $L_{\text{ethin}}3N$ -Liganden (**99**) konnte kein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Intermediat gefunden werden. Einer der möglichen Gründe könnte gewesen sein, dass die beiden pyridinhaltigen 3N-Donor-Teilstücke durch die Ethinylverbrückung zu starr miteinander verbrückt sind. Infolgedessen wurde eine neue mögliche Verknüpfung für die beiden Untereinheiten gesucht. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Verknüpfung der tridentaten *N*-Donor-Einheiten mittels der Sonogashira-Kreuzkupplung erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte der Reaktionstypus erhalten bleiben. Deswegen stellte sich 1,2-Diethinbenzol als neuer verbrückender Spacer als besonders attraktiv heraus. Eine Anbindung an das Pyridin sollte mit diesem Spacer folglich an der *meta*-Position der jeweiligen Pyridinringe stattfinden und nicht an der *ortho*-Position, wie beim $L_{\text{ethin}}3N$ -Liganden.

Somit sollte der neue 1,2-Diethinbenzyl-verbrückte Ligand $L_{\text{ethinbenz}}3N$ (**107**) (Abb. 4.72) in Hinblick auf die Ausbildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mittels DFT-Rechnungen untersucht werden.⁷

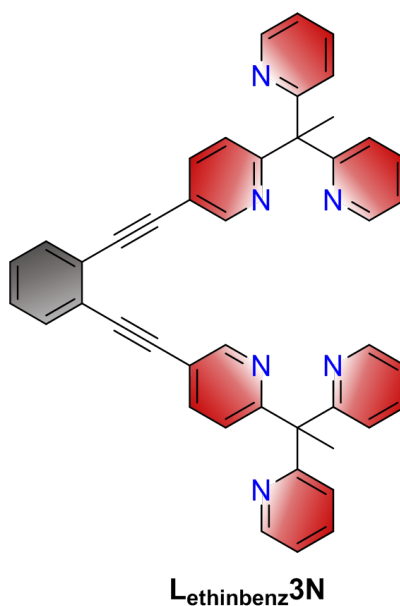


Abb. 4.72: Ligandendesign des neuen $L_{\text{ethinbenz}}3N$ -Systems.

Mit einer Geometrieoptimierung (siehe Abb. 4.73) sollte der binukleare side-on-verbrückende $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex theoretisch modelliert werden. In der berechneten Struktur ist zu erkennen, dass eine Ausbildung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Intermediats theoretisch möglich ist. Alle Bindungslängen und -winkel aus der DFT-Rechnung sind chemisch

⁷Details zur genutzten Methode für die DFT-Rechnung siehe Kap. 7.2

sinnvoll. Die Dreifachbindungen ausgehend vom Benzyl-Baustein sind nicht gebogen und liegen mit den anknüpfenden Pyridinen in einer Ebene.

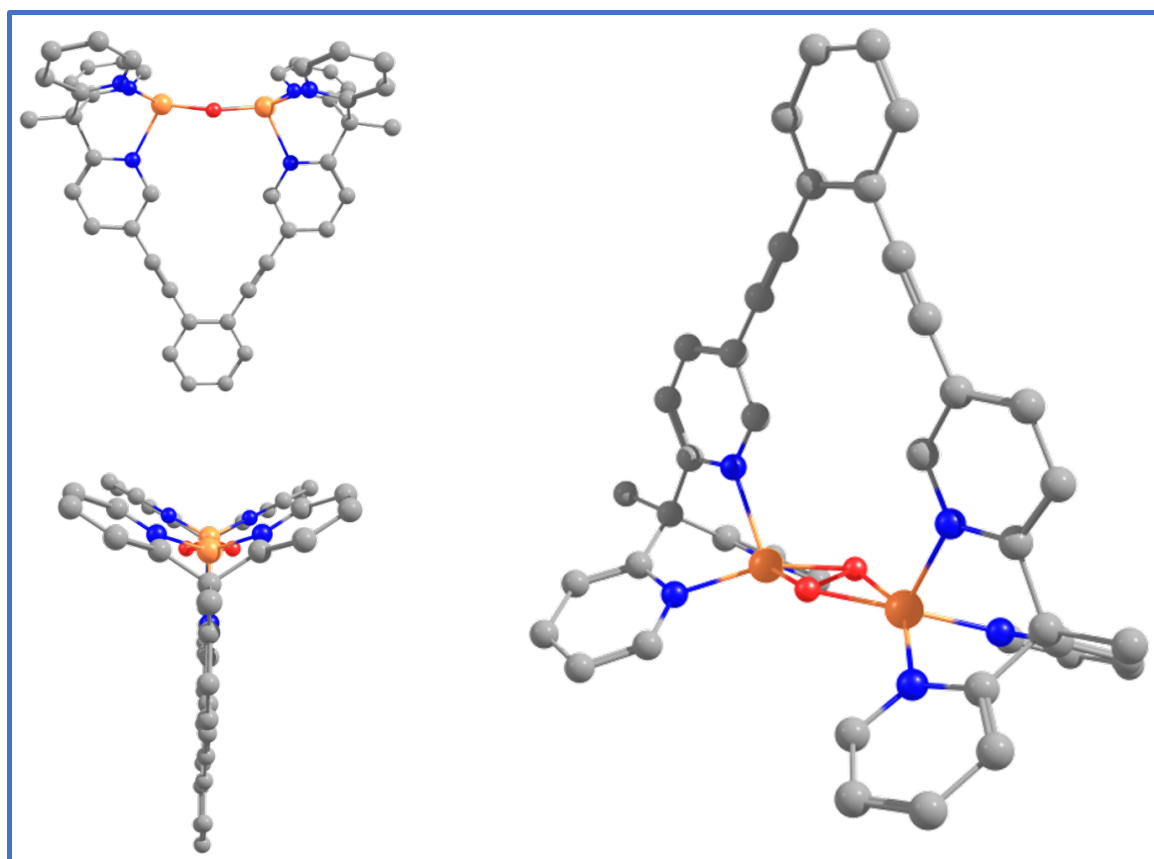


Abb. 4.73: DFT-Rechnungen zum Peroxo-Komplex des binuklearen **L_{ethinbenz3N}**-System.

Strukturell gesehen sieht das neue System generell so gut aus wie das untersuchte **L_{ethin3N}**-System. Im neuen System sind die beiden Kupferzentren 3.544 Å weit auseinander. Um den Abstand der zwei pyridinhaltigen N-Donor-Teilstücke zu vergleichen kann die Entfernung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in *ortho*-Position der in Ebene liegenden Pyridine verglichen werden. Alternativ kann auch die Entfernung der Pyridin N-Donoren voneinander betrachtet werden. Die beiden Teilstücke liegen demnach etwas weiter auseinander, wohingegen der Cu-Cu Abstand in den Rechnungen gleich blieb.

Tab. 9: Vergleich einiger Abstände in den Geometrieoptimierungen für die beiden starren hexadentaten Modellsysteme.

System	Cu-Cu / Å	N _{py1} -N _{py1'} / Å	C _{py1} -C _{py1'} / Å
L_{ethin3N}	3.544	5.388	4.044
L_{ethinbenz3N}	3.544	5.520	4.251

Die erhaltenen Werte zeigen, dass es substantielle Unterschiede zwischen den beiden

Systemen gibt, weshalb es möglich wäre, dass das neue **L_{ethinbenz}3N**-System eher dafür prädestiniert wäre einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex auszubilden.

Vor diesem Hintergrund war klar, dass es erstrebenswert war, den **L_{ethinbenz}3N**-Liganden **107** herzustellen. Aus zeitlichen Gründen konnte eine voll umfassende Analyse des Systems jedoch nicht mehr komplett innerhalb dieser Arbeit durchgeführt werden, weshalb das primäre Hauptziel die erfolgreiche Aufstellung und Durchführung einer Synthesestrategie für den neuen **L_{ethinbenz}3N**-Liganden (**107**) war.

4.6.2 Synthesestrategie I

Für die Synthese des neuen Liganden wurde hauptsächlich auf die Vorgehensweise für das **L_{ethin}3N**-System zurückgegriffen. Dabei stand zunächst eine konvergente Synthese des Zielliganden **107** zur Diskussion (vgl. Abb. 4.74), anstelle einer linearen Syntheseroute wie im Falle des **L_{ethin}3N**-Systems.

Ausgehend von 2-Ethylpyridin (**101**) und 2-Fluorpyridin (**97**) sollte Dipyridylethan **104** nach einer Vorschrift von Grohmann *et al.* bzw. Chi *et al.* synthetisiert werden.^[221, 223] Diese Synthese wurde schon für die Herstellung des **L_{ethin}3N**-Liganden benötigt, da die zunächst angewandte Eintopfsynthese nach Grohmann *et al.* für den Brom-Baustein **100** nicht funktionierte. Erst nach Aufteilung der Reaktionsschritte und Isolierung des Zwischenprodukts **104** war diese erfolgreich, sodass auch diesmal nur der erste Syntheseschritt durchgeführt wurde. Da der Bromid-funktionalisierte Baustein **108** für die Synthese des neuen **L_{ethinbenz}3N**-Liganden **107** an der *meta*-Position des Pyridins mit einem Bromid funktionalisierbar sein musste, sollte 2,5-Dibrompyridin (**109**) für die nukleophile Substitutionsreaktion mit **104** eingesetzt werden. Für die Reaktion müsste theoretisch die Substitution an der *ortho*-Position des 2,5-Dibrompyridins (**110**) bevorzugt sein; daher sollte der Erhalt des Bromids **108** möglich sein.

Für die Sonogashira-Reaktion zum finalen Liganden **L_{ethinbenz}3N** fehlte noch ein weiterer Baustein, der über eine zweite Reaktionssequenz aufgebaut werden sollte. Ausgehend von 1,2-Diodbenzol (**111**) sollte eine zweifache Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung mit TMSA (**58**) nach Hashmi *et al.* zum Erhalt des silylgeschützten Diethynyls 1,2-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzol (**112**) durchgeführt werden.^[228] Die Entschützung der Silylschutzgruppen an **112** sollte mit Kaliumcarbonat in einer Tetrahydrofuran/Methanol-Mischung nach Jones *et al.* erfolgen, sodass 1,2-Diethynylbenzol (**113**) entsteht.^[229] Mit den beiden Bausteinen **108** und **113** aus den zwei Reaktionspfaden sollte dann eine weitere Sonogashira-Kreuzkupplung nach Le Mest *et al.* zum Zielliganden 1,2-Bis((6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-3-yl)ethynyl)benzol (**L_{ethinbenz}3N**, **107**) führen.^[195]

Die Synthese des Dipyridylethans **104** verlief ohne Probleme in einer Ausbeute von

78 %. Für den zweiten Reaktionsschritt wurde das in Tetrahydrofuran gelöste Dipyridylethan **104** auf -78°C mit einer Mischung aus Aceton und flüssigen N_2 heruntergekühlt und mit *n*-Butyllithium versetzt. Die intensiv rote Lösung wurde langsam auf -30°C aufgewärmt und 2,5-Dibrompyridin (**110**) als zweite Reaktionskomponente im Stickstoffgegenstrom portionsweise hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h refluxiert und aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte das an der *meta*-Position korrekt funktionalisiert Produkt 2,2'-(1-(5-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**108**) in einer Ausbeute von 89 % erhalten werden. Damit war der erste benötigte Baustein in guten Ausbeuten erhalten worden.

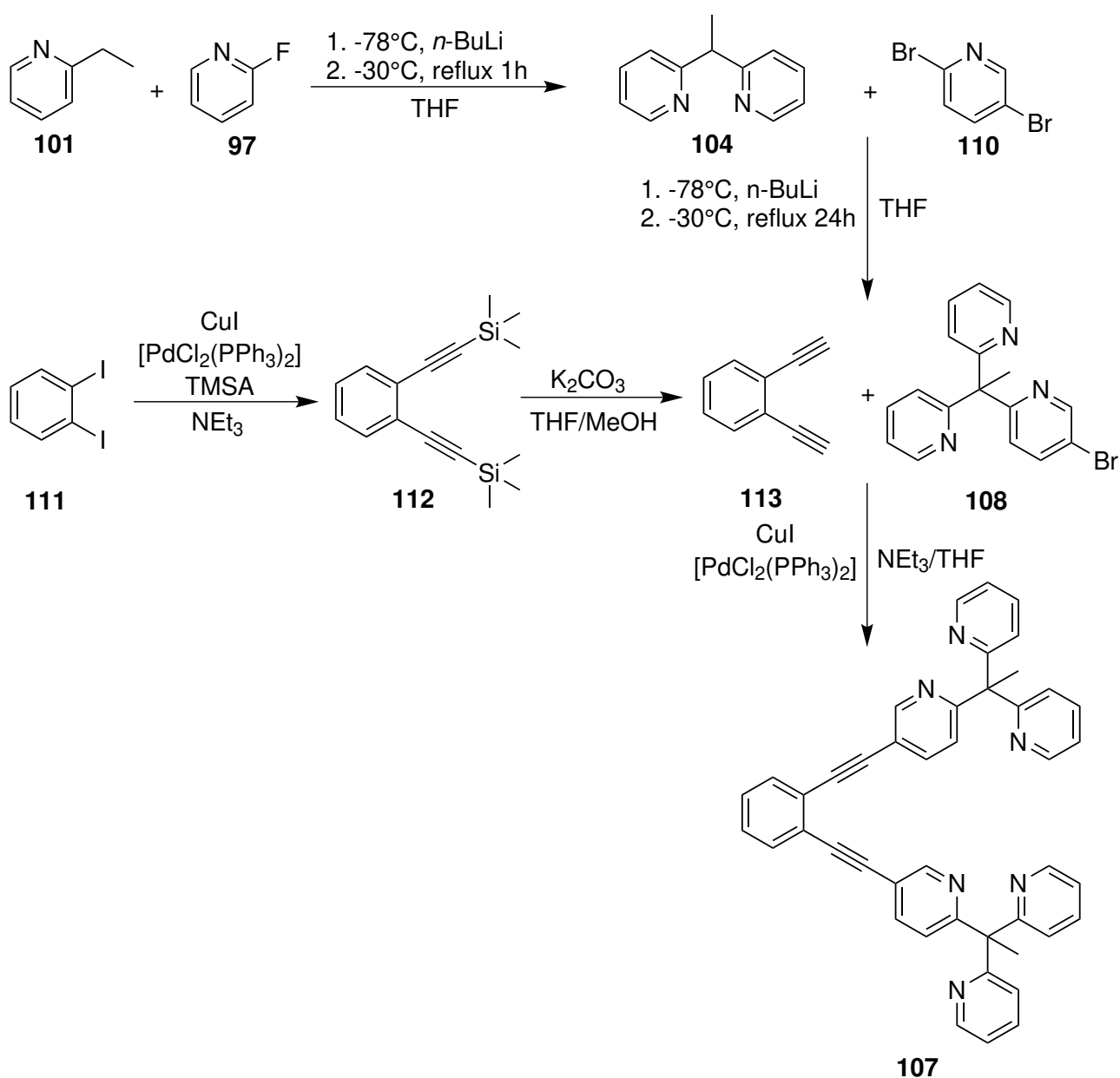


Abb. 4.74: Synthesestrategie I zum Erhalt des L_{ethinbenz}3N-Liganden.

Für den Reaktionspfad zum Erhalt des Diethins **113** wurde 1,2-Diiodobenzol **111** in einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit TMSA (**58**), Kupfer(I)iodid und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid in Triethylamin unter einer Inertgasatmosphäre umgesetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 24 h und säulenchromatographischer Reinigung konnte die TMS-geschützte Verbindung **112** in einer Ausbeute von 86 % erhalten werden. Anschließend wurde die Entschützung mittels Kaliumcarbonat in einer Tetrahydrofuran/Methanol-Mischung bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (DC) wurde die Entschützungreaktion nach einer Stunde beendet und aufgearbeitet. Das freie Ethin **113** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 46 % erhalten werden.

Damit standen beide benötigten Edukte für die letzte Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplung zur Verfügung. Diese wurde unter Sauerstoffausschluss mit den beiden Komponenten in einer Tetrahydrofuran/Triethylamin-Mischung (1:1) und den beiden Katalysatoren Kupfer(I)iodid und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde bei 60°C für 24 Stunden gerührt. Während die Reaktion stattfand, wurde mittels DC überprüft, ob die Edukte umgesetzt werden. Nachdem das Diethin **113** verbraucht war, wurde die Reaktion aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte kein Produkt isoliert werden. Die Kreuzkupplung funktionierte in diesem Falle nicht. Auch eine Reproduktion der Reaktion führte nicht zu einer erfolgreichen Synthese des Zielliganden **L_{ethinbenz}3N (107)**, weshalb eine neue Syntheseroute aufgestellt werden musste (siehe Synthesestrategie II).

4.6.3 Synthesestrategie II

Da die konvergente Syntheseroute im letzten Schritt nicht funktionierte, wurde eine lineare Syntheseroute vorgestellt, die prinzipiell der Syntheseroute des **L_{ethin}3N-Liganden 99** entspricht (siehe Abb. 4.75). In der ersten Synthesestrategie konnte die benötigte 3N-Pyridinkomponente **108** erhalten werden. Die kritische Funktionalisierung an der *meta*-Position eines der Pyridine mit Bromid war die zwingende Voraussetzung für den weiteren Fortgang der Synthesestrategie. So sollte zunächst eine Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung mit TMSA (**58**) durchgeführt werden, sodass auch überprüft werden konnte, dass eine Kreuzkupplung an der *meta*-Position des Pyridins durchführbar war. In der Literatur konnten mehrere Vorschriften, z. B. von Balzarini *et al.* oder Harbury *et al.*, an denen eine Sonogashira-Kreuzkupplung an der *meta*-Position eines Pyridins mit TMSA (**58**) durchgeführt wurde, gefunden werden.^[230, 231] Diese hatten gemein, dass die Reaktion immer bei erhöhten Temperaturen stattfinden musste. Die TMS-geschützte Verbindung **114** sollte mit TBAF in

Tetrahydrofuran zum freien Ethin **115** entschützt werden. Mit zwei Äquivalenten Ethin **115** und einem Äquivalent Diiodobenzol (**111**) sollte die kupferfreie Sonogashira-Kreuzkupplung, die auch schon für das $L_{\text{ethin}3\text{N}}$ -System verwendet wurde, angewandt werden, um den Zielliganden 1,2-Bis((6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-3-yl)ethynyl)benzol ($L_{\text{ethinbenz}3\text{N}}$, **107**) zu erhalten.^[225]

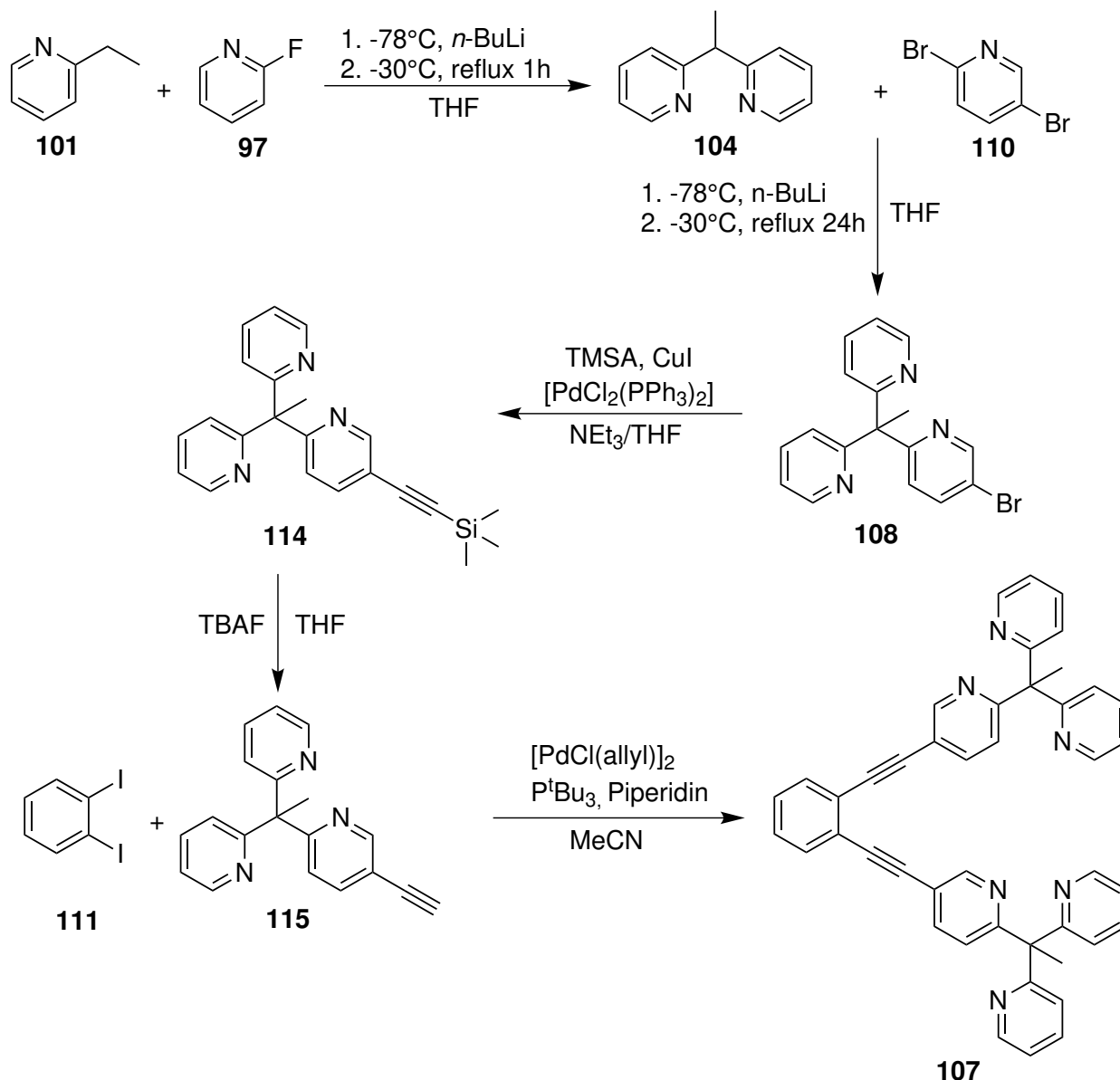


Abb. 4.75: Synthesestrategie II zum Erhalt des $L_{\text{ethinbenz}3\text{N}}$ -Liganden.

Ausgehend vom Bromid **108** wurde die Sonogashira-Kupplung mit TMSA (**58**), Kupfer(I)iodid und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid in einer Tetrahydrofuran/Triethylamin-Mischung (1:1) durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 60°C gerührt. Mittels DC konnte bestätigt werden, dass das Bromid-Edukt **108** in der Reaktion verbraucht war. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung konnte das TMS-geschützte

Produkt 2,2'-(1-(5-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**114**) in einer Ausbeute von 84 % erhalten werden. Die TMS-geschützte Verbindung wurde im nächsten Schritt in Tetrahydrofuran gelöst und mit der 1 M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung unter Stickstoffatmosphäre versetzt. Nach Aufarbeitung konnte das Ethin 2,2'-(1-(5-ethynylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (**115**) in einer Ausbeute von 86 % erhalten werden. Im letzten Schritt wurde für die kupferfreie Sonogashira-Kreuzkupplung die Halogen-Komponente Diiodobenzol (**111**) und der Palladiumkatalysator Allylpalladium(II)chlorid-Dimer (AllylPdCl_2)₂ in einer Inertgasatmosphäre in trockenem Acetonitril gelöst. Gemäß der angewandten Vorschrift wurden die weiteren Komponenten in der vorgegebenen Reihenfolge dazugegeben, d. h. erst das Tris(tetrabutyl)phosphin, danach das Ethin **115** und schließlich Piperidin. Die Reaktionsmischung wurde für 30 h bei Raumtemperatur unter einer N₂-Atmosphäre gerührt. Nach der Reaktionszeit war auf der DC-Platte die Ausbildung eines neuen Spots, der blau fluoreszierte, zu erkennen. Der fluoreszierende Spot war ein Indiz dafür, dass ein hoch-durchkonjugiertes System entstanden sein musste. Dieses konnte mittels Säulenchromatographie von den anderen Nebenprodukten abgetrennt werden und als die Zielverbindung **L_{ethinbenz}3N** (**107**) charakterisiert werden. Der Ligand wurde in einer Ausbeute von 15 % erhalten. Die Verbindung konnte erfolgreich mittels ¹H- (Abb. 4.76), ¹³C- (Abb. 8.81), 2D-NMR-Spektroskopie (CO-SY, HSQC, HMBC) und HR-ESI-Massenspektrometrie (Abb. 8.82, Abb. 8.83 und Abb. 8.84) charakterisiert werden.

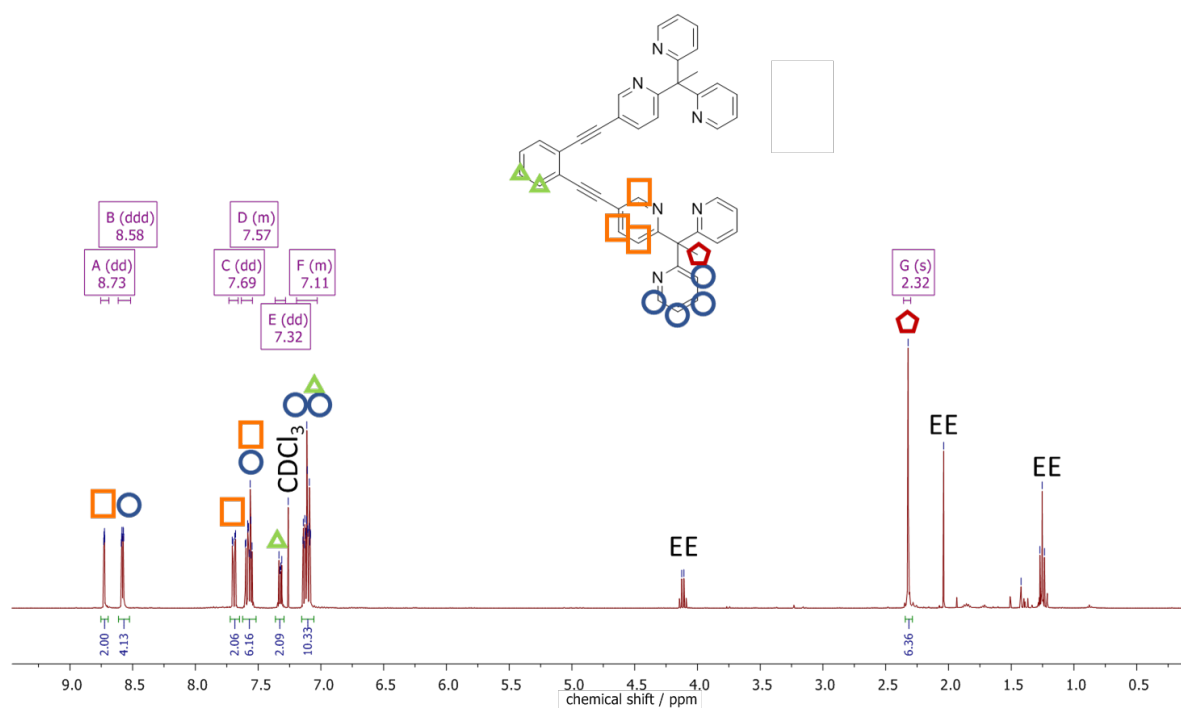


Abb. 4.76: Zuordnungen der Signale im ¹H-NMR für den Liganden **L_{ethinbenz}3N** in CDCl₃.

Im ^1H -NMR Spektrum konnten alle benötigten Signale für den Liganden korrekt zugeordnet werden (Abb. 4.76). Daneben finden sich nur noch Signale von Ethylacetat, welches als Laufmittel für die Säulenchromatographie genutzt wurde. Im ^{13}C -NMR (Abb. 8.81) sind die Signale für die Ethinverbrückung ebenfalls noch einmal gut zu erkennen. In den Massenspektren sind die beiden Peaks bei 645.27 m/z und 323.14 m/z die intensivsten Signale. Die beiden Signale konnten ebenfalls dem Liganden **L_{ethinbenz}3N** zugeordnet werden. So entspricht der erste Peak bei 323.14196 m/z dem Fragment [**L_{ethinbenz}3N**+2H⁺]²⁺ und der zweite Peak bei 645.27666 m/z dem Fragment [**L_{ethinbenz}3N**+H⁺]⁺.

Somit konnte mit der vorliegenden Synthesestrategie (Abb. 4.75) die finale Zielverbindung **L_{ethinbenz}3N (107)** erfolgreich hergestellt werden.

5 Zusammenfassung

5.1 Hauptteil I

Das erste Kapitel dieser Arbeit umfasste die erfolgreiche Synthese, Charakterisierung und Untersuchung von neuen mononuklearen katalytischen Modellsystemen der Tyrosinase mit bi- und tridentatem Ligandendesign.

Das **PMP**-System ist aufgebaut aus einer Kombination von Pyridin- und Pyrazol-*N*-Donoren, womit das neue System das fehlende Verbindungsstück zwischen dem inaktiven **DPM**-System und dem katalytisch aktiven **BPM** ist. Wie zu erwarten konnte das neue **PMP**-System (14) nicht die TON des **BPM**-Systems (21) mit dem Standardsubstrat 2,4-DTBP-H übertreffen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Pyrazol-Gruppe ausreicht, um ein nicht aktives System in ein reaktives katalytisches Modellsystem mit moderater Umsatzrate umzuwandeln. Die Umsetzung mit den anderen beiden Substraten (3-TBP-H und 4-MeOP-H) zeigte hingegen, dass das **PMP**-System eine gute katalytische Effizienz (25 bei 3-TBP-H und 34 bei 4-MeOP-H) aufweist.^[71]

Wie schon in den vorangegangenen Systemen, wie z. B. zwischen **BPM** und **dmBPM** oder zwischen **L_{hpz}1** und **L_{hpz}2**, konnte der sterisch abschirmende Einfluss der Methylsubstitution und die damit einhergehende reduzierte Reaktivität zwischen dem **PMP**- und **dmPMP**-System demonstriert werden.

Eine weitere Besonderheit der **PMP**-Systeme ist das Auftreten von homoleptischen Kupfer(I)-Komplexen mit dem bidentaten Ligandendesign. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte mittels Einkristall-Röntgenstruktur-Analyse bestätigt werden. Hierzu wurde gezeigt, dass die homoleptischen Komplexe selbst ebenfalls eine geringe katalytische Reaktivität mit 2,4-DTBP-H unter Bulkowski/Réglier-Bedingungen aufweisen. Für die Hypothese, dass die homoleptischen und heteroleptischen Komplexe in einem Gleichgewicht vorliegen, konnte ein experimenteller und theoretischer Hinweis vorgelegt werden. Als ein mögliches Zerfallsprodukt der Katalysatoren mit Hexafluorophosphat als Gegenion konnte eine Kristallstruktur eines homoleptisch aufgebauten binuklearen μ -Fluoro-Kupfer(II)-Komplexes aus dem vormals heteroleptischen **dmPMP**-Komplex erhalten werden.

In den ersten Versuchen mit den **PMP**-Systemen einen μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex zu erhalten, konnte nur eine geringe Ausbeute (2.5 % und 3.3 %) nachgewiesen werden. Im späteren Verlauf dieser Arbeit konnte jedoch mit einer neuen Methode bei der UV/vis-Messung mit dem **PMP**-System eine verbesserte Ausbeute (20 %) erhalten werden.

Mit dem rationalen Design der **PMP**-Systeme konnte gezielt ein neues erfolgreiches Tyrosinase-Modellsystem für verschiedene monophenolische Substrate hergestellt werden. Weitere Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten mit bidentaten Ligandendesigns (homolep-

tische Komplexe/Gleichgewicht), ein mögliches Zerfallsprodukt (μ -Fluoro-Kupfer(II)-Komplex) und dem Kupfer/Sauerstoff-Intermediat (μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex) konnten erhalten werden.

Auf den Erkenntnissen aus den Studien der **PMP**-Systeme wurde ein Triazol-basiertes Modellsystem entwickelt. Triazole gehörten zu einer Gruppe von Heterozyklen, die noch nicht in Modellsystemen für eine Tyrosinase-Reaktivität eingesetzt wurden. Die Liganden sind aufgebaut aus einer Pyridin- und Triazol-Einheit. Am Triazol-Heterozyklus wurden drei verschiedene Substituenten (Tolyl, Anisol und *tert*-Butyl) mittels einer *click*-Reaktion eingeführt, um deren Einfluss auf die Reaktivität mit externen Substraten zu testen.

Mit allen drei untersuchten Substraten (2,4-DTBP-H, 3-TBP-H und 4-MeOP-H) wurde eine hohe katalytische Reaktivität ermittelt (vgl. Tab. 4). Der Komplex mit **TMP3** (*tert*-Butyl) als Ligand erreichte im Vergleich mit den **TMP**-Komplexen mit allen drei Substraten die höchsten TON. Mit 2,4-DTBP-H und 3-TBP-H konnte jeweils eine TON von 24 und mit 4-MeOP-H eine TON von 48 ermittelt werden, womit das **TMP3**-System zu den katalytisch aktivsten Systemen im Arbeitskreis Tuczek gehört.

Wie an der Reaktivität zu erkennen ist, ist der sterische Einfluss am C4-Kohlenstoffatom des Triazols durch die Substituenten nicht ausschlaggebend, da sonst der Komplex mit der sterisch anspruchsvollsten Gruppe (**TMP3**-System mit einer *tert*-Butylgruppe) die geringste TON hätte zeigen müssen.

Im Vergleich mit den anderen Liganden dieser Reihe (**DPM** und **PMP**) musste der Unterschied in der Reaktivität durch den Einfluss der elektronischen Struktur des ausgetauschten Heterozyklus begründet sein. Dies lässt eine Hypothese zum Einfluss der Heterozyklen auf die *ortho*-Hydroxylierung zu: In der Reihe Pyridin, Pyrazol und Triazol wird vom koordinierenden *N*-Donor immer weniger Elektronendichte auf das Kupfer-Kation übertragen. Zum Triazol hin nimmt die Anzahl der *N*-Atome im Ring zu, weshalb der koordinierende *N*-Donor, durch den negativen induktiven Effekt (-I) seiner Nachbaratome weniger Elektronendichte zur Übertragung auf das Kupfer-Zentrum zur Verfügung hat. Dem μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Kern steht so weniger Elektronendichte zur Verfügung, wodurch er elektrophiler ist. In der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion, S_EAr , kommt es durch das Elektrophil (der Cu_2O_2 -Kern), welches durch Einsatz des Triazol-Donors im Vergleich zum Pyrazol-Donor elektrophiler ist, zu einem bevorzugten Angriff auf das elektronenreiche aromatische System des Substrats. So konnte durch die Ligandenreihe der elektronische Einfluss der Heterozyklen nachgewiesen werden.

Das dritte Projekt mit mononuklearem Ligandendesign umfasste die Synthese und Untersuchung von tridentaten Pyrazol-haltigen Liganden (**pzma**, **dmpzma** und **dmpzea**) in Bezug auf die Tyrosinase-Reaktivität mit monophenolischen Substraten. Die tridentaten Liganden waren abgeleitet aus den Synthesen der hexadentaten binukleierenden Systeme (**bpzma**

und **bpzea**). Die **pzma**-Liganden wurden mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Präkursoren umgesetzt, um die Koordinationsfähigkeit der Liganden an den unterschiedlichen Oxidationsstufen zu untersuchen. So zeigte sich, dass die **pzma** Liganden über die Pyrazole κ^2 -mäßig an Kupfer(I)-Kationen gebunden werden, wohingegen bei Kupfer(II)-Kationen alle *N*-Donoren ans Metall binden (κ^3). Dies konnte anhand von Kristallstrukturen mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Präkursoren gezeigt werden. Die tridentaten **pzma**-Liganden konnten somit als hemilabil identifiziert werden. Ebenfalls konnte eine Tyrosinase-ähnliche Reaktion mit dem Substrat 2,4-DTBP-H gezeigt werden. Auch die Substrate 3-TBP-H und 4-MeOP-H wurden untersucht und zeigen im UV/vis die Ausbildung der entsprechenden Chinon-Bande, jedoch sind die NMR-Spektren für den bisher ersten Versuch mit den neuen Liganden nicht eindeutig. Im Tieftemperatur-UV/vis-Experiment konnte mit den **pzma**-Liganden keine μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Spezies gefunden werden. Es wurde vermutet, dass der Metallazyklus (Fünf-Ring) zwischen Kupfer und Ligand den μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex destabilisierte, ähnlich wie beim **L55**-System von Casella *et al.*, weshalb der Ligand (**dmpzea**) hergestellt und untersucht wurde.^[177] Dieser wies eine längere Alkylkette zwischen den *N*-Donoren auf (Sechs-Ring-Metallazyklus), wodurch ein stabileres Kupfer/Sauerstoff-Intermediat entstehen sollte.^[176] Tatsächlich konnte mit dem **dmpzea**-Komplex eine deutlich bessere Ausbildung eines μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Intermediates (12 %) beobachtet werden. Der Kupfer(I)-Komplex zeigte jedoch nur eine geringe TON von 2 mit dem Substrat 2,4-DTBP-H.

5.2 Hauptteil II

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Entwicklung von binuklearen Tyrosinase-Modellsystemen umfassend beschrieben. Hierfür dienten als Vorbild durchgeführte Studien im Arbeitskreis Tuzcek, sowie Modellsysteme von Réglie und Casella. Zu Beginn wurde nach zwei Konzepten verfahren - die Verbrückung bidentater Teilstücke über einen starren Spacer und die Verbrückung tridentater Teilstücke über einen flexiblen Spacer.

Für die starren Systeme wurde zunächst ein geeigneter Spacer gesucht, der zwei bidentate Teilstücke so verbindet, dass sich ein binuklearer Kupfer(I)-Komplex bildet. Aus diesem sollte sich dann mit Sauerstoff ein intramolekularer μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex formen können. Aus den DFT-Rechnungen zeigte sich, dass eine Ethinyl-Einheit als Spacer geeignet war. Die berechneten Strukturen deuteten darauf hin, dass sich ein μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex ausbilden könnte. Ebenfalls demonstrierten die DFT-Rechnungen, dass es nicht möglich war, dass sich ein mononuklearer Komplex bildet, indem alle vier *N*-Donoren an ein Kupfer(I)-Zentralatom gebunden sind.

Der erste Ligand, der unter dieser Voraussetzung realisiert werden konnte, ist **L_{ethin}1**. Auch der 3,5-dimethylsubstituierte Ligand **L_{ethin}1.1** konnte erfolgreich erhalten werden. Die

Synthese der Liganden wurde über fünf Stufen realisiert. Von beiden Zielliganden war es auch möglich Kristallstrukturen zu erhalten. Nach der Komplexierung der Liganden mit dem Präkursor Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat konnte die genaue Struktur des Kupfer(I)-Komplexes in Lösung nicht erhalten werden. Hinweise aus Massenspektren des Kupfer(I)-Komplexes und eine Kristallstruktur mit dem Präkursor Kupfer(II)-Perchlorat-Hexahydrat wiesen auf die Ausbildung einer Dimerstruktur hin, in der jedes Kupferzentrum von zwei **L_{ethin}1**-Liganden umgeben war. Es wurde zwar versucht durch mehrere komplementäre Methoden eine Struktur zu formulieren, aber mit völliger Sicherheit war diese nicht zu bestätigen. Eine katalytische Oxygenierung mit dem Substrat 2,4-DTBP-H wurde auch durchgeführt unter der Annahme, dass eine dimere Struktur vorliegt. Hierbei konnte eine TON von 13 bestimmt werden. Die Bildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$ war nicht zu beobachten, da bei Sauerstoffzugabe nur eine geringe Intensitätsveränderung bei 346 nm zu beobachten war. Zusätzlich wurde auch schon eine Absorptionsbande im Kupfer(I)-Komplex in ähnlicher Lage (ca. 340 nm mit einer Schulter bei 380 nm) beobachtet.

Die ersten beiden Liganden, die zum flexiblen bis(tridentaten)-Ansatz gehörten, waren die **bpzma**- und **bdmpzma**-Liganden, die erfolgreich über zwei Stufen synthetisiert werden konnten. Nach der Komplexierung der Liganden mit jeweils zwei Äquivalenten Kupfer(I)-Präkursor konnte im NMR, anhand des Integrals für das koordinierte Acetonitril, eine Struktur formuliert werden, die für einen binuklearen Aufbau sprechen würde. In einer katalytischen Oxygenierung mit 2,4-DTBP-H als Substrat konnte auch eine Produktbildung zum *ortho*-Chinon 3,5-DTBQ (TON = 12) bestimmt werden. Wie bei den mononukleierenden Liganden dieses tridentaten Teilstücks (**pzma/dmpzma**) konnte auch in der alkylverbrückten Variante für die Kupfer(I)-Komplexe mit **bpzma**- bzw. **bdmpzma**-Ligandenaufbau kein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ gefunden werden.

Eine Erweiterung des Ligandengerüsts um jeweils eine CH₂-Gruppe zwischen den Donoren zum Erhalt des einfachen **dmpzea**-Bausteins zeigte beim mononuklearen System eine deutliche Steigerung der Stabilität und Ausbeute des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes}$ (12 %). Die verbrückte Variante **bpzea** bzw. **bdmpzea** für einen binuklearen Komplex konnte durch eine zweistufige Synthese erhalten werden. Die Komplexierung mit zwei Äquivalenten des Kupfer(I)-Präkursors führte zu einem binuklearen Komplex. Die Koordination von **bpzea** mit Kupfer(II)chlorid-Dihydrat erlaubte die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse, welche einen eindeutigen binuklearen Aufbau demonstrierte. Bei der Bestimmung der Reaktivität mit 2,4-DTBP-H mit dem **bpzea**-System konnte lediglich eine TON von sechs nach fünf Stunden und mit dem **bdmpzea**-System eine TON von vier nach vier Stunden erhalten werden. In den Tieftemperatur-UV/vis-Spektren ließ sich feststellen, dass sich eine Absorptionsbande für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Kupfer(II)-Komplex}$ bei 352 nm mit dem **bpzea**-System und 360 nm mit dem **bdmpzea**-System (14 % bzw. 12 %) bei -20°C ausbildete. Hiermit

konnte im Arbeitskreis für ein Tyrosinase-Modellsystem erstmals ein wesentlich stabilerer μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex nachgewiesen werden, der auch eine geringe katalytische Umsetzung mit einem externen Substrat aufweist.

Da das starre tetradentate bzw. bis(bidentate) Konzept nicht zu eindeutigen Ergebnissen führte, was die Ausbildung eines μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes anging, wurde der Ansatz mit dem starren Spacer auf ein tridentates System übertragen, sodass beide vorherigen Ansätze kombiniert wurden. Als Vorbild für den tridentaten Teil dienten hierzu die Systeme von Kodera *et al.* Der **L_{ethin}3N**-Ligand konnte erfolgreich über fünf Stufen synthetisiert werden. Nach Umsetzung des Liganden mit Tetrakis(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat konnte der korrespondierende binukleare Komplex erhalten werden. Für den binuklearen Kupfer(I)-Komplex wurde auch eine Kristallstruktur erhalten, die den Aufbau der Kupfer(I)-Spezies validierte. Die Umsetzung mit den Substraten 2,4-DTBP-H und 3-TBP-H führte nicht zur Bildung der entsprechenden *ortho*-Chinone. Trotz zahlreicher verschiedener Durchführungsweisen bei der Suche eines Kupfer/Sauerstoff-Intermediats konnte keine derartige Spezies detektiert werden.

Im letzten Projekt wurde das **L_{ethin}3N**-Ligandendesign für ein weiteres starres bis(tridentates) System modifiziert. Hierfür wurde der Ethin-Spacer ausgetauscht gegen einen 1,2-Diethinbenzyl-Spacer. Die anspruchsvolle Synthese zum neuen Liganden **L_{ethinbenz}3N** konnte über fünf Stufen erfolgreich realisiert werden.

6 Ausblick

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine rationale Modifikation des Ligandendesigns zu verbesserten Eigenschaften führen kann.

Wie in Kap. 3.2.8 beschrieben, konnte der elektronische Einfluss des Ligandengerüsts mit Kohlenstoffmonoxid-Komplexen näher untersucht werden. Ebenfalls lassen sich die **TMP**-Liganden bezüglich der Substitution am Triazol-Ring durch die einfache *click*-Reaktion gut modifizieren. Da der sterische Anspruch am C4-Atom des Rings gering ist, kann so fast ausschließlich die elektronische Struktur des Rings gezielt verändert werden.

In Kap. 3.1.12 konnte auch der Einfluss verschiedener Durchführungen bei der Detektion eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes mit dem Tieftemperatur-UV/vis-Gerät gezeigt werden. Die Verwendung literaturbekannter Referenz-Systeme ist für die Entwicklung einer zuverlässigen Methode unerlässlich. Für die Untersuchung neuer Systeme sollten immer mehrere Durchführungsweisen angewendet werden, um sicherzustellen, ob sich ein Kupfer/Sauerstoff-Intermediat ausbildet oder nicht. In diesem Zusammenhang könnten auch ältere Systeme neu untersucht werden, sodass in einigen Fällen eine verbesserte Ausbeute an $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex möglich sein könnte.

Im zweiten Teil der Arbeit ist der aufwendige Prozess für die Entwicklung einiger binukleierender Liganden gezeigt. Als potentiell interessante Modelle, an denen weitere Untersuchungen wichtige Einblicke in die Reaktionsmechanismen geben könnten, wurden die flexiblen bis(tridentaten) bzw. hexadentaten **bpzea**- und **bdmpzea**-Systeme ausgewählt. Hierzu könnten einerseits weitere Untersuchungen mit verschiedenen Substraten durchgeführt werden. Ebenfalls könnte das erhaltene Kupfer/Sauerstoff-Intermediat mit weiteren Methoden charakterisiert werden, z. B. mit der Resonanz-Raman-Spektroskopie oder mittels HR-Cryo-Massenspektrometrie.

Im letzten Teil der Arbeit wurde ein neuer, starrer hexadentater Ligand, **L_{ethinbenz}3N**, hergestellt. Hierbei gelang es einen neuen, starren Spacer für die Verbrückung der tridentaten Einheiten einzuführen. Für den **L_{ethinbenz}3N**-Liganden steht als nächster Schritt die Komplexierung mit Kupfer(I)-Präkursoren an. Davon ausgehend könnten Reaktivitätsstudien mit verschiedenen Monophenolen durchgeführt werden. Essentiell ist an dieser Stelle auch die Erzeugung eines Kupfer/Sauerstoff-Intermediats ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex), um zu überprüfen, ob das neue Ligandendesign geeignet ist, um neue Erkenntnisse für den Mechanismus von Tyrosinase-Modellsystemen zu erlangen. Sollten ein stabiles Kupfer/Sauerstoff-Intermediat und eine Reaktivität mit Monophenolen realisierbar sein, wäre das Ligandengerüst ein hervorragender Kandidat, um den Liganden z. B. an eine feste Phase (z. B. Kieselgel) zu binden.

Für das neue Projekt müsste am Spacer eine funktionelle Gruppe eingeführt werden, mit

der eine Funktionalisierung an Kieselgel möglich wäre. Eine der dafür geeigneten funktionellen Gruppen ist ein Carbonsäureester (**116**, Abb. 6.1) am Benzolring des Spacers. Die Synthesen könnten analog, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, durchgeführt werden, wobei lediglich ein carbonsäurefunktionalisiertes Diiodbenzol im letzten Schritt eingesetzt werden müsste. Ein solches funktionalisiertes Diiodbenzol ist zwar nicht in größeren Mengen zu kaufen, könnte aber ausgehend von 4-Amin-3-iodbenzoesäuremethylester (**117**) nach einer Vorschrift von Mandal *et al.* in einem Schritt zum benötigten funktionalisierbaren 3,4-Diiodbenzoesäuremethylester (**118**) umgewandelt werden.^[232]

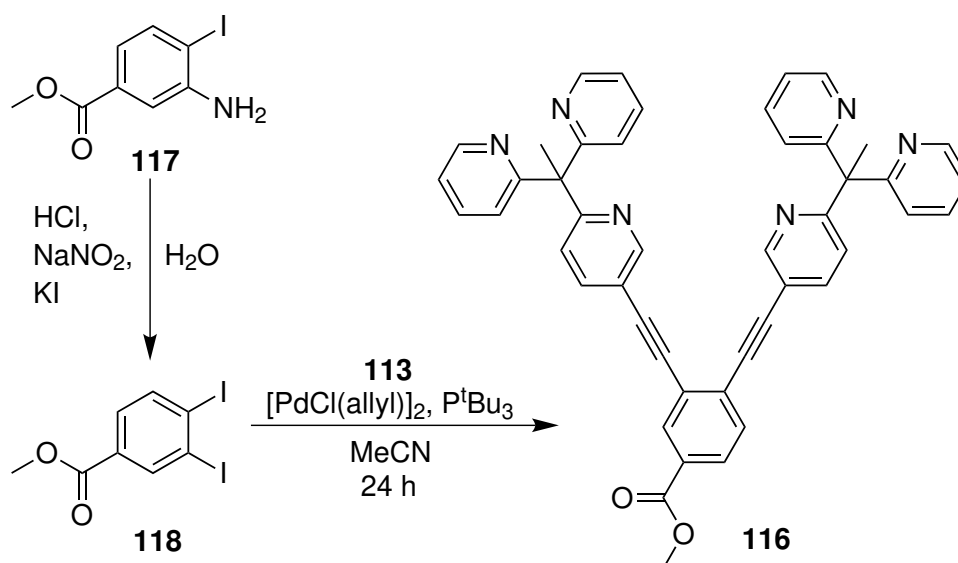


Abb. 6.1: Funktionalisierung am $L_{\text{ethinbenz}}3N$ -System für eine Anbindung an eine Oberfläche.

In einer Sonogashira-Kreuzkupplung mit zwei Äquivalenten des ethinylfunktionalisierten Pyridinbausteins **119** könnte somit der hexadentate Ligand **116** erhalten werden. Anschließend könnte Amin-funktionalisiertes Kieselgel in kleineren Mengen zum Testen des Konzepts kommerziell erworben werden. Nach der Anbindung des Liganden als Amid an das Kieselgel müsste Kupfer an die Bindungsstellen des Liganden gebracht werden (*on-surface metalation*). Alternativ könnte eine Komplexbildung auch vor der Verknüpfung ans Kieselgel getestet werden (*grafting*).

Das weiter funktionalisierte Kieselgel könnte dann als stationäre Phase (Abb. 6.2) eingesetzt werden. In einem einfachen Aufbau, wie in der Säulenchromatographie, könnte eine Lösung aus Monophenol und Triethylamin in Dichlormethan durch die funktionalisierte stationäre Phase gedrückt werden. Für den Durchfluss durch die Phase könnte ein Sauerstoffstrom angelegt werden, sodass im Prinzip alle Komponenten, die auch in der klassischen Oxygenierung in Lösung vorliegen, zur Verfügung stehen. Am Ende sollte aus der Säule das *ortho*-Chinon als Produkt erhalten werden. Mit Hilfe der Geschwindigkeit des Durchflusses oder der Dicke der stationären Phase könnte die Reaktionsgeschwindigkeit geregelt werden.

Sollte eine Mischung aus Produkt und Edukt herauskommen, so könnte die Lösung auch einfach ein wiederholtes Mal in die Säule gegeben werden, bis eine komplette Umsetzung zum Produkt stattgefunden hat. Die Verwendung von heterogenisierten Katalysatoren für die katalytische Umsetzung von Monophenolen zu *ortho*-Chinonen könnte eine ganz neue Perspektive eröffnen, um effektiv katalytische Monooxygenierungsreaktionen durchzuführen.

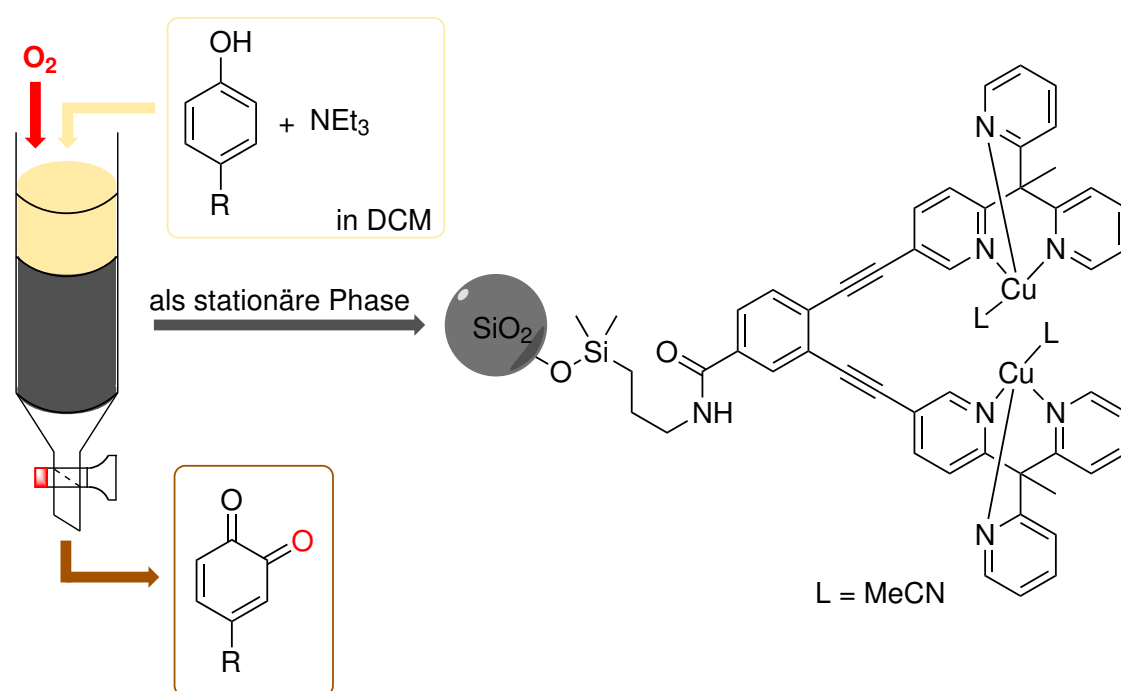


Abb. 6.2: Funktionalisiertes $L_{ethinbenz}3N$ -System als stationäre Phase für eine katalytische Oxygenierungsreaktion mit monophenolischen Substraten.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Für Synthesen, welche unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt werden mussten, wurden Standard-Schlenkarbeitstechniken unter Stickstoff angewandt. Die eingesetzten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich, Acros, Grüssing, Fluka, Merck und ABCR bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. In Synthesen verwendete Lösungsmittel wurden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff und Argon) mit folgenden Trocknungsmitteln in einer Destillation getrocknet:

- Methanol über Magnesiummethanolat
- Ethanol über Natrium
- *n*-Hexan über Calciumhydrid
- Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- Dichlormethan über Calciumhydrid
- Diethylether über Natrium
- Aceton über Drierite
- Acetonitril über Calciumhydrid.

Sauerstoffempfindliche Verbindungen wurden in einer Glovebox der Firma MBraun ($O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) präpariert und gelagert.

7.2 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden durchgeführt mit dem Programm ORCA 4.0.1.^[233]

Für Geometrieoptimierungen von mono- und binuklearen Komplexen sowie von deren Kupfer/Sauerstoff-Intermediaten wurden als Funktional TPSSh und als Basissatz def2-TZVP verwendet.^[234, 235] Zusätzlich hierzu wurden Annäherungsalgorithmen (RIJCOSX), der generelle Ahlrichs Coulomb Fitting-Basissatz def2/J und, um Dispersionseffekte zu berücksichtigen, Grimme's halbempirisches Dispersion-Korrektur-Schema mit Becke-Johnson Dämpfung (D3BJ) angewendet.^[236–241] Um Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen, wurde das SMD Solvatations-Modell eingesetzt.^[242]

Für die DFT-Rechnungen der hetero- und homoleptischen **PMP**-Komplexe wurde außerdem def2-QZVPP/C und def2/J als Basissatz verwendet.^[243] Alle berechneten Spezies wur-

den zusätzlich optimiert auf BP86/def2-SVP-Niveau, mit Dispersionskorrektur (D3BJ) und mit RIJ.^[244–248] Für jedes Minimum wurde die Abwesenheit von imaginären Frequenzen überprüft. Die elektronischen Energien wurden mit DSD-BLYP *double hybrid* DFA berechnet.^[249]

Um den Einfluss der antiferromagnetischen Kopplung der beiden Kupfer(II)-Zentren im Falle eine $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Komplexes zu berücksichtigen, wurde zusätzlich eine *broken symmetry*-Wellenfunktion von ORCA benutzt, sodass sich auf jedem Metallkation ein ungepaartes Elektron befindet.

Für die TD-DFT-Rechnungen wurden die gleiche Methoden verwendet, jedoch wurde das Solvatationsmodell (CPCM) für Aceton gewählt.^[250] Für die berechneten UV/vis-Spektren wurden die ersten 30 *roots* (Einheitswurzeln) erzeugt.

7.3 Geräte

7.3.1 Schwingungsspektroskopie

Für die Aufnahme von **MIR**-Spektren (400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}) wurde ein Bruker ATR FT-IR Spektrometer verwendet. Die Auftragung erfolgte bei Feststoffen durch geringe Menge Pulver und bei Flüssigkeiten durch einen Tropfen auf die Messoberfläche des Gerätes. Signalintensitäten sind angegeben mit vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach) und b (breit).

7.3.2 UV/vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/vis-Spektren für die Oxygenierungsreaktionen bei Raumtemperatur fand an einem 8453-UV/vis-Spektralphotometer der Firma Agilent Technologies statt. Der Messbereich betrug 190 nm bis 1100 nm mit einer Abweichung von ± 0.5 nm. Für die Messungen wurde eine Quarzküvette mit einer Schichtdicke von $l = 1$ cm bzw. $l = 1$ mm benutzt.

Die Tieftemperatur-UV/vis-Spektren wurden an einem Cary5000 UV/vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian mit einem CryoVAC KONTI Kryostat aufgenommen. Die Schichtdicke der Quarzküvette betrug 1 cm. Hierbei wurde der Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm (Abweichung ± 0.1 nm) aufgenommen. Die Kühlung erfolgte mit flüssigem Stickstoff.

7.3.3 Elementaranalytik

Für die Messungen der Elementaranalysen (CHNS) standen ein EuroVector EuroEA3000 der Firma Euro Vector und ein vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH

zur Verfügung. Sauerstoffempfindliche Proben wurden in der Glovebox in einem Zinntöpfchen vorbereitet und im Sauerstoffstrom verbrannt. Der Gehalt der Proben mit Bromid wurde durch einen klassischen Aufschluss nach Schöniger und potentiometrischer Titration mit 0.01 M Silbernitratlösung bestimmt.^[257]

7.3.4 NMR-Spektroskopie

Die Messungen wurden bei 300 K durchgeführt. In Tab. 10 sind die Referenzsignale der deuterierten Lösungsmittel zusammengefasst.

Tab. 10: Referenzsignale der deuterierten Lösungsmittel in ppm.

deut. Lösungsmittel	Signal im $^1\text{H-NMR}$	Signal im $^{13}\text{C-NMR}$
Chloroform	7.26	77.16
Aceton	2.05	29.84
Acetonitril	1.94	1.32

Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen.

Für die Aufnahme von $^1\text{H}/^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurde ein Bruker Avance 400 Puls FT Spektrometer mit einer ^1H -Frequenz von 400.13 MHz und einer ^{13}C -Frequenz von 100.64 MHz verwendet.

Weiterhin stand für die Aufnahme von NMR-Spektren ein Bruker DRX 500 mit einer ^1H -Frequenz von 500.13 MHz und einer ^{13}C -Frequenz von 125.78 MHz aus der spektroskopischen Abteilung der organischen Chemie zur Verfügung.

Die für die Multiplizitäten verwendeten Abkürzungen sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Verwendete Abkürzungen für die Multiplizitäten in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Multiplizität	Abkürzung
Singulett	s
Dublett	d
Triplett	t
Quartett	q
Quintett	quint.
Sextett	sext.
Septett	sept.
Multipllett	m

7.3.5 Chromatographie

Für die Säulenchromatographie (manuell) wurde als stationäre Phase Kieselgel der Fa. Merck und Macherey-Nagel mit einer Korngröße von 0.04–0.063 mm verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Aluminiumfolien (Kieselgel), POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄, Fa. Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion der Verbindungen auf der DC-Platte erfolgte mit einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm) der Firma Camag.

Zur Reinigung der Rohprodukte stand auch eine Säulenmaschine, das Isolera One Spektra System der Firma Biotage, zur Verfügung. Hierbei wurden je nach zu reinigender Substanzmenge vorgepackte SNAP Ultra Kartuschen (10 g, 25 g, 50 g und 100 g) eingesetzt. Die Rohprodukte wurden im Laufmittel gelöst und mit Hilfe einer Spritze in die Kartuschen überführt. Die Substanzen wurden anhand eines UV-Detektors (200-400 nm) getrennt.

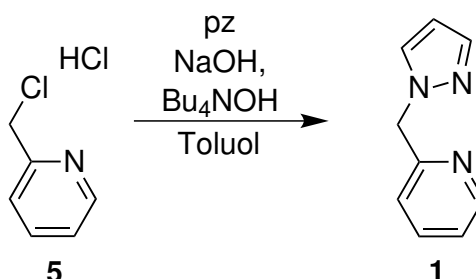
7.3.6 Massenspektrometrie

Für die Messung von niedrig-aufgelösten Massenspektren standen ein Biflex III MALDI-TOF-Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonics und ein Thermo Finnigan LCQ Classic-Spektrometer zur Verfügung. Hochaufgelöste Messungen fanden mit einem JEOL AccuTOF GCv 4G Spektrometer und einem ThermoFisher Orbitrap statt.

7.3.7 Einkristallstrukturbestimmungen

Für die Aufnahme von Einkristallstrukturdaten bei 170 K bzw. 200 K wurde ein Image Plate Diffraction System (IPDS-2) von STOE & CIE mit Mo-K α -Strahlung verwendet. Die Strukturaufklärung erfolgte mit dem Programm SHELXT und wurde verfeinert gegen F^2 mit SHELXL-2014.^[251, 252] Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit den Programmen X-RED und XSHAPE von STOE & CIE durchgeführt.^[253] Eine anisotrope Verfeinerung wurde mit allen Atomen (bis auf Wasserstoff) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurde in einer idealen Geometrie positioniert und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 für CH-Atome) mit einem Reitermodell verfeinert.

Weitere Spezifikationen zu den einzelnen Kristallstrukturen sind in Kap. 9 für jede Struktur angegeben. Darstellung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit den Programmen Diamond und Mercury (bzw. POV-Ray für den Rendering-Prozess).^[254–256]

7.4 Synthese von 2-[(1*H*-Pyrazol-1-yl)methyl]pyridin, PMP

Zunächst wurde 2-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid (1.08 g, 6.58 mmol) (**5**) und 1*H*-Pyrazol (0.448 g, 6.58 mmol) in Toluol (20 mL) gelöst. Dazu wurde eine 40 %ige wässr. Natriumhydroxid-Lösung (10 mL) und eine 40 %ige wässr. Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (7 Tropfen) hinzugegeben und die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:2, $R_f = 0.35$) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 85 % (0.892 g, 5.59 mmol); Lit.^[124]: 90 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 8.56$ (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, $^5J = 0.8$ Hz, 1H, C_{py}-H6), 7.62 (td, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, C_{py}-H4), 7.57 (d, $^3J = 1.5$ Hz, 1H, C_{pz}-H3), 7.52 (d, $^3J = 2.3$ Hz, 1H, C_{pz}-H5), 7.20–7.15 (m, 1H, C_{py}-H5), 6.96 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, C_{py}-H3), 6.31 (t, $^3J = 2.1$ Hz, 1H, C_{pz}-H4), 5.45 (s, 2H, CH₂) ppm.

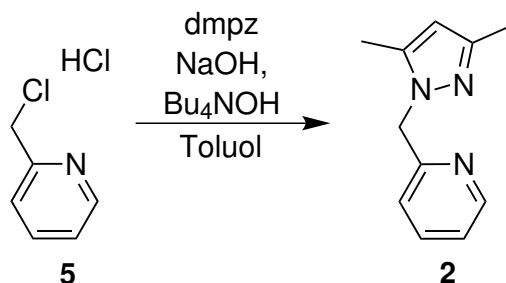
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 156.9$ (C_{py}-2), 149.5 (C_{py}-6), 140.1 (C_{pz}-3), 137.2 (C_{py}-4), 130.1 (C_{pz}-5), 122.8 (C_{py}-5), 121.8 (C_{py}-3), 106.3 (C_{pz}-4), 57.6 (CH₂) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 3110$ (w), 3010 (w), 2937 (w), 1593 (m), 1573 (m), 1515 (m), 1475 (m), 1434 (m), 1394 (m), 1281 (w), 1149 (w), 1097 (m), 1049 (m), 993 (m), 965 (m), 747 (vs), 705 (s), 620 (s), 587 (m) cm⁻¹.

HR-MS (EI): $m/z[M]^+$ ber. für: C₉H₉N₃: 159.0797; gefunden: 159.0803.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 159.08 [M]⁺, 92.05 [M-pz]⁺.

7.5 Synthese von 2-[(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl]pyridin, dmPMP



Zunächst wurde 2-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid (2.16 g, 13.2 mmol) (**5**) und 3,5-Dimethyl-1*H*-Pyrazol (1.27 g, 13.2 mmol) in Toluol (40 mL) gelöst. Dazu wurde eine 40 %ige wässr. Natriumhydroxid-Lösung (20 mL) und eine 40 %ige wässr. Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (12 Tropfen) hinzugegeben und die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.31$) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 69 % (1.71 g, 9.13 mmol); Lit.^[124]: 90 %.

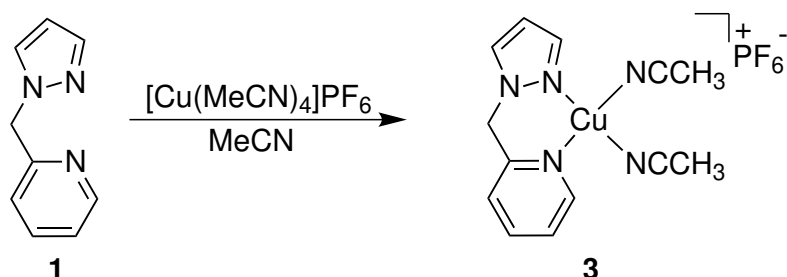
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 8.53$ (ddd, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, C_{py}-H6), 7.62 (td, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, C_{py}-H4), 7.18–7.11 (m, 1H, C_{py}-H5), 6.77 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, C_{py}-H3), 5.86 (s, 1H, C_{pz}-H4), 5.32 (s, 2H, CH₂), 2.24 (s, 3H, C_{pz}3-CH₃), 2.16 (s, 3H, C_{pz}5-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃/TMS, 300 K): $\delta = 157.6$ (C_{py}-2), 149.4 (C_{py}-6), 148.2 (C_{pz}-3), 139.8 (C_{pz}-5), 137.2 (C_{py}-4), 122.5 (C_{py}-5), 121.0 (C_{py}-3), 105.8 (C_{pz}-4), 54.5 (CH₂), 13.6 (C_{pz}3-CH₃), 11.2 (C_{pz}5-CH₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 3109$ (w), 3054 (w), 3014 (w), 2939 (w), 1593 (m), 1572 (m), 1511 (m), 1476 (m), 1432 (m), 1394 (s), 1355 (m), 1277 (m), 1215 (w), 1150 (w), 1088 (m), 1049 (s), 995 (m), 966 (m), 915 (w), 748 (vs), 705 (s), 621 (s) cm⁻¹.

HR-MS (EI): $m/z[M]^+$ ber. für: C₁₁H₁₃N₃: 187.1110; gefunden: 187.1160.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 187.11 [M]⁺, 109.08 [M-C₅H₄N]⁺, 93.05 [M-pz+H]⁺.

7.6 Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{PMP}]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (259 mg, 0.694 mmol) wurde in abs. Acetonitril (6 mL) gelöst und der in abs. Acetonitril (8 mL) gelöste Ligand 2-[(1*H*-Pyrazol-1-yl)methyl]pyridin (**PMP**, 110 mg, 0.694 mmol) mit einer Spritze langsam tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 52 % (161 mg, 0.358 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 300 K): δ = 8.68 (d, 3J = 4.9 Hz, 1H, C_{py}-H6), 8.11–8.06 (m, 2H, C_{py}-H4, C_{pz}-H3), 7.83 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, C_{py}-H3), 7.75 (d, 3J = 1.9 Hz, 1H, C_{pz}-H5), 7.61 (ddd, 3J = 7.6 Hz, 3J = 5.1 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1H, C_{py}-H5), 6.46 (t, 3J = 2.3 Hz, 1H, C_{pz}-H4), 5.69 (s, 2H, CH₂), 2.28 (s, 6H, NCCH₃) ppm.

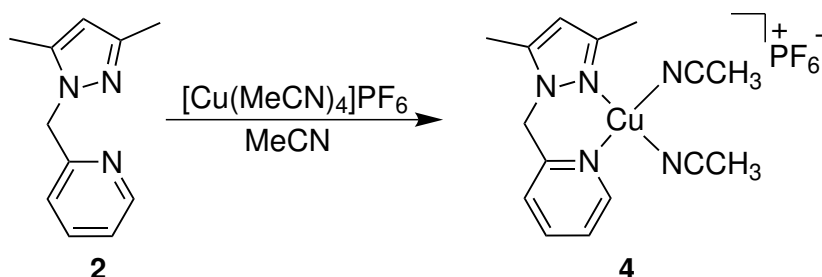
¹³C-NMR (101 MHz, [D₆]-Aceton, 300 K): δ = 154.5 (C_{py}-2), 151.1 (C_{py}-6), 141.8 (C_{pz}-3), 140.4 (C_{py}-4), 133.1 (C_{pz}-5), 126.1 (C_{py}-5), 125.9 (C_{py}-3), 118.2 (NCCH₃), 107.1 (C_{pz}-4), 55.9 (CH₂), 1.71 (NCCH₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3133 (w), 2941 (w), 2302 (w), 2276 (w), 1600 (w), 1477 (w), 1432 (m), 1403 (m), 1309 (w), 1275 (w), 1165 (w), 1091 (w), 1066 (w), 826 (vs), 778 (s), 751 (s), 705 (m), 620 (m), 556 (s), 482 (m), 448 (m) cm⁻¹.

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 222.1 (100) [*M*-2 NCCH₃-PF₆]⁺, 262.9 (76) [*M*-NCCH₃-PF₆]⁺.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	34.71	3.36	15.57
gefunden	34.55	3.56	15.45

7.7 Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{dmPMP}]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (219 mg, 0.587 mmol) wurde in abs. Acetonitril (6 mL) gelöst und der in abs. Acetonitril (8 mL) gelöste Ligand 2-[(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl]pyridin (**dmPMP**, 110 mg, 0.587 mmol) mit einer Spritze langsam tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 57 % (160 mg, 0.335 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 300 K): δ = 8.65 (ddd, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.6 Hz, 5J = 0.8 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H6}$), 8.09 (td, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H4}$), 7.92–7.86 (m, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H3}$), 7.60 (ddd, 3J = 7.7 Hz, 3J = 5.1 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H5}$), 6.06 (s, 1H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 5.44 (s, 2H, CH_2), 2.45 (s, 3H, $\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 2.30 (s, 6H, NCCH_3), 2.21 (s, 3H, $\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$) ppm.

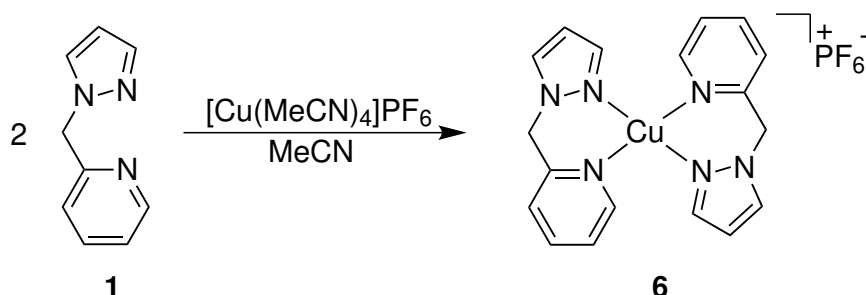
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 300 K): δ = 154.5 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-2}$), 151.1 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-6}$), 149.8 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-3}$), 142.6 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-5}$), 140.5 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-4}$), 126.1 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-5}$), 125.8 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-3}$), 118.4 (NCCH_3), 106.6 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-4}$), 52.4 (CH_2), 13.8 ($\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 11.1 ($\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$), 1.77 (NCCH_3) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 2950 (w), 2278 (w), 1601 (w), 1553 (m), 1474 (m), 1431 (m), 1393 (m), 1315 (w), 1280 (w), 1158 (w), 1056 (w), 829 (vs), 768 (s), 679 (m), 606 (m), 556 (s), 479 (m), 415 (m) cm^{-1} .

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 250.2 (100) [$M\text{-}2\text{ NCCH}_3\text{-PF}_6$] $^+$, 290.9 (43) [$M\text{-NCCH}_3\text{-PF}_6$] $^+$.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	37.70	4.01	14.66
gefunden	37.40	4.30	14.27

7.8 Synthese von $[\text{CuPMP}_2]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (135 mg, 0.361 mmol) wurde in abs. Acetonitril (6 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von 2-[(1*H*-Pyrazol-1-yl)methyl]pyridin (**PMP**, 135 mg, 0.722 mmol) in abs. Acetonitril (4 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 84 % (160 mg, 0.304 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 300 K): δ = 8.59 (s, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H6}$), 8.10–8.06 (m, 4H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H4}$, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H3}$), 7.89 (s, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H3}$), 7.70 (s, 2H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H5}$), 7.55 (s, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H5}$), 6.46 (s, 2H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 5.81 (s, 4H, CH_2) ppm.

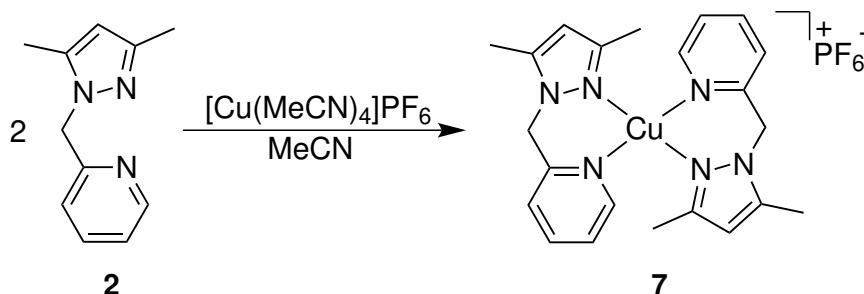
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 300 K): δ = 154.7 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-2}$), 150.8 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-6}$), 141.1 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-3}$), 139.6 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-4}$), 132.4 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-5}$), 126.0 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-5}$), 125.9 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-3}$), 107.0 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-4}$), 56.4 (CH_2) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3137 (w), 1600 (w), 1430 (m), 1403 (w), 1309 (w), 1275 (w), 1162 (w), 1093 (w), 1063 (w), 979 (w), 830 (s), 779 (m), 749 (s), 705 (m), 620 (m), 557 (s), 470 (w) cm^{-1} .

MS (ESI+, CHCl_3): m/z = 381.2 $[\text{M-PF}_6]^+$, 222.2 $[\text{M-PMP-PF}_6]^+$.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	41.03	3.44	15.95
gefunden	41.16	3.32	15.70

7.9 Synthese von $[\text{Cu}(\text{dmPMP})_2]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (148 mg, 0.396 mmol) wurde in abs. Acetonitril (6 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von 2-[(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl]pyridin (**dmPMP**, 126 mg, 0.792 mmol) in abs. Acetonitril (4 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 62 % (144 mg, 0.247 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 300 K): δ = 8.36 (s, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H6}$), 7.88 (t, 3J = 7.3 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H4}$), 7.51 (d, 3J = 7.3 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H3}$), 7.37 (m, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H5}$), 5.95 (s, 2H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 5.26 (s, 4H, CH_2), 2.34 (s, 6H, $\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 2.00 (s, 6H, $\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}_3]$ -Acetonitril, 300 K): δ = 155.4 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-2}$), 150.6 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-6}$), 149.1 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-3}$), 141.8 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-5}$), 139.3 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-4}$), 125.3 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-5}$), 125.1 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-3}$), 106.6 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-4}$), 53.5 (CH_2) 13.7 ($\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 11.4 ($\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$) ppm.

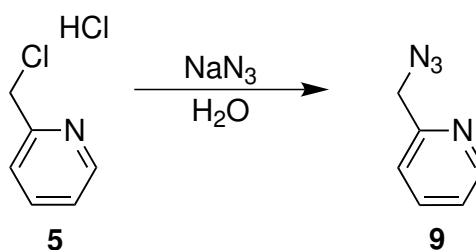
MIR: $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 1599 (w), 1550 (w), 1472 (m), 1417 (m), 1389 (m), 1315 (m), 1285 (w), 1224 (w), 1060 (w), 1043 (w), 1009 (w), 817 (s), 774 (s), 681 (m), 629 (w), 598 (m), 554 (s), 477 (m), 415 (m) cm^{-1} .

MS (ESI+, Acetonitril): m/z = 437.2 [$M\text{-PF}_6$] $^+$, 250.2 [$M\text{-dmPMP-PF}_6$] $^+$.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	45.32	4.50	14.42
gefunden	45.62	4.50	14.25

7.10 Synthese von 2-(Azidomethyl)pyridin



2-Chlormethylpyridin Hydrochlorid (**5**, 5.75 g, 35.1 mmol) wurde in 200 mL dest. Wasser gelöst und Natriumazid (12.0 g, 185 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei 50 °C gerührt. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat (11.8 g, 140 mmol) wurde Dichlormethan (100 mL) hinzugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3x50 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein oranges Öl erhalten.

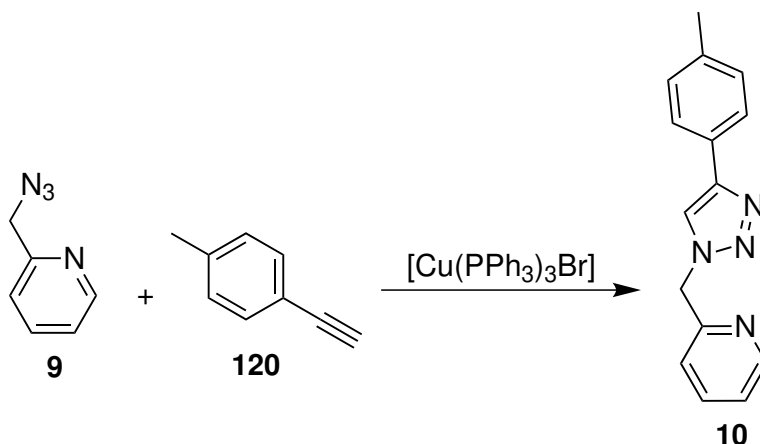
Ausb.: 81 % (3.83 g, 28.6 mmol); Lit.:^[154] 76 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.60 (ddd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 1H, C_{py}-H6), 7.72 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, C_{py}-H4), 7.34 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, C_{py}-H4), 7.28–7.19 (m, 1H, C_{py}-H5), 4.49 (s, 2H, CH₂) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 2094 (s), 1591 (m), 1435 (m), 1341 (m), 1270 (m), 995 (w), 753 (m), 664 (w), 626 (w), 584 (w), 553 (w), 403 (w) cm⁻¹.

UV/vis: λ = 261 (c(0.1 mmol)) nm.

7.11 Synthese von 2-((4-(*p*-Tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin, TMP1



Zunächst wurden 2-(Azidomethyl)pyridin (**9**, 0.134 g, 1.00 mmol) und 4-Ethynyltoluol (0.116 g, 1.00 mmol) (**120**) zusammengegeben und mit einem Eis-Wasser-Bad gekühlt. Dazu wurde Bromtris(triphenylphosphin)-Kupfer(I) (2.79 mg, 3.00 μ mol) hinzugegeben, das Eis-Wasser-Bad entfernt und die Reaktionsmischung für 15 min auf Raumtemp. gerührt bis diese fest wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:2, $R_f = 0.26$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 82 % (0.206 g, 0.823 mmol); Lit.:^[155] 76 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 8.60$ (ddd, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, C_{py}-H₆), 7.88 (s, 1H, C_{tz}-H), 7.73-7.70 (m, 2H, C_{tol}-14/18-H), 7.68 (td, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, C_{py}-H₄), 7.28-7.24 (m, 1H, C_{py}-H₅), 7.23-7.19 (m, 3H, C_{py}-H₃, C_{tol}-15/17-H), 5.68 (s, 2H, CH₂), 2.36 (s, 3H, CH₃) ppm.

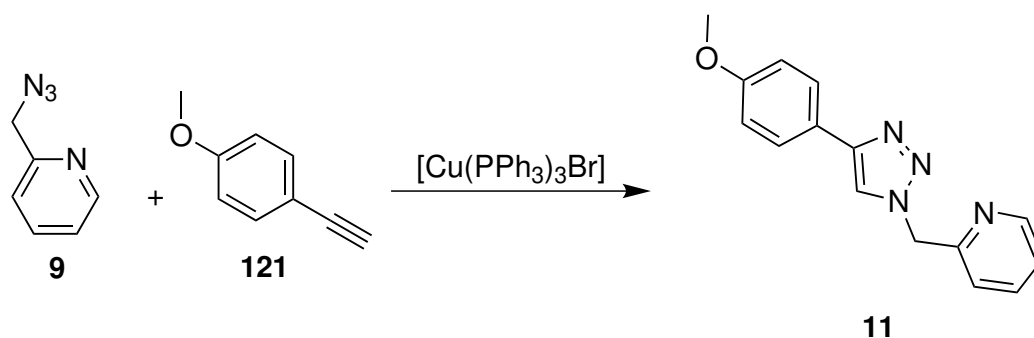
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 154.7$ (C_{py}-2), 149.9 (C_{py}-6), 148.4 (C_{tz}-11), 138.1 (C_{tol}-16), 137.5 (C_{py}-4), 129.6 (C_{tol}-15/17), 127.8 (C_{tol}-13), 125.7 (C_{tol}-14/18), 123.5 (C_{py}-5), 122.6 (C_{py}-3), 120.0 (C_{tz}-12), 55.8 (CH₂), 21.4 (CH₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 3144$ (w), 3052 (w), 3015 (w), 2998 (w), 2916 (w), 2856 (w), 1585 (m), 1567 (m), 1497 (m), 1454 (m), 1431 (m), 1349 (m), 1298 (w), 1254 (w), 1216 (m), 1180 (m), 1131 (m), 1066 (m), 1048 (s), 993 (m), 972 (m), 791 (s), 741 (s), 714 (s), 666 (m), 605 (m), 542 (w), 512 (s), 480 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	71.98	5.64	22.38
gefunden	72.19	5.66	22.31

7.12 Synthese von

2-((4-(4-Methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin,
TMP2

Zunächst wurden 2-(Azidomethyl)pyridin (**9**, 0.134 g, 1.00 mmol) und 4-Ethynylanisol (0.132 g, 1.00 mmol) (**121**) zusammengegeben und mit einem Eis-Wasser-Bad gekühlt. Dazu wurde Bromtris(triphenylphosphin)-Kupfer(I) (2.79 mg, 3.00 μ mol) hinzugegeben, das Eis-Wasser-Bad entfernt und die Reaktionsmischung für 15 min auf Raumtemp. gerührt bis diese fest wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.45$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 86 % (0.230 g, 0.864 mmol); Lit.:^[155] 78 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 8.59$ (d, $^3J = 4.8$ Hz, 1H, C_{py}-H₆), 7.84 (s, 1H, C_{tz}-H), 7.74 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, C_{ph}-14/18-H), 7.67 (td, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, C_{py}-H₄), 7.25 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, C_{py}-H₅), 7.21 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, C_{py}-H₃), 6.93 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, C_{ph}-15/17-H), 5.67 (s, 2H, CH₂), 3.82 (s, 3H, OCH₃) ppm.

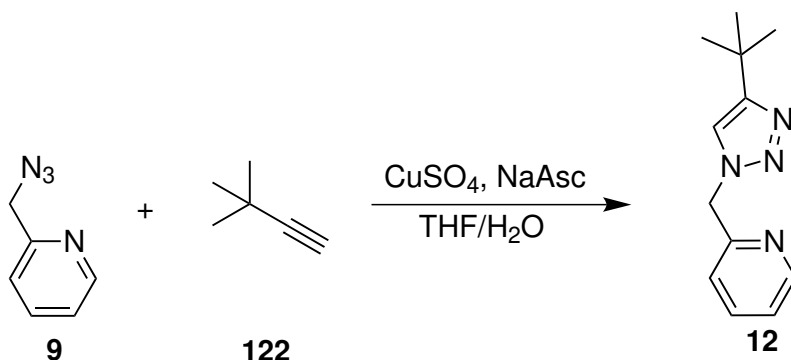
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): $\delta = 159.7$ (C_{ph}-16), 154.7 (C_{py}-2), 149.9 (C_{py}-6), 148.2 (C_{tz}-11), 137.5 (C_{py}-4), 127.1 (C_{ph}-14/18), 123.5 (C_{py}-5), 123.4 (C_{ph}-13), 122.6 (C_{py}-3), 119.5 (C_{tz}-12), 114.3 (C_{ph}-15/17), 55.8 (CH₂), 55.4 (OCH₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 3118$ (w), 3087 (w), 3067 (w), 3002 (w), 2950 (w), 2845 (w), 1614 (w), 1590 (m), 1556 (m), 1496 (m), 1458 (s), 1440 (s), 1363 (m), 1304 (m), 1246 (s), 1222 (s), 1176 (s), 1105 (m), 1081 (m), 1022 (s), 971 (m), 945 (w), 836 (s), 751 (s), 720 (s), 616 (m), 533 (s), 503 (m), 470 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	67.65	5.30	21.04
gefunden	67.68	5.34	20.93

7.13 Synthese von

2-((4-(*tert*-Butyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin, TMP3

Zunächst wurden 2-(Azidomethyl)pyridin (**9**, 0.201 g, 1.50 mmol) in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und dest. Wasser (4 mL, 3:1) gelöst und Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat (7.50 mg, 0.030 mmol), Natriumascorbat (29.7 mg, 0.149 mmol) und 3,3-Dimethyl-1-butin (154 mg, 1.87 mmol) (**122**) hinzugegeben. Nach Rühren auf Raumtemp. für 24 h wurde dest. Wasser dazugegeben (6 mL) und mit Dichlormethan (4x10 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurde mit Brine (20 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Dichlormethan, 16 %-100 %, $R_f = 0.20$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 68 % (0.230 g, 0.864 mmol).

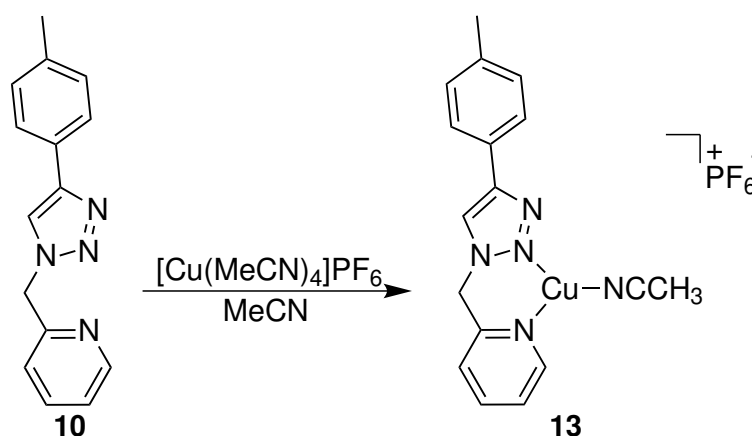
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.61$ (s (br), 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H6}$), 7.67 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H4}$), 7.38 (s, 1H, $\text{C}_{\text{Tz}}\text{-H}$), 7.25 (m, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H5}$), 7.15 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H3}$), 5.59 (s, 2H, CH_2), 1.33 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 158.4$ ($\text{C}_{\text{Tz}}\text{-11}$), 155.1 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-2}$), 149.5 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-6}$), 137.4 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-4}$), 123.3 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-5}$), 122.5 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-3}$), 119.2 ($\text{C}_{\text{Tz}}\text{-12}$), 55.7 (CH_2), 30.9 (C^tBu), 30.5 (CH_3) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 3122$ (w), 3058 (w), 2964 (m), 2930 (m), 2907 (w), 2865 (w), 1589 (m), 1575 (m), 1536 (m), 1474 (m), 1436 (m), 1358 (m), 1307 (w), 1233 (m), 1209 (m), 1148 (w), 1112 (w), 1091 (w), 1050 (s), 1009 (m), 995 (m), 937 (w), 894 (w), 822 (m, br), 748 (s), 717 (s), 671 (m), 606 (m), 579 (m), 494 (m), 459 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	66.64	7.46	25.90
gefunden	66.84	7.48	26.05

7.14 Synthese von [CuTMP1(MeCN)]PF₆

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (149 mg, 0.400 mmol) wurde in abs. Acetonitril (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von 2-((4-(*p*-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin (**TMP1**, 100 mg, 0.400 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 79 % (157 mg, 0.314 mmol).

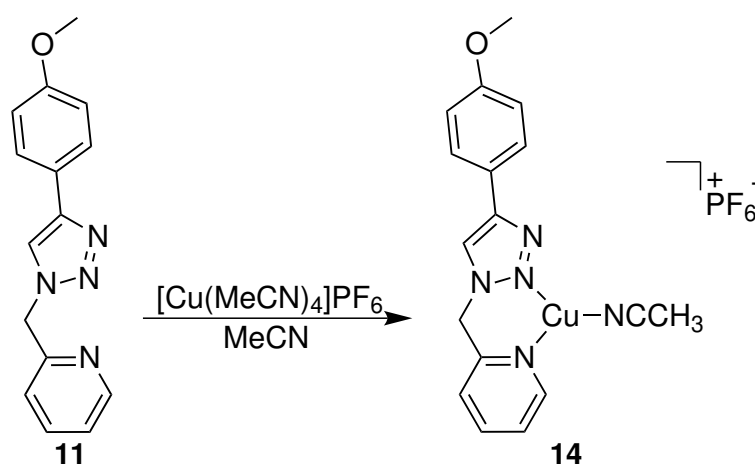
¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Aceton, 300 K): δ = 8.80 (s, 1H, C_{tz}-H), 8.40 (s, 1H, C_{py}-H6), 8.14 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 1H, C_{py}-H4), 7.96 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 1H, C_{py}-H5), 7.77 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, C_{tol}-14/18-H), 7.61–7.49 (m, 1H, C_{py}-H3), 7.29 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, C_{tol}-15/17-H), 6.12 (s, 2H, CH₂), 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.10 (s, 3H, NCCH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, [D₆]-Aceton, 300 K): δ = 152.8 (C_{py}-2), 151.8 (C_{py}-6), 148.7 (C_{tz}-11), 140.6 (C_{py}-4), 140.5 (C_{tol}-16), 130.5 (C_{tol}-15/17), 127.6 (C_{tol}-14/18), 127.2 (C_{py}-5), 126.7 (C_{tol}-13), 126.5 (C_{py}-3), 124.9 (C_{tz}-12), 117.8 (NCCH₃), 55.7 (CH₂), 21.3 (CH₃), 1.3 (NCCH₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3154 (w), 3036 (w), 2916 (w), 2856 (w), 1601 (m), 1572 (w), 1499 (m), 1479 (m), 1440 (m), 1346 (w), 1316 (w), 1222 (w), 1186 (w), 1158 (w), 1017 (w), 974 (w), 836 (vs), 755 (s), 715 (m), 663 (m), 556 (s), 611 (s), 516 (m), 472 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	40.85	3.43	14.01
gefunden	40.76	3.52	13.70

7.15 Synthese von $[\text{CuTMP2}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (140 mg, 0.376 mmol) wurde in abs. Acetonitril (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von 2-((4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin (**TMP2**, 100 mg, 0.376 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 53 % (103 mg, 0.200 mmol).

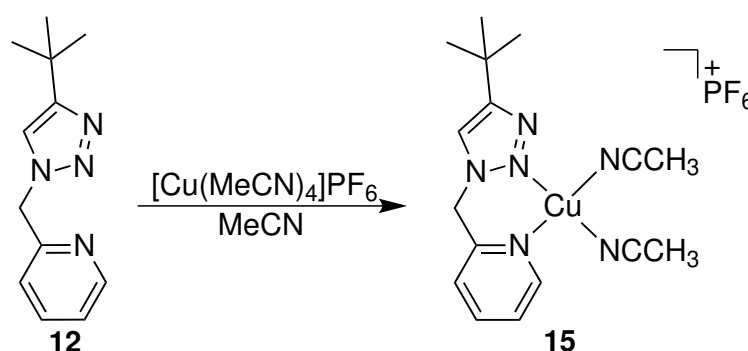
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 300 K): δ = 8.82 (s, 1H, $\text{C}_{\text{tz}}\text{-H}$), 8.27 (s, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H6}$), 8.15 (t, 3J = 7.7 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H4}$), 7.98 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H5}$), 7.93 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ph}}\text{-14/18-H}$), 7.55 (d, 3J = 6.5 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H3}$), 7.10 (d, 3J = 7.8 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ph}}\text{-15/17-H}$), 6.12 (s, 2H, CH_2), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 2.12 (s, 3H, NCCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton, 300 K): δ = 161.9 ($\text{C}_{\text{ph}}\text{-16}$), 152.7 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-2}$), 151.9 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-6}$), 148.6 ($\text{C}_{\text{tz}}\text{-11}$), 140.8 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-4}$), 129.4 ($\text{C}_{\text{ph}}\text{-14/18}$), 127.4 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-5}$), 126.6 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-3}$), 125.1 ($\text{C}_{\text{tz}}\text{-12}$), 121.5 ($\text{C}_{\text{ph}}\text{-13}$), 117.8 (NCCH_3), 114.3 ($\text{C}_{\text{ph}}\text{-15/17}$), 56.0 (CH_2), 55.8 (OCH_3), 1.4 (NCCH_3) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3154 (w), 3031 (w), 2941 (w), 1602 (m), 1571 (w), 1500 (m), 1479 (m), 1442 (m), 1366 (w), 1343 (w), 1306 (w), 1249 (m), 1178 (m), 1158 (w), 1106 (w), 1027 (m), 973 (w), 834 (vs), 756 (s), 715 (m), 664 (m), 637 (m), 613 (m), 556 (s), 479 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	39.58	3.32	13.58
gefunden	39.27	3.32	13.79

7.16 Synthese von $[\text{CuTMP3}(\text{MeCN})_2]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (151 mg, 0.407 mmol) wurde in abs. Acetonitril (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von 2-((4-(*tert*-butyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)pyridin (**TMP3**, 88.0 mg, 0.407 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 65 % (134 mg, 0.264 mmol).

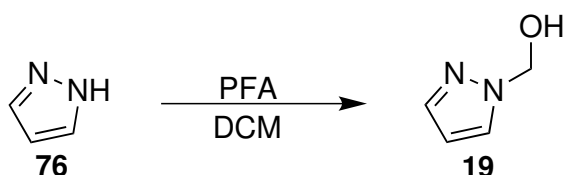
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 8.59 (s, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H6}$), 7.86 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H4}$), 7.69 (s, 1H, $\text{C}_{\text{tz}}\text{-H}$), 7.45-7.40 (m, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H5}$, $\text{C}_{\text{py}}\text{-H3}$), 5.57 (s, 2H, CH_2), 1.96 (s, 6H, NCCH_3), 1.30 (s, 9H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 158.4 ($\text{C}_{\text{tz}}\text{-11}$), 155.0 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-2}$), 150.8 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-6}$), 139.1 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-4}$), 125.1 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-5}$), 124.6 ($\text{C}_{\text{py}}\text{-3}$), 121.8 ($\text{C}_{\text{tz}}\text{-12}$), 118.3 (NCCH_3), 55.6 (CH_2), 31.5 (C^tBu), 30.5 (CH_3), 1.8 (NCCH_3) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3149 (w), 3062 (w), 2967 (m), 2931 (m), 2870 (w), 1602 (m), 1538 (w), 1475 (m), 1435 (m), 1365 (m), 1309 (w), 1231 (m), 1210 (m), 1155 (w), 1069 (w), 942 (w), 832 (vs), 812 (s), 764 (s), 716 (m), 666 (m), 618 (m), 556 (s), 496 (w), 418 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	37.91	4.37	16.58
gefunden	37.73	4.43	16.40

7.17 Synthese von (1*H*-Pyrazol-1-yl)methanol

1-*H*-Pyrazol (20.4 g, 300 mmol) (**76**) und *para*-Formaldehyd (9.00 g, 300 mmol) (**19**) wurden in je 100 mL Dichlormethan gelöst und die beiden Lösungen zusammengegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 d bei 120°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 96 % (28.4 g, 289 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.60 (d, ³J = 2.4 Hz, 1H, C_{pz}-H5), 7.58 (d, ³J = 1.7 Hz, 1H, C_{pz}-H3), 6.31 (t, ³J = 2.1 Hz, 1H, C_{pz}-H4), 5.54 (s, 2H, CH₂-OH) ppm.

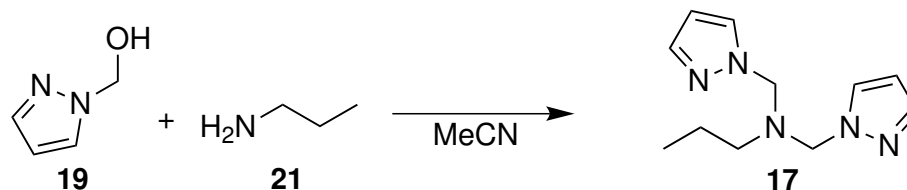
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 140.6 (C_{pz}-3), 130.1 (C_{pz}-5), 106.5 (C_{pz}-4), 73.7 (CH₂-OH) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3126 (s, br), 3113 (m), 2948 (m), 2852 (m), 2630 (w), 1750 (w), 1520 (w), 1434 (m), 1400 (s), 1349 (w), 1306 (w), 1278 (s), 1235 (m), 1184 (m), 1080 (s), 1049 (s), 1008 (s), 977 (s), 920 (s), 769 (s, br), 737 (s), 651 (m), 618 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	48.97	6.16	28.56
gefunden	48.74	6.27	28.96

7.18 Synthese von *N,N*-Bis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin, pzma



1-Hydroxymethyl-pyrazol (1.96 g, 20.0 mmol) (**19**) und *n*-Propylamin (0.590 g, 10.0 mmol) (**21**) wurden in Acetonitril (10 mL und 2 mL) gelöst und die beiden Lösungen zusammengegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Öl wurde in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (2x je 10 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:2, $R_f = 0.35$) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 79 % (1.74 g, 7.93 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.53$ (dd, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 4H, $\text{C}_{\text{pz-H3}}$, $\text{C}_{\text{pz-H5}}$), 6.28 (t, $^3J = 2.1$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{pz-H4}}$), 5.01 (s, 4H, $\text{N}_{\text{pz-CH}_2}$), 2.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.86 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

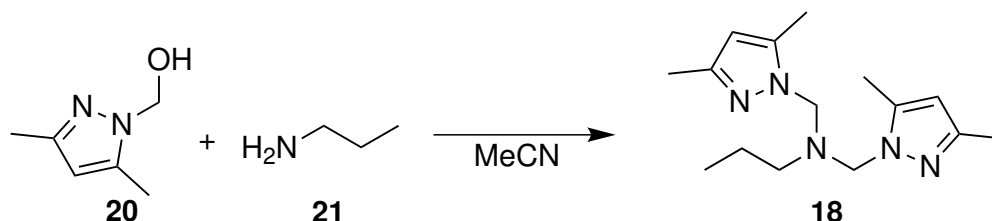
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 139.7$ ($\text{C}_{\text{pz-3}}$), 129.8 ($\text{C}_{\text{pz-5}}$), 106.0 ($\text{C}_{\text{pz-3}}$), 67.8 ($\text{N}_{\text{pz-CH}_2}$), 52.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 20.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 11.6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 3107$ (w), 2962 (m), 2933 (w), 1512 (m), 1461 (m), 1443 (m), 1392 (m), 1376 (m), 1345 (m), 1247 (m), 1227 (w), 1198 (w), 1167 (w), 1084 (s), 1045 (s), 961 (m), 879 (m), 843 (m), 747 (s), 653 (m), 616 (s), 545 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	35.33	4.30	19.23
gefunden	35.19	4.26	19.16

7.19 Synthese von

***N,N*-Bis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin,
dmpzma**

(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methanol (2.52 g, 20.0 mmol) (**20**) und *n*-Propylamin (0.65 g, 11 mmol) (**21**) wurden in Acetonitril (40 mL und 10 mL) gelöst und die beiden Lösungen zusammen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Öl wurde in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (2x je 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.47$) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

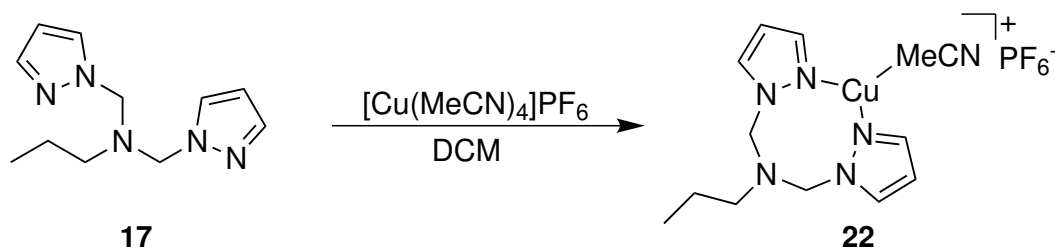
Ausb.: 75 % (2.05 g, 7.46 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 5.76$ (s, 2H, $\text{C}_{\text{pz-H4}}$), 4.85 (s, 4H, $\text{N}_{\text{pz-CH}_2}$), 2.49 (dd, $^3J = 8.0, 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.15 (d, $^3J = 3.5$ Hz, 12H, $\text{C}_{\text{pz-CH}_3}$), 1.33 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.69 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 2958$ (m), 2925 (m), 2870 (m), 1555 (s), 1457 (s), 1420 (s), 1367 (s), 1312 (s), 1243 (m), 1190 (m), 1145 (m), 1112 (m), 1080 (s), 1026 (s), 975 (s), 847 (w), 775 (s), 728 (m), 708 (m), 626 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	65.42	9.15	25.43
gefunden	63.33	9.27	25.30

7.20 Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{pzma})]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat (219 mg, 0.588 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von *N,N*-Bis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (129 mg, 0.588 mmol) (**17**) in abs. Dichlormethan (8 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Nach erneutem Lösen einer geringen Menge (12.0 mg) in Acetonitril (2.50 mL) konnten nach langsamen Abdampfen (3 d) farblose Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.⁸

Ausb.: 87 % (239 mg, 0.510 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 7.74 (s, 2H, C_{pz}-H3), 7.61 (s, 2H, C_{pz}-H5), 6.40 (s, 2H, C_{pz}-H4), 5.06 (s, 4H, N_{pz}-CH₂), 2.70–2.44 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 1.96 (s, 3H, CH₃CN), 1.53–1.39 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.83 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, CH₂-CH₂-CH₃) ppm.

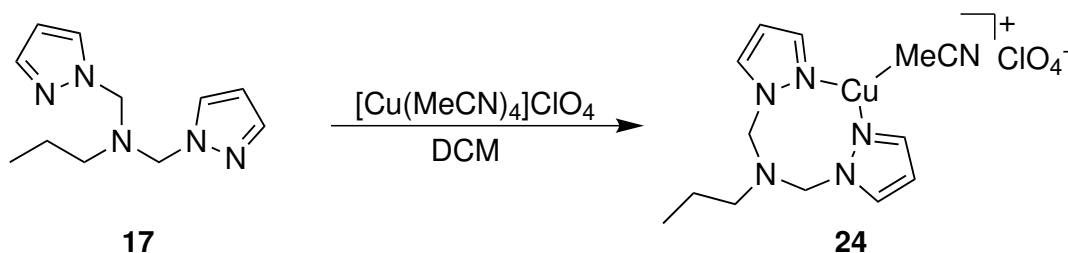
¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 141.2 (C_{pz}-3), 132.6 (C_{pz}-5), 118.3 (CH₃CN), 107.1 (C_{pz}-4), 67.9 (N_{pz}-CH₂), 52.5 (CH₂-CH₂-CH₃), 21.3 (CH₂-CH₂-CH₃), 11.5 (CH₂-CH₂-CH₃), 1.62 (CH₃CN) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3152 (w), 3135 (w), 2966 (w), 2939 (w), 2876 (w), 2302 (w), 2272 (w), 1514 (w), 1435 (m), 1402 (m), 1373 (w), 1282 (w), 1245 (w), 1198 (w), 1124 (w), 1092 (m), 1057 (m), 963 (w), 828 (vs), 761 (s), 732 (s), 645 (w), 610 (m), 555 (s) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	35.33	4.30	19.23
gefunden	35.19	4.26	19.16

⁸In der Einkristallstrukturanalyse war zu erkennen, dass ein zweites Acetonitril koordiniert war.

7.21 Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{pzma})]\text{ClO}_4$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Perchlorat (177 mg, 0.544 mmol) wurde in abs. Acetonitril (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von *N,N*-Bis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (119 mg, 0.588 mmol) (**17**) in abs. Acetonitril (6 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Nach erneutem Lösen einer geringen Menge (20.0 mg) in Acetonitril (2.50 mL) konnten nach langsamen Abdampfen (1 d) farblose Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.⁹

Ausb.: 34 % (90.7 g, 0.182 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 7.77 (s, 2H, C_{pz}-H3), 7.64 (s, 2H, C_{pz}-H5), 6.60-6.26 (m, 2H, C_{pz}-H4), 5.07 (s, 4H, N_{pz}-CH₂), 2.59 (s, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 1.96 (s, 6H, CH₃CN), 1.45 (dd, 2H, ³J = 13.6, 7.5 Hz, CH₂-CH₂-CH₃), 0.83 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, CH₂-CH₂-CH₃) ppm.

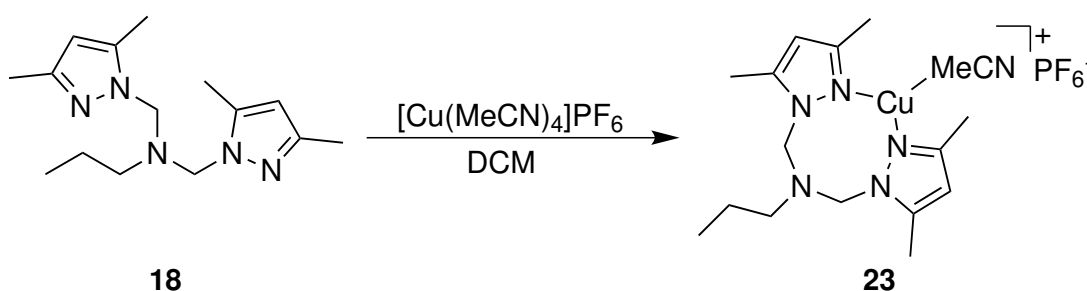
¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 141.5 (C_{pz}-3), 132.9 (C_{pz}-5), 118.3 (CH₃CN), 107.4 (C_{pz}-4), 67.9 (N_{pz}-CH₂), 52.5 (CH₂-CH₂-CH₃), 21.2 (CH₂-CH₂-CH₃), 11.5 (CH₂-CH₂-CH₃), 1.62 (CH₃CN) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3125 (w), 2966 (w), 2937 (w), 2874 (w), 2270 (w), 1518 (w), 1465 (w), 1398 (m), 1343 (w), 1280 (m), 1247 (w), 1198 (w), 1075 (vs), 977 (w), 898 (w), 832 (w), 761 (s), 732 (m), 651 (w), 618 (s), 553 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	36.88	4.76	19.85
gefunden	36.84	4.73	19.88

⁹In der Einkristallstrukturanalyse war zu erkennen, dass sich der homoleptische Komplex [Cu(pzma)₂] ClO_4 gebildet hatte.

7.22 Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{dmpzma})]\text{PF}_6$ 

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat (149 mg, 0.400 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von *N,N*-Bis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (110 mg, 0.400 mmol) (**18**) in abs. Dichlormethan (8 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 60 % (125 mg, 0.238 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 6.04 (s, 2H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 4.82 (s, 4H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2$), 2.64–2.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.30 (s, 12H, $\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$, $\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$), 1.96 (s, 3H, CH_3CN), 1.60–1.45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.90 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

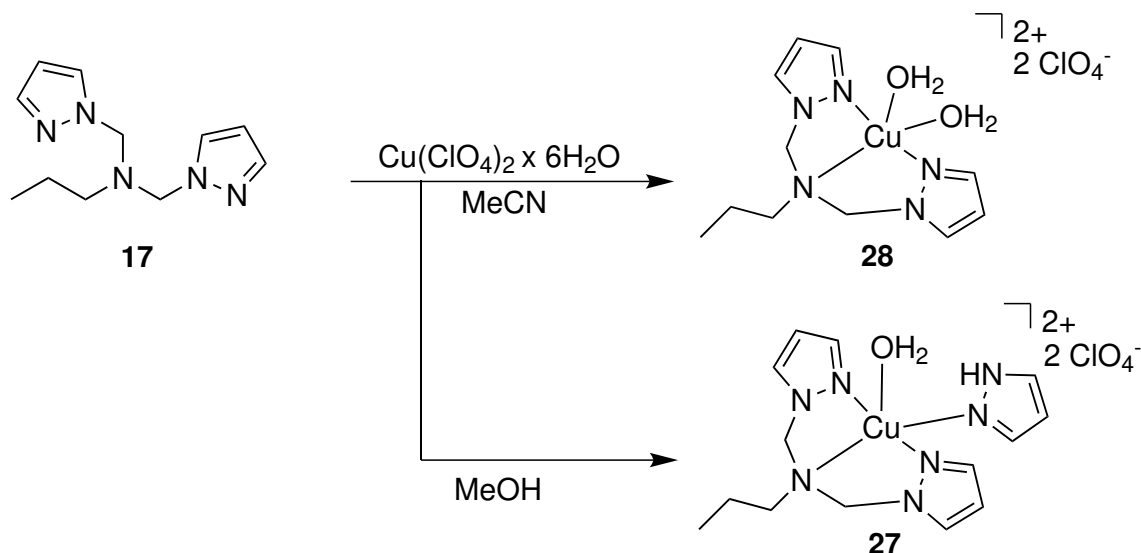
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 150.1 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-3}$), 142.7 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-5}$), 118.3 (CH_3CN), 107.5 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-4}$), 62.9 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2$), 53.3 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 21.6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 14.0 ($\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$, $\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$), 11.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.62 (CH_3CN) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3135 (w), 2966 (w), 2933 (w), 2872 (w), 1553 (w), 1463 (m), 1427 (w), 1394 (m), 1302 (w), 1282 (w), 1241 (w), 1190 (w), 1082 (w), 1020 (w), 828 (vs), 753 (m), 753 (m), 692 (w), 628 (w), 555 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	38.90	5.38	16.01
gefunden	38.89	5.32	15.68

7.23 Synthese von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pz})(\text{pzma})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzma})](\text{ClO}_4)_2$



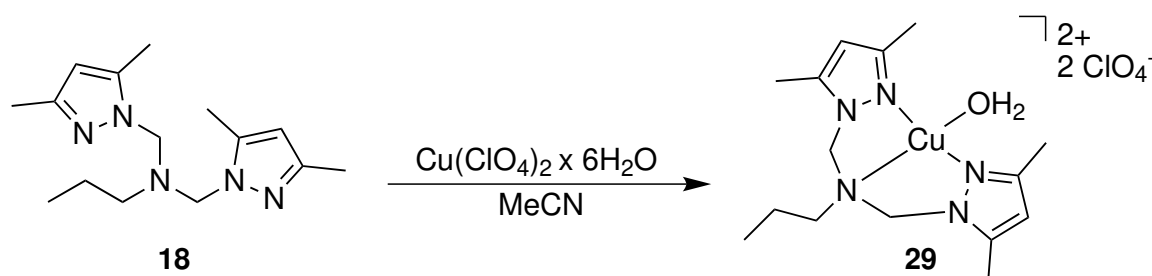
Zu einer Lösung von *N,N*-Bis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (**17**) (169 mg, 0.772 mmol) in Acetonitril (3 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von Kupfer(II)-Perchlorat-Hexahydrat (286 mg, 0.772 mmol) in Acetonitril (3 mL) hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Überschichten mit Diethylether fiel ein blauer Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein blauer Feststoff erhalten. Lösen des Feststoffs in Acetonitril und langsames Verdampfen führte zur Ausbildung von blauen Kristallen von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzma})](\text{ClO}_4)_2$, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Durchführung der gleichen Synthese mit Methanol als Lösungsmittel für die Reaktion sowie Kristallisation führte ebenfalls zur Ausbildung von blauen Kristallen, die jedoch die Struktur $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pz})(\text{pzma})](\text{ClO}_4)_2$ aufwiesen.

Ausb.: 69 % (268 mg, 0.536 mmol).

MIR: $\tilde{\nu} = 3356$ (w, br), 3223 (w), 3135 (w), 2964 (w), 1655 (w), 1602 (w), 1520 (w), 1490 (m), 1402 (w), 1263 (m), 1212 (w), 1088 (s), 1035 (s), 992 (s), 922 (m), 790 (m), 771 (m), 618 (s), 606 (s), 581 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	25.52	4.09	13.53
gefunden	25.80	4.18	13.55

7.24 Synthese von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpzma})](\text{ClO}_4)_2$ 

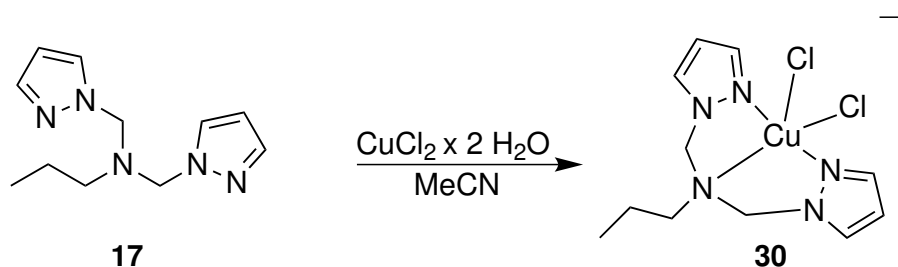
Zu einer Lösung von *N,N*-Bis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (222 mg, 0.600 mmol) (**18**) in Acetonitril (3 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von Kupfer(II)-Perchlorat-Hexahydrat (165 mg, 0.600 mmol) in Acetonitril (3 mL) hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Überschichten mit Diethylether fiel ein blauer Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein blauer Feststoff erhalten. Lösen des Feststoffs in Acetonitril und langsames Verdampfen führte zur Ausbildung von blauen Kristallen von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pzma})](\text{ClO}_4)_2$, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten.

Ausb.: 69 % (230 mg, 0.414 mmol).

MIR: $\tilde{\nu} = 3323$ (w, br), 3248 (w), 3137 (w), 2986 (w), 2927 (w), 2882 (w), 1633 (w), 1569 (w), 1551 (m), 1498 (w), 1471 (m), 1418 (w), 1396 (m), 1104 (s), 1051 (s), 922 (m), 859 (m), 822 (m), 749 (w), 618 (s), 577 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	32.41	4.90	12.60
gefunden	32.81	5.30	12.79

7.25 Synthese von $[\text{Cu}(\text{pzma})\text{Cl}_2]$ 

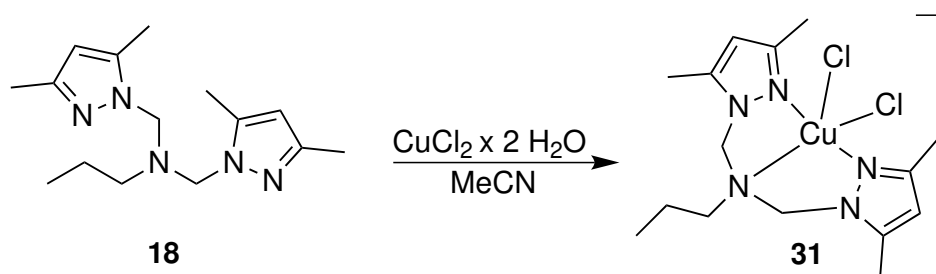
Zu einer Lösung von *N,N*-Bis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (208 mg, 0.949 mmol) (**17**) in Acetonitril (3 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von Kupfer(II)chlorid (162 mg, 0.949 mmol) in Acetonitril (3 mL) hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Überschichten mit Diethylether fiel ein grüner Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten. Lösen des Feststoffs in Acetonitril und langsames Verdampfen führte nach 5 d zur Ausbildung von grünen Kristallen von $[\text{Cu}(\text{pzma})\text{Cl}_2]$, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten.

Ausb.: 59 % (198 mg, 0.560 mmol).

MIR: $\tilde{\nu} = 3117$ (m), 3097 (m), 3088 (m), 2974 (w), 2954 (w), 2876 (w), 1510 (w), 1467 (m), 1453 (m), 1398 (m), 1345 (w), 1263 (s), 1155 (w), 1092 (m), 1064 (s), 986 (s), 855 (m), 802 (s), 761 (s), 645 (m), 610 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	37.35	4.84	19.80
gefunden	37.09	4.89	19.76

7.26 Synthese von $[\text{Cu}(\text{dmpzma})\text{Cl}_2]$ 

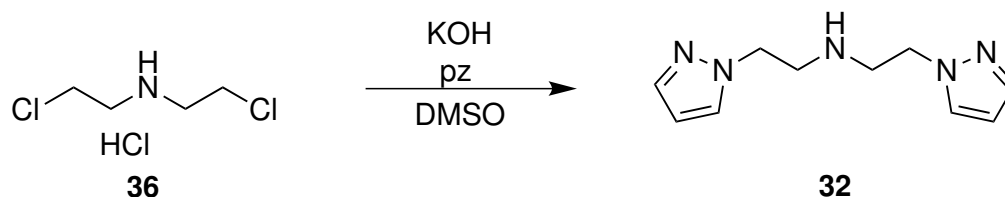
Zu einer Lösung von *N*-Bis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amin (122 mg, 0.443 mmol) (**18**) in Acetonitril (3 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von Kupfer(II)chlorid (75.6 mg, 0.443 mmol) in Acetonitril (3 mL) hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Überschichten mit Diethylether fiel ein grüner Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein grüner Feststoff erhalten. Lösen des Feststoffs in Acetonitril und langsames Verdampfen führte nach 2 d zur Ausbildung von grünen blockförmigen Kristallen von $[\text{Cu}(\text{dmpzma})\text{Cl}_2]$, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Das Überschichten von Diethylether der gleichen Lösung hingegen führte nach 1 d zur Ausbildung von grünen kristallinen Nadeln, die ebenfalls mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Hierbei handelte es sich um ein Polymorph von $[\text{Cu}(\text{dmpzma})\text{Cl}_2]$.

Ausb.: 77 % (139 mg, 0.339 mmol).

MIR: $\tilde{\nu} = 3427$ (m, br), 3387 (m, br), 3133 (w), 2956 (m), 2874 (m), 2090 (w), 1635 (m), 1551 (s), 1463 (m), 1418 (m), 1388 (s), 1302 (m), 1271 (s), 1133 (m), 1061 (s), 982 (m), 924 (m), 861 (m), 794 (s), 698 (w), 606 (w), 569 (s), 461 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

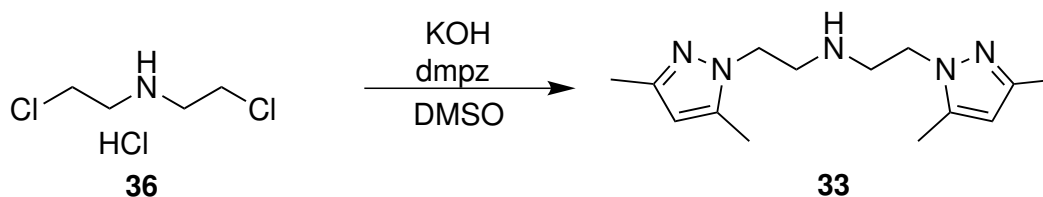
	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	43.96	6.15	17.09
gefunden	44.04	6.40	17.14

7.27 Synthese von Bis(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)amin, pzea

Fein gemahlene Kaliumhydroxid (2.24 g, 40.0 mmol) und 1*H*-Pyrazol (1.36 g, 20.0 mmol) wurden in DMSO (15 mL) suspendiert und für 1 h bei 80 °C gerührt. In einem zweiten Kolben wurden Bis-(2-chloroethyl)amin Hydrochlorid (1.77 g, 10.0 mmol) (**36**) und fein gemahlene Kaliumhydroxid (0.560 g, 10.0 mmol) in DMSO gelöst und zur Suspension langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h bei 80 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemp. auf eisgekühltes dest. Wasser gegeben. Nach Hinzugabe von Diethylether (50 mL) wurde die org. Phase abgetrennt, die wässr. Phase mit Diethylether extrahiert (3x je 50 mL), die org. Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1, Dichlormethan/Methanol 9:1, Acetonitril zum Herunterspülen) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 29 % (0.600 g, 2.92 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.48 (dd, ³*J* = 1.8 Hz, ⁴*J* = 0.5 Hz, 2H, C_{pz}-H3), 7.35 (dd, ³*J* = 2.2 Hz, ⁴*J* = 0.5 Hz, 2H, C_{pz}-H5), 6.21 (t, ³*J* = 2.0 Hz, 2H, C_{pz}-H4), 4.20 (t, ³*J* = 5.7 Hz, 4H, N_{pz}-CH₂-CH₂-NH), 3.03 (t, ³*J* = 6.0 Hz, 4H, N_{pz}-CH₂-CH₂-NH), 1.63 (s, 1H, NH) ppm.

7.28 Synthese von Bis(2-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)amin, dmpzea

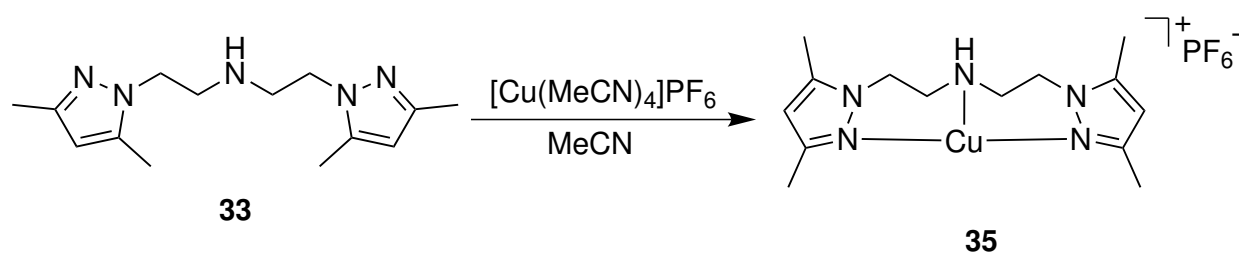
Fein gemahlene Kaliumhydroxid (2.24 g, 40.0 mmol) und 1*H*-Pyrazol (1.92 g, 20.0 mmol) wurden in DMSO (15 mL) suspendiert und für 1 h bei 80 °C gerührt. In einem zweiten

Kolben wurden Bis-(2-chloroethyl)amin Hydrochlorid (1.77 g, 10.0 mmol) (**36**) und fein gemahlene Kaliumhydroxid (0.560 g, 10.0 mmol) in DMSO gelöst und zur Suspension langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h bei 80 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemp. auf eisgekühltes dest. Wasser gegeben. Ein farbloser Feststoff fiel aus und wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen (2x 10 mL) und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 43 % (1.12 g, 4.29 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 5.74 (s, 2H, C_{pz}-H₄), 4.01 (t, ³J = 6.1 Hz, 4H, N_{pz}-CH₂-CH₂-NH), 2.95 (t, ³J = 6.1 Hz, 4H, N_{pz}-CH₂-CH₂-NH), 2.19 (s, 6H, C_{pz}3-CH₃), 2.17 (s, 6H, C_{pz}5-CH₃) ppm.

7.29 Synthese von [Cu(dmpzea)]PF₆



Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (150 mg, 0.402 mmol) wurde in abs. Acetonitril (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von *N,N*-Bis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)amin (105 mg, 0.402 mmol) (**33**) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 81 % (153 mg, 0.326 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 5.95 (s, 2H, C_{pz}-H₄), 3.95 (dd, ³J = 5.2, 3.5 Hz, 4H, N_{pz}-CH₂-CH₂-NH), 2.99 (s, 4H, N_{pz}-CH₂-CH₂-NH), 2.26 (s, 6H, C_{pz}3-CH₃), 2.22 (s, 6H, C_{pz}5-CH₃) ppm.

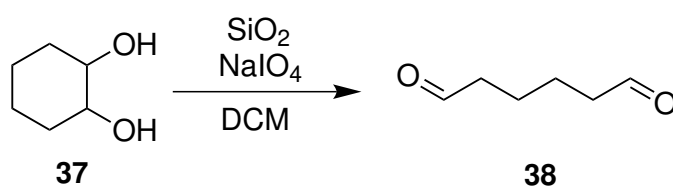
¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 148.8 (C_{pz}-3), 141.8 (C_{pz}-5), 118.3 (CH₃CN), 105.9 (C_{pz}-4), 50.5 (N_{pz}-CH₂-CH₂), 47.2 (NH-CH₂-CH₂), 14.2 (C_{pz}3-CH₃) 11.4 (C_{pz}5-CH₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3307 (w), 2923 (w), 2868 (w), 2282 (w), 1551 (m), 1465 (m), 1439 (m), 1422 (m), 1390 (w), 1347 (m), 1312 (w), 1229 (w), 1120 (w), 1057 (w), 1033 (w), 930 (w), 831 (vs), 739

(m), 620 (w), 555 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	35.79	4.93	14.90
gefunden	35.82	5.05	14.90

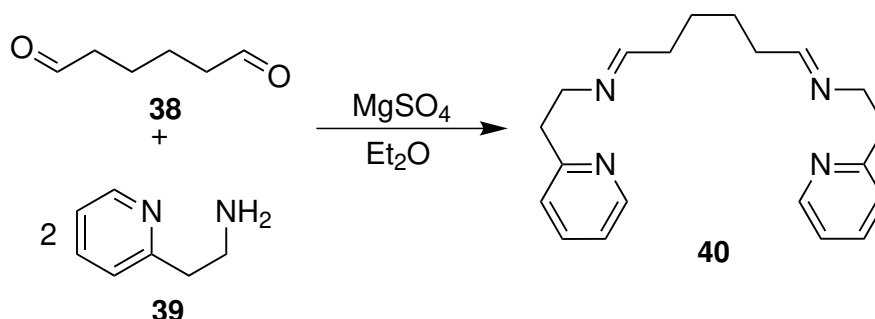
7.30 Synthese von 1,6-Hexandial

Zunächst wurde Kieselgel (6.00 g, 99.9 mmol) mit Natriumperiodat (1.29 g, 6.00 mmol) beschichtet. Dafür wurde Natriumperiodat in dest. Wasser (3 mL) gelöst, zu einer Mischung aus Kieselgel und Dichlormethan (15 mL) gegeben und für 5 min geschüttelt. Zum beschichteten Kieselgel wurde eine Lösung des Diols (0.465 g, 4.00 mmol) **37** in Dichlormethan (15 mL) gegeben und für 90 min bei Raumtemp. gerührt. Das Kieselgel wurde über eine Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 100 % (0.455 g, 3.99 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.77 (t, ³J = 1.5 Hz, 2H, CHO), 2.47 (m, 4H, CHO-CH₂-CH₂), 1.66 (m, 4H, CHO-CH₂-CH₂) ppm.

7.31 Synthese von

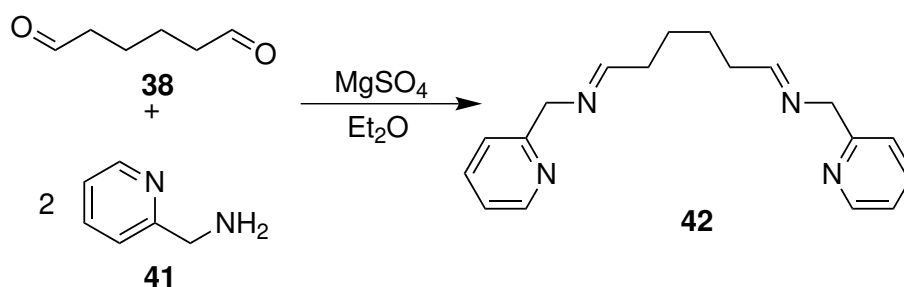
N,N'-(Hexan-1,6-diyliden)bis(2-(pyridin-2-yl)ethanamin) (**L_{py}2**)

Für die Synthese wurde das eingesetzte wasserfreie Magnesiumsulfat (0.527 g, 4.38 mmol) zusätzlich 1 h mit der Heatgun im Vakuum getrocknet und in den ausgeheizten Schlenkkolben mit abs. Diethylether (10 mL) vorgelegt. Dazu wurde 2-Pyridylethylamin (0.209 g, 1.71 mmol) (**39**) und 1,6-Hexandial (97.6 mg, 0.855 mmol) (**38**) gegeben und für 1 h bei Raumtemp. unter Inertgas-Atmosphäre gerührt. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 62 % (0.175 g, 0.543 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.50 (ddd, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 1.0$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}6\text{-H}}$), 7.60-7.44 (m, 4H, $\text{C}_{\text{py}4\text{-H}}$, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2$), 7.19-6.98 (m, 4H, $\text{C}_{\text{py}3\text{-H}}$, $\text{C}_{\text{py}5\text{-H}}$), 3.75 (td, $^3J = 7.1$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 4H, $\text{C}_{\text{py}2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH}}$), 3.05 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, $\text{C}_{\text{py}2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH}}$), 2.22-2.03 (m, 4H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.45-1.28 (m, 4H, $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-CH}_2$) ppm.

7.32 Synthese von

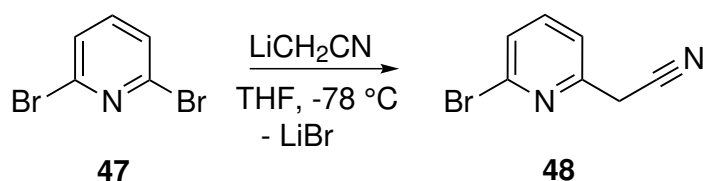
N,N'-(Hexan-1,6-diyliden)bis(2-(pyridin-2-yl)methanamin)

Für die Synthese wurde das eingesetzte wasserfreie Magnesiumsulfat (0.790 g, 5.67 mmol) zusätzlich 1 h mit der Heatgun im Vakuum getrocknet und in den ausgeheizten Schlenkkolben mit abs. Diethylether (10 mL) vorgelegt. Dazu wurde 2-Picolylamin (0.284 g, 2.63 mmol) (**41**) und 1,6-Hexandial (150 mg, 1.31 mmol) (**38**) gegeben und für 1 h bei Raumtemp. unter Inertgas-Atmosphäre gerührt. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 98 % (0.377 g, 1.28 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.54 (ddd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 2H, C_{py}6-H), 7.87 (tt, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, N=CH-CH₂), 7.64 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H, C_{py}4-H), 7.32 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, C_{py}3-H), 7.14 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 4.9 Hz, ⁵J = 1.1 Hz, 2H, C_{py}5-H), 4.69 (s, 4H, C_{py}2-CH₂-N=CH), 2.45-2.31 (m, 4H, N=CH-CH₂-CH₂), 1.74-1.56 (m, 4H, N=CH-CH₂-CH₂) ppm.

7.33 Synthese von 2-(6-Brompyridin-2-yl)acetonitril



Es wurden 45 mL trockenes THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Aceton/ $\text{N}_2(\text{l})$ -Kältemischung gekühlt. Nach Zugabe von trockenem Acetonitril (3.20 mL, 61.2 mmol) und *n*-BuLi (22.2 mL, 2.50 M in Hexan, 55.8 mmol) wurde die Reaktionslösung für 60 min gerührt. Danach wurde 2,6-Dibrompyridin (**47**) (4.05 g, 17.1 mmol) in einem Tropftrichter mit 120 mL THF gelöst und innerhalb von 30 min zur Lösung gegeben. Die gelbe Lösung wurde für 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. färbte sich die Reaktionslösung braun. Anschließend wurde die Lösung mit 100 mL dest. Wasser gequenchet. Nach Zugabe von 150 mL Ethylacetat wurde die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.48$) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 77 % (2.60 g, 13.2 mmol); Lit.^[191]: 91 %.

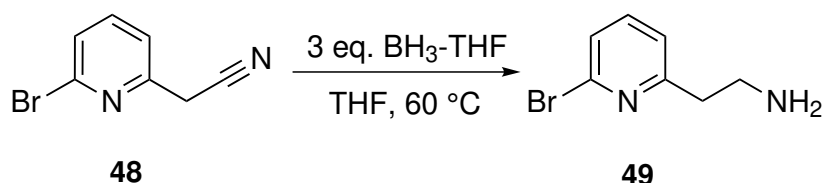
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.61$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, Br- $\text{C}_{\text{py}}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}-\text{C}_{\text{py}}\text{H}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}$), 7.46 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, 2H, Br- $\text{C}_{\text{py}}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}$, Br- $\text{C}_{\text{py}}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}-\text{C}_{\text{py}}\text{H}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}$), 3.93 (s, 2H, $\text{C}_{\text{py}}-\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 151.67$ ($\text{N}=\text{C}_{\text{py}}-\text{CH}_2$), 142.19 (Br- $\text{C}_{\text{py}}-\text{N}$), 139.75 (Br- $\text{C}_{\text{py}}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}-\text{C}_{\text{py}}\text{H}$), 127.77 (Br- $\text{C}_{\text{py}}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}-\text{C}_{\text{py}}\text{H}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}$), 121.17 (Br- $\text{C}_{\text{py}}=\text{C}_{\text{py}}\text{H}$), 116.39 (CH_2-CN), 26.33 ($\text{N}=\text{C}_{\text{py}}-\text{CH}_2$) ppm.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	42.70	2.54	14.22
gefunden	42.61	2.43	14.42

7.34 Synthese von 2-(6-Brompyridin-2-yl)ethylamin



Zu Beginn wurde eine Boran-THF-Komplexlösung (38.8 mL, 38.8 mmol, 1 M in THF) unter N₂ vorgelegt und 2-(6-Brompyridin-2-yl)acetonitril (**48**) (2.55 g, 12.9 mmol) in 20 mL trockenem THF innerhalb von 30 min zugetropft. Die Lösung färbte sich rot und wurde für 18 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 10 mL 6 M Salzsäure hinzugegeben, sodass der entstandene Niederschlag in Lösung ging. Daraufhin wurde die Reaktionslösung für weitere 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung mit Diethylether (2 x 25 mL) gewaschen, auf 0 °C abgekühlt und mit Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 9 gebracht. Die sich bildende org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase mit Natriumchlorid gesättigt. Die wässr. Phase wurde mit Chloroform (10 x 20 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein oranges Öl erhalten.

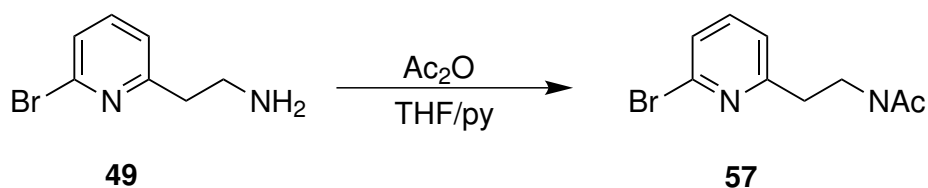
Ausb.: 33 % (0.850 g, 4.23 mmol); Lit.^[192]: 72 %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.47 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 7.33 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, Br-C_{py}=C_{py}H), 7.14 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 3.10 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, C_{py}-CH₂), 2.90 (t, ³J = 6.7 Hz, 2H, CH₂-CH₂-NH₂) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 161.86 (N=C-CH₂), 141.85 (Br-C_{py}-N), 138.76 (Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H), 125.75 (Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 122.32 (Br-C_{py}=C_{py}H), 41.97 (N=C_{py}-CH₂), 41.81 (N=C_{py}-CH₂-CH₂-NH₂) ppm.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %	Brom / %
berechnet	41.82	4.51	13.93	39.74
gefunden	42.61	5.11	12.82	34.90

7.35 Synthese von *N*-(2-(6-Brompyridin-2-yl)ethyl)acetamid

Zunächst wurde 2-(6-Brompyridin-2-yl)-ethylamin (850 mg, 4.22 mmol) (**49**) unter einer N₂-Atmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde Pyridin (0.852 mL, 10.6 mmol) und Essigsäureanhydrid (0.480 mL, 5.07 mmol) hinzugegeben und für 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (25 mL) aufgenommen, mit dest. Wasser (3x 25 mL) und einer ges. Natriumcarbonat-Lösung (25 mL) gewaschen. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, R_f = 0.15) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 42 % (0.430 g, 1.77 mmol).

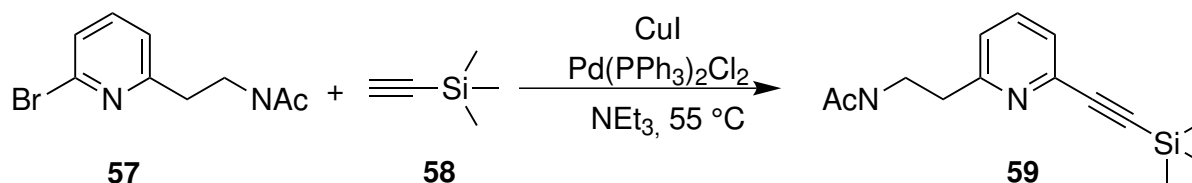
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.47 (t, ³J = 7.7 Hz, 1H, Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 7.34 (d, ³J = 7.5 Hz, 1H, Br-C_{py}=C_{py}H), 7.13 (d, ³J = 7.2 Hz, 1H, Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 6.21 (s, br, 1H, NHAc), 3.63 (dd, ³J = 12.6, 6.1 Hz, 2H, C_{py}-CH₂-CH₂-NHAc), 2.96 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H, CH₂-CH₂-NHAc), 1.95 (s, 1H, NH-COCH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 170.28 (NHCOCH₃), 161.21 (N=C-CH₂), 141.67 (Br-C_{py}-N), 139.07 (Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H), 126.06 (Br-C_{py}=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 122.42 (Br-C_{py}=C_{py}H), 36.70 (N=C_{py}-CH₂-CH₂), 36.84 (C_{py}-CH₂-CH₂-NHAc), 23.48 (NHCOCH₃) ppm.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	44.47	4.56	11.52
gefunden	44.14	4.70	10.73

7.36 Synthese von

N-(2-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)ethyl)acetamid

Zunächst wurde *N*-(2-(6-bromopyridin-2-yl)ethyl)acetamid (414 mg, 1.70 mmol) (**57**) unter einer N₂-Atmosphäre in trockenem entgastem Triethylamin (17 mL) gelöst. Dazu wurden Kupfer(I)iodid (32.4 mg, 0.170 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (120 mg, 0.170 mmol) und Trimethylsilylacetylen (0.485 g, 3.41 mmol) (**58**) gegeben und für 18 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (20 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (3x 20 mL) gewaschen. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, R_f = 0.30) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 61 % (0.252 g, 1.03 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.57 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, C-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 7.33 (dd, ³J = 7.7, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, C-C_{py}6=C_{py}H), 7.12 (dd, ³J = 7.8, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, C-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 6.29 (s, br, 1H, NHAc), 3.64 (dd, ³J = 12.6, 6.0 Hz, 2H, C_{py}2-CH₂-CH₂-NHAc), 3.06-2.91 (m, 2H, CH₂-CH₂-NHAc), 1.95 (s, 1H, NH-COCH₃), 0.28 (s, 9H, C_{py}2-C-C-Si-(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 170.24 (NHCOCH₃), 160.14 (N=C_{py}2-CH₂), 142.63 (Si-C-C-C_{py}6-N), 136.87 (SiCC-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H), 125.61 (SiCC-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 123.10 (SiCC-C_{py}6=C_{py}H), 104.00 (Si-C-C-C_{py}2), 94.89 (Si-C-C-C_{py}2), 39.00 (N=C_{py}2-CH₂-CH₂), 37.14 (C_{py}2-CH₂-CH₂-NHAc), 23.49 (NHCOCH₃), 0.10 (Si-(CH₃)₃) ppm.

7.37 Synthese von *N*-(2-(6-Ethynylpyridin-2-yl)ethyl)acetamid

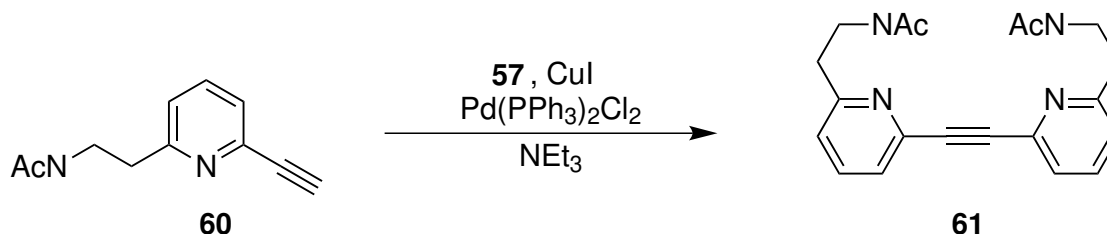
Es wurde *N*-(2-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)ethyl)acetamid (252 mg, 1.03 mmol) (**59**) unter einer N_2 -Atmosphäre in einer 1:1-Mischung aus trockenem Methanol (12 mL) und trockenem Tetrahydrofuran (12 mL) gelöst. Dazu wurde Kaliumfluorid (179 mg, 3.10 mmol) portionsweise hinzugegeben und für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen, mit dest. Wasser (3x 20 mL) und ges. Natriumchlorid-Lösung (1x20 mL) gewaschen. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, $R_f = 0.22$) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 82 % (0.159 g, 0.844 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.60$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, C- $C_{\text{py}6} = C_{\text{py}H} - C_{\text{py}H} = C_{\text{py}H}$), 7.36 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, C- $C_{\text{py}6} = C_{\text{py}H}$), 7.16 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, C- $C_{\text{py}6} = C_{\text{py}H} - C_{\text{py}H} = C_{\text{py}H}$), 6.29 (s, br, 1H, *NHAc*), 3.65 (dd, $^3J = 12.6, 6.0$ Hz, 2H, $C_{\text{py}2} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NHAc}$), 3.15 (s, 1H, $C_{\text{py}6} - \text{C} - \text{CH}$), 3.01-2.94 (m, 2H, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NHAc}$), 1.94 (s, 1H, $\text{NH} - \text{COCH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 170.28$ (NHCOCH_3), 160.31 ($\text{N} = C_{\text{py}2} - \text{CH}_2$), 141.81 ($\text{HC} - \text{C} - C_{\text{py}6} - \text{N}$), 136.97 ($\text{HC} - \text{C} - C_{\text{py}6} = C_{\text{py}H} - C_{\text{py}H}$), 125.60 ($\text{HCC} - C_{\text{py}6} = C_{\text{py}H} - C_{\text{py}H} = C_{\text{py}H}$), 123.56 ($\text{HCC} - C_{\text{py}6} = C_{\text{py}H}$), 83.00 ($\text{HC} - \text{C} - C_{\text{py}2}$), 77.16 ($\text{HC} - \text{C} - C_{\text{py}2}$), 38.80 ($\text{N} = C_{\text{py}2} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 37.15 ($C_{\text{py}2} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NHAc}$), 23.49 (NHCOCH_3) ppm.

7.38 Synthese von *N,N'*-((6,6'-(Ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))bis(ethan-2,1-diyl))diacetamid

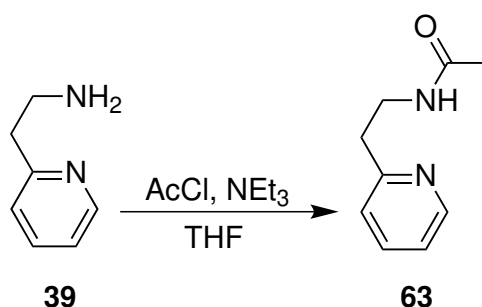


Für die Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung wurde *N*-(2-(6-brompyridin-2-yl)ethyl)acetamid (99.5 mg, 0.409 mmol) (**57**) zusammen mit Kupfer(I)iodid (7.00 mg, 37.2 μmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (26.0 mg, 37.2 μmol) unter einer N_2 -Atmosphäre in trockenem entgastem Triethylamin (10 mL) gelöst. Dazu wurde *N*-(2-(6-ethinylpyridin-2-yl)ethyl)acetamid (70.0 mg, 0.372 mmol) (**60**) hinzugegeben und für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in Dichlormethan (15 mL) aufgenommen, mit dest. Wasser (2x 20 mL) und ges. Natriumchlorid-Lösung (1x20 mL) gewaschen. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 90:10, $R_f = 0.19$) gereinigt. Es wurde ein oranges Öl erhalten.

Ausb.: 19 % (24.0 mg, 69.0 μmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.65$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, C-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 7.48 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, C-C_{py}6=C_{py}H), 7.19 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, C-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 6.28 (s, br, 2H, NHAc), 3.68 (dd, $^3J = 12.5, 6.1$ Hz, 4H, C_{py}2-CH₂-CH₂-NHAc), 3.03 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 4H, CH₂-CH₂-NHAc), 1.96 (s, 6H, NH-COCH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 170.30$ (NHCOCH₃), 160.36 (N=C_{py}2-CH₂), 142.10 (-C-C-C_{py}6-N), 137.01 (-C-C-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H), 125.86 (-CC-C_{py}6=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 123.59 (-CC-C_{py}6=C_{py}H), 87.99 (C_{py}2-C-C-C_{py}2), 38.83 (N=C_{py}2-CH₂-CH₂), 37.33 (C_{py}2-CH₂-CH₂-NHAc), 23.53 (NHCOCH₃) ppm.

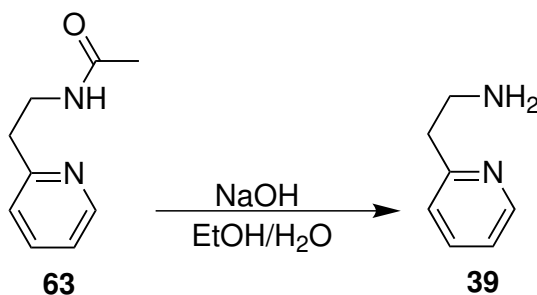
7.39 Synthese von *N*-(2-(Pyridin-2-yl)ethyl)acetamid

2-Pyridylethylamin (500 mg, 4.08 mmol) (**123**) wurde unter einer N_2 -Atmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst. Dazu wurde Triethylamin (0.62 mL, 4.50 mmol) und anschließend langsam tropfenweise eine 1 M-Lösung Acetylchlorid (4.50 mL, 4.50 mmol) hinzugegeben und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Rückstand wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat (20 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (3x 20 mL) gewaschen. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 95:5, $R_f = 0.10$) gereinigt. Es wurde ein oranges Öl erhalten.

Ausb.: 84 % (560 mg, 3.41 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.56\text{-}8.45$ (m, 1H, $\text{N-C}_{\text{py}6}\text{-H-C}_{\text{py}H}$), 7.61 (td, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}6}\text{H}=\text{C}_{\text{py}H}\text{-C}_{\text{py}H}=\text{C}_{\text{py}H}$), 7.15-7.13 (m, 2H, $\text{C}_{\text{py}6}\text{H}=\text{C}_{\text{py}5}\text{H}$, $\text{C}_{\text{py}6}\text{H}=\text{C}_{\text{py}H}\text{-C}_{\text{py}H}=\text{C}_{\text{py}3}\text{H}$), 6.55 (s, br, 1H, NHAc), 3.63 (dd, $^3J = 12.5, 5.8$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}2}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHAc}$), 3.03-2.91 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHAc}$), 1.93 (s, 3H, NH-COCH_3) ppm.

7.40 Synthese von 2-Pyridylethylamin



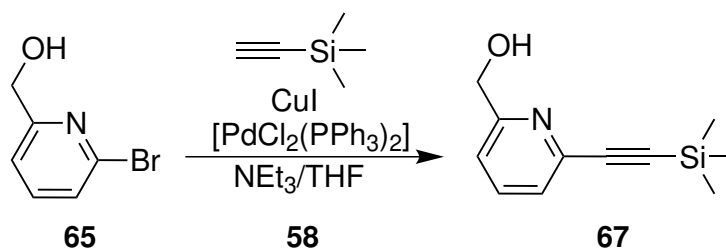
N-(2-(Pyridin-2-yl)ethyl)acetamid (200 mg, 1.22 mmol) (**63**) wurde in einer 1:1 Mischung aus Ethanol (10 mL) und einer 5 M-Natriumhydroxidlösung (10 mL) gelöst. Die Reaktionslösung

wurde für 7 h refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (3x je 20 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 84 % (125 mg, 1.02 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.53 (d, ³J = 4 Hz, 1H, N-C_{py}6-H-C_{py}H), 7.60 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, C_{py}6H=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}H), 7.21-7.04 (m, 2H, C_{py}6H=C_{py}5H, C_{py}6H=C_{py}H-C_{py}H=C_{py}3H), 3.11 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, C_{py}2-CH₂-CH₂), 2.98-2.88 (m, 2H, CH₂-CH₂), 1.57 (s, br, 2H, CH₂-NH₂) ppm.

7.41 Synthese von (6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)methanol

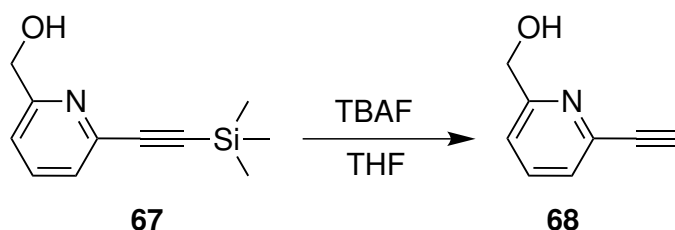


(6-Brom-2-pyridinyl)methanol (600 mg, 3.19 mmol) (**65**) wurde zusammen mit Kupfer(I)iodid (60.8 mg, 0.319 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (179 mg, 0.319 mmol) unter einer N₂-Atmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst. Zu der Reaktionsmischung wurde anschließend Triethylamin (0.88 mL, 6.35 mmol) und Trimethylsilylacetylen (0.681 mL, 4.79 mmol) (**58**) gegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich nach Zugabe der letzten beiden Komponenten schlagartig zu orange, dann rot und schließlich braun. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde dest. Wasser (30 mL) dazugegeben und die Reaktionsmischung mit Ethylacetat (3x je 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Benzin, 30:70, R_f = 0.40) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 72 % (470 mg, 2.30 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.65 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-MeOH), 7.38 (d, ³J = 7.3 Hz, 1H, C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-MeOH), 7.22 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, C₆-C_{py}5H-C_{py}4H), 4.75 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H, C_{py}2-CH₂-OH), 3.36 (t, ³J = 5.2 Hz, 1H, CH₂-OH), 0.28 (s, 9H, C_{py}6-C-C-Si(CH₃)₃) ppm.

7.42 Synthese von (6-Ethynylpyridin-2-yl)methanol

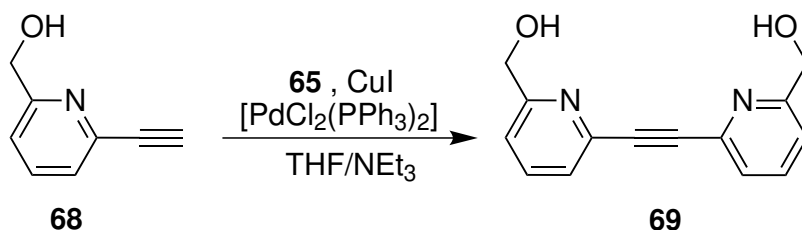


(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)methanol (470 mg, 2.30 mmol) (**67**) wurde unter einer N_2 -Atmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und tropfenweise eine 1 M-Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (4.50 mL, 4.50 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 50 min bei Raumtemp. gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde dest. Wasser (20 mL) dazugegeben und die Reaktionsmischung mit Ethylacetat (3x je 25 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, $R_f = 0.33$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 54 % (165 mg, 1.24 mmol).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 7.68$ (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, $C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-MeOH$), 7.41 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 1H, $C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-MeOH$), 7.27 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, 1H, $C_6-C_{py}5H-C_{py}4H$), 4.76 (s, 2H, $C_{py}2-CH_2-OH$), 3.18 (s, 1H, $C_{py}6-C-CH$) ppm.

7.43 Synthese von (6,6'-(Ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))dimethanol



Für die Sonogashira-Kreuzkupplung wurden (6-Brom-2-pyridinyl)methanol (243 mg, 1.30 mmol) (**65**), (6-Ethynylpyridin-2-yl)methanol (164 mg, 1.23 mmol) (**68**), Kupfer(I)iodid (23.4 mg, 0.123 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid (86.3 mg, 1.23 mmol) unter einer N_2 -Atmosphäre in trockenem entgastem Triethylamin (14 mL) und trockenem Tetrahydrofuran (10 mL) zusammengegeben und die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemp.

gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan (25 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (25 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde wieder mit Dichlormethan (3x 20mL) extrahiert, die org. Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, $R_f = 0.09$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

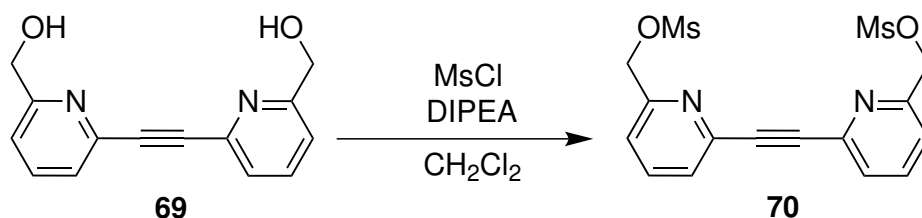
Ausb.: 37 % (110 mg, 0.458 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.73$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}4\text{H-C}_{\text{py}}3\text{H-C}_{\text{py}}2\text{-CH}_2$), 7.56 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}4\text{H-C}_{\text{py}}3\text{H-C}_{\text{py}}2\text{-CH}_2$), 7.30 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{-C}_{\text{py}}5\text{H-C}_{\text{py}}4\text{H}$), 4.80 (s, 4H, $\text{C}_{\text{py}}2\text{-CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 160.07$ (N- $\text{C}_{\text{py}}2\text{-CH}_2$), 141.48 (-C-C- $\text{C}_{\text{py}}6\text{-N}$), 137.16 ($\text{CH}_2\text{-C}_{\text{py}}2\text{-C}_{\text{py}}3\text{-C}_{\text{py}}4\text{H}$), 126.67 ($\text{C}_{\text{py}}3\text{-C}_{\text{py}}2\text{-CH}_2$), 120.61 ($\text{C}_{\text{py}}5\text{H-C}_{\text{py}}6\text{-CC}$), 88.11 ($\text{N}_{\text{py}}\text{-C}_{\text{py}}6\text{-C}$), 64.42 (CH_2) ppm.

7.44 Synthese von

(6,6'-(Ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))bis(methylen)dimethansulfonat



(6,6'-(ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))dimethanol (123 mg, 0.512 mmol) (**69**) wurde unter einer N_2 -Atmosphäre in trockenem Dichlormethan (15 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter starkem Rühren der Reaktionslösung wurde langsam Mesylchlorid (0.348 mL, 2.05 mmol) und Di-isopropylethylamin (DIPEA, 0.119 mL, 1.54 mmol) hinzugegeben und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hinzugabe von dest. Wasser (15 mL) wurde die org. Phase abgetrennt und mit dest. Wasser (2x 15 mL) gewaschen. Die erste wässr. Phase wurde erneut mit Dichlormethan (15 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

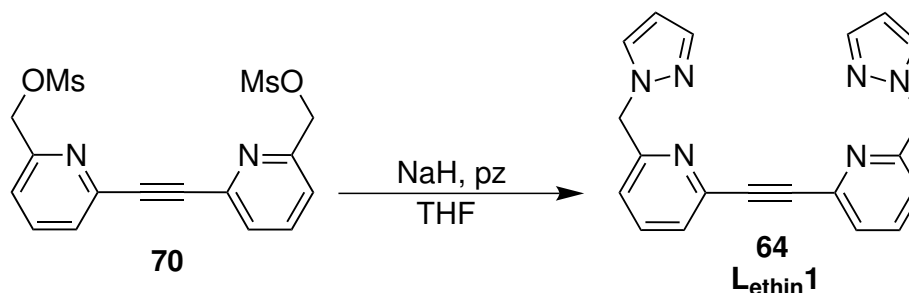
Ausb.: 99 % (151 mg, 0.509 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.81$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}4\text{H-C}_{\text{py}}3\text{H-C}_{\text{py}}2\text{-CH}_2$),

7.62 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 2H, $C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-CH_2$), 7.51 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, $C_6-C_{py}5H-C_{py}4H$), 5.34 (s, 4H, $C_{py}2-CH_2-OMs$), 3.12 (s, 6H, $CH_2-OSO_2CH_3$) ppm.

7.45 Synthese von

1,2-Bis(6-((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)pyridin-2-yl)ethin (**L_{ethin}1**)



1*H*-Pyrazol (100 mg, 1.48 mmol) (**124**) wurde unter einer N_2 -Atmosphäre in Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $0^\circ C$ gekühlt und Natriumhydrid (51.8 mg, 1.53 mmol) hinzugegeben. Nach 30 min Rühren bei $0^\circ C$ wurde (6,6'-(ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))bis(methylen) dimethansulfonat (150 mg, 0.378 mmol) (**70**) portionsweise hinzugegeben und die Reaktionslösung für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (15 mL) und dest. Wasser (15 mL) aufgenommen, die org. Phase abgetrennt und mit dest. Wasser (15 mL) gewaschen. Die ver. wässr. Phasen wurden mit Dichlormethan (2x 20 mL) extrahiert. Die org. Phasen wurden ver., über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, $R_f = 0.18$) gereinigt. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausb.: 70 % (90.0 mg, 0.265 mmol).

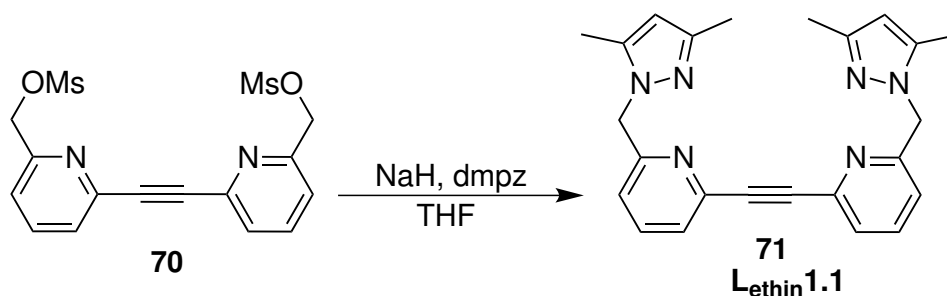
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 7.64$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, $C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-CH_2$), 7.59 (d, $^3J = 1.4$ Hz, 2H, $N_{pz}-C_{pz}5H$), 7.56-7.51 (m, 4H, $C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-CH_2$, $N_{pz}-C_{pz}3H$), 6.90 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 2H, $C_6-C_{py}5H-C_{py}4H$), 6.33 (t, $^3J = 2.1$ Hz, 2H, $N_{pz}-C_{pz}4H$), 5.50 (s, 4H, $C_{py}2-CH_2$) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 157.82$ ($N-C_{py}2-CH_2$), 142.07 ($-C-C-C_{py}6-N$), 140.27 ($N_{pz}-C_{pz}3H$), 137.53 ($CH_2-C_{py}2-C_{py}3-C_{py}4H$), 130.22 ($N_{pz}-C_{pz}5H$), 126.94 ($C_{py}3-C_{py}2-CH_2$), 121.56 ($C_{py}5H-C_{py}6-CC$), 106.60 ($N_{pz}-C_{pz}3H-C_{pz}4H$), 87.95 ($N_{py}-C_{py}6-C$), 57.48 (CH_2) ppm.

HR-MS (ESI+, $CHCl_3$): $m/z = 363.13$ [$M+Na^+$] $^+$.

7.46 Synthese von

**1,2-Bis(6-((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)pyridin-2-yl)ethin
(**L_{ethin}1.1**)**

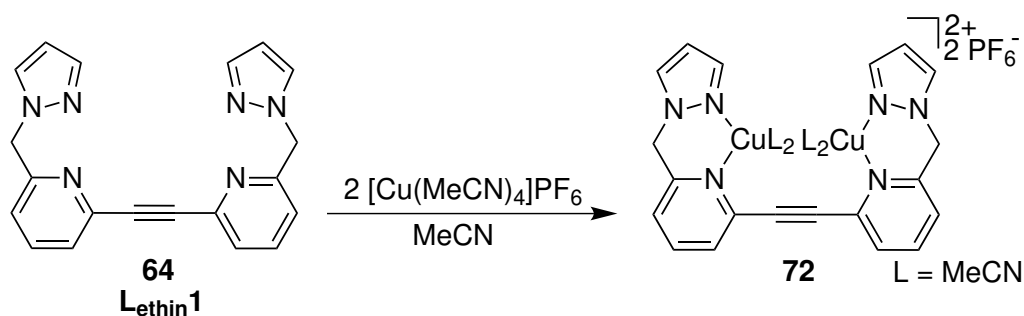


3,5-Dimethyl-1*H*-Pyrazol (122 mg, 1.27 mmol) (**124**) wurde unter einer N₂-Atmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und Natriumhydrid (43.3 mg, 1.28 mmol) hinzugegeben. Nach 30 min Rühren bei 0°C wurde (6,6'-(ethin-1,2-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))bis(methylen) dimethansulfonat (157 mg, 0.396 mmol) (**70**) portionsweise hinzugegeben und die Reaktionslösung für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (15 mL) und dest. Wasser (15 mL) aufgenommen, die org. Phase abgetrennt und mit dest. Wasser (15 mL) gewaschen. Die ver. wässr. Phasen wurden mit Dichlormethan (2x 20 mL) extrahiert. Die org. Phasen wurden ver., über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, R_f = 0.30) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 22 % (34.0 mg, 0.265 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.62 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H, C_{py}4*H*-C_{py}3*H*-C_{py}2-CH₂), 7.52 (d, ³J = 7.3 Hz, 2H, C_{py}4*H*-C_{py}3*H*-C_{py}2-CH₂), 6.71 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, C₆-C_{py}5*H*-C_{py}4*H*), 5.89 (s, 2H, N_{pz}-C_{pz}3Me-C_{pz}4*H*), 5.38 (s, 4H, C_{py}2-CH₂), 2.27 (s, 6H, N_{pz}-C_{pz}3-CH₃), 2.17 (s, 6H, C_{pz}5-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 158.53 (N-C_{py}2-CH₂), 148.42 (N_{pz}-C_{pz}3Me), 142.01 (-C-C-C_{py}6-N), 139.99 (N_{pz}-C_{pz}5Me), 137.55 (CH₂-C_{py}2-C_{py}3-C_{py}4*H*), 126.65 (C_{py}3-C_{py}2-CH₂), 120.86 (C_{py}5*H*-C_{py}6-CC), 106.08 (N_{pz}-C_{pz}3Me-C_{pz}4*H*), 87.97 (N_{py}-C_{py}6-C), 54.44 (CH₂), 13.67 (C_{pz}3-CH₃), 11.23 (C_{pz}5-CH₃) ppm.

7.47 Synthese von $[\text{CuL}_{\text{ethin1}}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ 

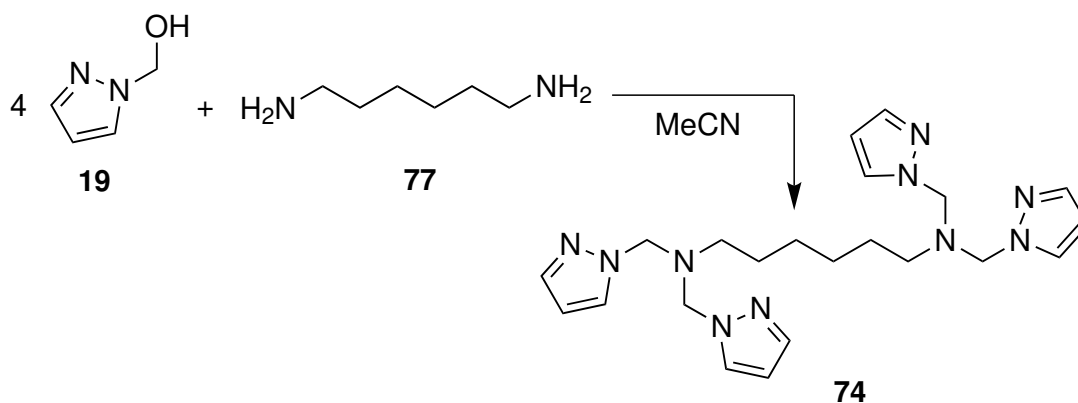
1,2-Bis(6-((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)pyridin-2-yl)ethin (40.3 mg, 0.118 mmol) (**L_{ethin1}**, **64**) wurde in abs. Acetonitril (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (88.3 mg, 0.237 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbe-orange Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausb.: 71 % (81.1 mg, 0.084 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 7.89 (s, 2H, N_{pz}-C_{py}5H), 7.58 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-CH₂), 7.47 (m, 4H, C_{py}4H-C_{py}3H-C_{py}2-CH₂, N_{pz}-C_{pz}3H), 6.42 (m, 4H, C₆-C_{py}5H-C_{py}4H, N_{pz}-C_{pz}4H), 5.47 (s, 4H, C_{py}2-CH₂), 1.96 (s, 12H, NCCH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 156.02 (N_{py}-C_{py}2-CH₂), 141.58 (-C-C-C_{py}6-N), 141.43 (N_{pz}-C_{pz}3H), 139.64 (CH₂-C_{py}2-C_{py}3-C_{py}4H), 132.37 (N_{pz}-C_{pz}5H), 127.50 (C_{py}3-C_{py}2-CH₂), 125.51 (C_{py}5H-C_{py}6-CC), 118.30 (NCCH₃), 107.33 (N_{pz}-C_{pz}3H-C_{pz}4H), 90.49 (N_{py}-C_{py}6-C), 56.38 (CH₂), 1.76 (NCCH₃) ppm.

7.48 Synthese von

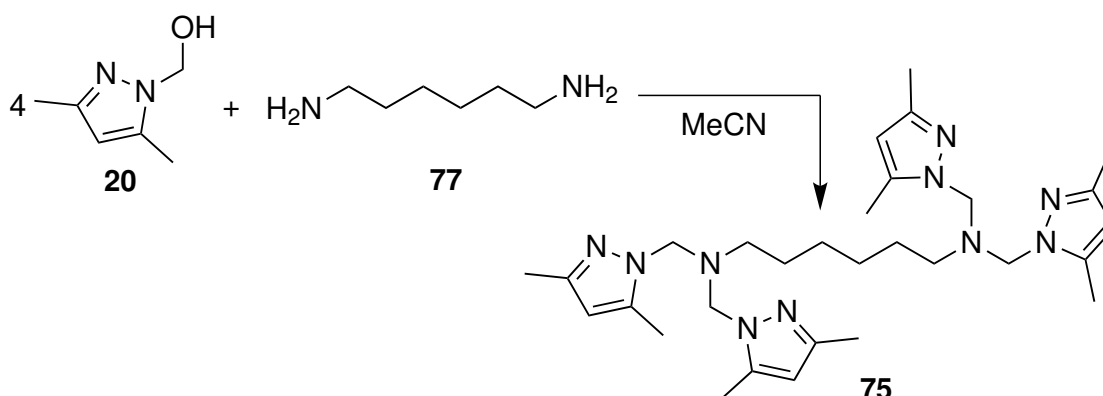
***N*¹,*N*¹,*N*⁶,*N*⁶-Tetrakis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)hexan-1,6-diamin**

1-Hydroxymethyl-pyrazol (1.96 g, 20.0 mmol) (**19**) und 1,6-Diaminohexan (0.581, 5.00 mmol) (**77**) wurden in Acetonitril (20 mL und 5 mL) gelöst und die beiden Lösungen zusammengegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 98 % (2.14 g, 4.90 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.52 (ddd, ³J = 3.1 Hz, ⁴J = 2.1, 0.6 Hz, 8H, C_{pz}-H3, C_{pz}-H5), 6.30-6.25 (m, 4H, C_{pz}-H4), 4.99 (s, 8H, N_{pz}-CH₂), 2.71-2.48 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.59-1.36 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.32-1.14 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂) ppm.

7.49 Synthese von *N*¹,*N*¹,*N*⁶,*N*⁶-Tetrakis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)hexan-1,6-diamin

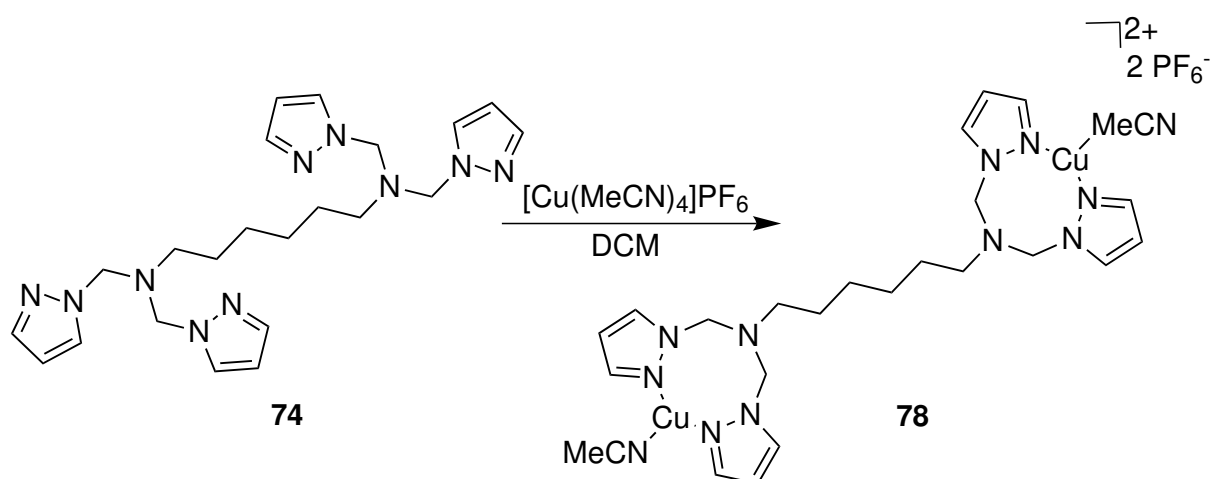


(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methanol (2.52 g, 20.0 mmol) (**125**) und 1,6-Diaminohexan (0.581, 5.00 mmol) (**77**) wurden in Acetonitril (20 mL und 5 mL) gelöst und die beiden Lösungen zusammen gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 96 % (2.64 g, 4.81 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 5.77 (s, 4H, C_{pz}-H₄), 4.84 (s, 8H, N_{pz}-CH₂), 2.55-2.39 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.19-2.13 (m, 24H, C_{pz}3-CH₃, C_{pz}5-CH₃), 1.34-1.16 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.04-0.95 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂) ppm.

7.50 Synthese von [Cu₂(MeCN)₂(bpzma)](PF₆)₂



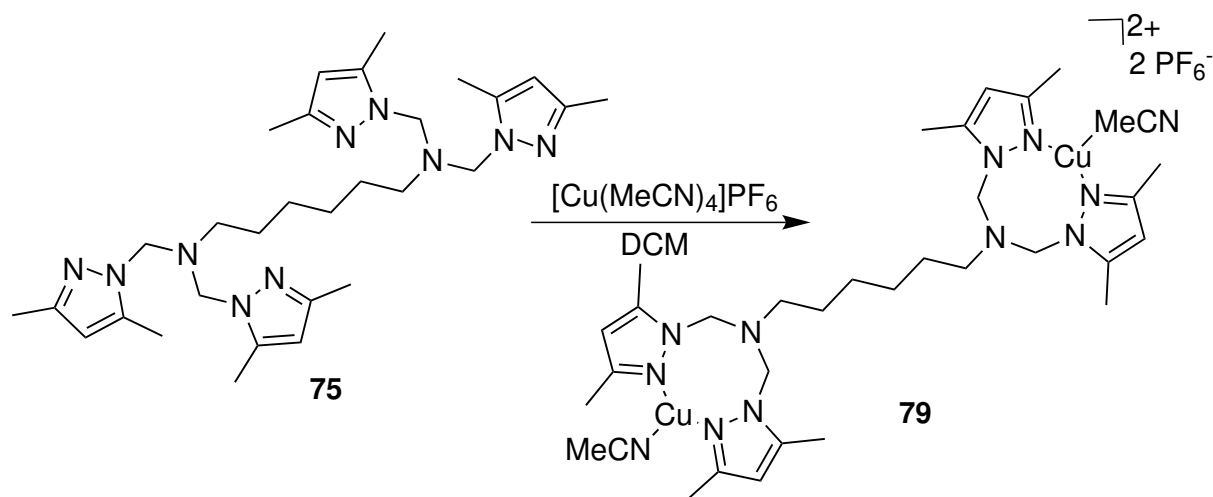
*N*¹,*N*¹,*N*⁶,*N*⁶-Tetrakis((1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)hexan-1,6-diamin (100 mg, 0.229 mmol) (**74**) wurde in abs. Dichlormethan (3 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (171 mg, 0.459 mmol) in abs. Dichlormethan (4 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende farblose Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 93 % (199 mg, 0.213 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆, 300 K): δ = 8.03 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4H, C_{pz}-H₃), 7.79 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 4H, C_{pz}-H₅), 6.52 (t, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4H, C_{pz}-H₄), 5.28 (s, 8H, N_{pz}-CH₂), 2.85–2.77 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.28 (s, 6H, CH₃CN), 1.51–1.38 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.17-1.09 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 142.09 ($\text{C}_{\text{pz-3}}$), 133.28 ($\text{C}_{\text{pz-5}}$), 118.20 (CH_3CN), 107.36 ($\text{C}_{\text{pz-4}}$), 68.80 ($\text{N}_{\text{pz-CH}_2}$), 51.64 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 27.84 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 27.15 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.68 (CH_3CN) ppm.

7.51 Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2(\text{bdmpzma})](\text{PF}_6)_2$

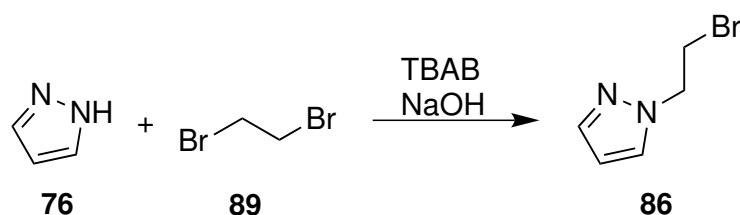


N^1, N^1', N^6, N^6' -Tetrakis((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl)hexan-1,6-diamin (108 mg, 0.197 mmol) (**75**) wurde in abs. Dichlormethan (3 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (147 mg, 0.394 mmol) in abs. Dichlormethan (4 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende farblose Lösung wurde für 20 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 44 % (91.0 mg, 0.087 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 6.04 (s, 4H, $\text{C}_{\text{pz-H4}}$), 4.81 (s, 8H, $\text{N}_{\text{pz-CH}_2\text{-N}}$), 2.63–2.55 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.31 (s, 12H, $\text{N}_{\text{pz-C}_{\text{pz3-CH}_3}}$), 2.29 (s, 12H, $\text{N}_{\text{pz-C}_{\text{pz5-CH}_3}}$), 1.96 (s, 6H, CH_3CN), 1.56–1.46 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.35–1.17 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ppm.

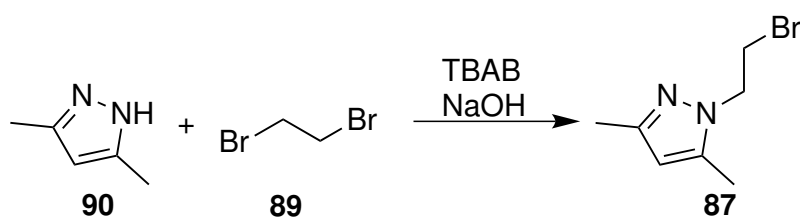
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 150.09 ($\text{C}_{\text{pz-3}}$), 142.67 ($\text{C}_{\text{pz-5}}$), 118.29 (CH_3CN), 107.54 ($\text{C}_{\text{pz-4}}$), 62.85 ($\text{N}_{\text{pz-CH}_2}$), 51.33 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 28.28 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 27.73 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 14.00 ($\text{N}_{\text{pz-C}_{\text{pz3-CH}_3}}$), 11.61 ($\text{N}_{\text{pz-C}_{\text{pz5-CH}_3}}$), 1.68 (CH_3CN) ppm.

7.52 Synthese von 1-(2-Bromomethyl)-1*H*-pyrazol

1*H*-Pyrazol (2.00 g, 29.4 mmol) (**76**) und Tetrabutylammoniumbromid (159 mg, 0.735 mmol) wurden in 40 %ige Natriumhydroxid-Lösung (9 mL) und 1,2-Dibromethan (25.3 mL, 294 mmol) (**89**) gelöst. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.45$) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 51 % (2.62 g, 15.0 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.56$ (d, $^3J = 1.5$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H5}$), 7.46 (d, $^3J = 2.3$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H3}$), 6.25 (t, $^3J = 2.2$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 4.50 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 3.72 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$) ppm.

7.53 Synthese von 1-(2-Bromomethyl)-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol

3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol (1.34 g, 14.0 mmol) (**90**) und Tetrabutylammoniumbromid (116 mg, 0.360 mmol) wurden in 40 %iger Natriumhydroxid-Lösung (4.20 mL) und 1,2-Dibromethan (12.0 mL, 140 mmol) (**89**) gelöst. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die org. Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1, $R_f = 0.50$) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 18 % (0.501 g, 2.47 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 5.79 (s, 1H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 4.31 (t, 3J = 6.7 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 3.68 (t, 3J = 6.7 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 2.27 (s, 3H, $\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 2.27 (s, 3H, $\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$) ppm.

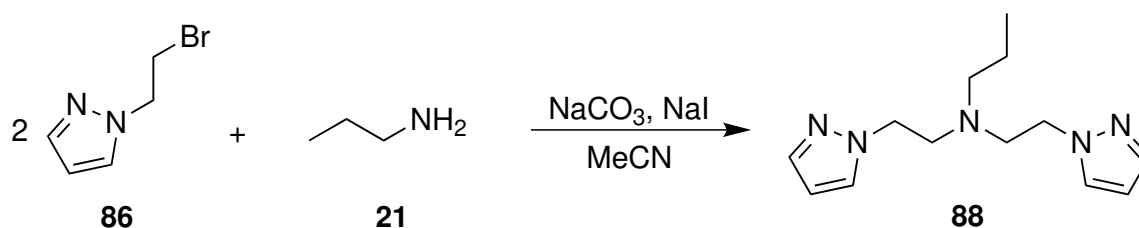
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 148.49 ($\text{C}_{\text{pz}3}$), 139.61 ($\text{C}_{\text{pz}5}$), 105.29 ($\text{C}_{\text{pz}4}$), 49.73 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 30.55 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 13.64 ($\text{C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 11.22 ($\text{C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$) ppm.

MS (ESI+, CHCl_3): m/z = 203.0 [$M+\text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	41.04	5.46	13.79
gefunden	38.41	5.21	12.83

7.54 Synthese von *N,N*-Bis(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1-amin

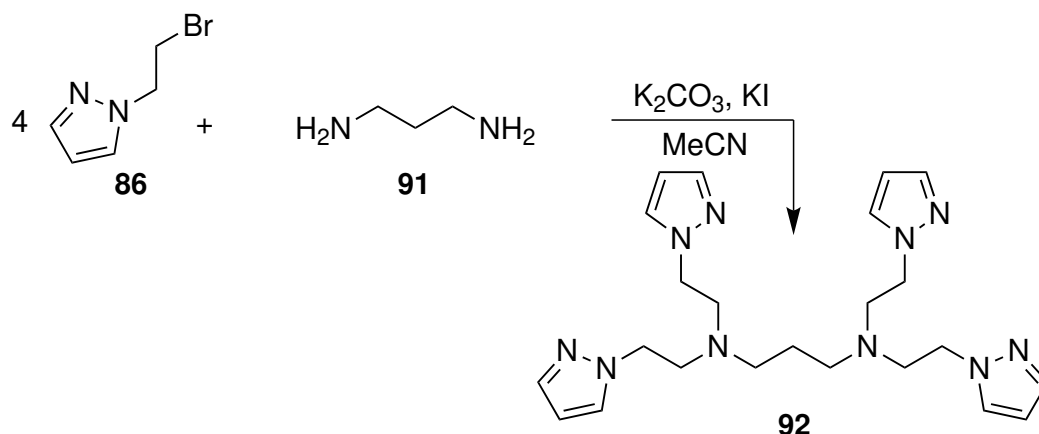


1-(2-Bromethyl)-1*H*-pyrazol (0.200 g, 1.15 mmol) (**86**) und *n*-Propylamin (47.2 mg, 0.575 mmol) (**21**) wurden in Acetonitril (15 mL und 5 mL) gelöst und die beiden Lösungen zusammen gegeben. Nach Zugabe von Natriumcarbonat (0.731 g, 6.90 mmol) und Natriumiodid (0.344 g, 2.30 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (2x je 10 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 92:8, R_f = 0.73) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 52 % (72.0 mg, 0.299 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.47 (dd, 4J = 1.8 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H3}$), 7.27 (d, 4J = 2.1 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H5}$), 6.18 (t, 4J = 2.1 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 4.46 (t, 3J = 6.9 Hz, 4H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.51 (t, 3J = 6.9 Hz, 4H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.50 (t, 3J = 7.2 Hz, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.45-1.26 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.76 (t, 3J = 7.3 Hz, 3H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

7.55 Synthese von

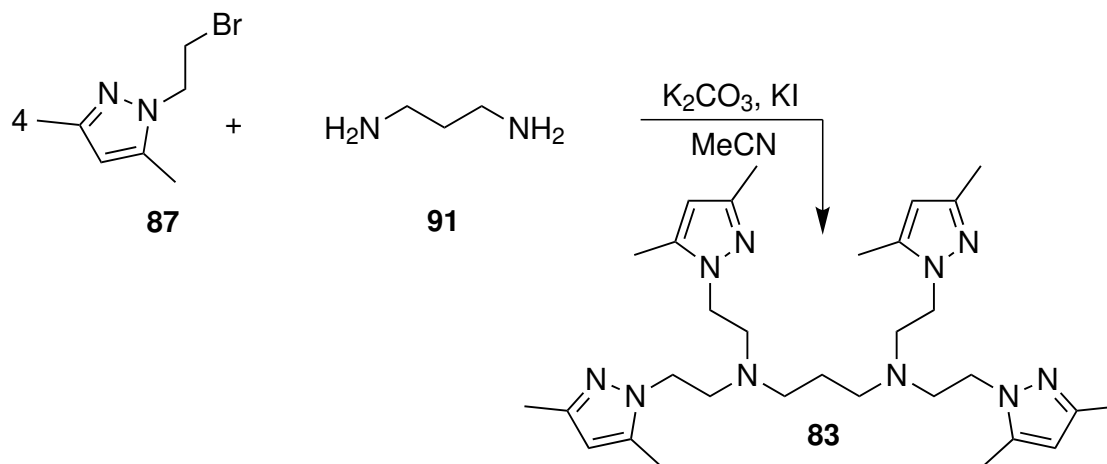
***N*¹,*N*¹,*N*³,*N*³-Tetrakis(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1,3-diamin**

1-(2-Bromomethyl)-1*H*-pyrazol (0.662 g, 3.80 mmol) (**86**) und 1,3-Diaminopropan (62.1 mg, 0.862 mmol) (**91**) wurden in abs. Acetonitril (25 mL und 5 mL) gelöst und die beiden Lösungen unter einer N₂-Atmosphäre zusammen gegeben. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat (1.43 g, 10.4 mmol) und Kaliumiodid (0.572 g, 3.45 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (3x je 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, R_f = 0.24) gereinigt. Es wurde ein oranges Öl erhalten.

Ausb.: 80 % (310 mg, 0.688 mmol).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.42 (dd, ³J = 1.9 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 4H, C_{pz}-H3), 7.12 (dd, ³J = 2.2 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 4H, C_{pz}-H5), 6.11 (t, ³J = 2.1 Hz, 4H, C_{pz}-H4), 3.94 (t, ³J = 6.1 Hz, 8H, N_{pz}-CH₂-CH₂), 2.74 (t, ³J = 6.1 Hz, 8H, N_{pz}-CH₂-CH₂), 2.18 (t, ³J = 7.0 Hz, 4H, N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.22-1.00 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂) ppm.

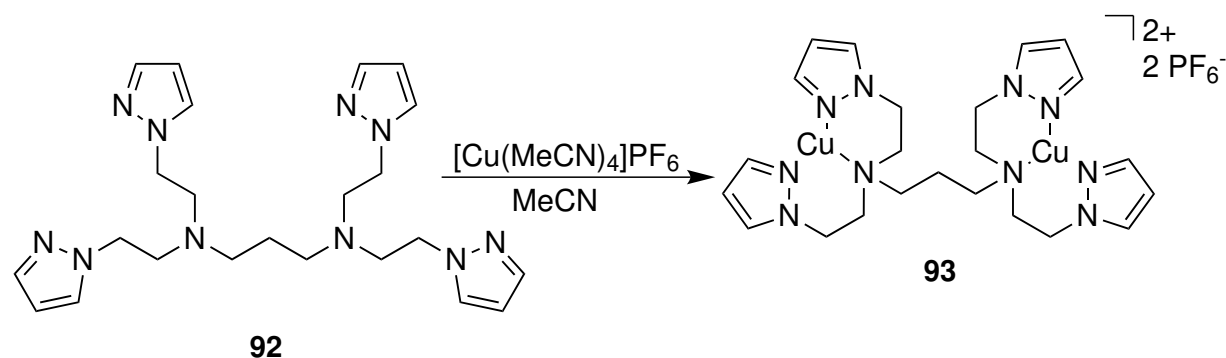
7.56 Synthese von N^1,N^1,N^3,N^3 -Tetrakis(2-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1,3-diamin



1-(2-Bromomethyl)-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (0.476 g, 2.34 mmol) (**87**) und 1,3-Diaminopropan (38.3 mg, 0.530 mmol) (**91**) wurden in abs. Acetonitril (25 mL und 5 mL) gelöst und die beiden Lösungen unter einer N_2 -Atmosphäre zusammen gegeben. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat (0.879 g, 6.36 mmol) und Kaliumiodid (0.354 g, 2.12 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und mit dest. Wasser (3x je 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 95:5, $R_f = 0.22$) gereinigt. Es wurde ein oranges Öl erhalten.

Ausb.: 53 % (159 mg, 0.283 mmol).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 5.73$ (s, 4H, C_{pz} -H4), 3.84 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 8H, N_{pz} - CH_2 - CH_2), 2.79 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 8H, N_{pz} - CH_2 - CH_2), 2.37 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.18-2.17 (m, 24H, N_{pz} - C_{pz} 3- CH_3 , N_{pz} - C_{pz} 5- CH_3), 1.55-1.33 (m, 2H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2) ppm.

7.57 Synthese von $[\text{Cu}_2\text{bpzea}](\text{PF}_6)_2$ 

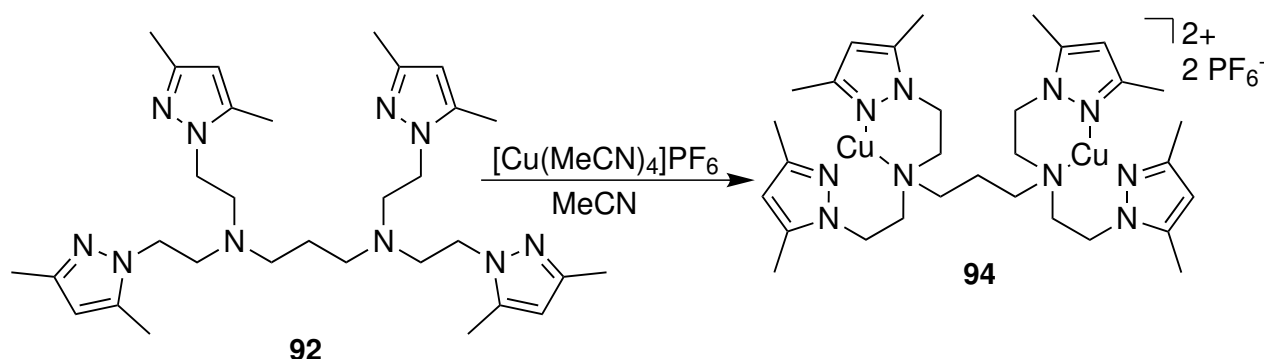
N^1, N^1, N^3, N^3 -Tetrakis(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1,3-diamin (71.3 mg, 0.153 mmol) (**92**) wurde in abs. Acetonitril (6 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (114 mg, 0.307 mmol) in abs. Acetonitril (4 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbliche Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausb.: 58 % (85.2 mg, 0.088 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 7.96 (d, 3J = 2.4 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H3}$), 7.78 (dd, 3J = 2.2 Hz, 4J = 0.5 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H5}$), 6.50 (t, 3J = 2.4 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 4.58 (t, 3J = 4.6 Hz, 8H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.24-3.06 (m, 8H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.67 (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.67-1.53 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 142.44 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-3}$), 133.68 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-5}$), 107.12 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-4}$), 57.12 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 54.17 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 50.42 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 21.65 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ppm.

MS (MALDI, CHCl_3): m/z = 512.96 $[\text{Cu}+\text{L}_{\text{bpzea}}]^+$, 719.16 $[\text{Cu}_2+\text{L}_{\text{bpzea}}+\text{PF}_6\text{-2H}]^+$.

7.58 Synthese von $[\text{Cu}_2\text{bdmpzea}](\text{PF}_6)_2$ 

N^1, N^1, N^3, N^3 -Tetrakis(2-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl)propan-1,3-diamin (82.8 mg, 0.147 mmol) (**92**) wurde in abs. Acetonitril (5 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (110 mg, 0.294 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende gelbliche Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausb.: 59 % (84.2 mg, 0.086 mmol).

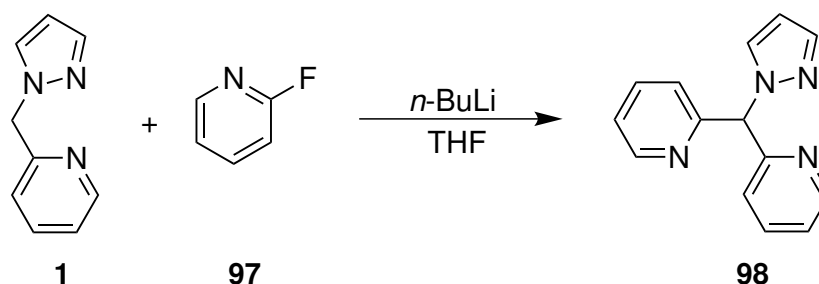
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 6.15 (s, 4H, $\text{C}_{\text{pz}}\text{-H4}$), 4.37 (t, 3J = 4.5 Hz, 8H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.17 (m, br, 8H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.68-2.60 (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.36 (s, 12H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 2.34 (s, 12H, $\text{N}_{\text{pz}}\text{-C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$), 1.64-1.52 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Aceton- d_6 , 300 K): δ = 150.03 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-3}$), 143.57 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-5}$), 106.75 ($\text{C}_{\text{pz}}\text{-4}$), 56.55 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 53.61 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 46.56 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 20.29 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 14.51 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-C}_{\text{pz}3}\text{-CH}_3$), 11.32 ($\text{N}_{\text{pz}}\text{-C}_{\text{pz}5}\text{-CH}_3$) ppm.

MS (MALDI, CHCl_3): m/z = 625.17 $[\text{Cu}+\text{L}_{\text{bdmpzea}}]^+$, 707.18 $[\text{Cu}_2+\text{L}_{\text{bdmpzea}}+\text{F}]^+$.

MS (ESI+, CHCl_3): m/z = 625.6 $[\text{Cu}+\text{L}_{\text{bdmpzea}}]^+$, 707.3 $[\text{Cu}_2+\text{L}_{\text{bdmpzea}}+\text{F}]^+$, 833.0 $[\text{Cu}_2+\text{L}_{\text{bdmpzea}}+\text{PF}_6]^+$.

7.59 Synthese von 2,2'-((1H-Pyrazol-1-yl)methylen)dipyridin



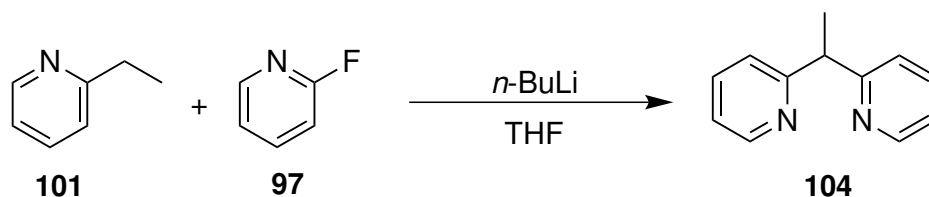
2-((1H-Pyrazol-1-yl)methyl)pyridin (160 mg, 1.01 mmol) (**1**) wurde in abs. Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst und mit einer Aceton/N₂(l)-Mischung auf -78°C gekühlt. Zu der Reaktionslösung wurde langsam *n*-BuLi (0.400 mL, 1.00 mmol, 2.5 M in Hexan) hinzugegeben und für 30 min gerührt. Die Reaktion wurde auf -20°C erwärmt und 2-Fluorpyridin (0.086 mL, 1.01 mmol) (**97**) hinzugegeben. Nach langsamen Aufwärmen auf Raumtemp. wurde für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp., wurde dest. Wasser (20 mL) und Ethylacetat (20 mL) hinzugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die org. Phase wurde mit dest. Wasser (2x20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 90:10, R_f = 0.16) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Nach Lösen in Dichlormethan (0.5 mL) und langsamen Verdampfen konnten farblose Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausb.: 47 % (111 mg, 0.469 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.59 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, C_{py}6-*H*), 7.71-7.65 (m, 3H, C_{py}4-*H*, C_{pz}3-*H*), 7.62 (d, ³J = 1.5 Hz, 1H, C_{pz}5-*H*), 7.21 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 4.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 2H, C_{py}5-*H*), 7.15 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, C_{py}3-*H*), 6.93 (s, 1H, CH), 6.33 (t, ³J = 2.1 Hz, 1H, C_{pz}4-*H*) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 158.35 (N-C_{py}2-CH), 149.66 (C_{py}-6), 140.17 (C_{pz}3H), 137.12 (C_{py}4H), 130.19 (C_{pz}5H), 123.25 (C_{py}3H), 123.01 (C_{py}5H), 106.05 (C_{pz}4H), 72.42 (CH) ppm.

7.60 Synthese von 2,2'-(Ethan-1,1-diyl)dipyridin



2-Ethylpyridin (5.00 mL, 4.66 g, 43.5 mmol) (**101**) wurde in abs. Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst und mit einer Aceton/ $\text{N}_2(\text{l})$ -Mischung auf -78°C gekühlt. Zu der Reaktionslösung wurde langsam $n\text{-BuLi}$ (17.5 mL, 43.5 mmol, 2.5 M in Hexan) hinzugegeben und für 30 min gerührt. Die Reaktion wurde auf -30°C erwärmt und 2-Fluorpyridin (1.88 mL, 21.8 mmol) (**97**) hinzugegeben. Nach langsamen Aufwärmen auf Raumtemp. wurde für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp., wurde dest. Wasser (50 mL) und Ethylacetat (60 mL) hinzugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die org. Phase wurde mit dest. Wasser (3x50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1, $R_f = 0.14$) gereinigt. Es wurde ein braunes Öl erhalten.

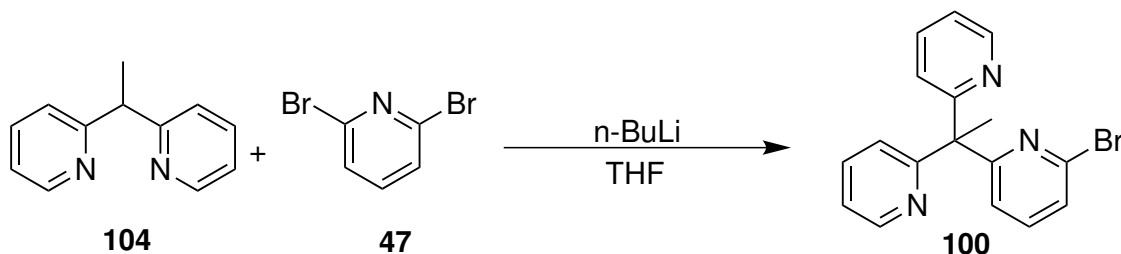
Ausb.: 78 % (3.13 g, 17.0 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.53$ (ddd, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}6\text{-H}}$), 7.57 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}4\text{-H}}$), 7.26 (dt, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}3\text{-H}}$), 7.08 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 4.9$ Hz, $^5J = 1.2$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}5\text{-H}}$), 4.45 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, CH), 1.73 (d, 3H, CH- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 163.96$ (N- $\text{C}_{\text{py}2\text{-CH}}$), 149.30 ($\text{C}_{\text{py}6}$), 136.60 ($\text{C}_{\text{py}4\text{H}}$), 122.52 ($\text{C}_{\text{py}3\text{H}}$), 121.53 ($\text{C}_{\text{py}5\text{H}}$), 49.94 (CH- CH_3), 19.83 (CH- CH_3) ppm.

MIR: $\tilde{\nu} = 3050$ (w), 3007 (w), 2972 (w), 2931 (w), 1586 (s), 1561 (s), 1467 (s), 1429 (s), 1319 (w), 1284 (w), 1194 (w), 1144 (m), 1102 (w), 1047 (m), 992 (m), 887 (m), 783 (s), 745 (s), 594 (m), 540 (m) cm^{-1} .

7.61 Synthese von 2,2'-(1-(6-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (Py₃Br)



2,2'-(Ethan-1,1-diyl)dipyridin (2.50 g, 13.6 mmol) (**104**) wurde in abs. Tetrahydrofuran (58 mL) gelöst und mit einer Aceton/N₂(l)-Mischung auf -78°C gekühlt. Zu der Reaktionslösung wurde langsam *n*-BuLi (5.42 mL, 13.5 mmol, 2.5 M in Hexan) hinzugegeben und für 30 min gerührt. Die Reaktion wurde auf -30°C erwärmt und 2,6-Dibrompyridin (3.21 g, 13.6 mmol) (**47**) portionsweise hinzugegeben. Nach langsamen Aufwärmen auf Raumtemp. wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde dest. Wasser (60 mL) und Ethylacetat (60 mL) hinzugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die org. Phase wurde mit dest. Wasser (3x60 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1, R_f = 0.27, von 17% EE zu 100 % EE) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 92 % (4.23 g, 12.4 mmol).

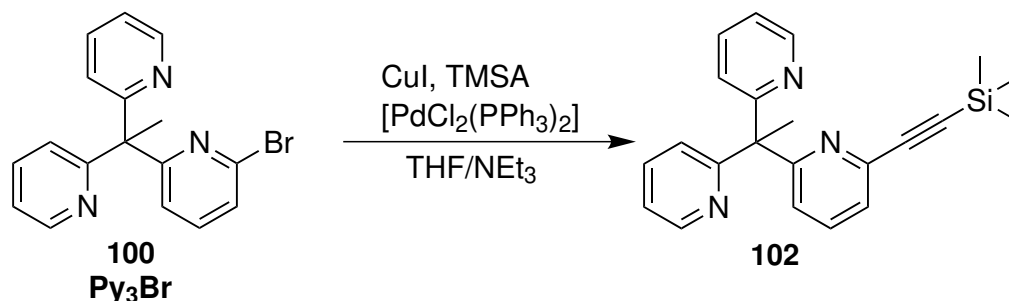
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.57 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 2H, C_{py}6-*H*), 7.60 (td, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2H, C_{py}4-*H*), 7.41 (t, ³J = 7.8 Hz, 1H, C_{py}4-*H*), 7.31 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, C_{py}5-*H*-C_{py}6-Br), 7.14 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 4.8 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, 2H, C_{py}3-*H*), 7.09 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2H, C_{py}5-*H*), 7.06 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, C_{py}3-*H*), 2.30 (s, 3H, C-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 167.10 (N-C_{py}2-C), 165.48 (N-C_{py}2-C), 148.99 (C_{py}6), 141.01 (C_{py}6-Br), 138.23 (C_{py}4H), 136.34 (C_{py}4H), 125.85 (C_{py}5H), 123.46 (C_{py}5H), 123.06 (C_{py}3H), 121.57 (C_{py}3H), 60.13 (C-CH₃), 27.25 (C-CH₃) ppm.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	60.02	4.15	12.35
gefunden	59.83	4.16	12.02

7.62 Synthese von 2,2'-(1-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin



2,2'-(1-(6-Bromopyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (0.725 g, 2.132 mmol) (**100**, **Py₃Br**), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (40.6 mg, 0.219 mmol) und Kupfer(I)iodid (149 mg, 0.219 mmol) wurden in trockenem Tetrahydrofuran (15 mL) und Triethylamin (15 mL) gelöst. Zu der Reaktionsmischung wurde tropfenweise Trimethylsilylacetylen (0.617 mL, 3.19 mmol) (**58**) hinzugegeben und für 18 h unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt, der Rückstand in dest. Wasser (15 mL) und Ethylacetat (15 mL) aufgenommen und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde mit Ethylacetat (2x15 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1, R_f = 0.26, von 17% EE zu 100 % EE) gereinigt. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausb.: 84 % (0.638 g, 1.78 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.56 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 2H, C_{py}6-H), 7.61-7.54 (m, 2H, C_{py}4-H), 7.49 (t, ³J = 7.9 Hz, 1H, C_{py}4-H), 7.31 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, C_{py}3-H-C_{py}2), 7.11 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 4.8 Hz, ⁵J = 1.1 Hz, 2H, C_{py}5-H), 7.06 (dt, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H, C_{py}3-H), 6.99 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, C_{py}5-H), 2.33 (s, 3H, C-CH₃), 0.24 (s, 9H, Si-(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 166.00 (N-C_{py}2-C), 165.80 (N-C_{py}2-C), 149.00 (C_{py}6), 142.20 (C_{py}6), 136.20 (C_{py}4H), 135.70 (C_{py}4H), 125.80 (C_{py}3H), 123.90 (C_{py}5H), 123.50 (C_{py}3H), 121.40 (C_{py}5H), 104.70 (C_{py}6-C-C-Si), 94.00 (C_{py}6-C-C-Si), 60.40 (C-CH₃), 27.25 (C-CH₃), 0.03 (C-C-Si-(CH₃)₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3232 (w), 3058 (w), 2999 (w), 2958 (w), 2162 (w), 1735 (m), 1563 (s), 1429 (s), 1394 (w), 1296 (w), 1246 (s), 1208 (w), 1153 (m), 1077 (m), 1045 (m), 990 (m), 926 (s), 839 (s), 741 (s), 710 (s), 639 (m), 577 (m) cm⁻¹.

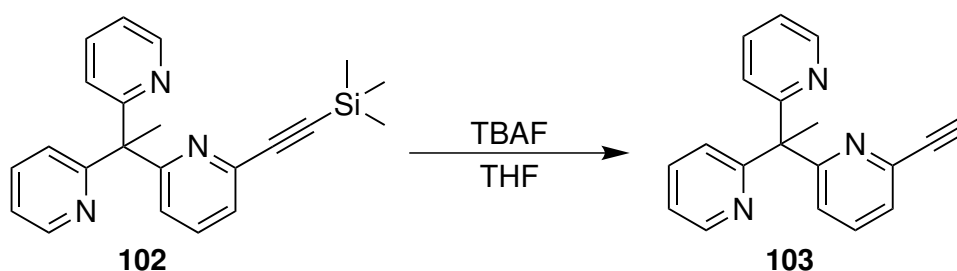
HR-MS (ESI+, CHCl₃/MeOH): m/z [M+H⁺] ber. C₂₂H₂₄N₃Si, 358.1734; gef. 358.1729.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	73.91	6.48	11.75
gefunden	73.82	6.50	11.66

7.63 Synthese von

2,2'-(1-(6-Ethynylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin



2,2'-(1-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (0.300 g, 0.839 mmol) (**102**) wurde in abs. Tetrahydrofuran (10 mL) gelöst und eine 1 M-TBAF-Lösung (1.7 mL, 1.7 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren für 1 h bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. Wasser (10 mL) und Ethylacetat (10 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt und mit einer ges. Ammoniumchlorid-Lösung (10 mL) gewaschen. Die ver. wässr. Phasen wurden mit Ethylacetat (2x20 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.47$) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Nach erneutem Lösen in Dichlormethan (3 mL) und langsamen Verdampfen konnten farblose Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausb.: 91 % (0.217 g, 0.760 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.57$ (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}6\text{-}H}$), 7.61-7.56 (m, 2H, $\text{C}_{\text{py}4\text{-}H}$), 7.55-7.50 (m, 1H, $\text{C}_{\text{py}'4\text{-}H}$), 7.33 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}'3\text{-}H\text{-}C_{\text{py}'2}$), 7.12 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 4.8$ Hz, $^5J = 1.1$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}5\text{-}H}$), 7.08 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 3H, $\text{C}_{\text{py}3\text{-}H}$, $\text{C}_{\text{py}'5\text{-}H}$), 3.07 (s, 1H, $\text{C}_{\text{py}6\text{-}C\text{-}CH}$), 2.33 (s, 3H, $\text{C-}CH_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 166.10$ (N- $\text{C}_{\text{py}2\text{-}C}$), 165.90 (N- $\text{C}_{\text{py}'2\text{-}CH}$), 149.00 ($\text{C}_{\text{py}-6}$), 141.20 ($\text{C}_{\text{py}'6}$), 136.20 ($\text{C}_{\text{py}4\text{H}}$), 135.90 ($\text{C}_{\text{py}'4\text{H}}$), 125.50 ($\text{C}_{\text{py}3\text{H}}$), 124.30 ($\text{C}_{\text{py}'5\text{H}}$),

123.50 ($C_{py}3H$), 121.40 ($C_{py}5H$), 83.60 ($C_{py}6-C-CH$), 76.50 ($C_{py}6-C-CH$), 60.30 ($C-CH_3$), 27.30 ($C-CH_3$) ppm.

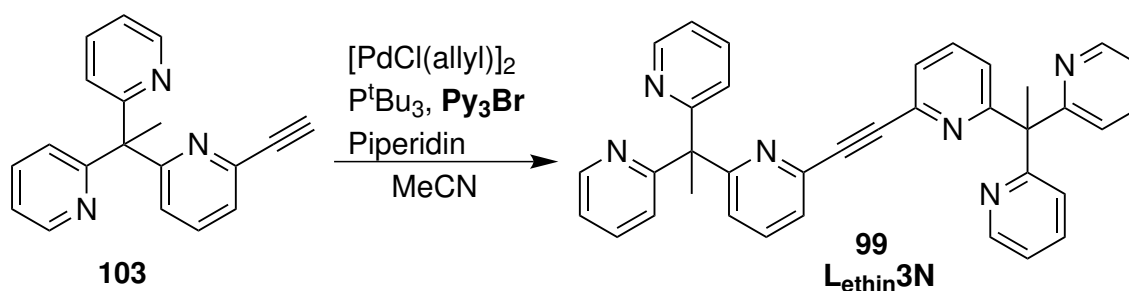
MIR: $\tilde{\nu}$ = 3238 (m), 3054 (w), 3028 (w), 2933 (w), 2099 (w), 1735 (w), 1580 (s), 1556 (s), 1491 (m), 1476 (m), 1420 (s), 1367 (m), 1290 (w), 1153 (m), 1080 (m), 1057 (m), 994 (m), 783 (s), 762 (s), 683 (s), 618 (s), 581 (s), 537 (w) cm^{-1} .

HR-MS (ESI+, $CHCl_3/MeOH$): m/z [$M+H^+$] ber. $C_{19}H_{16}N_3$, 286.1339; gef. 286.1334.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	79.98	5.30	14.73
gefunden	79.60	5.31	14.61

7.64 Synthese von 1,2-Bis(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)ethin (Lethin3N)



2,2'-(1-(6-Bromopyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (0.431 g, 1.27 mmol) (**100**, Py_3Br) und Allylpalladium(II)chlorid-Dimer ($AllylPdCl$)₂ (13.9 mg, 0.038 mmol) wurden unter Inertgas-Atmosphäre in abs. Acetonitril (12 mL) gelöst. Anschließend wurden Tris(*tert*-butyl)-Phosphin (30.8 mg, 0.152 mmol), 2,2'-(1-(6-ethinylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (0.362 g, 1.27 mmol) (**103**) und Piperidin (0.245 mL, 2.53 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. Wasser (10 mL) und Ethylacetat (10 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase wurden mit Ethylacetat (2x10 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, R_f = 0.19) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 19 % (0.132 g, 0.242 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.57 (ddd, 3J = 5.2 Hz, 4J = 0.9 Hz, 5J = 0.4 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{py}6\text{-H}}$), 7.57 (td, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.9 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{py}4\text{-H}}$), 7.52 (t, 3J = 7.8 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}4\text{-H}}$), 7.41 (dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 0.5 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}3\text{-H-C}_{\text{py}2}}$), 7.15-7.09 (m, 4H, $\text{C}_{\text{py}5\text{-H}}$), 7.07 (d, 3J = 8.0 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{py}3\text{-H}}$), 7.03 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 0.5 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}5\text{-H}}$), 2.34 (s, 3H, C- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 166.04 (N- $\text{C}_{\text{py}2\text{-CH}}$), 165.90 (N- $\text{C}_{\text{py}2\text{-CH}}$), 148.94 ($\text{C}_{\text{py}6}$), 141.93 ($\text{C}_{\text{py}6}$), 136.21 ($\text{C}_{\text{py}4\text{H}}$), 135.85 ($\text{C}_{\text{py}4\text{H}}$), 125.80 ($\text{C}_{\text{py}3\text{H}}$), 123.87 ($\text{C}_{\text{py}5\text{H}}$), 123.52 ($\text{C}_{\text{py}3\text{H}}$), 121.38 ($\text{C}_{\text{py}5\text{H}}$), 88.13 ($\text{C}_{\text{py}6\text{-C-C}}$), 60.35 (C- CH_3), 27.36 (C- CH_3) ppm.

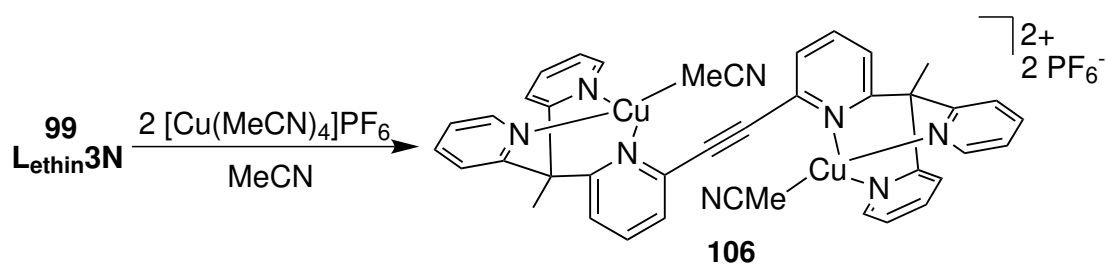
MIR: $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2996 (w), 2982 (w), 1735 (w), 1557 (s), 1465 (s), 1456 (s), 1429 (s), 1363 (m), 1300 (m), 1241 (m), 1174 (m), 1151 (m), 1106 (m), 1076 (m), 1044 (m), 991 (s), 921 (m), 869 (m), 777 (s), 746 (s), 679 (m), 648 (m), 576 (s) cm^{-1} .

HR-MS (ESI+, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z [$M+\text{H}^+$] $^+$ ber. $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_6$, 545.2441; gef. 545.2448, [$M+2\text{H}^+$] $^{2+}$ ber. $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_6$, 273.1187; gef. 273.1256.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	79.39	5.18	15.43
gefunden	79.75	5.39	14.53

7.65 Synthese von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{L}_{\text{ethin}3\text{N}}](\text{PF}_6)_2$



1,2-Bis(6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-2-yl)ethin (40.0 mg, 0.073 mmol) ($\text{L}_{\text{ethin}3\text{N}}$, **99**) wurde in abs. Acetonitril (4 mL) gelöst und langsam zu einer Lösung von Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I) Hexafluorophosphat (54.7 mg, 0.147 mmol) in abs. Acetonitril (3 mL) tropfenweise unter Rühren hinzugegeben. Die resultierende gelbliche Lösung wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelb/oranger Feststoff erhalten. Nach erneutem Lösen in Tetrahydrofuran/Aceton (3 mL) und langsamen Verdampfen konnten gelbe Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.¹⁰

¹⁰Mehrere Versuche in Aceton- d_6 oder MeCN- d_3 ein NMR-Spektrum aufzunehmen schlugen fehl.

Ausb.: 79 % (59.9 mg, 0.057 mmol).

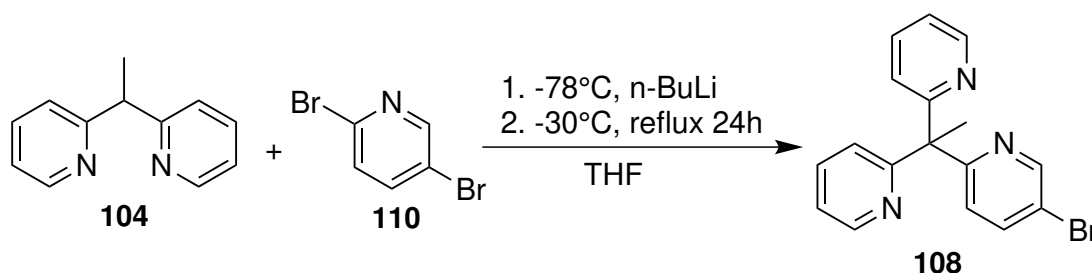
MIR: $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2925 (m), 2848 (m), 2276 (w), 1708 (w), 1657 (w), 1559 (m), 1459 (s), 1437 (m), 1398 (m), 1259 (m), 1165 (w), 1077 (m), 1055 (m), 1019 (m), 831 (s), 792 (s), 749 (s), 674 (m), 624 (m), 597 (m), 555 (s), 500 (m) cm^{-1} .

HR-MS (ESI+, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z $[\text{Cu}_2+\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}]^{2+}$ ber. $\text{Cu}_2\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_6$, 335.0478; gef. 335.0476.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	46.03	3.28	10.74
gefunden	45.83	3.29	10.39

7.66 Synthese von 2,2'-(1-(5-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (5Py₃Br)



2,2'-(Ethan-1,1-diyl)dipyridin (1.40 g, 7.60 mmol) (**104**) wurde in abs. Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst und mit einer Aceton/ $\text{N}_2(\text{l})$ -Mischung auf -78°C gekühlt. Zu der Reaktionslösung wurde langsam $n\text{-BuLi}$ (3.04 mL, 7.60 mmol, 2.5 M in Hexan) hinzugegeben und für 40 min gerührt. Die Reaktion wurde auf -30°C erwärmt und 2,5-Dibrompyridin (1.80 g, 7.60 mmol) (**110**) portionsweise hinzugegeben. Nach langsamen Aufwärmen auf Raumtemp. wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde dest. Wasser (50 mL) und Ethylacetat (50 mL) hinzugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde mit Ethylacetat (3x50 mL) extrahiert, die org. Phasen ver., über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1, $R_f = 0.31$, von 12% EE zu 100 % EE) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 89 % (2.30 g, 6.76 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.61 (dd, 4J = 2.5 Hz, 5J = 0.7 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{'5Br-C}_{\text{py}}\text{'6-H}$), 8.58 (ddd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.9 Hz, 5J = 0.9 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{'6-H}$), 7.68 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{'5Br-C}_{\text{py}}\text{'4-H}$), 7.59 (ddd, 3J = 8.0, 7.5 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}\text{'4-H}$), 7.12-7.09 (m, 4H, $\text{C}_{\text{py}}\text{'5-H}$, $\text{C}_{\text{py}}\text{'3-H}$), 7.05 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}\text{'3-H}$), 2.29 (s, 3H, C- CH_3) ppm.

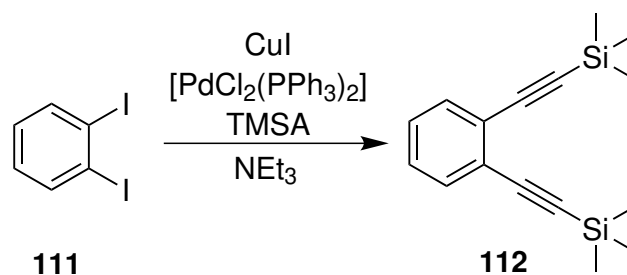
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 165.49 (N- $\text{C}_{\text{py}}\text{'2-C}$), 164.61 (N- $\text{C}_{\text{py}}\text{'2-C}$), 149.77 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'6-H}$), 149.00 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'6-H}$), 138.54 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'5Br-C}_{\text{py}}\text{'4H}$), 138.27 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'4H}$), 125.31 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'3H}$), 123.40 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'5H}$), 121.54 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'3H}$), 118.57 ($\text{C}_{\text{py}}\text{'5Br}$), 59.94 (C- CH_3), 27.37 (C- CH_3) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2999 (w), 2929 (w), 1584 (s), 1567 (s), 1477 (s), 1427 (s), 1359 (m), 1296 (m), 1235 (w), 1153 (m), 1094 (m), 1049 (m), 1004 (s), 916 (w), 871 (m), 779 (s), 747 (s), 649 (m), 616 (m), 573 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	60.02	4.15	12.35
gefunden	60.12	4.39	12.04

7.67 Synthese von 1,2-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzol



Diiodbenzol (0.500 g, 1.52 mmol) (**111**), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (53.2 mg, 0.076 mmol) und Kupfer(I)iodid (28.9 mg, 0.152 mmol) wurden in trockenem entgastem Triethylamin (25 mL) zusammengegeben. Zu der Reaktionsmischung wurde tropfenweise Trimethylsilylacetylen (0.647 mL, 4.55 mmol) (**58**) hinzugegeben und für 18 h unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in dest. Wasser (25 mL) und Ethylacetat (25 mL) aufgenommen und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde mit Ethylacetat (2x15 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, R_f = 0.41) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 86 % (0.354 g, 1.31 mmol).

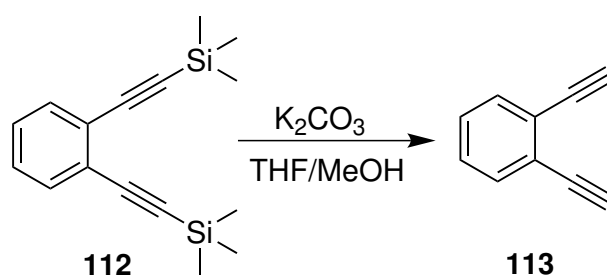
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.46 (dd, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, C_{Bn}2H-C_{Bn}1-C-C-Si), 7.23 (dd, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, C_{Bn}3H-C_{Bn}2H-C_{Bn}1-C-C-Si), 0.27 (s, 18H, C-C-Si-(CH₃)₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2960 (w), 2899 (w), 2165 (m), 2069 (w), 1586 (w), 1477 (m), 1439 (m), 1247 (s), 1100 (w), 1039 (w), 861 (s), 832 (s), 751 (s), 696 (m), 641 (s), 557 (w), 543 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	71.04	8.20	0
gefunden	69.25	8.19	0

7.68 Synthese von 1,2-Diethinylbenzol



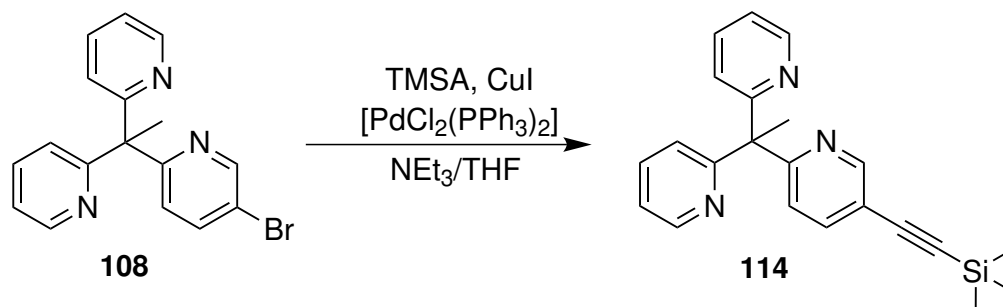
1,2-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzol (0.330 g, 1.22 mmol) (**112**) wurde in einer Mischung aus Tetrahydrofuran (20 mL) und Methanol (20 mL) gelöst, Kaliumcarbonat (0.843 g, 6.10 mmol) hinzugegeben und für 1 h unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (40 mL) aufgenommen und mit einer ges. Ammoniumchlorid-Lösung (2x40 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, R_f = 0.28) gereinigt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausb.: 46 % (70.0 mg, 0.555 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.52 (dd, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 2H, C_{Bn}2H-C_{Bn}1-C-CH), 7.31 (dd, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 2H, C_{Bn}3H-C_{Bn}2H-C_{Bn}1-C-CH), 3.34 (s, 1H, C_{Bn}2H-C_{Bn}1-C-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 132.79$ ($\text{C}_{\text{Bn}2\text{H-C}_{\text{Bn}1\text{-C-CH}}$), 128.67 ($\text{C}_{\text{Bn}3\text{H-C}_{\text{Bn}2\text{H-C}_{\text{Bn}1}}$), 125.20 ($\text{C}_{\text{Bn}2\text{H-C}_{\text{Bn}1\text{-C-CH}}$), 81.97 ($\text{C}_{\text{Bn}1\text{-C-CH}}$), 81.29 ($\text{C}_{\text{Bn}1\text{-C-CH}}$) ppm.

7.69 Synthese von 2,2'-(1-(5-((Trimethylsilyl)ethinyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin



2,2'-(1-(5-Bromopyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (0.512 g, 1.51 mmol) (**108**, **5Py₃Br**), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (106 mg, 0.151 mmol) und Kupfer(I)iodid (28.7 mg, 0.151 mmol) wurden in trockenem Tetrahydrofuran (12 mL) und entgastem Triethylamin (12 mL) gelöst. Zu der Reaktionsmischung wurde tropfenweise Trimethylsilylacetylen (0.536 mL, 3.76 mmol) (**58**) unter N_2 -Atmosphäre hinzugegeben und für 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in dest. Wasser (15 mL) und Ethylacetat (15 mL) aufgenommen und die org. Phase abgetrennt. Die wässr. Phase wurde mit Ethylacetat (2x15 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1, $R_f = 0.25$, von 17% EE zu 100 % EE) gereinigt. Es wurde ein braunes Öl erhalten.

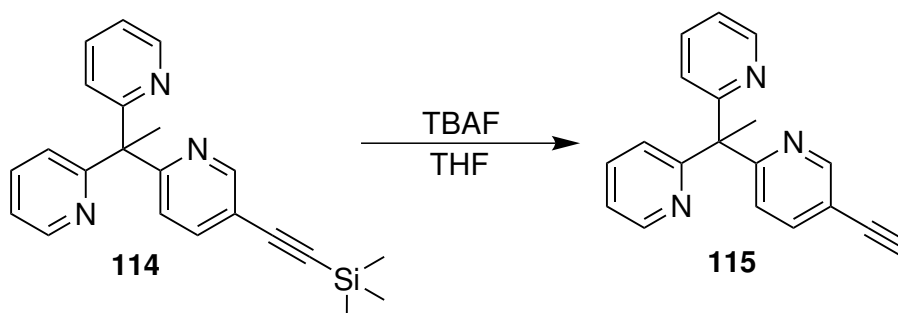
Ausb.: 84 % (0.454 g, 1.27 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.63$ (dd, $^4J = 2.2$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}'5\text{CCSi-C}_{\text{py}'6\text{-H}}$), 8.58 (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}'6\text{-H}}$), 7.62 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}'5\text{CCSi-C}_{\text{py}'4\text{-H}}$), 7.58 (ddd, $^3J = 8.0$, 7.5 Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}'4\text{-H}}$), 7.13 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 4.8$ Hz, $^5J = 1.1$ Hz, 2H $\text{C}_{\text{py}'5\text{-H}}$), 7.09-7.03 (m, 3H, $\text{C}_{\text{py}'3\text{-H}}$, $\text{C}_{\text{py}'3\text{-H}}$), 2.30 (s, 3H, C- CH_3), 0.24 (s, 9H, $\text{C}_{\text{py}'5\text{CCSi}(\text{CH}_3)_3}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 165.58$ (N- $\text{C}_{\text{py}'2\text{-C}}$), 165.35 (N- $\text{C}_{\text{py}'2\text{-C}}$), 151.74 ($\text{C}_{\text{py}'6\text{H}}$), 148.97 ($\text{C}_{\text{py}'6\text{H}}$), 138.94 ($\text{C}_{\text{py}'5\text{CCSi-C}_{\text{py}'4\text{H}}$), 136.25 ($\text{C}_{\text{py}'4\text{H}}$), 123.58 ($\text{C}_{\text{py}'5\text{H}}$), 122.91 ($\text{C}_{\text{py}'3\text{H}}$), 121.50 ($\text{C}_{\text{py}'3\text{H}}$), 117.85 ($\text{C}_{\text{py}'5\text{CCSi}}$), 102.00 ($\text{C}_{\text{py}'5\text{CCSi}}$), 97.78 ($\text{C}_{\text{py}'5\text{CCSi}}$), 60.25 (C- CH_3), 27.32 (C- CH_3), 0.02 ($\text{CCSi}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

7.70 Synthese von

2,2'-(1-(5-Ethynylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin



2,2'-(1-(5-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (0.454 g, 1.27 mmol) (**114**) wurde in abs. Tetrahydrofuran (12 mL) gelöst und eine 1 M-TBAF-Lösung (2.54 mL, 2.54 mmol) hinzugegeben. Nach Rühren für 2 h bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. Wasser (15 mL) und Ethylacetat (15 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt und mit einer ges. Ammoniumchlorid-Lösung (15 mL) gewaschen. Die ver. wässr. Phasen wurden mit Ethylacetat (2x30 mL) extrahiert, die ver. org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.47$) gereinigt. Es wurde ein leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausb.: 86 % (0.311 g, 1.09 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.67$ (dd, $^4J = 2.2$ Hz, $^5J = 0.8$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}5\text{CCH}-\text{C}_{\text{py}}6\text{-H}$), 8.58 (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}6\text{-H}$), 7.66 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{py}}5\text{CCH}-\text{C}_{\text{py}}4\text{-H}$), 7.58 (ddd, $^3J = 8.0$, 7.5 Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{py}}4\text{-H}$), 7.13 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 4.8$ Hz, $^5J = 1.1$ Hz, 2H $\text{C}_{\text{py}}5\text{-H}$), 7.11-7.08 (m, 3H, $\text{C}_{\text{py}}3\text{-H}$, $\text{C}_{\text{py}}3\text{-H}$), 3.15 (s, 1H, $\text{C}_{\text{py}}5\text{CCH}$), 2.31 (s, 3H, C-CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 165.89$ (N- $\text{C}_{\text{py}}2\text{-C}$), 165.50 (N- $\text{C}_{\text{py}}2\text{-C}$), 151.84 ($\text{C}_{\text{py}}6\text{-H}$), 148.99 ($\text{C}_{\text{py}}6\text{-H}$), 139.12 (HCC- $\text{C}_{\text{py}}5\text{-C}_{\text{py}}4\text{H}$), 136.24 ($\text{C}_{\text{py}}4\text{H}$), 123.50 ($\text{C}_{\text{py}}5\text{H}$), 123.11 ($\text{C}_{\text{py}}3\text{H}$), 121.51 ($\text{C}_{\text{py}}3\text{H}$), 116.77 ((HCC- $\text{C}_{\text{py}}5$), 80.81 ((HCC- $\text{C}_{\text{py}}5$), 80.17 ((HCC- $\text{C}_{\text{py}}5$), 60.26 (C-CH_3), 27.31 (C-CH_3) ppm.

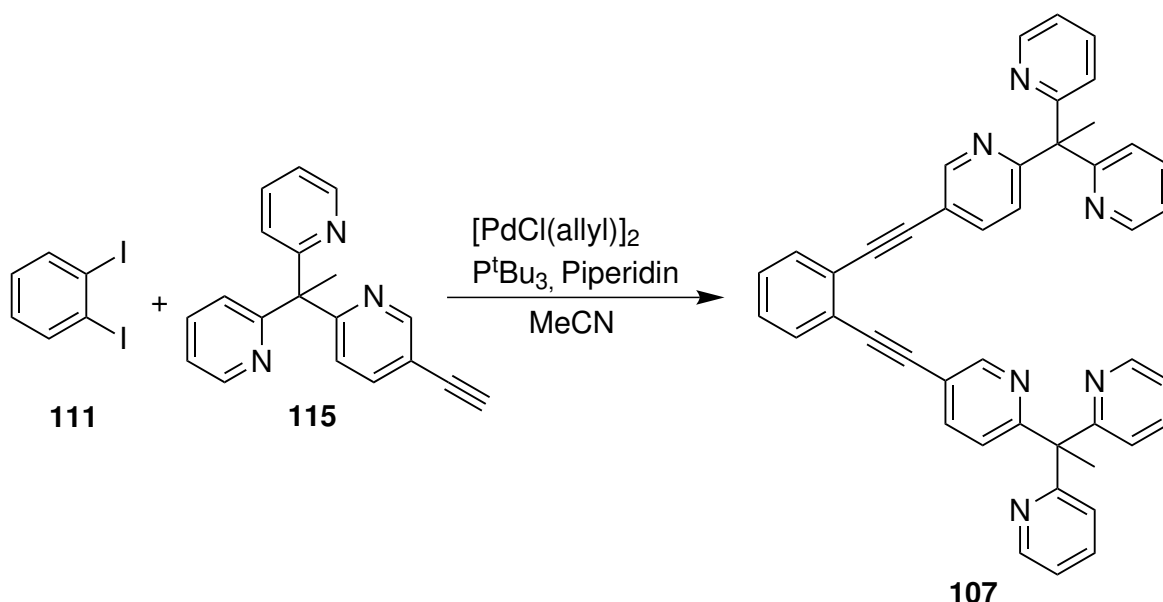
MIR: $\tilde{\nu} = 3289$ (w), 3196 (w), 3086 (w), 3054 (w), 2999 (w), 2924 (w), 2106 (w), 1584 (s), 1569 (s), 1456 (s), 1418 (s), 1363 (m), 1294 (m), 1151 (m), 1093 (m), 1071 (m), 1047 (m), 1022 (m), 992 (m), 928 (w), 747 (s), 694 (m), 649 (m), 616 (m), 579 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

	Kohlenstoff / %	Wasserstoff / %	Stickstoff / %
berechnet	79.98	5.30	14.73
gefunden	78.49	5.47	14.25

7.71 Synthese von

1,2-Bis((6-(1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-3-yl)ethynyl)benzol

(Lethinbenz^{3N})

1,2-Diiodbenzol (93.7 mg, 0.284 mmol) (**111**) und Allylpalladium(II)chlorid-Dimer (AllylPdCl)₂ (6.24 mg, 8.53 μmol) wurden unter Inertgas-Atmosphäre in abs. Acetonitril (10 mL) gelöst. Anschließend wurde Tris(*tert*-butyl)-Phosphin (13.8 mg, 0.034 mmol), 2,2'-(1-(5-Ethynylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin (0.162 g, 0.568 mmol) (**115**) und Piperidin (0.112 mL, 1.14 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 30 h bei Raumtemp. unter N_2 gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. Wasser (10 mL) und Ethylacetat (10 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase wurden mit Ethylacetat (2x10 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat, $R_f = 0.10$) gereinigt. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausb.: 15 % (28 mg, 0.043 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.73 (dd, ⁴J = 2.2 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 2H, CC-C_{py}'5-C_{py}'6-H), 8.58 (ddd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, 4H, C_{py}6-H), 7.69 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2H, CC-C_{py}'5-C_{py}'4-H), 7.63-7.55 (m, 6H, C_{py}4-H, C_{Bn}2H-C_{Bn}1-C-C), 7.32 (dd, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 2H, C_{Bn}3H-C_{Bn}2-C_{Bn}1-C-C), 7.19-7.03 (m, 10H, C_{py}5-H, C_{py}3-H, C_{py}'3-H), 2.32 (s, 6H, C-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 165.55 (N-C_{py}2-C), 165.49 (N-C_{py}'2-C), 151.21 (C_{py}'-6H), 148.98 (C_{py}-6H), 138.60 (CC-C_{py}'5-C_{py}'4H), 136.24 (C_{py}4H), 132.25 (C_{Bn}2H-C_{Bn}1-CC), 128.50 (C_{Bn}3H-C_{Bn}2H-C_{Bn}1), 125.20 (C_{Bn}2H-C_{Bn}1-CC), 123.34 (C_{py}5H), 123.57 (C_{py}'3H), 121.48 (C_{py}3H), 117.81 (CC-C_{py}'5), 90.83 (C_{py}'5-CC-C_{Bn}1), 90.58 (C_{py}'5-CC-C_{Bn}1), 60.28 (C-CH₃), 27.33 (C-CH₃) ppm.

MIR: $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2999 (w), 2923 (m), 2848 (m), 1582 (s), 1568 (m), 1548 (m), 1486 (m), 1466 (s), 1422 (s), 1365 (m), 1294 (w), 1258 (w), 1151 (m), 1102 (m), 1072 (m), 1045 (m), 1020 (m), 992 (m), 924 (w), 869 (w), 828 (m), 745 (s), 670 (m), 625 (m), 569 (m) cm⁻¹.

HR-MS (ESI+, CHCl₃/MeOH): m/z [M+H⁺]⁺ ber. C₄₄H₃₃N₆, 645.2761; gef. 645.2766, [M+2H⁺]²⁺ ber. C₄₄H₃₄N₆, 323.1417; gef. 323.1419.

Literatur

- [1] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.
- [2] Y. Lu, N. Yeung, N. Sieracki, N. M. Marshall, *Nature* **2009**, *460*, 855-862.
- [3] M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 334.
- [4] C. Ho, *Adv. Protein Chem.* **1992**, *43*, 153-312.
- [5] J. A. Lukin, C. Ho, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1219-1230.
- [6] K. L. Brown, *Chem. Rev.* **2005**, *105* (6), 2075-2150.
- [7] K. Gruber, B. Puffer, B. Kräutler, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4346-4363.
- [8] M. Giedyk, K. Goliszewska, D. Gryko, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3391-3404.
- [9] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4 Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [10] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuzcek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4546.
- [11] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **1995**.
- [12] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, Pearson, Harlow, **2018**.
- [13] 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* (7), 3659-3853.
- [14] P. Glatzel, U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 65.
- [15] B. Weber, *Koordinationschemie - Grundlagen und aktuelle Trends*, 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2014**.
- [16] L. Mohapatra, K. Parida, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2153-2164.
- [17] E. I. Solomon, M. A. Hanson, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Vol. 2, Wiley New York, **1999**.
- [18] S. Hu, K. M. Smith, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (50), 12638-12646.
- [19] S. Yoshikawa, A. Shimada, K. Shinzawa-Itoh, *Respiratory Conservation of Energy with Dioxygen: Cytochrome c Oxidase in Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes*

Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases. Metal Ions in Life Sciences, Vol. 15, Springer Cham, **2015**.

- [20] J. E. Pate, R. W. Cruse, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2624.
- [21] M. J. Baldwin, D. E. Root, J. E. Pate, K. Fujisawa, N. Kitajima, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10421.
- [22] M. J. Henson, V. Mahadevan, T. D. Stack, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5068.
- [23] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse*, 2. Aufl., Springer Heidelberg **2009**, 339.
- [24] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 814.
- [25] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2817.
- [26] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319.
- [27] J. P. Collmann, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561.
- [28] M. R. Redinbo, T. O. Yeates, S. Merchant, *J. Bioenerg. Biomembr.* **1994**, *26* (1), 49-66.
- [29] E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 774-789.
- [30] J. M. Guss, H. C. Freeman, *J. Mol. Biol.* **1983**, *169*, 521-563.
- [31] J. M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1992**, *B48*, 790.
- [32] M. J. Ettinger, *Biochemistry* **1974**, *13*, 1242.
- [33] T. Nagatsu, *TIBS* **1977**, *2* (10), 217-219.
- [34] J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347-2363.
- [35] Y. Wang, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13097-13098.
- [36] K. Clark, J. E. Penner-Hahn, M. Whittaker, J. W. Whittaker, *Biochemistry* **1994**, *33*, 12553-12557.
- [37] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563.
- [38] H. Bermek, K. C. Li, K. E. L. Eriksson, *J. Biotechnol.* **1998**, *66*, 117.
- [39] B. C. McCaig, R. B. Meagher, J. F. D. Dean, *Planta* **2005**, *221*, 619.
- [40] A. Messerschmidt, A. Rossi, R. Ladenstein, R. Huber, M. Bolognesi, G. Gatti, A. Marchesini, R. Petruzzelli, A. Finazziagro, *J. Mol. Biol.* **1989**, *206*, 513.

- [41] N. Kato, M. Esaka, *Physiol. Plant.* **1999**, *105*, 321.
- [42] G. W. Felton, C. B. Summers, *J. Chem. Ecol.* **1993**, *19*, 1553.
- [43] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, *269*, 1069.
- [44] H. Bertagnolli, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 847.
- [45] H. J. Hwang, S. M. Berry, M. J. Nilges, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7274.
- [46] B. Kadenbach, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2635.
- [47] T. Rasmussen, T. Brittain, B. C. Berks, N. J. Watmough, A. J. Thomson, *Dalton Trans.* **2005**, *21*, 3501–3506.
- [48] A. Pomowski, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, O. Einsle, *Nature* **2011**, *477*, 234–237.
- [49] M. Wikström, K. Krab, V. Sharma, *Chem. Rev.* **2018**, *118* (5), 2469–2490.
- [50] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, *269*(5227), 1069-1074.
- [51] S. Yoshikawa, A. Shimada, *Chem. Rev.* **2015**, *115* (4), 1936-1989.
- [52] K. Brown, K. Dijnovic-Carugo, T. Haltia, I. Cabrito, M. Saraste, J. J. Moura, I. Moura, M. Tegoni, C. Cambillau, *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 41133.
- [53] K. Brown, M. Tegoni, M. Prudencio, A. S. Pereira, S. Besson, J. J. Moura, I. Moura, C. Cambillau, *Nature Struc. Biol.* **2000**, *7*, 191–195.
- [54] T. Rasmussen, B. C. Berks, J. Sanders-Loehr, D. M. Dooley, W. G. Zumft, A. J. Thomson, *Biochemistry* **2000**, *39* (42), 12753-12756.
- [55] T. Haltia, K. Brown, M. Tegoni, C. Cambillau, M. Saraste, K. Mattila, K. Dijnovic-Carugo, *Biochem J.* **2003**, *369* 77–88.
- [56] K. Paraskevopoulos, S. V. Antonyuk, R. G. Sawers, R. R. Eady, S. S. Hasnain, *J. Mol. Biol.* **2006**, *362*, 55-65.
- [57] K. M. Lancaster, S. DeBeer, G. K. Yokoyama, J. H. Richards, H. B. Gray, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 711-715.
- [58] A. C. Rosenzweig, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 684-685.
- [59] K. M. Lancaster, *Copper Protein Variants: "Type Zero" Sites*, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, R. A. Scott (Ed.), **2014**.

-
- [60] K. M. Lancaster, M.-E. Zaballa, S. Sproules, M. Sundararajan, S. DeBeer, J. H. Richards, A. J. Vila, F. Neese, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (19), 8241-8253.
- [61] J. Stanek, N. Sackers, F. Fink, M. Paul, L. Peters, R. Grunzke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15738.
- [62] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 4077.
- [63] K. A. Magnus, B. Hazes, H. Tonthat, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W. G. L. Hol, *Proteins: Struct., Funct., Genet.* **1994**, *19*, 302.
- [64] B. Hazes, K. A. Magnus, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. L. Hol, *Protein Sci.* **1993**, *2*, 597.
- [65] M. Pretzler, A. Rompel, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *481*, 25-31.
- [66] J. R. Walker, P. H. Ferrar, *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* **1998**, *15*, 457.
- [67] D. Meiwes, B. Ross, M. Kiesshauer, K. Cammann, H. Witzel, M. Knoll, M. Rorchardt, C. Sandmaier, *Lab. Med.* **1992**, *15*, 24.
- [68] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 1084.
- [69] A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Buldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 56.
- [70] N. Hakulinen, C. Gasparetti, H. Kaljunen, K. Kruus, J. Rouvinen, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2013**, *18*, 917.
- [71] J. N. Hamann, B. Herzigkeit, R. Jurgeleit, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 54-66.
- [72] C. Olivares, F. Solano, *Pigment Cell Melanoma Res.* **2009**, *22*, 750.
- [73] M. Greaves, *Proc. R. Soc. B* **2014**, *281*, 2955.
- [74] R. A. Spritz, J. Oh, K. Fukai, S. A. Holmes, L. Ho, D. Chitayat, T. D. France, M. A. Musarella, S. J. Orlow, R. E. Schnur, R. G. Weleber, A. V. Levin, *Human Mutat.* **1997**, *10*, 171.
- [75] C. A. Ramsden, P. A. Riley, *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, *22*, 2388.
- [76] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 8981.
- [77] M. Sendovski, M. Kanteev, V. S. Ben-Yosef, N. Adir, A. Fishman, *J. Mol. Biol.* **2011**, *405*, 227.
-

-
- [78] W. T. Ismaya, H. J. Rozeboom, A. Weijn, J. J. Mes, F. Fusetti, H. J. Wichers, B. W. Dijkstra, *Biochemistry* **2011**, *50*, 5477.
- [79] F. Zekiri, C. Molitor, S. G. Mauracher, C. Michael, R. L. Mayer, C. Gerner, A. Rompel, *Phytochemistry*, **2014**, *101*, 5.
- [80] P. Fronk, H. Hartmann, M. Bauer, E. Solem, E. Jaenicke, S. Tenzer, H. Decker, *Food Chem* **2015**, *183*, 49.
- [81] I. Kampatsikas, A. Bijelic, M. Pretzler, A. Rompel, *Sci Rep.* **2017**, *7*, 8860.
- [82] C. Gerdemann, C. Eicken, A. Magrini, H.E. Meyer, A. Rompel, F. Spener, B. Krebs, *Biochem. Biophys. Acta* **2001**, *1548*, 94-105.
- [83] E. Solem, F. Tuczec, H. Decker, *Angew. Chem.* **2016**, *128*(8), 2934-2938,
- [84] A. Bijelic, M. Pretzler, C. Molitor, F. Zekiri, A. Rompel *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14677-14680.
- [85] K. Lerch, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 6414-6419.
- [86] C. Molitor, S. G. Mauracher, A. Rompel, *PNAS* **2016**, *113* (13), E1806-E1815.
- [87] N. Fujieda, S. Yabuta, T. Ikeda, T. Oyama, N. Muraki, G. Kurisu, S. Itoh, *J. Biol. Chem.* **2013**, *288*, 22128-22140.
- [88] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059-2107.
- [89] Y. Matoba, S. Kihara, N. Bando, H. Yoshitsu, M. Sakaguchi, K. Kayama, S. Yanagisawa, T. Ogura, M. Sugiyama, *PLOS Biology* **2018**, *16*(12), e3000077, DOI: 10.1371/journal.pbio.3000077.
- [90] S. Itoh, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 592.
- [91] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013.
- [92] Y. Matoba, S. Kihara, Y. Muraki, N. Bando, H. Yoshitsu, T. Kuroda, M. Sakaguchi, K. Kayama, H. Tai, S. Hirota, T. Ogura, M. Sugiyama, *Biochemistry* **2017**, *56* (41), 5593-5603.
- [93] K. Langfelder, M. Streibel, B. Jahn, G. Haase, A. A. Brakhage, *Fungal. Genet. Biol.* **2003**, *38*, 143.
- [94] G. J. Prota, *Invest. Dermatol.* **1980**, *75*, 122.
- [95] Á. Sánchez-Ferrer, J. N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta, Prot. Struct. Mol. Enzym.* **1995**, *1247*, 1.

-
- [96] H. S. Raper, E. J. Wayne, *Biochem. J.* **1928**, *22*, 188.
- [97] K. T. Yasunobu, E. W. Peterson, H. S. Mason, *J. Biol. Chem.* **1959**, *234*, 3291.
- [98] A. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Principles of Biochemistry*, 5. Aufl., W. H. Freeman and company, New York **2008**, 183.
- [99] 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.
- [100] N. J. Blackburn, K. D. Karlin, M. Concannon, J. C. Hayes, Y. Gultneh, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, *14*, 939.
- [101] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 8, 1139.
- [102] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young Jr., L. Que Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397.
- [103] L. Casella, M. Gullotti, M. Bartosek, G. Pallanza, E. Laurenti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, *18*, 1235.
- [104] I. Garcia-Bosch, R. E. Cowley, D. E. Díaz, R. L. Peterson, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (8), 3186-3195.
- [105] G. Y. Park, M. F. Qayyum, J. Woertink, K. O. Hodgson, B. Hedman, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (20), 8513-8524.
- [106] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **2005**, *308*, 1890.
- [107] K. V. N. Esguerra, Y. Fall, L. Petitjean, J.-P. Lumb, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7662.
- [108] K. V. N. Esguerra, Y. Fall, J.-P. Lumb, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5987-5991.
- [109] K. V. N. Esguerra, J.-P. Lumb, *Synlett* **2015**, *26*, 2731-2738.
- [110] K. V. N. Esguerra, J.-P. Lumb, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 3477-3482.
- [111] Z. Huang, M. S. Askari, K. V. N. Esguerra, T.-Y. Dai, O. Kwon, X. Ottenwaelder, J.-P. Lumb, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 358-369.
- [112] A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troepfner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5398-5401; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5508.
- [113] C. Wilfer, P. Liebhäuser, A. Hoffmann, H. Erdmann, O. Grossmann, L. Runtsch, E. Paffenholz, R. Schepper, R. Dick, M. Bauer, M. Dürr, I. Ivanović-Burmazović, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17639-17649.
-

- [114] C. Wilfer, P. Liebhäuser, H. Erdmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3, 494-502.
- [115] P. Liebhäuser, K. Keisers, A. Hoffmann, T. Schnappinger, I. Sommer, A. Thoma, C. Wilfer, R. Schoch, K. Stührenberg, M. Bauer, M. Dürr, I. Ivanović-Burmazović, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12171.
- [116] M. Réglie, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 24, 1752.
- [117] J. E. Bulkowski, US 1985/4545937, Binucleating ligand-metal complexes as oxidation catalysts, **1985**, 1.
- [118] M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tuczek, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49, 6438.
- [119] J. N. Hamann, F. Tuczek, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 2298.
- [120] J. Schottenheim, N. Fateeva, W. Thimm, J. Krahmer, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, 639, 1491.
- [121] J. Schottenheim, C. Gernert, B. Herzigkeit, J. Krahmer, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 21, 3501–3511.
- [122] J. N. Hamann, R. Schneider, F. Tuczek, *J. Coord. Chem.* **2015**, 68(17-18), 3259-3271.
- [123] F. Wendt, C. Näther, F. Tuczek, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2016**, 21, 777–792.
- [124] D. A. House, P. J. Steel, A. A. Watson, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1525–1536.
- [125] O. Kwon, K. V. N. Esguerra, M. Glazerman, L. Petitjean, Y. Xu, X. Ottenwaelder, J.-P. Lumb, *Synlett* **2017**, 28, 1548-1554.
- [126] M. J. Nilges, H. M. Swartz, P. A. Riley, *J. Biol. Chem.* **1984**, 259, 2446–2451.
- [127] G. J. Karahalís, A. Thangavel, B. Chica, J. Bacsa, R. B. Dyer, C. C. Scarborough, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1102–1107.
- [128] L. M. Sayre, D. V. Nadkarni, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3157–3158.
- [129] L. Casella, E. Monzani, M. Gullotti, D. Cavagnino, G. Cerina, L. Santagostini, R. Ugo, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7516–7525.
- [130] M. J. Calhorda, P. J. Costa, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Naranjo, S. Quintal, Y.-J. Shia, M. D. Villacampa, *Dalton Trans.* **2006**, 34, 4104–4113.
- [131] C.-C. Chou, C.-C. Su, H.-L. Tsai, K.-H. Lii, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 628–632.
- [132] R. Gupta, T. K. Lal, R. Mukherjee, *Polyhedron* **2002**, 21 (12–13), 1245-1253.

- [133] R. Trammell, Y. Y. See, A. T. Herrmann, N. Xie, D. E. Diaz, M. A. Siegler, P. S. Baran, I. Garcia-Bosch, *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (15), 7887–7904.
- [134] B. M. Flöser, *Aktuelle Arbeiten*, CAU zu Kiel **2018**.
- [135] B. Herzigkeit, B. M. Flöser, T. A. Engesser, C. Näther, F. Tuczec, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *26*, 3058-3069.
- [136] R. R. Jacobson, Z. Tyeklir, K. D. Karlin, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2035–2040.
- [137] M. S. Askari, K. V. N. Esguerra, J. Lumb, X. Ottenwaelder, *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8665-8672.
- [138] P. Thirumurugan, D. Matosiuk, K. Jozwiak, *Chem. Rev.* **2013**, *133* (7), 4905-4979.
- [139] J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- [140] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015.
- [141] V. K. Tiwari, B. B. Mishra, K. B. Mishra, N. Mishra, A. S. Singh, X. Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3086-3240.
- [142] R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565-598.
- [143] R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 613-628.
- [144] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. A. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [145] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. A. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [146] P. Virta, J. Katajisto, T. Niittymaki, H. Lonnberg, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5137-5174.
- [147] J. N. S. Rao, R. Raghunathan, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2669-2673.
- [148] T. W. Bell, N. M. Hext, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 589-598.
- [149] S. Röper, H. C. Kolb, *Fragment-based Approaches in Drug Discovery*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2006**, 311.
- [150] M. Colombo, I. Peretto, *Drug Discovery Today* **2008**, *13*, 677.
- [151] N. Borshell, T. Papp, M. Congreve, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2011**, *10*, 166.
- [152] B. Herzigkeit, B. M. Flöser, N. E. Meißner, T. A. Engesser, F. Tuczec, *ChemCatChem* **2018**, *in press*.
- [153] N. E. Meißner, *Bachelorarbeit*, CAU Kiel **2017**.

- [154] M. D. Ogden, C. L. Hoch, S. I. Sinkov, G. P. Meier, G. J. Lumetta, K. L. Nash, *Journal of Solution Chemistry* **2011**, *40*, 1874-1888.
- [155] A. Bolje, D. Urankar, J. Košmrlj, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014* (36), 8167-8181.
- [156] E. Amadio, A. Scrivanti, G. Chessa, U. Matteoli, V. Beghetto, M. Bertoldini, M. Rancan, A. Dolmella, A. Venzo, R. Bertani, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 193.
- [157] A. M. Najjar, I. S. Tidmarsh, M. D. Ward, *CrystEngComm.* **2010**, *12*, 3642-3650.
- [158] M. Juríček, P. H. J. Kouwer, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8740-8749.
- [159] Rob Toreki, *Organometallic HyperTextBook*, <http://www.ilpi.com/organomet/carbonyl.html>.
- [160] C. Li, Y. Lien, J. Vinayagam, A. Datta, T. Hua, C. Lin, J. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *435*, 327-334.
- [161] I. Banerjee, J. Marek, R. Herchel, M. Ali, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1201-1208.
- [162] E. C. M. Ording-Wenker, M. A. Siegler, E. Bouwman, *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *428*, 193-202.
- [163] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658-2666.
- [164] R. Lindner, B. van den Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Organometallics* **2011**, *30* (3), 499-510.
- [165] J. J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 614-620.
- [166] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651.
- [167] J. Schnödt, J. Manzur, A.-M. García, I. Hartenbach, C.-Y. Su, J. Fiedler, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1436.
- [168] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 702-722.
- [169] J. Holz, R. Kadyrov, S. Borns, D. Heller, A. Börner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 61.
- [170] J.-M. Brunet, O. Legrand, S. Reymond, G. Buono, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2554.
- [171] P. Braunstein, M. D. Fryzuk, M. Le Dall, F. Naud, S. J. Rettig, F. Speiser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1067.
- [172] B. Herzigkeit, R. Jurgeleit, B. M. Flöser, N. E. Meißner, T. A. Engesser, C. Näther, F. Tuczek, *Manuskript eingereicht*, **2019**.
- [173] E. Kim, H. Y. Woo, S. Kim, H. Lee, D. Kim, H. Lee, *Polyhedron* **2012**, *42* (1), 135-141.

- [174] T. Harit, M. Cherfi, J. Isaad, A. Riahi, F. Malek, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4037–4041.
- [175] J. R. Cubanski, S. A. Cameron, J. D. Crowley, A. G. Blackman, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2174.
- [176] L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tucek, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 519–522.
- [177] G. Battaini, L. Casella, M. Gullotti, E. Monzani, G. Nardin, A. Perotti, L. Randaccio, L. Santagostini, F. W. Heinemann, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *6*, 1197–1205.
- [178] T. N. Sorrell, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5636–5637.
- [179] A. S. Potapov, G. A. Domina, A. I. Khlebnikov, V. D. Ogorodnikov, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *30*, 5112–5116.
- [180] J. R. Cubanski, M. E. Reish, A. G. Blackman, P. J. Steel, K. C. Gordon, D. A. McMorran, J. D. Crowley, *Australien Journal of Chemistry*, **2015**, *68*(7), 1160–1170.
- [181] R. Jurgeleit, *Aktuelle Arbeiten*, CAU zu Kiel **2019**.
- [182] M.-A. Kopf, Y.-M. Neuhold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (13), 3093–3102.
- [183] B. S. Lim, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (19), 4898–4908.
- [184] L. Zi-Long, L. An, L. Lei, D. Xin-Xing, Z. Li-Jing, D. Fu-Sheng, L. Zi-Chen, *Polymer* **2013**, *54* (15), 3841–3849.
- [185] J. N. Hamann, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, *Dissertation* **2016**.
- [186] L. Tjioe, T. Joshi, B. Graham, L. Spiccia, *Polyhedron* **2016**, *120*, 11–17.
- [187] J. T. Brewster II, G. Anguera, M. D. Moore, B. S. Dolinar, H. Zafar, G. D. Thiabaud, V. M. Lynch, S. M. Humphrey, J. L. Sessler, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12665–12669.
- [188] F. Abrigach, B. Bouchal, O. Riant, Y. Mace, A. Takfaoui, S. Radi, A. Oussaid, M. Bellaoui, R. Touzani, *Medical Chemistry* **2016**, *12* (1), 83–89.
- [189] D. L. Reger, R. P. Watson, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (25), 10077–10087.
- [190] B. Herzigkeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, *Masterarbeit* **2014**.
- [191] R. T. Skerlj, D. Bogucki, G. J. Bridger, *Synlett* **2000**, *10*, 1488.
- [192] R. T. Skerlj, Y. Zhou, T. Wilson, G. J. Bridger, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1407.
- [193] I. Kers, I. Macsari, G. Csjernyik, M. Nylöf, K. Skogholm, L. Sandberg, A. Minidis, T.

- Bueters, J. Malmberg, A. B. Eriksson, P. Lund, E. Venyike, L. Luo, J. Nyström, Y. Besidski, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 6108.
- [194] S. Hintermann, I. Vranesic, H. Allgeier, A. Brülisauer, D. Hoyer, M. Lemaire, T. Moenius, S. Urwyler, S. Whitebread, F. Gasparinia, Y. P. Aubersona, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 903.
- [195] A. Gomila, N. Le Poul, J. Kerbaol, N. Cosquer, S. Triki, B. Douziech, F. Conan, Y. Le Mest, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2238.
- [196] A. Gomila, N. Le Poul, N. Cosquer, J. Kerbaol, J. Noël, M. T. Reddy, I. Jabin, O. Reinaud, F. Conan, Y. Le Mest, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11516-11518.
- [197] W. J. Pitts, J. Kempson, J. Guo, J. Das, C. M. Langevine, S. H. Spergel, S. H. Watterson, 2006/122137 A1, 1,6-Dihydro-1,3,5,6-tetraaza-as-indacene based tricyclic compounds and pharmaceutical compositions comprising same as inhibitors of IKK enzyme activity, **2006**, 1.
- [198] H. Staats, F. Eggers, O. Haß, F. Fahrenkrug, J. Matthey, U. Lüning, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *28*, 4777-4792.
- [199] S. H. Watterson, C. M. Langevine, K. Van Kirk, J. Kempson, J. Guo, S. H. Spergel, J. Das, R. V. Moquin, A. J. Dyckman, D. Nirschl, K. Gregor, M. A. Pattoli, X. Yang, K. W. McIntyre, G. Yang, M. A. Galella, H. Booth-Lute, L. Chen, Z. Yang, D. Wang-Iverson, M. McKinnon, J. H. Dodd, J. C. Barrish, J. R. Burke, W. J. Pitts, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 7006–7012.
- [200] M. P. Trova, A. Wissner, US5208247 A, Pyridinium compounds which are useful as antagonists of platelet activating factor, **1993**, Example 13.
- [201] J. M. McGrath, M. D. Pluth, *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (2), 711–719.
- [202] R. Bonomi, G. Saielli, U. Tonellato, P. Scrimin, F. Mancin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (32), 11278–11279.
- [203] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277-1291.
- [204] M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 334–337.
- [205] W. I. O'Malley, E. H. Abdelkader, M. L. Aulsebrook, R. Rubbiani, C. Loh, M. R. Grace, L. Spiccia, G. Gasser, G. Otting, K. L. Tuck, B. Graham, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1674-1682.

- [206] H. Konno, T. Sato, Y. Saito, I. Sakamoto, K. Akaji, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *25*, 5127-5132.
- [207] M. Starck, L. Charbonnière, R. Ziessel, *Synthesis* **2013**, *45* (6), 837-844.
- [208] T. N. Sorrell, D. L. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6013-6018.
- [209] H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. G. Eldabaja, O. Elbjeirami, M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7489-7501.
- [210] T. Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, T. R. Cundari, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5823-5830.
- [211] J. He, Y.-G. Yin, T. Wu, D. Li, X.-C. Huang, *Chem. Commun.* **2006**, *27*, 2845-2847.
- [212] M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, M. W. A. Gonser, O. Elbjeirami, T. Grimes, T. R. Cundari, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8200-8210.
- [213] K. D. Thomas, A. V. Adhikari, N. S. Shetty, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 3803-3810.
- [214] R. Wang, Z. Zeng, B. Twamley, M. M. Piekarski, J. M. Shreeve, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 655.
- [215] A. Flohr, C. Riemer, Hoffmann-La Roche Inc., *US 2006/0019949 A1* **2006**.
- [216] B. Spingler, P. M. Antoni, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6617-6622.
- [217] Q.-Q. Wang, R. A. Begum, V. W. Daya, K. Bowman-James, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 8786-8793.
- [218] W. G. Haanstra, W. L. Driessen, R. A. G. de Graaff, G. C. Sebregts, J. Suriano, J. Reedijk, U. Turpeinen, R. Hämäläinen, J. S. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189* (2), 243-251.
- [219] P. López, C. G. Seipelt, P. Merklings, L. Sturz, J. Álvarez, A. Dölle, M. D. Zeidler, S. Cerdán, P. Ballesteros, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 517-527.
- [220] M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 334-337.
- [221] Y.-S. Li, J.-L. Liao, K.-T. Lin, W.-Y. Hung, S.-H. Liu, G.-H. Lee, P.-T. Chou, Y. Chi, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10054-10060.
- [222] A. Maleckis, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6618-6625.
- [223] E. A. Ünal, D. Wiedemann, J. Seiffert, J. P. Boyd, A. Grohmann, *Tetrahedron* **2012**, *53* (1), 54-55.

- [224] E. A. Ünal, Technische Universität Berlin, *Dissertation* **2012**.
- [225] A. Soheili, J. Albaneze-Walker, J. A. Murry, P. G. Dormer, D. L. Hughes, *Org. Lett.* **2003**, *5* (22), 4191-4194.
- [226] I. Riddleton, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982.
- [227] S. T. Li, B. Braun-Cula, S. Hoof, C. Limberg, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 544-560.
- [228] J. Bucher, T. Stöber, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1686-1690.
- [229] P. LaBeaume, K. Wager, D. Falcone, J. Li, V. Torchilin, C. Castro. C. Holewa, A. E. Kallmerten, G. B. Jones, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*(17), 6292-6300.
- [230] M. J. Robins, I. Nowak, V. K. Rajwanshi, K. Miranda, J. F. Cannon, M. A. Peterson, G. Andrei, R. Snoeck, E. De Clercq, J. Balzarini, *J. Med. Chem.* **2007**, *50* (16), 3897-3905.
- [231] N. P. Tilmans, C. J. Krusemark, P. A. B. Harbury, *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21* (6), 1010-1013.
- [232] S. Kotha, V. R. Shah, K. Mandal, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1159-1172.
- [233] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73.
- [234] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [235] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [236] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98-109.
- [237] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [238] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463-1473.
- [239] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [240] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [241] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [242] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [243] A. Hellweg, C. Hattig, S. Hofener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587.
- [244] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [245] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.

-
- [246] K. Eichkorn, H. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-290.
- [247] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [248] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740-1747.
- [249] S. Kozuch, D. Gruzman, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20801-20808.
- [250] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- [251] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3-8.
- [252] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8.
- [253] X-Area, Version 1.44. *Program Package for Single Crystal Measurements*, STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Germany, 2008.
- [254] Diamond - *Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact* - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- [255] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466-470.
- [256] Persistence of Vision Pty. Ltd. (**2004**), Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6), [Computer software].
- [257] W. Schöniger, *Microchim. Acta* **1955**, *43*, 1, 123.

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren der HCl-Quenches - PMP

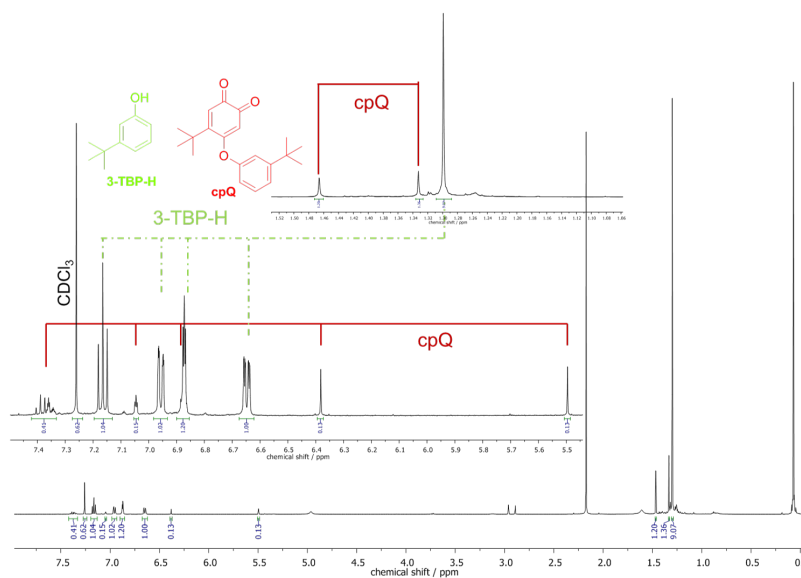


Abb. 8.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **dmPMP**; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

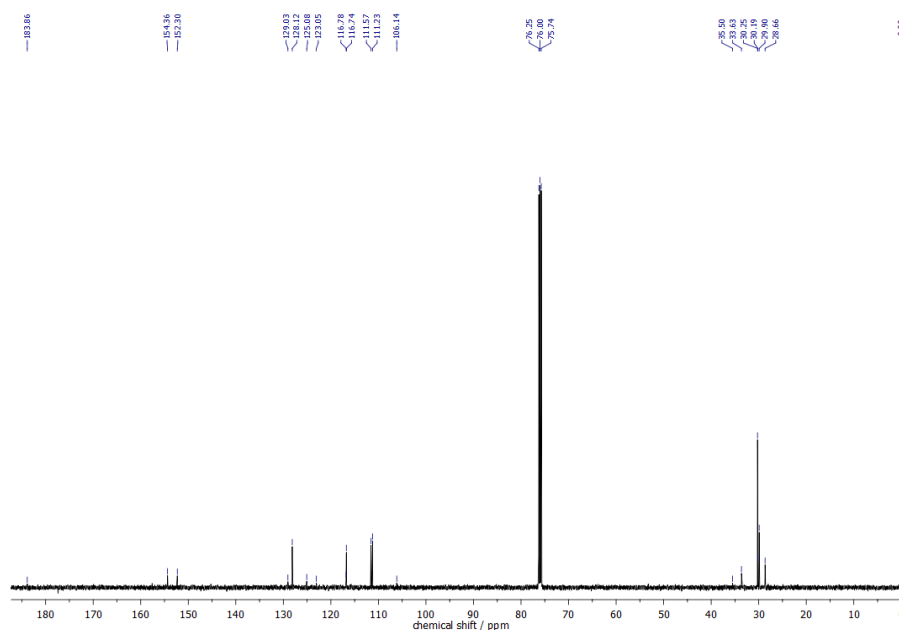


Abb. 8.2: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **dmPMP**; gemessen in CDCl_3 .

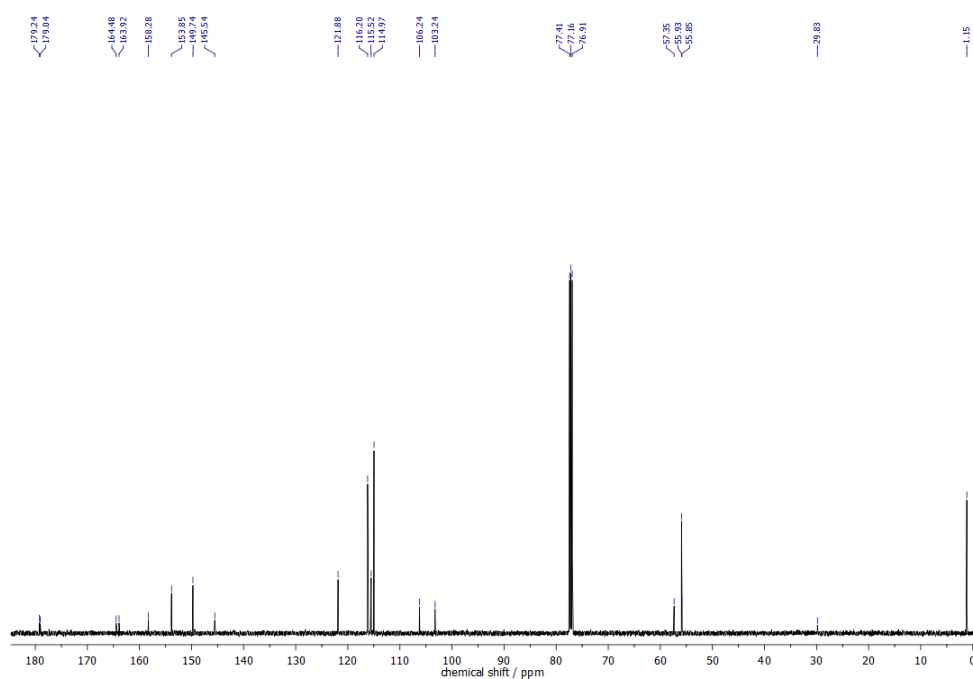


Abb. 8.3: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **PMP**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

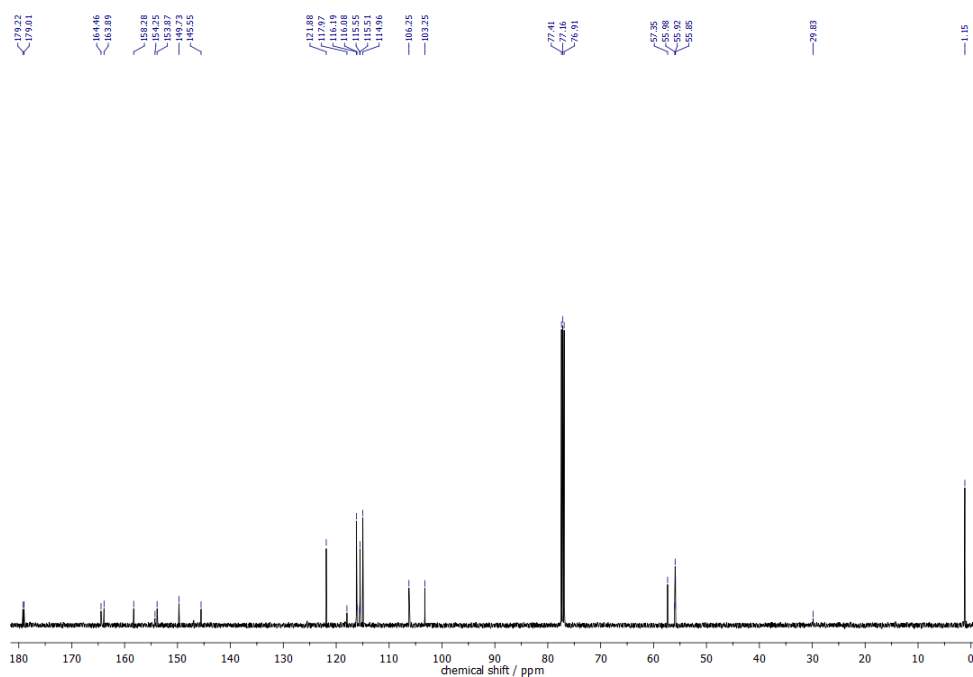


Abb. 8.4: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **PMP** nach 3 h; gemessen in CDCl_3 .

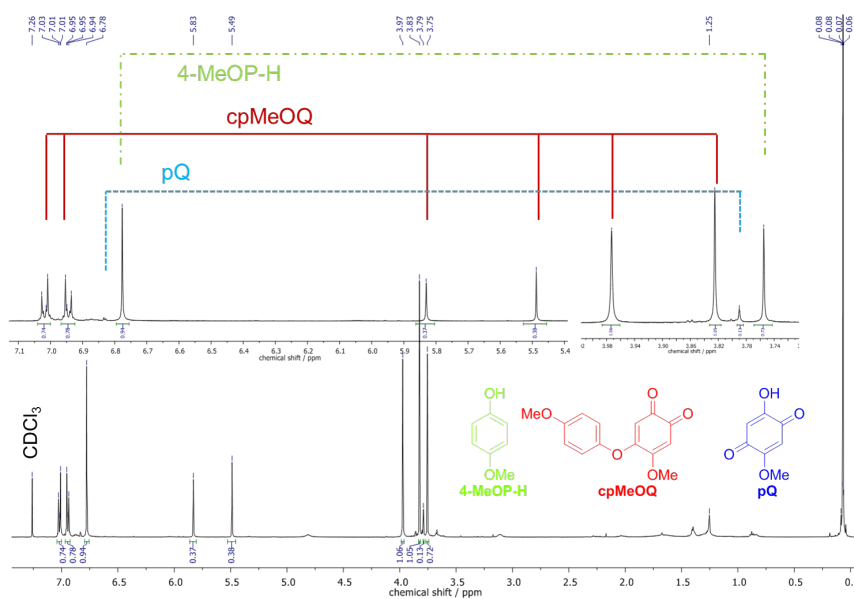


Abb. 8.5: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **dmPMP** nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

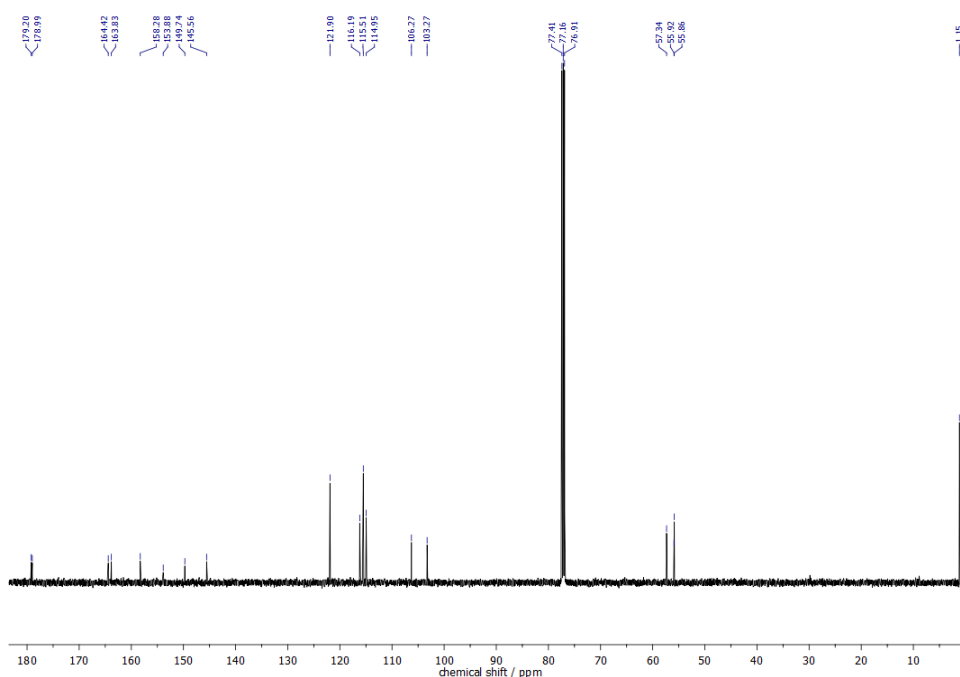


Abb. 8.6: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **dmPMP**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

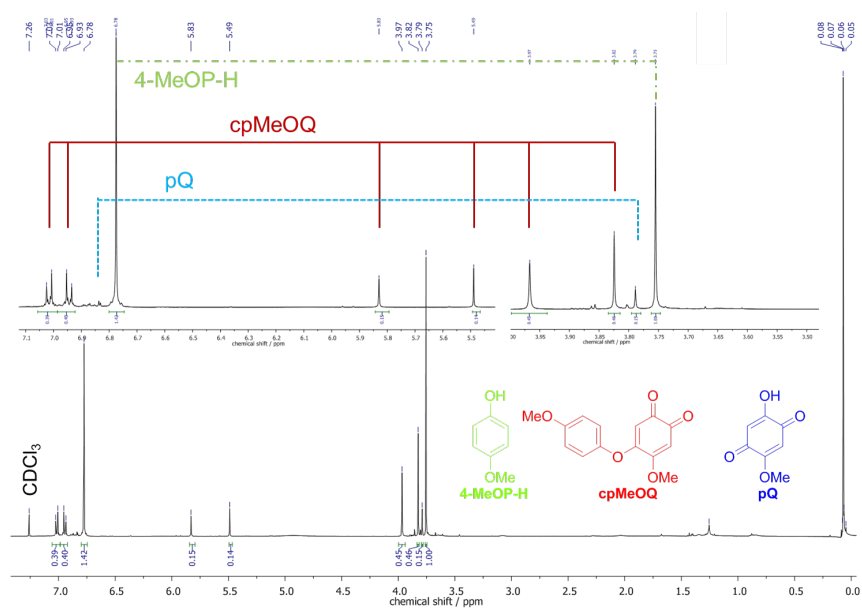


Abb. 8.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **dmPMP** nach 3 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

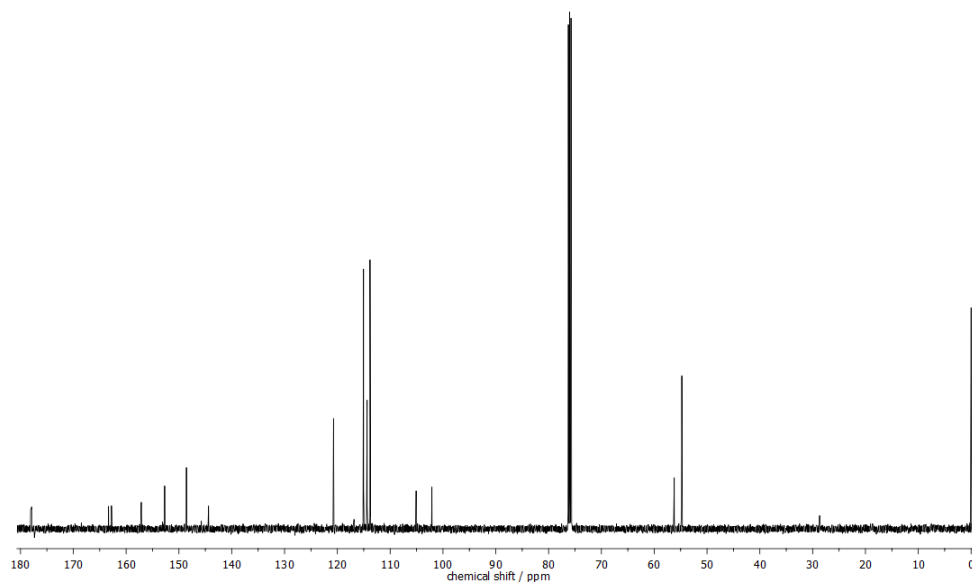


Abb. 8.8: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **dmPMP**; gemessen in CDCl_3 nach 3 h.

8.2 Spektren zur Gleichgewichtsreaktion und Peroxospezies - PMP

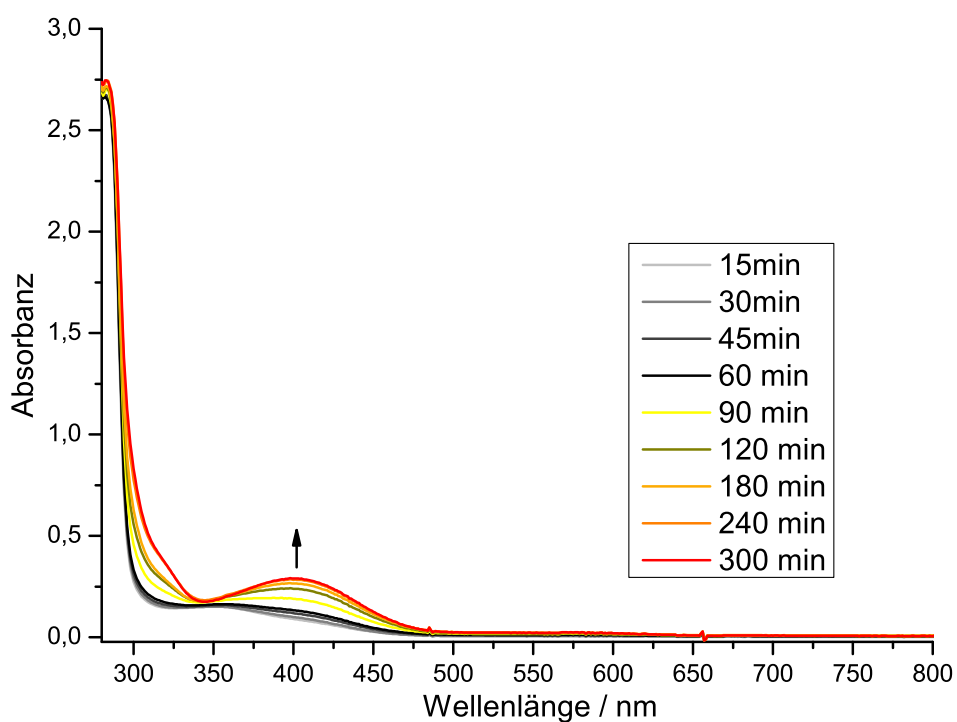


Abb. 8.9: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 µM-Lösung von **7** in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; l = 1 mm.

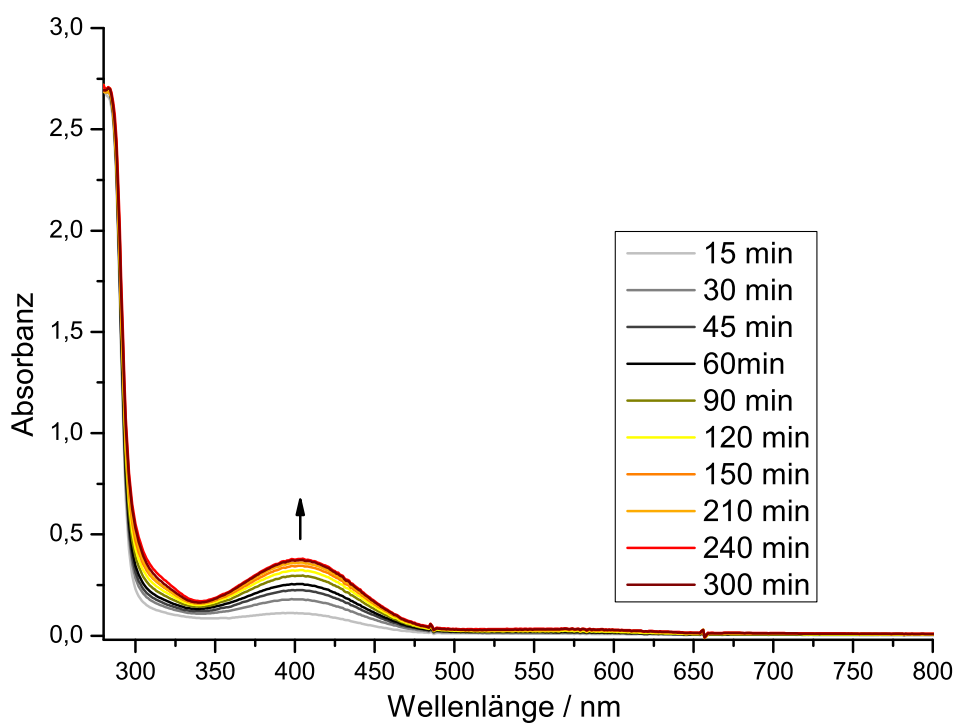


Abb. 8.10: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 µM-Lösung von **CuP** in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; l = 1 mm.

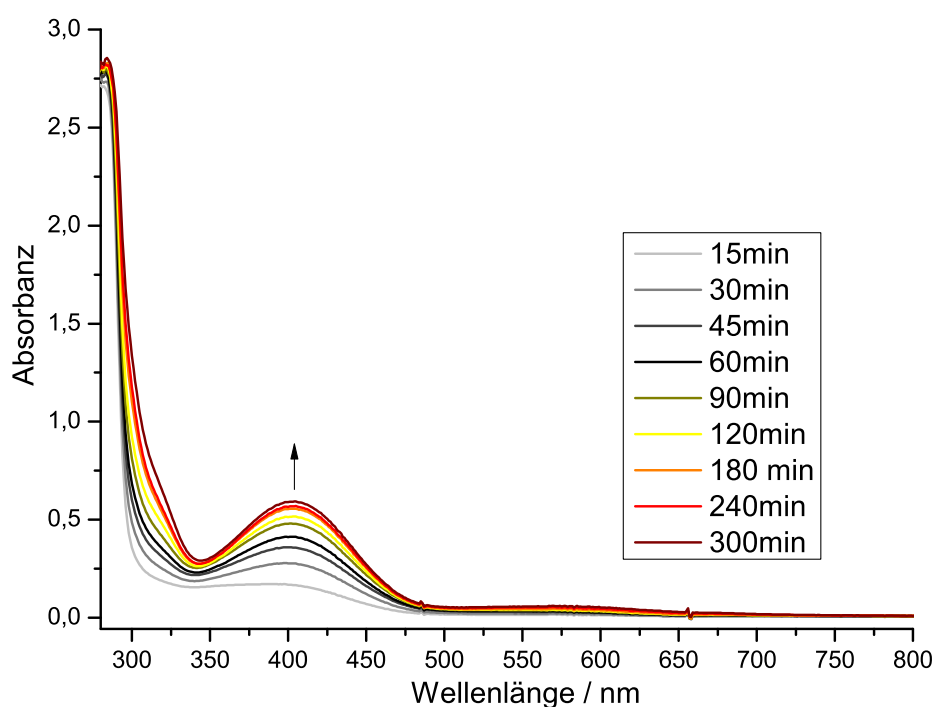


Abb. 8.11: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 250 µM-Lösung des homoleptischen **PMP**-Komplexes und einer 250 µM-Lösung von **CuP** in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; l = 1 mm.

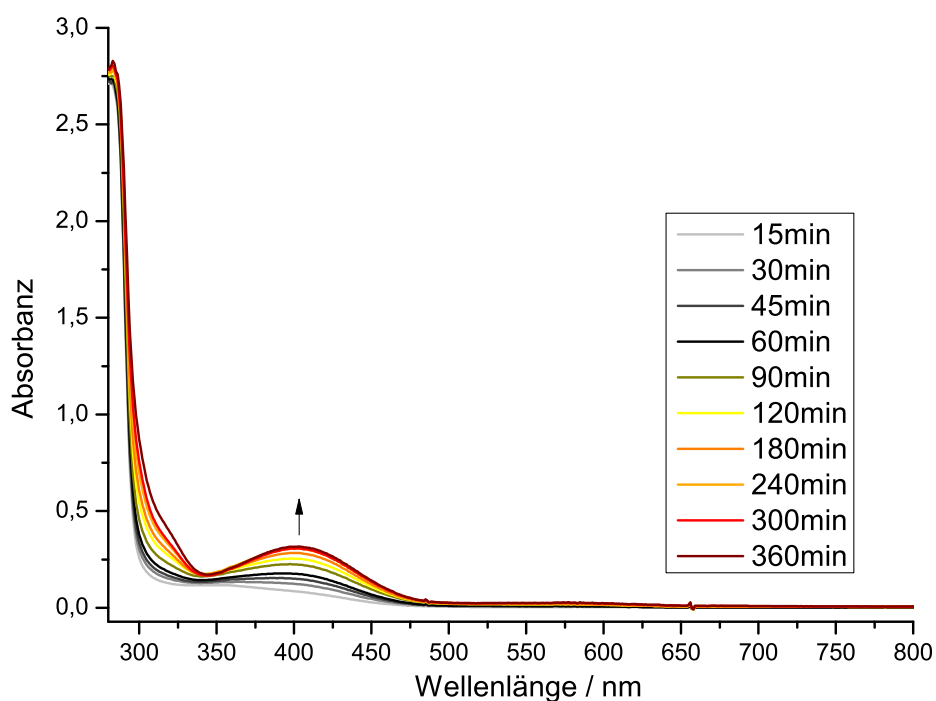


Abb. 8.12: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 250 µM-Lösung des homoleptischen **dmPMP**-Komplexes und einer 250 µM-Lösung von **CuP** in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; l = 1 mm.

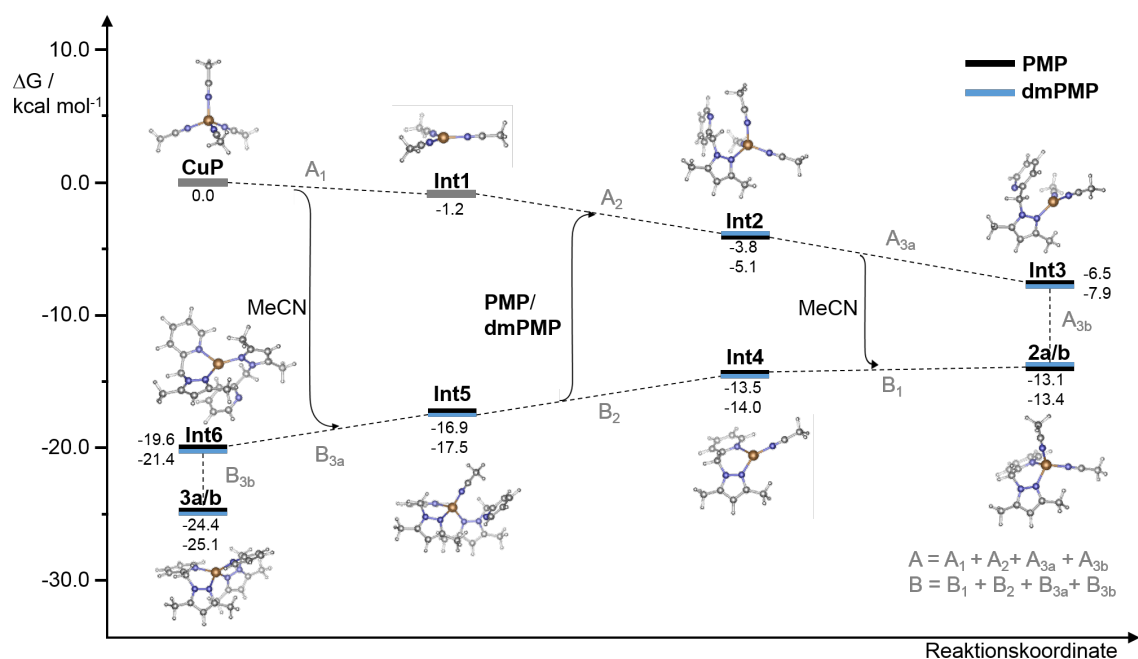


Abb. 8.13: Theoretisch berechnetes Reaktionsprofil für die Gleichgewichtsreaktion zwischen den hetero- und homoleptischen **PMP**-Komplexen mit dem Präkursor **CuP**. Die Ligandenaustauschreaktionen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Alle gezeigten Komplexe sind mit **dmPMP** als Ligand dargestellt.

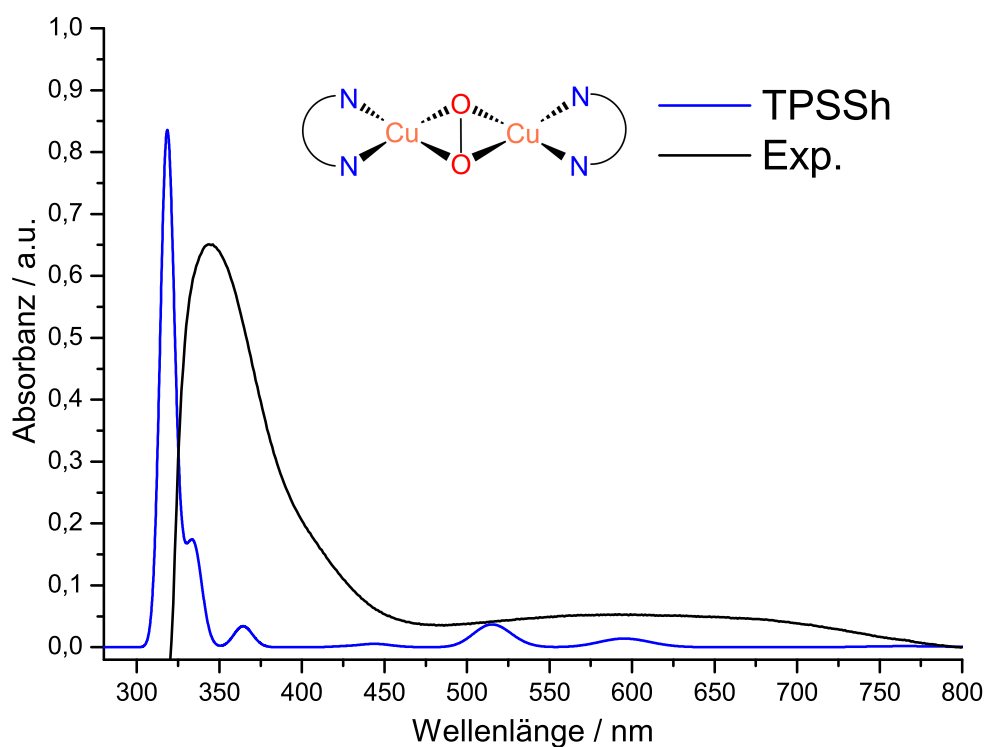


Abb. 8.14: Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxo-Messung für **4**; $l = 1\text{ cm}$.

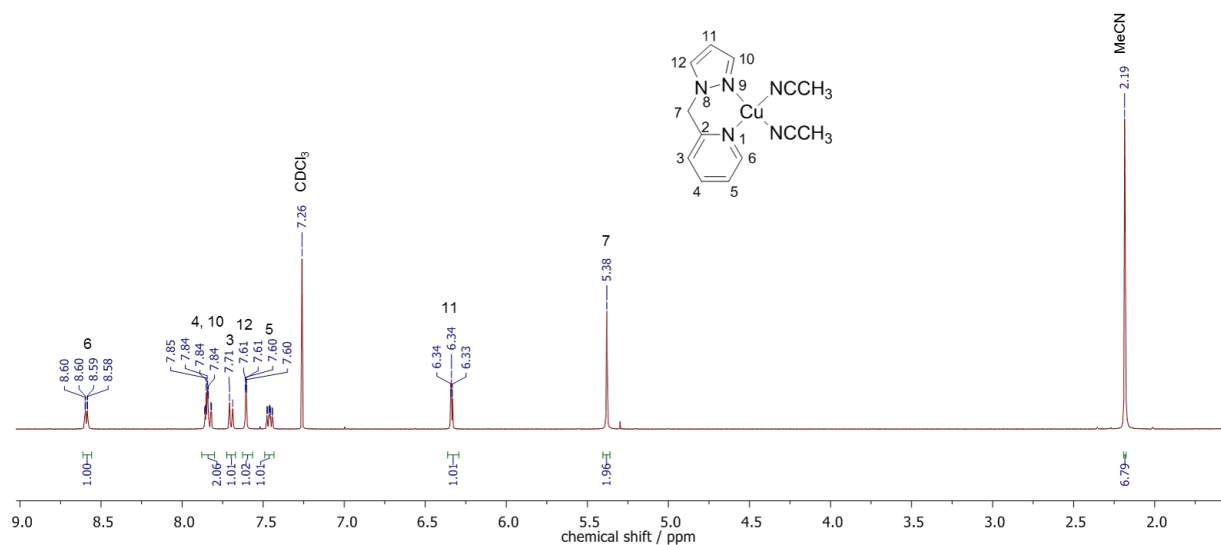


Abb. 8.15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zum heteroleptischen Kupfer(I)-Komplex mit **PMP**-Liganden in CDCl_3 .

8.3 UV/vis- und NMR-Spektren zu den TMP-Systemen

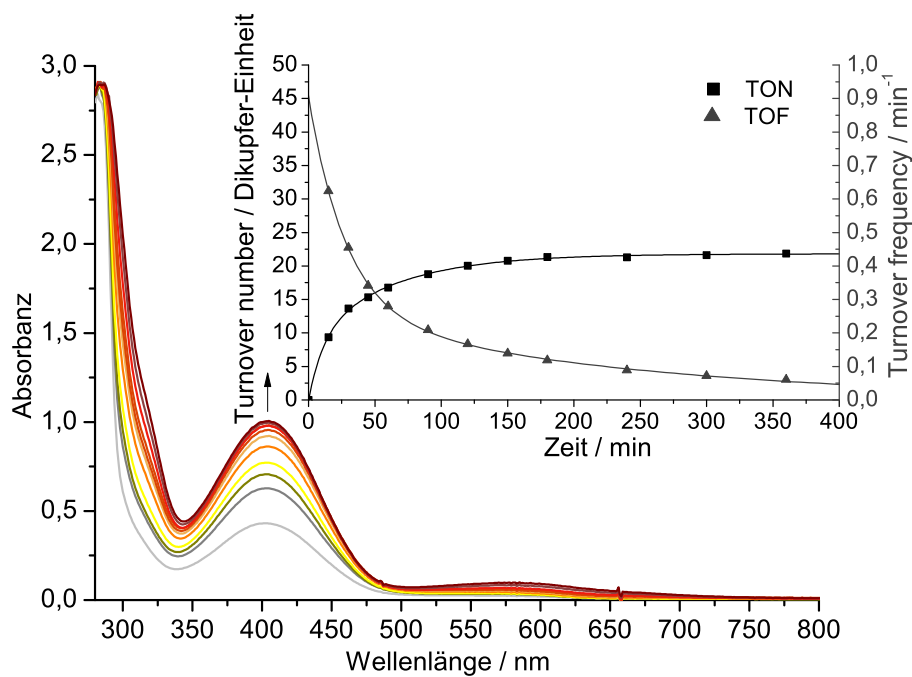


Abb. 8.16: UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

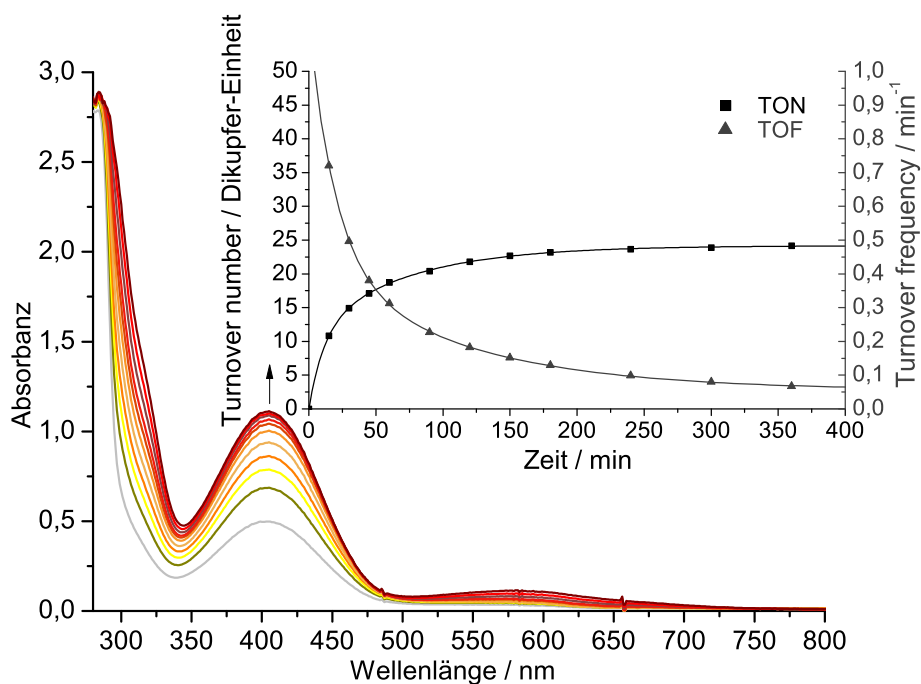


Abb. 8.17: UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; $l = 1$ mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

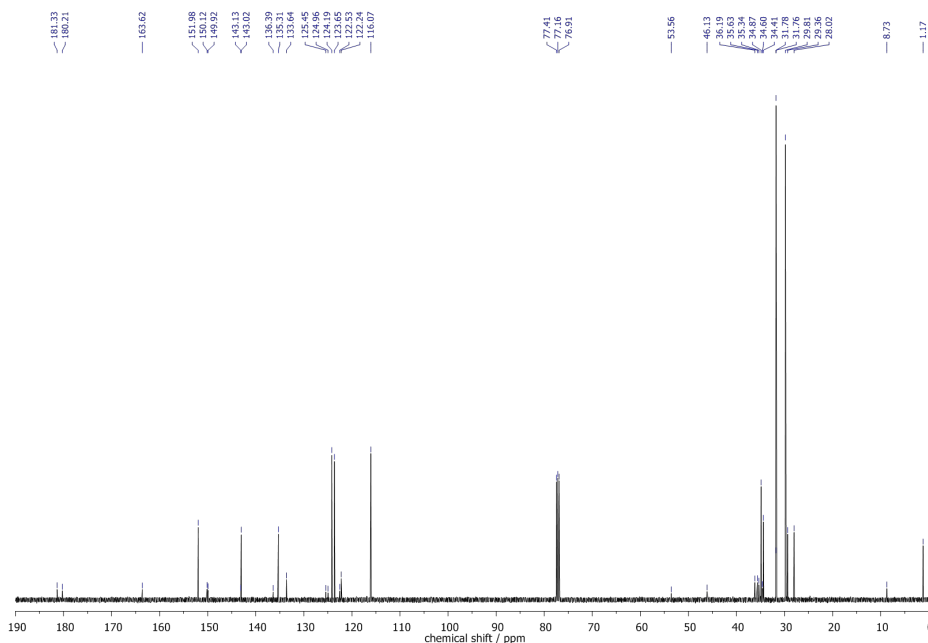


Abb. 8.18: ¹³C-NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP1**; gemessen in CDCl₃ nach 1 h.

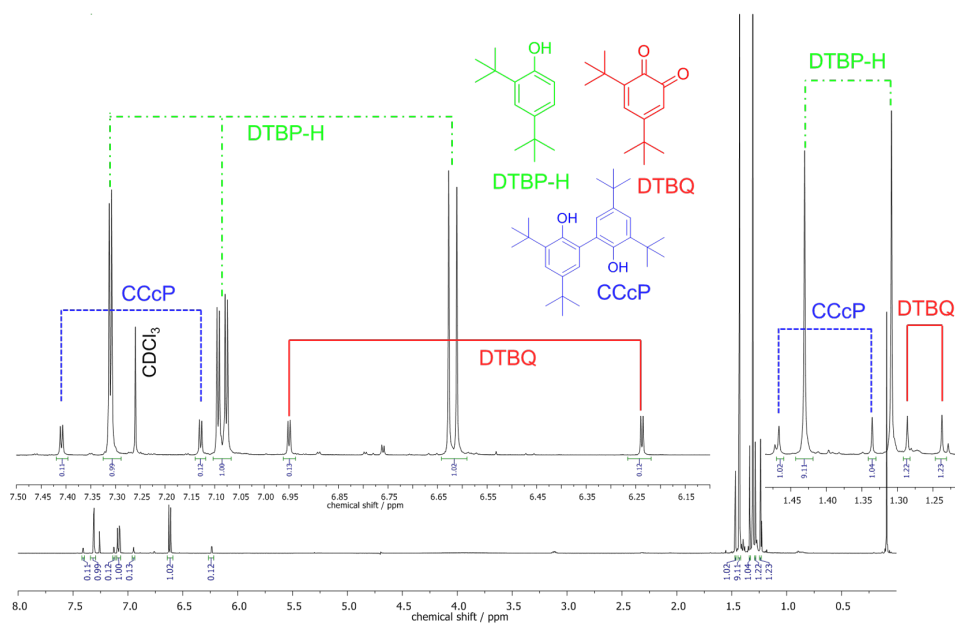


Abb. 8.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP2** nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

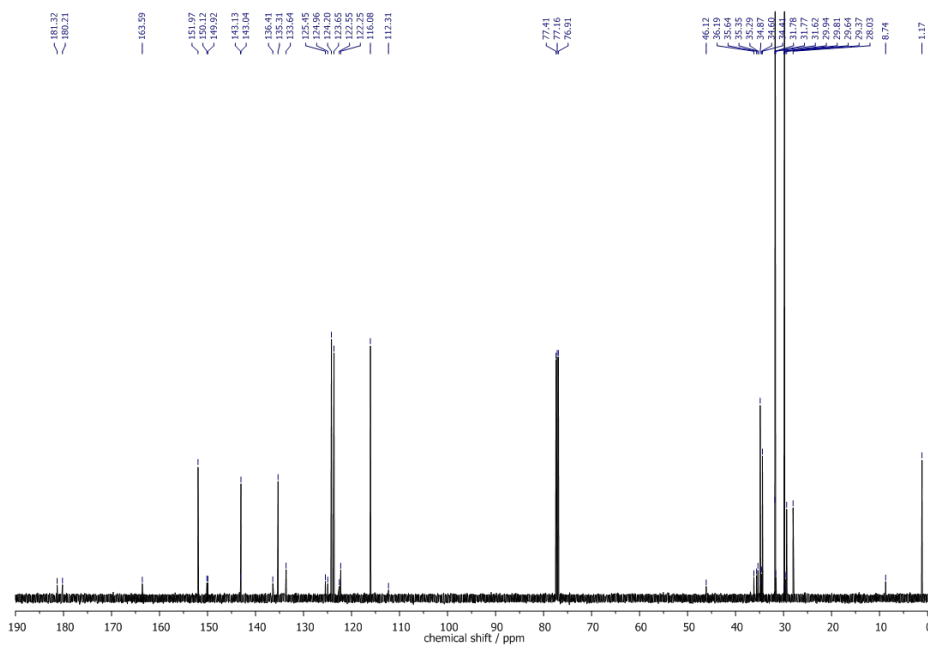


Abb. 8.20: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

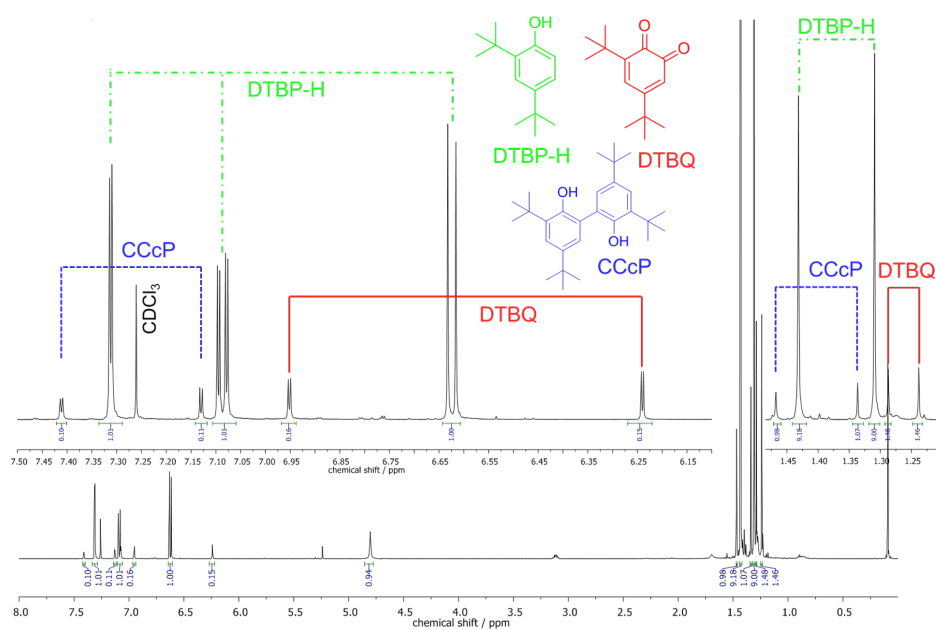


Abb. 8.21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP3** nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Insets: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

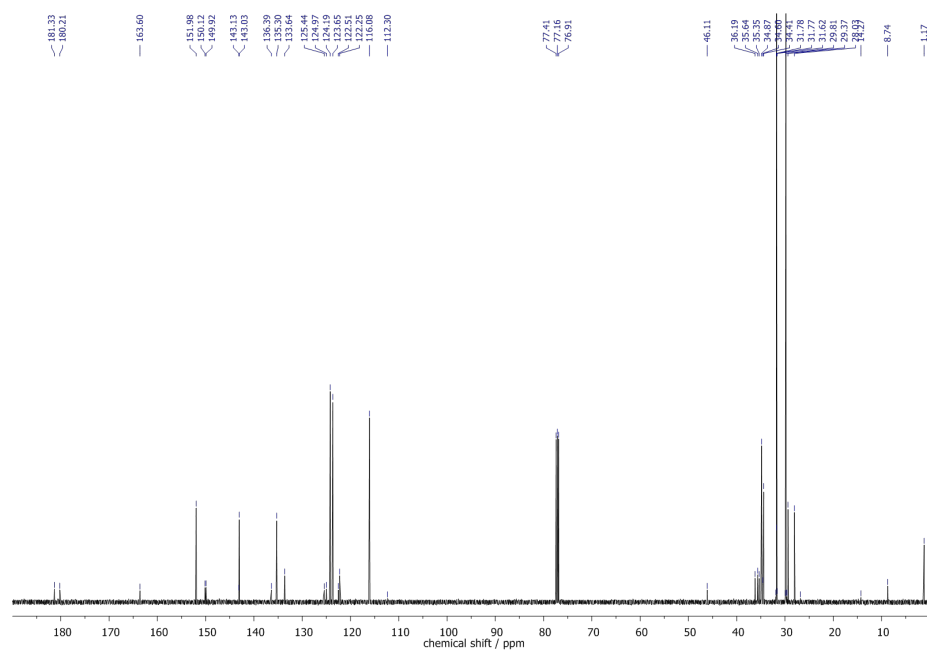


Abb. 8.22: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

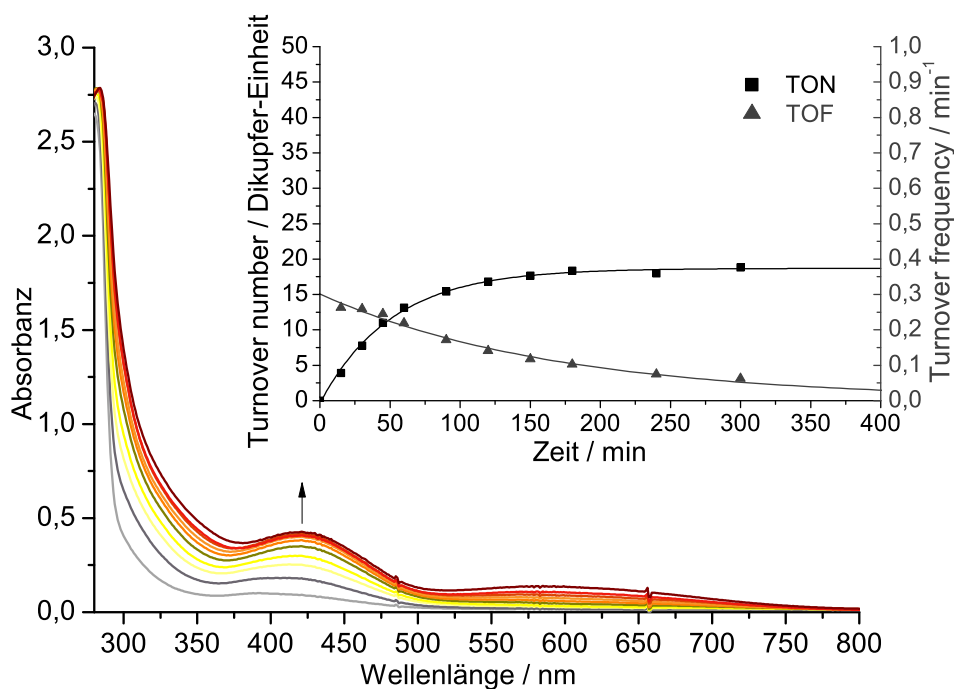


Abb. 8.23: UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; $l = 1$ mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

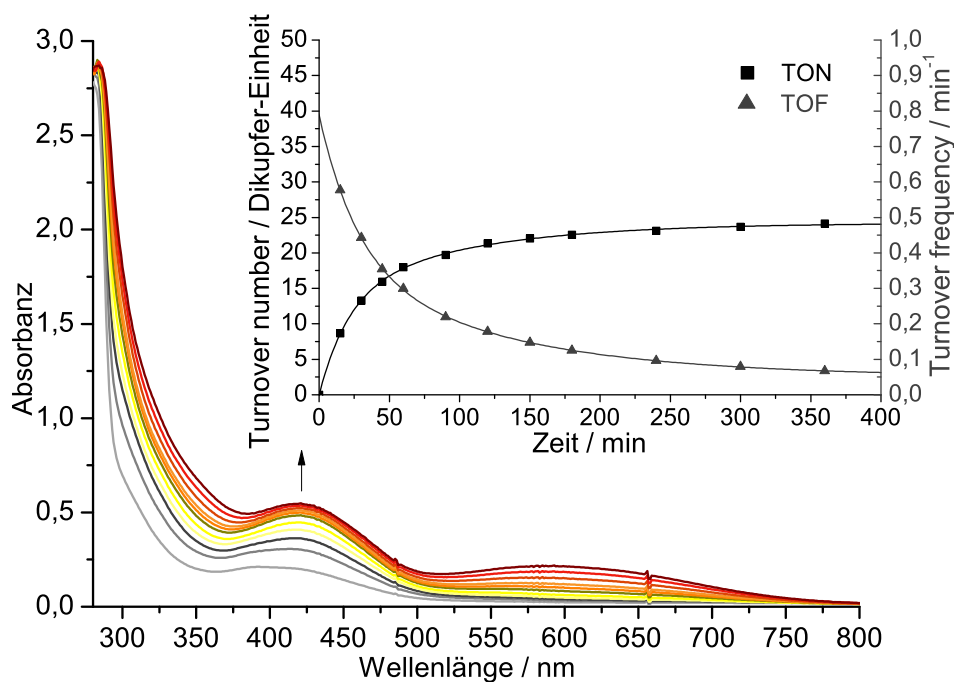


Abb. 8.24: UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; $l = 1$ mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

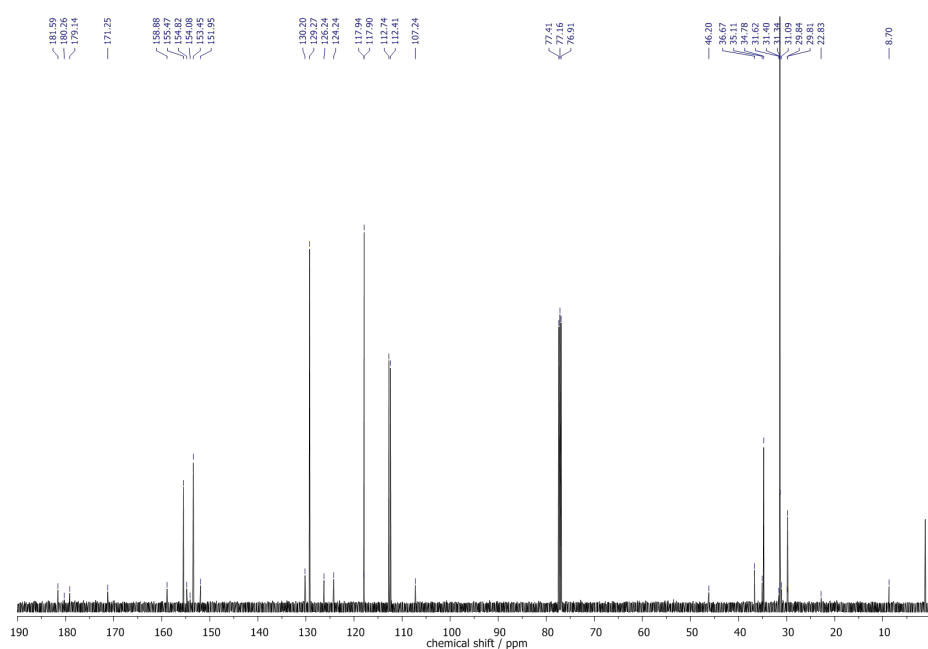


Abb. 8.25: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP1**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

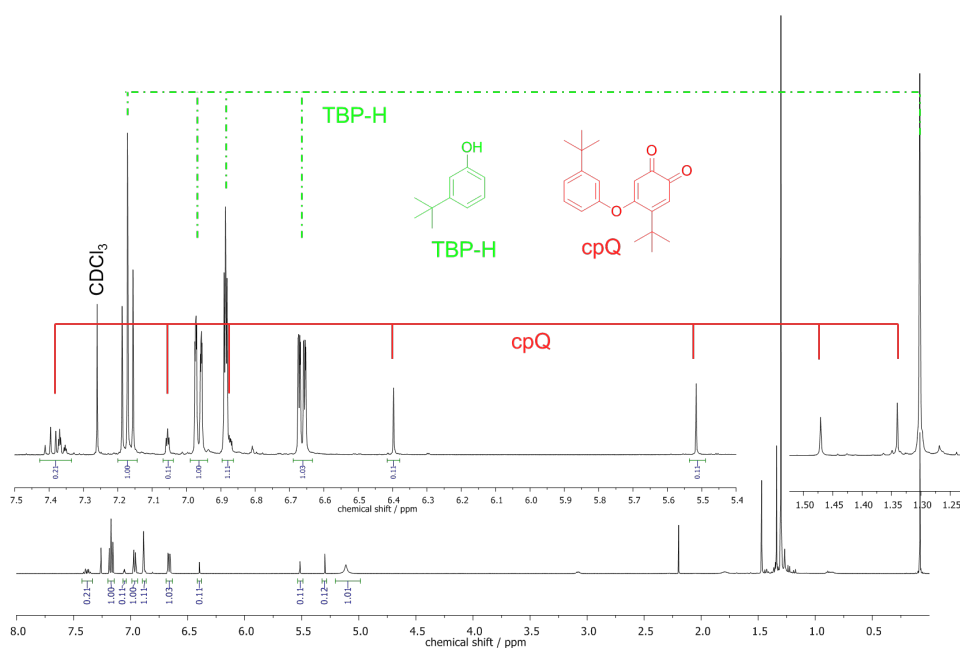


Abb. 8.26: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP2** nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

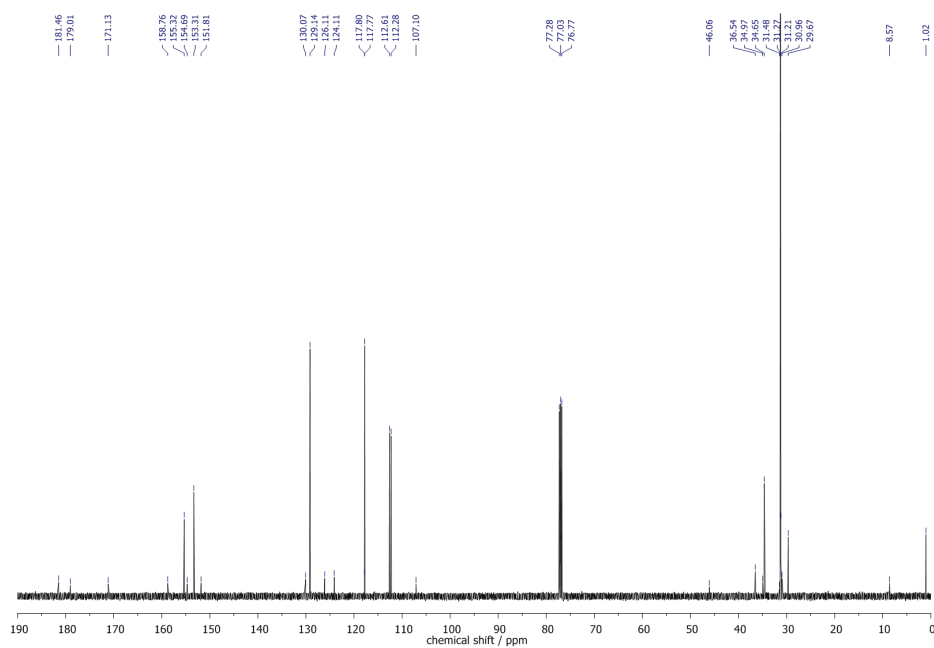


Abb. 8.27: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

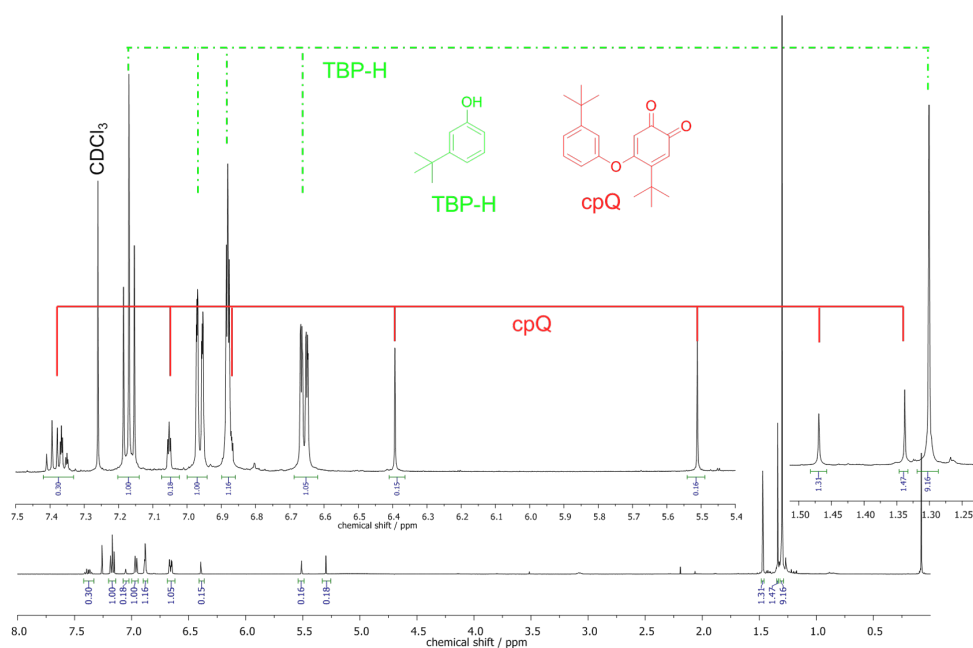


Abb. 8.28: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP3** nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

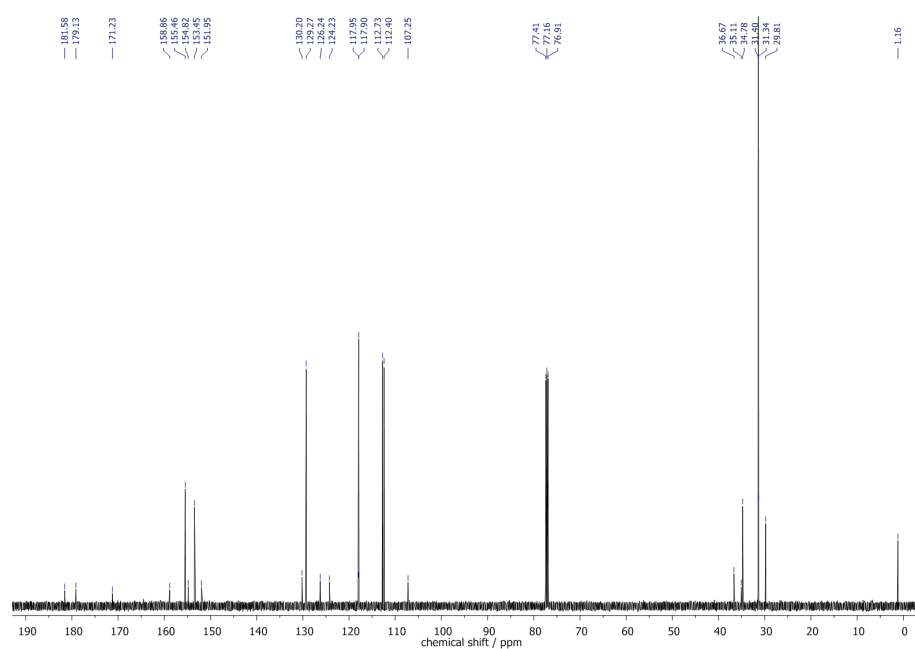


Abb. 8.29: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

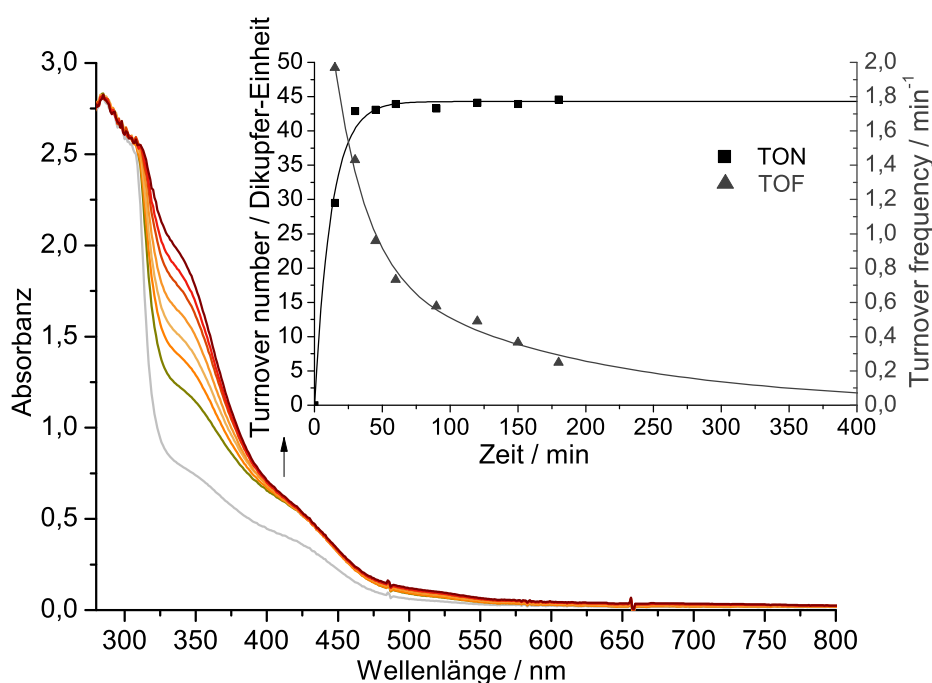


Abb. 8.30: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer $500\ \mu\text{M}$ -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{TMP1}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 4-MeOP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 3 h bei Raumtemperatur; $l = 1\ \text{mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

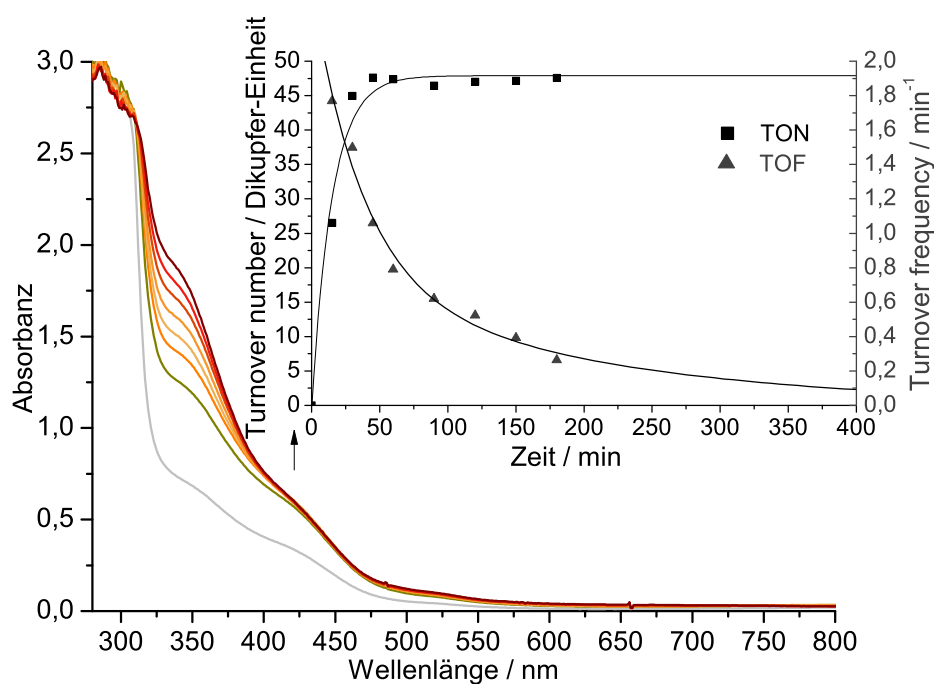


Abb. 8.31: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2\text{TMP3}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 4-MeOP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 3 h bei Raumtemperatur; $l = 1$ mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

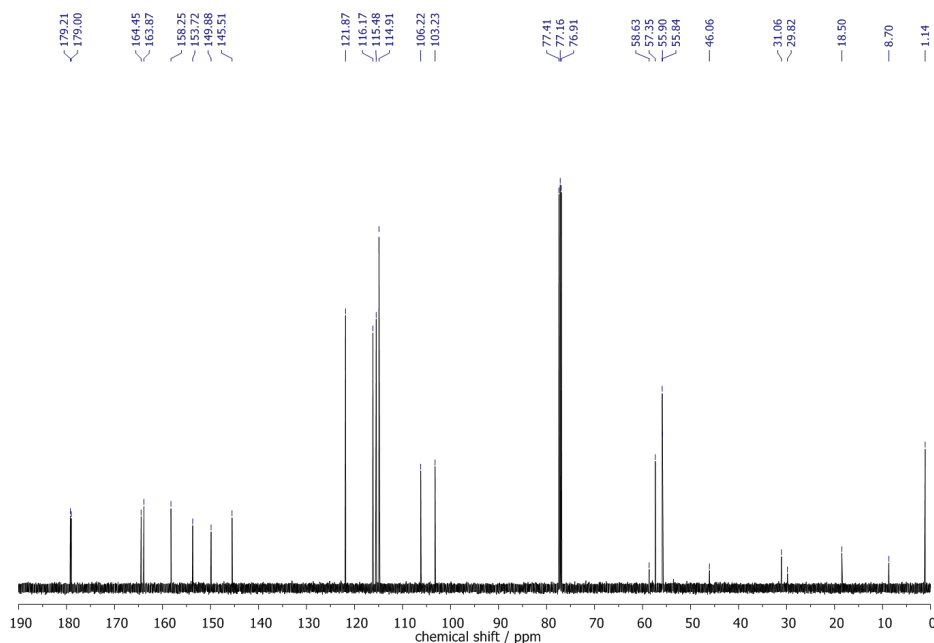


Abb. 8.32: ¹³C-NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP1**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

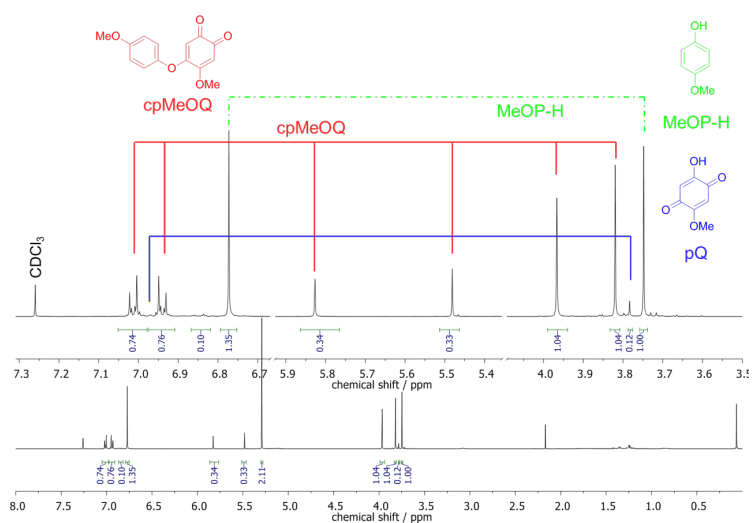


Abb. 8.33: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP1** nach 3 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

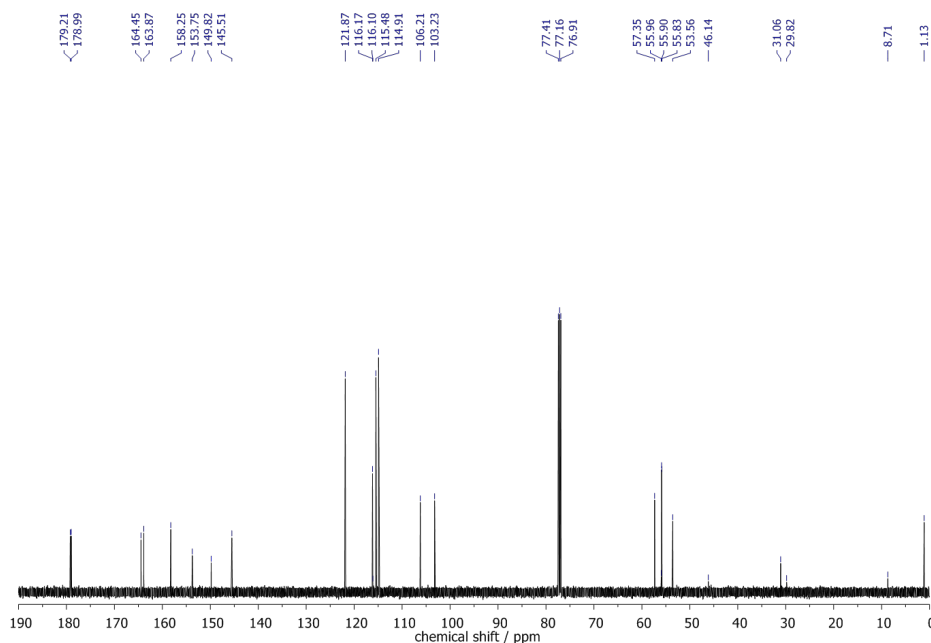


Abb. 8.34: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP1**; gemessen in CDCl_3 nach 3 h.

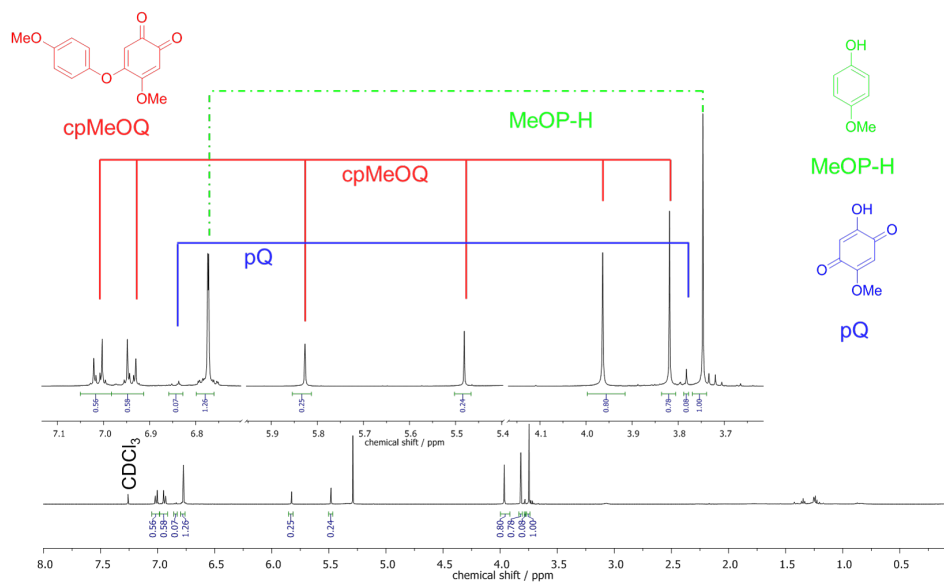


Abb. 8.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

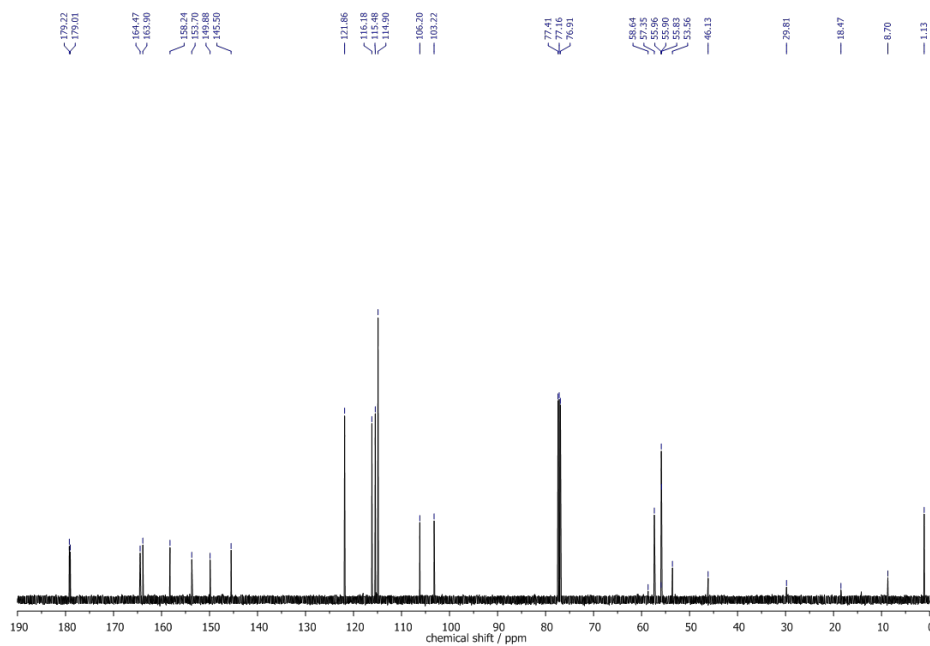


Abb. 8.36: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

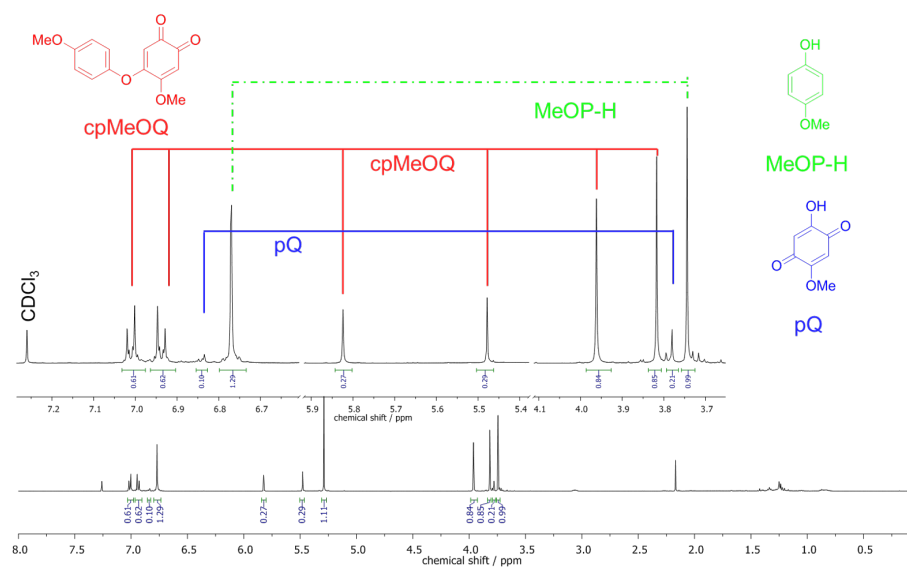


Abb. 8.37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; gemessen in CDCl_3 nach 3 h; Insets: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

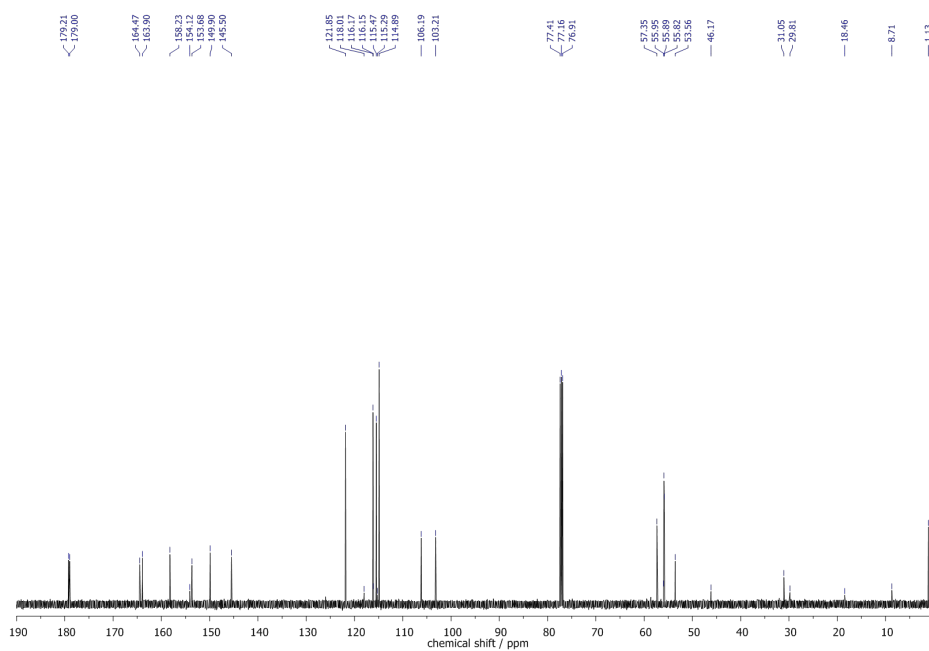


Abb. 8.38: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP2**; gemessen in CDCl_3 nach 3 h.

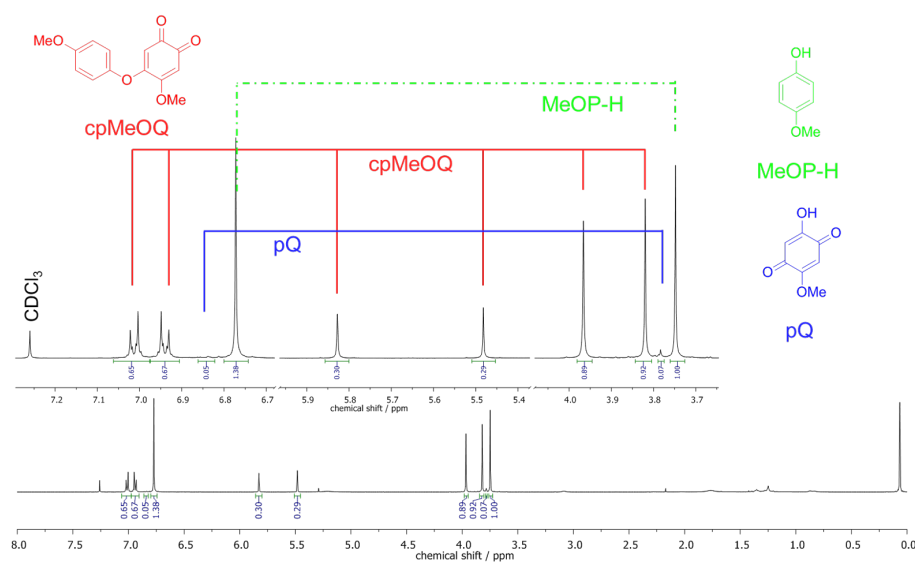


Abb. 8.39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

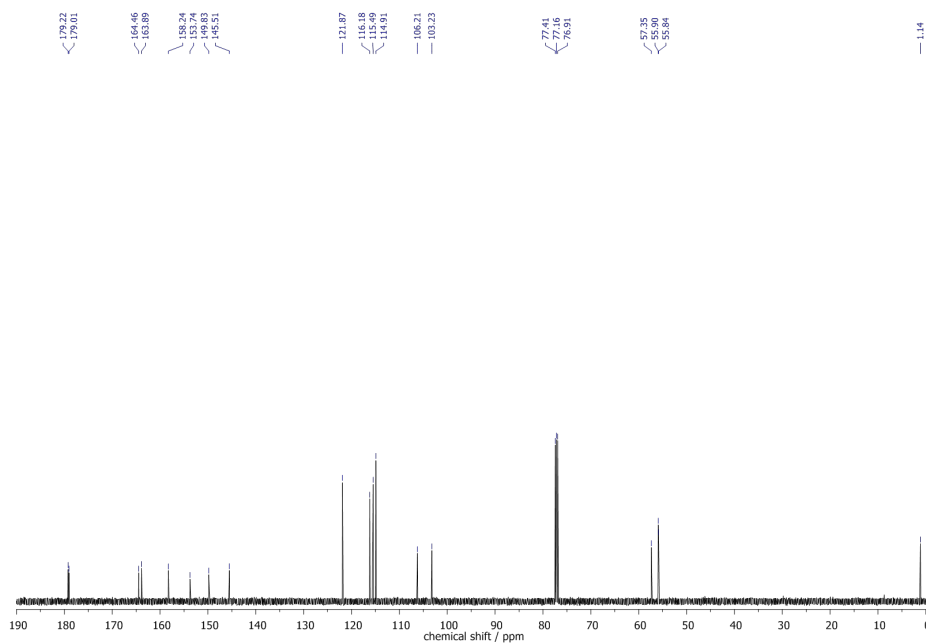


Abb. 8.40: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

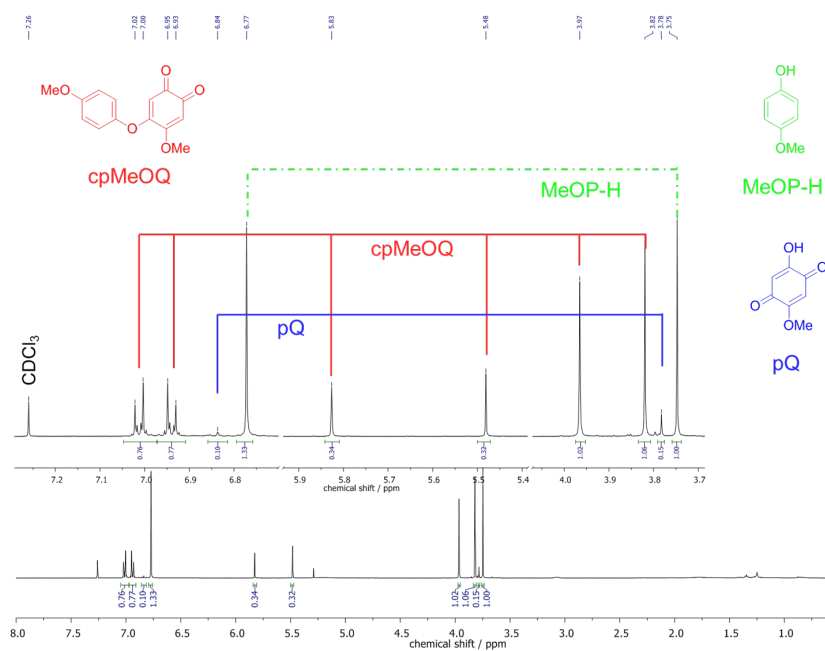


Abb. 8.41: ¹H-NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; gemessen in CDCl₃ nach 3 h; Insets: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

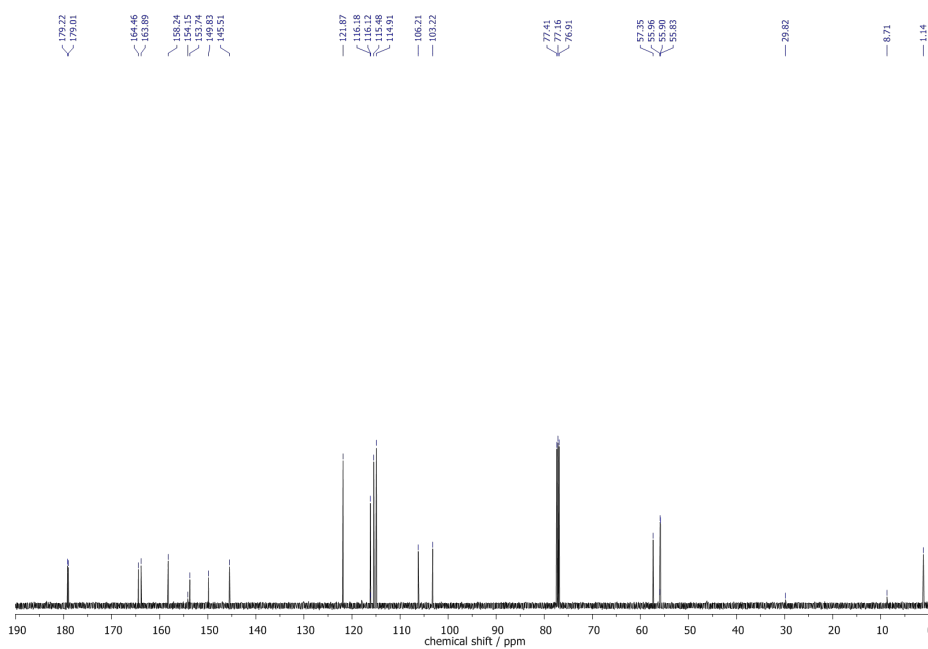


Abb. 8.42: ¹³C-NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem **TMP3**; gemessen in CDCl₃ nach 3 h.

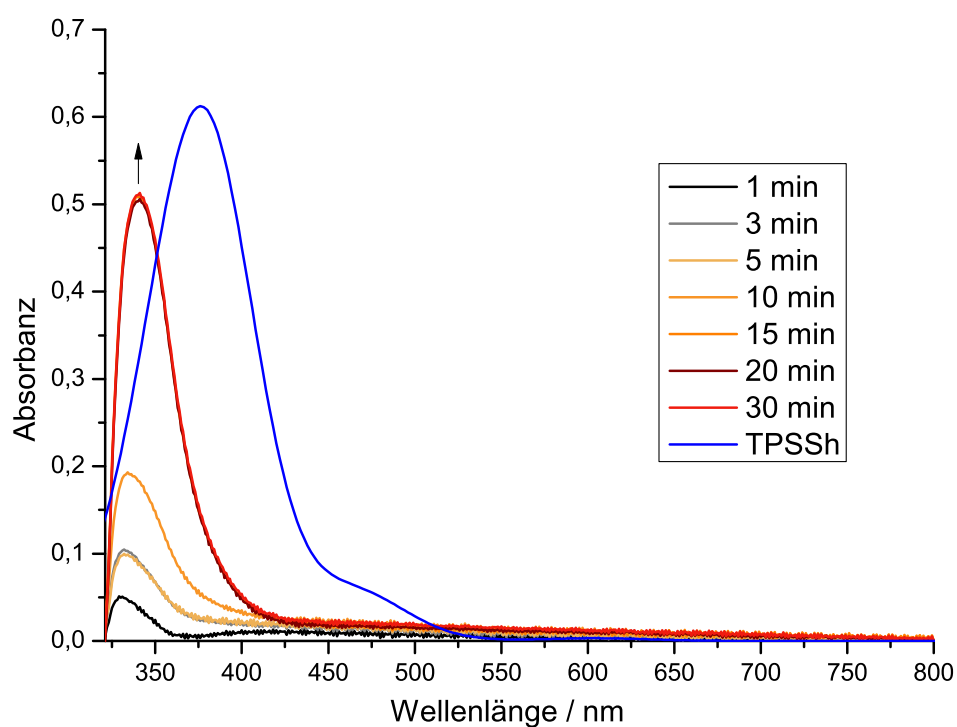


Abb. 8.43: Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxo-Messung für **14**. Die Messung wurde bei -90°C in Aceton mit einer 2 mm-Lösung von **14** durchgeführt; $l = 1\text{cm}$.

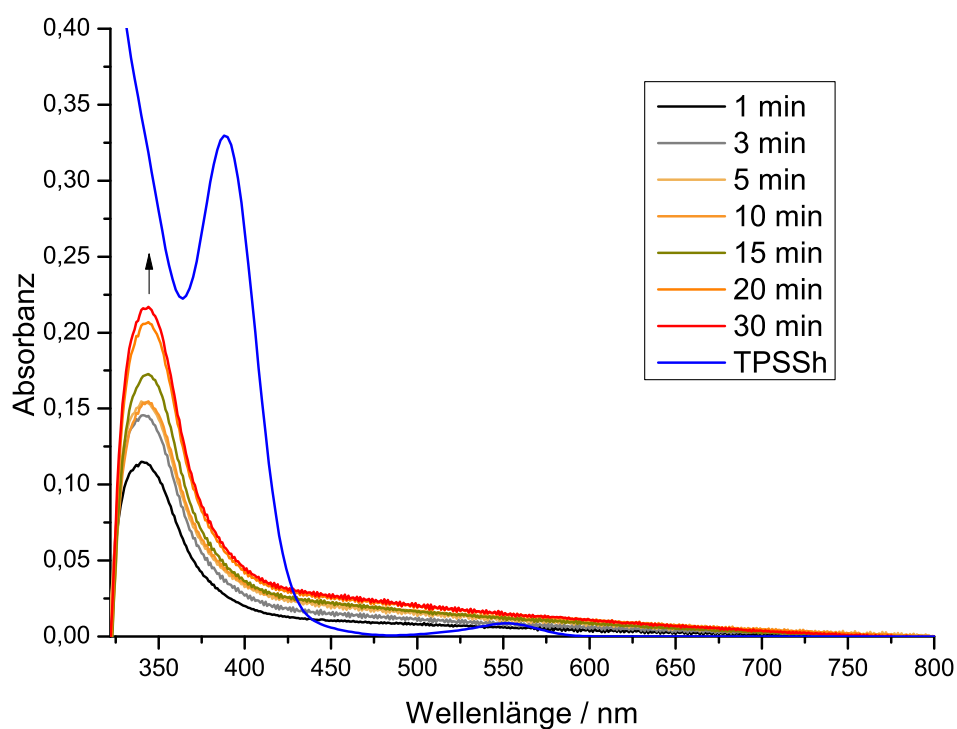


Abb. 8.44: Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxo-Messung für **15**. Die Messung wurde bei -90°C in Aceton mit einer 2 mm-Lösung von **15** durchgeführt; $l = 1\text{cm}$.

8.3.1 Berechnetes IR-Spektrum Cu-CO mit PMP-Liganden

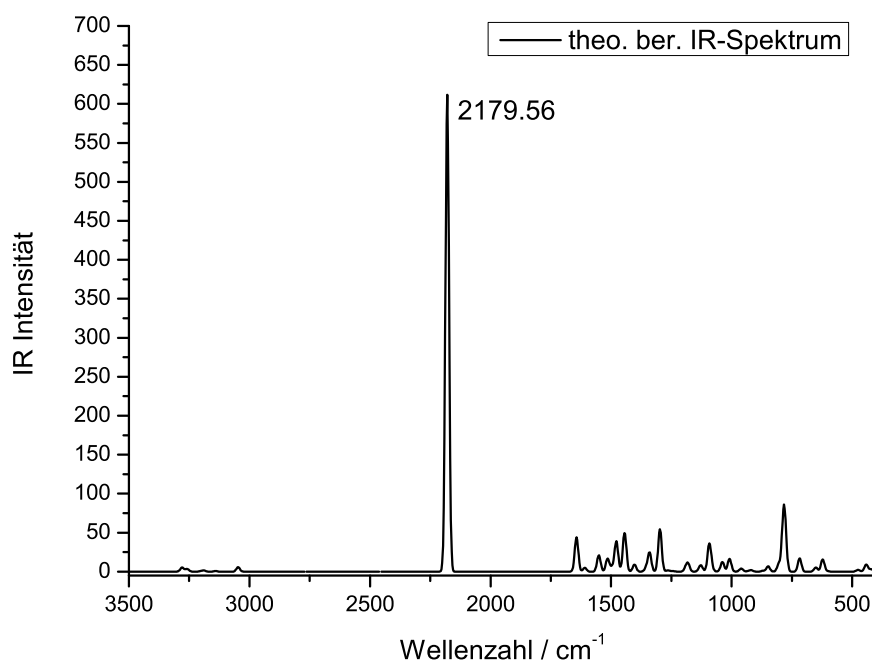


Abb. 8.45: Theoretisch berechnetes IR-Spektrum des CO-Komplexes mit **PMP** als Liganden.

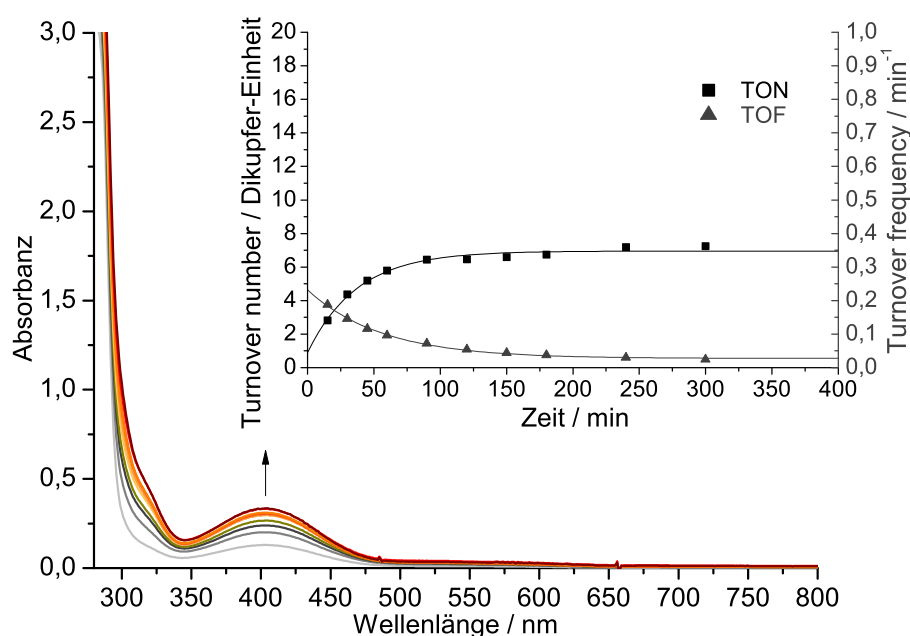
8.3.2 UV/vis-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die pzma-Systeme

Abb. 8.46: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer $500\ \mu\text{M}$ -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 5 h bei Raumtemperatur; $l = 1\ \text{mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

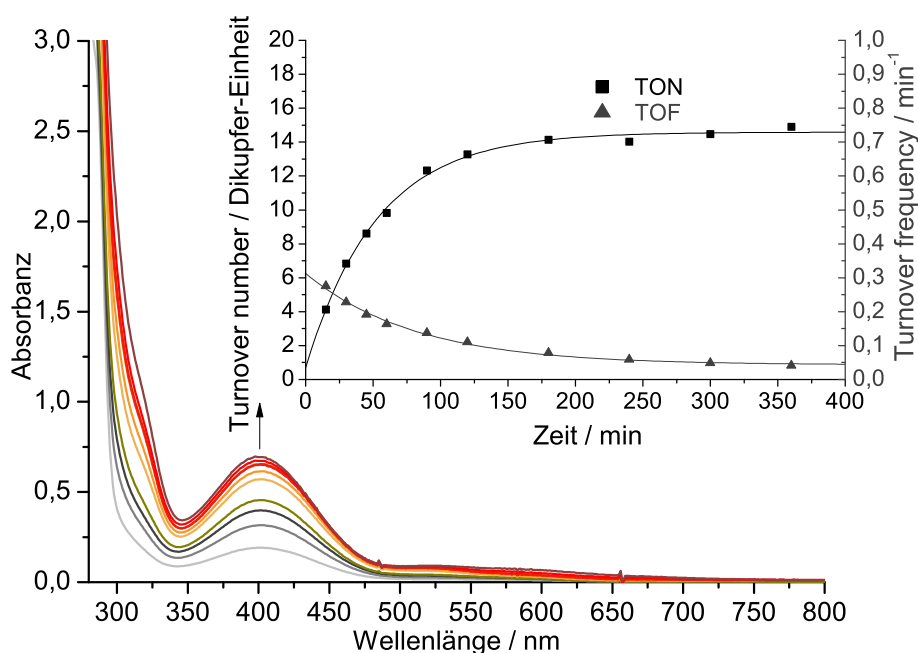


Abb. 8.47: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer $500\ \mu\text{M}$ -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$ in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1\ \text{mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

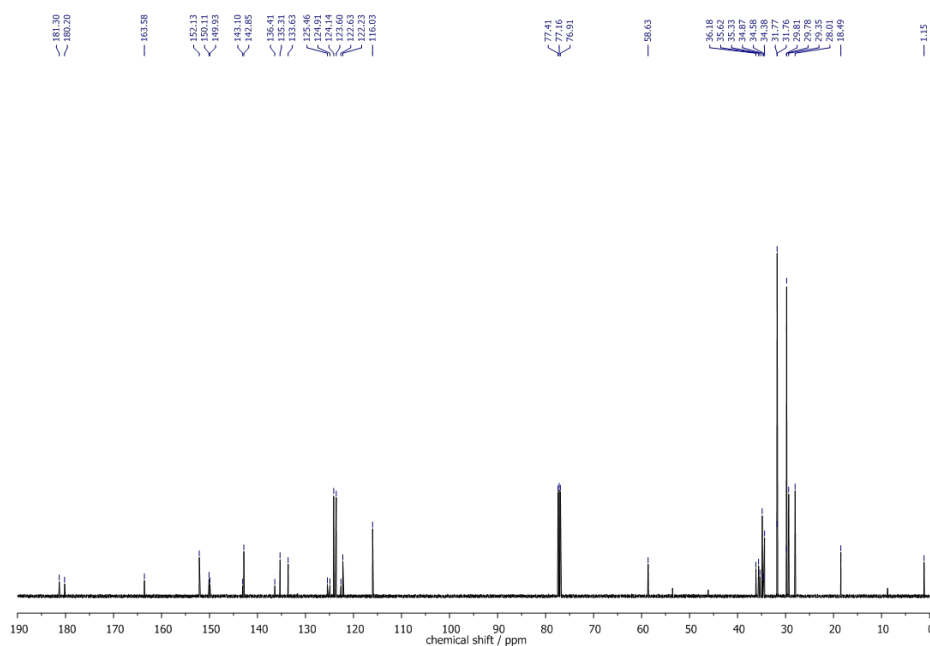


Abb. 8.48: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

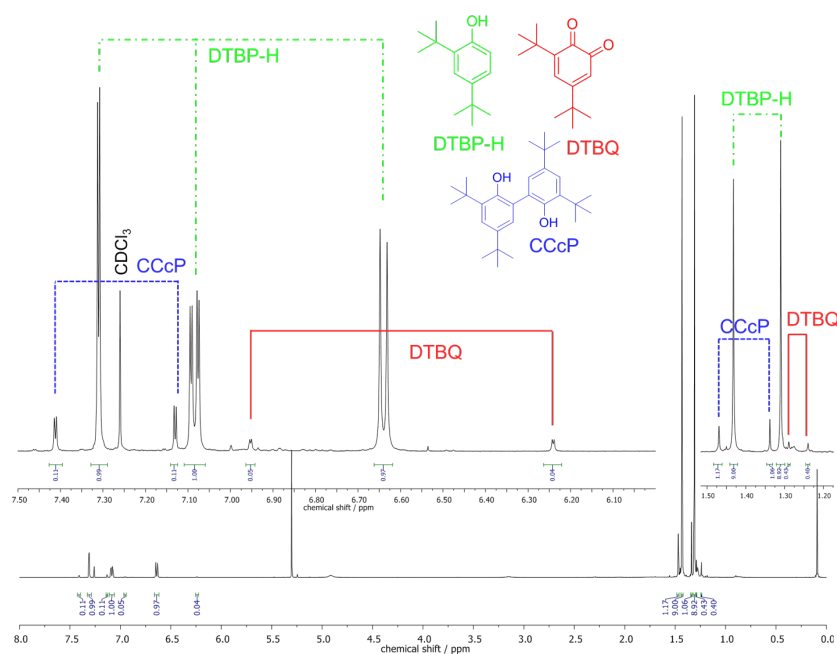


Abb. 8.49: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

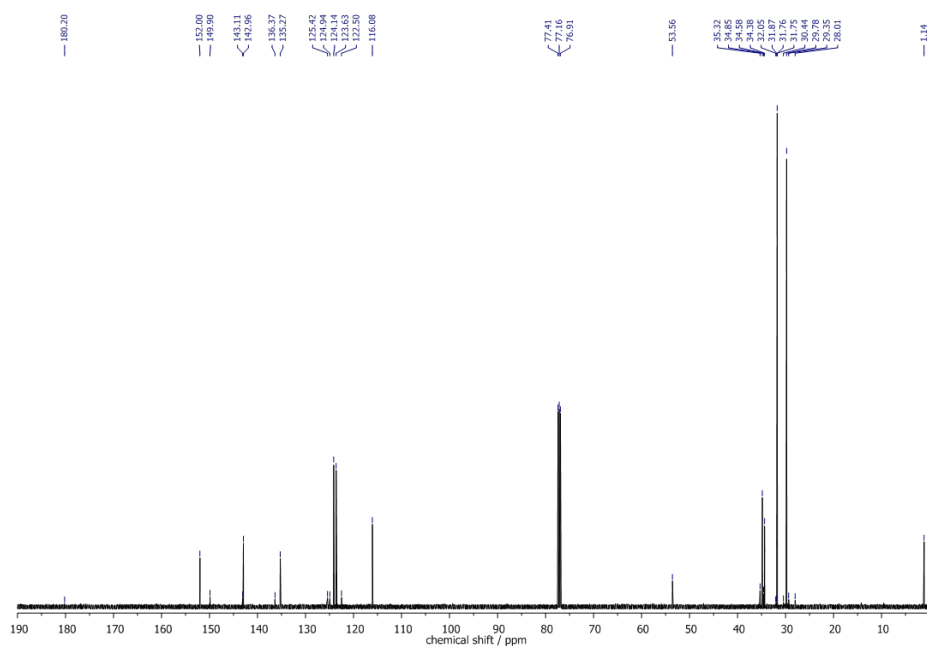


Abb. 8.50: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

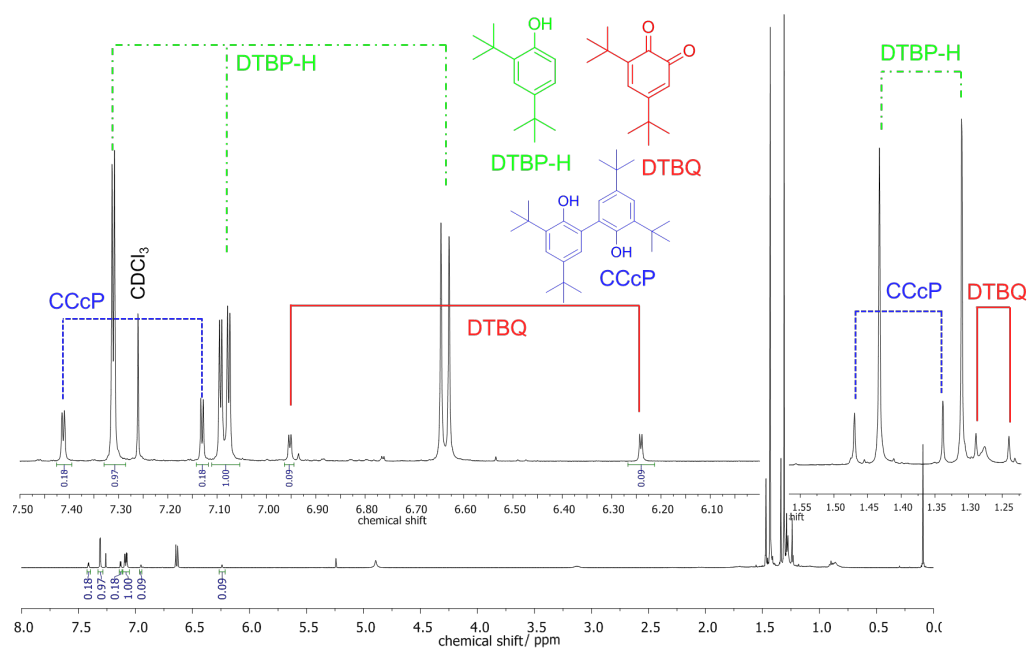


Abb. 8.51: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

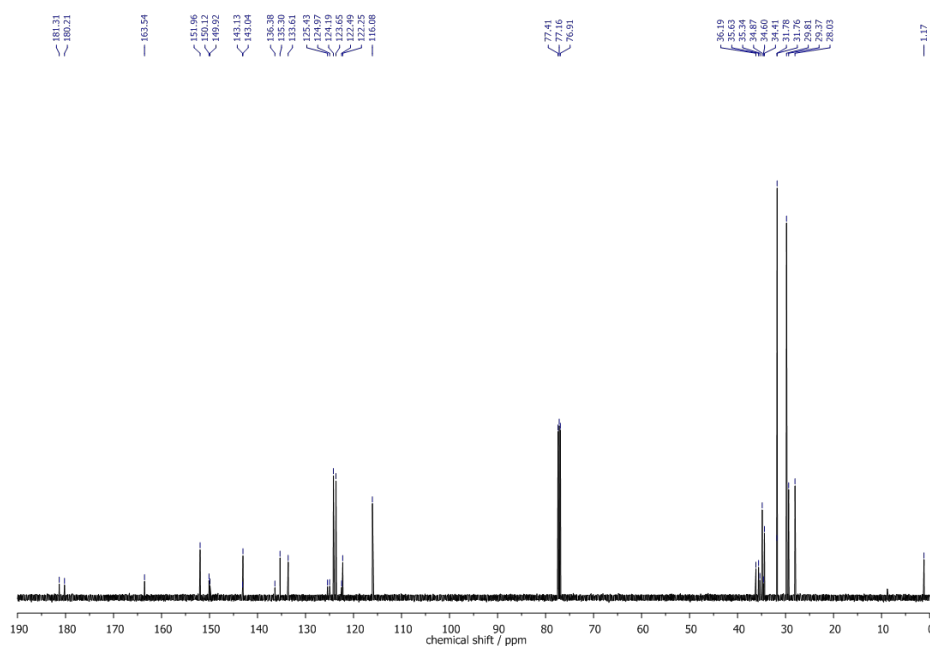


Abb. 8.52: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{p}z\text{ma}]\text{ClO}_4$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

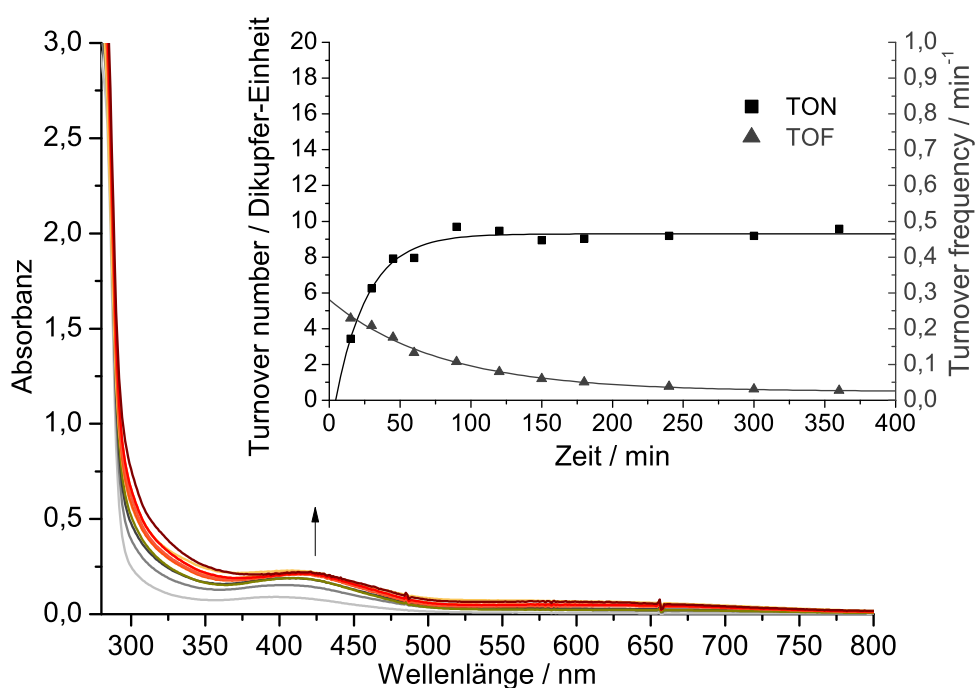


Abb. 8.53: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer $500\ \mu\text{M}$ -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmp}z\text{ma}]\text{PF}_6$ in Gegenwart von 3-TBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1\ \text{mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

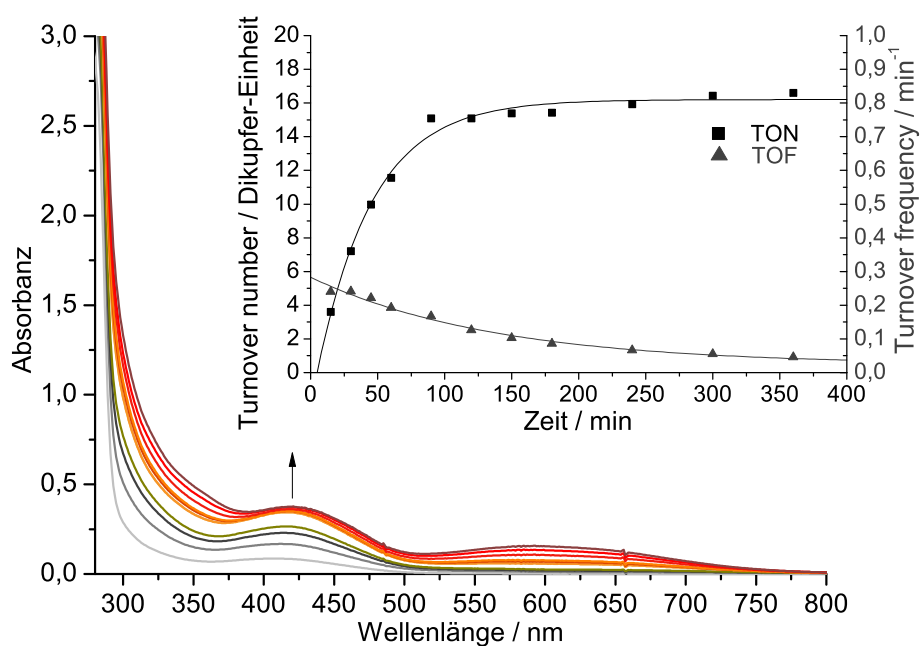


Abb. 8.54: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$ in Gegenwart von 3-TBP-H und NEt_3 in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

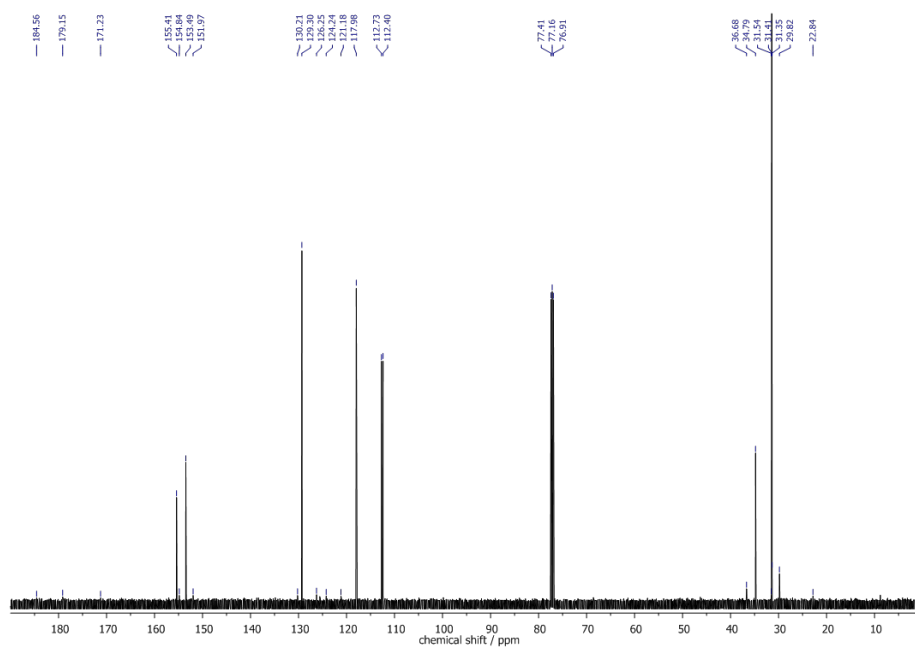


Abb. 8.55: ¹³C-NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

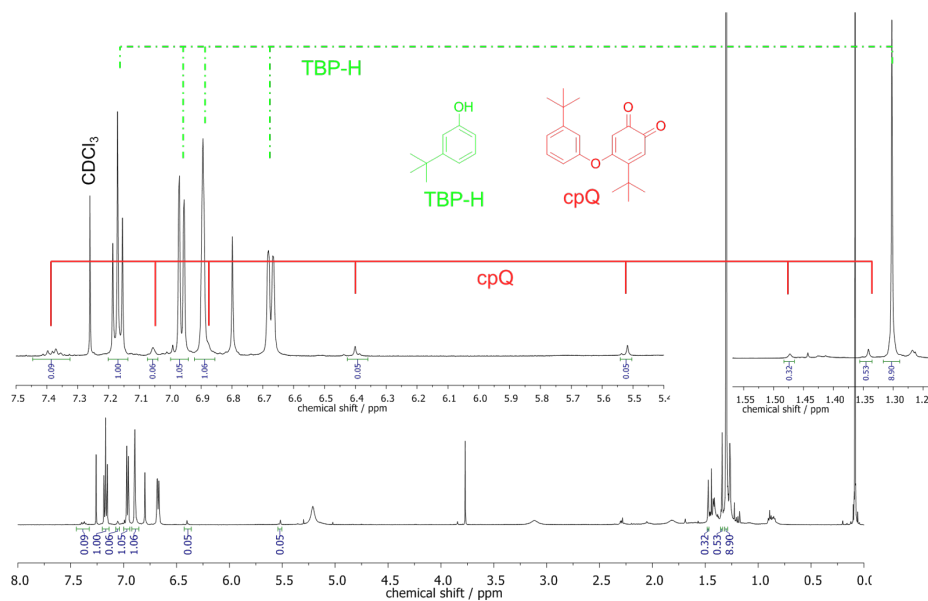


Abb. 8.56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

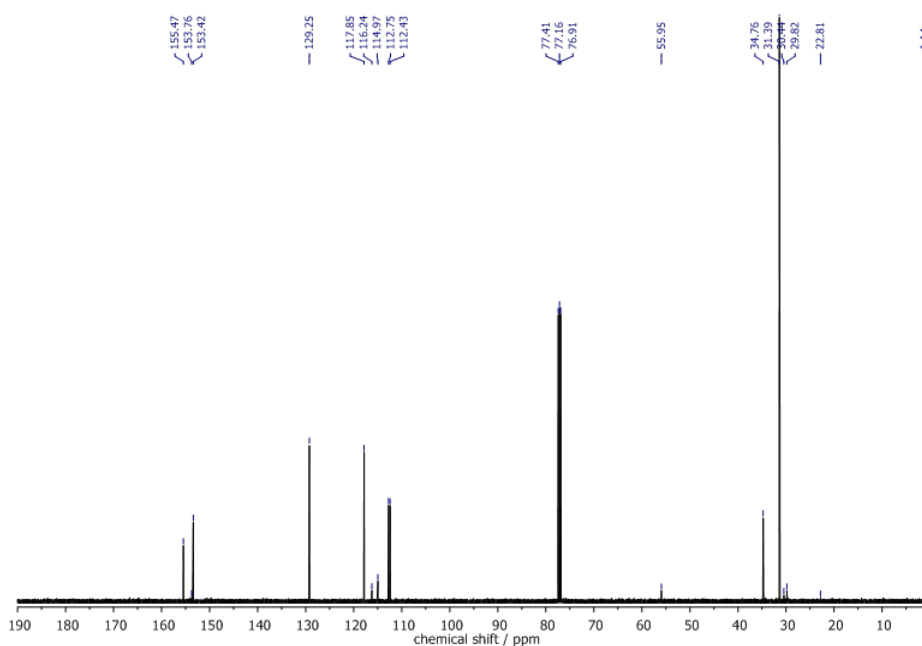


Abb. 8.57: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

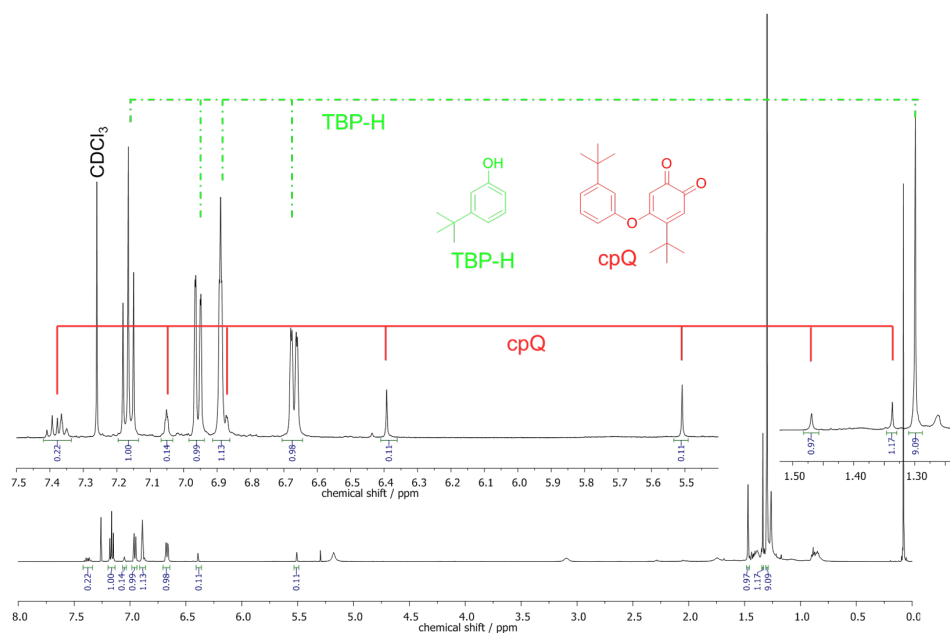


Abb. 8.58: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

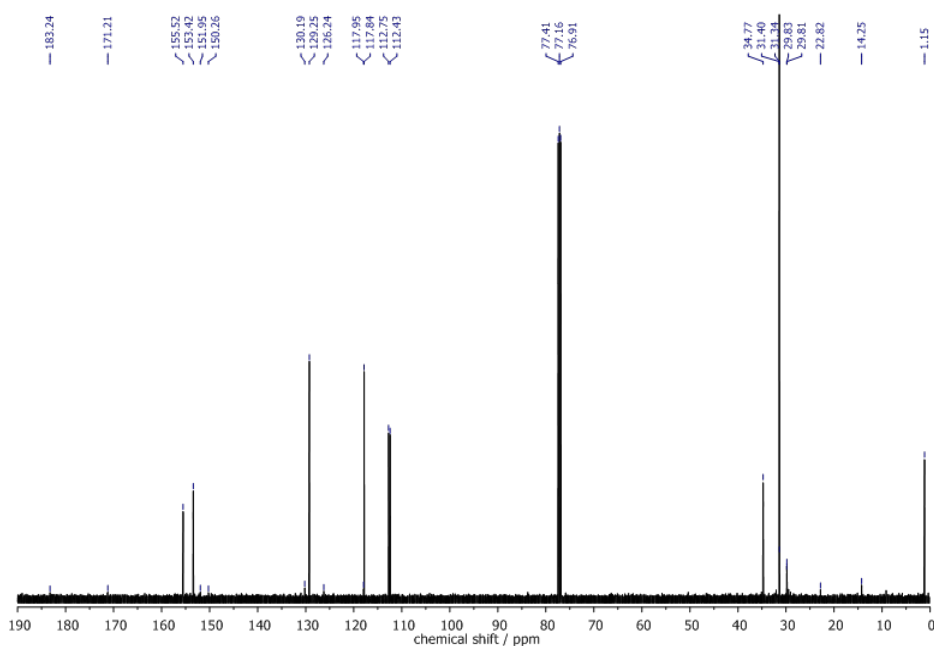


Abb. 8.59: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

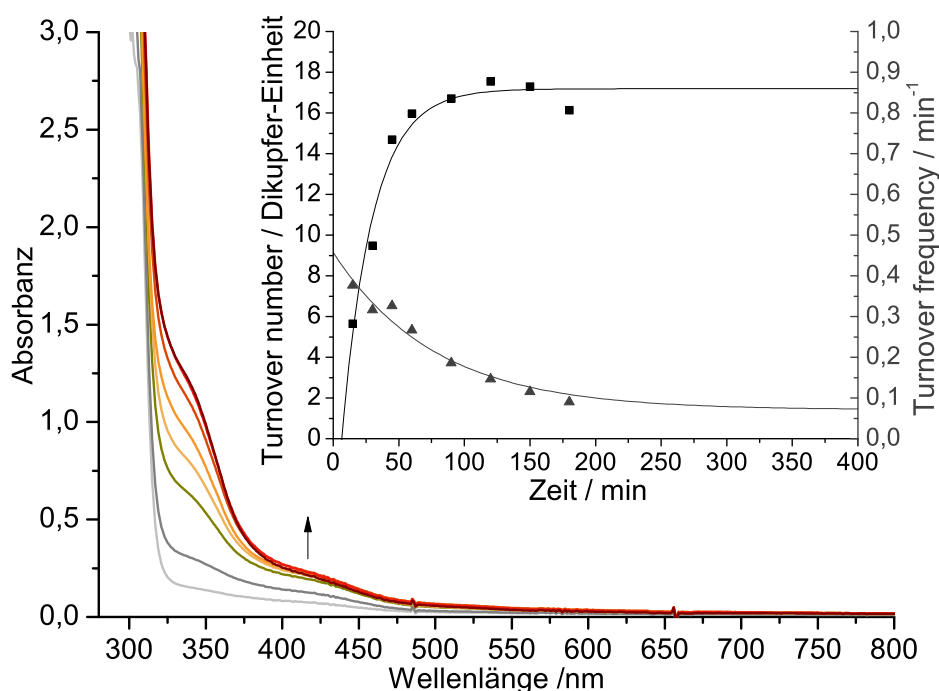


Abb. 8.60: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM-Lösung des Kupfer(I)-Komplexes [Cu(MeCN)dmpzma]PF₆ in Gegenwart von 4-MeOP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 3 h bei Raumtemperatur; l = 1 mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

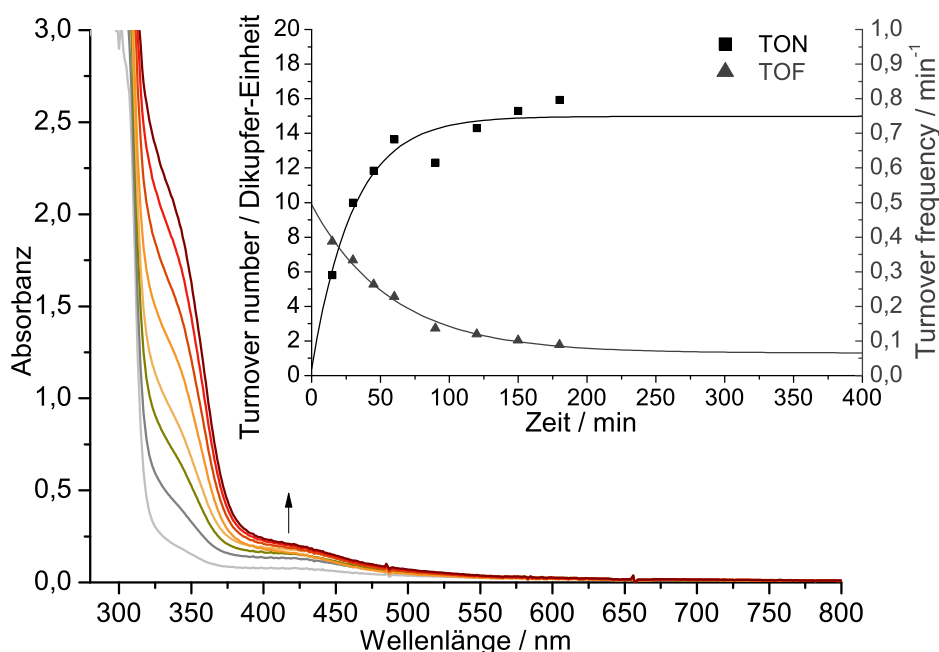


Abb. 8.61: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM-Lösung des Kupfer(I)-Komplexes [Cu(MeCN)pzma]ClO₄ in Gegenwart von 4-MeOP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 3 h bei Raumtemperatur; l = 1 mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

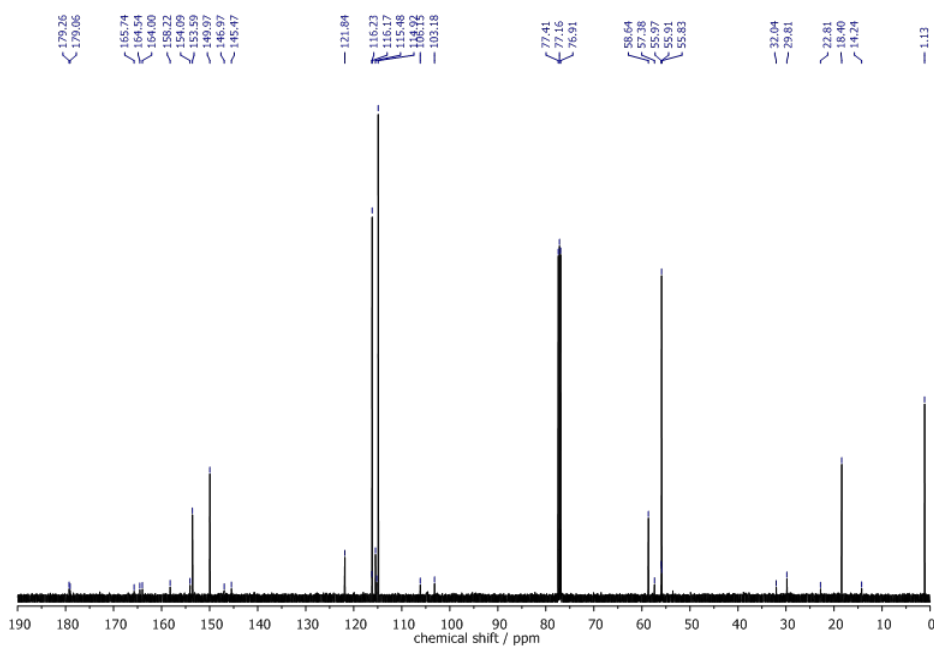


Abb. 8.62: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

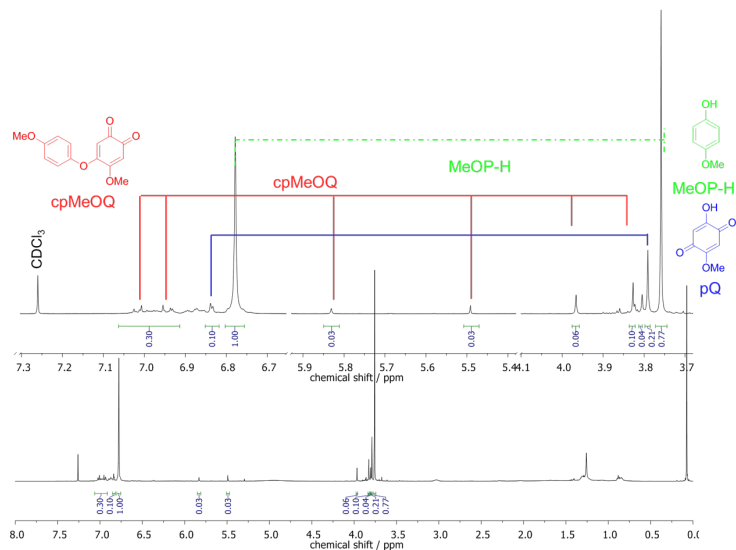


Abb. 8.63: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$ nach 3 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

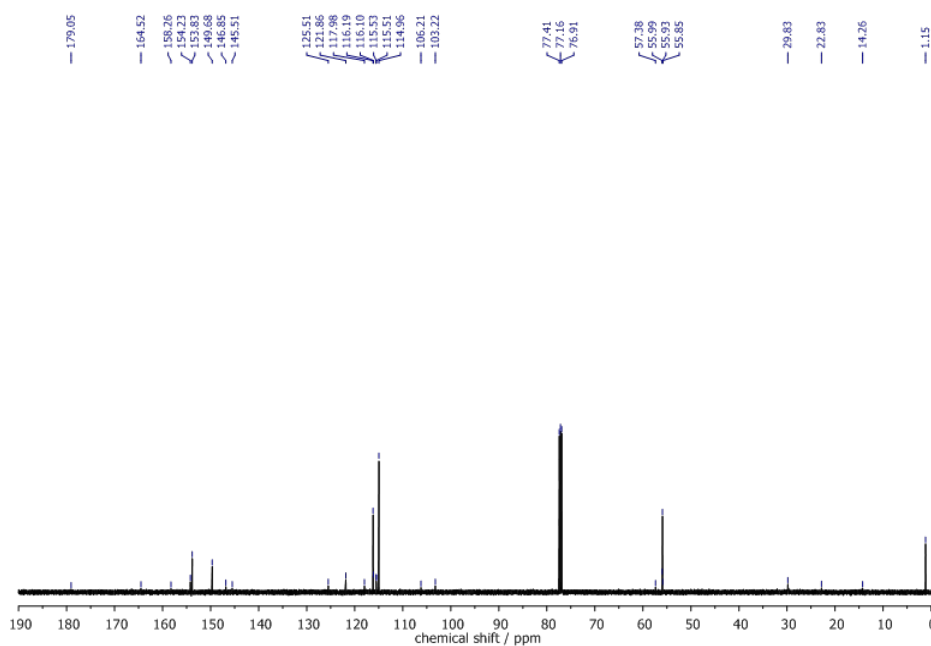


Abb. 8.64: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 .

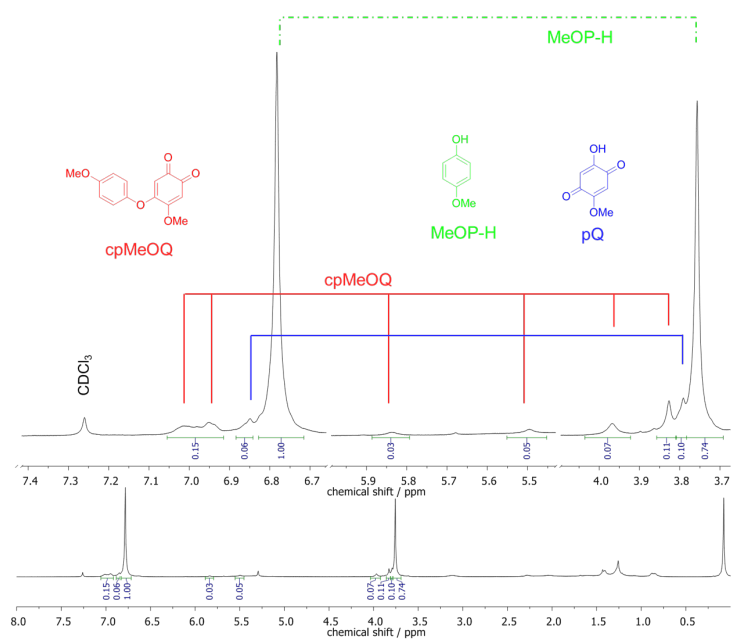


Abb. 8.65: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$ nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

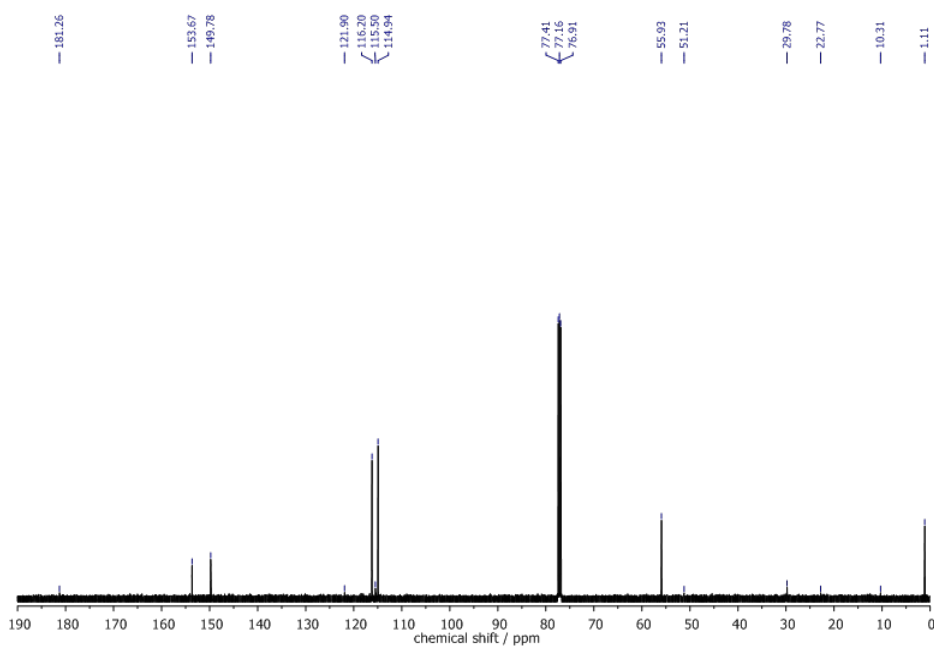


Abb. 8.66: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

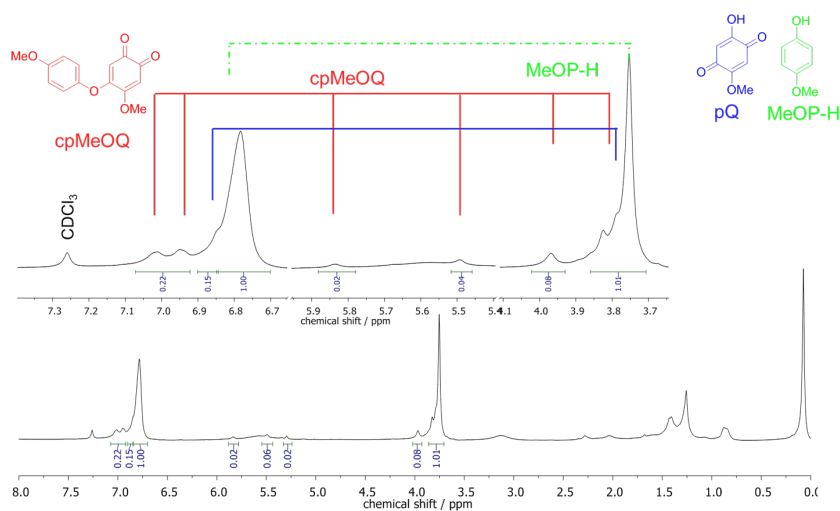


Abb. 8.67: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$ nach 3 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

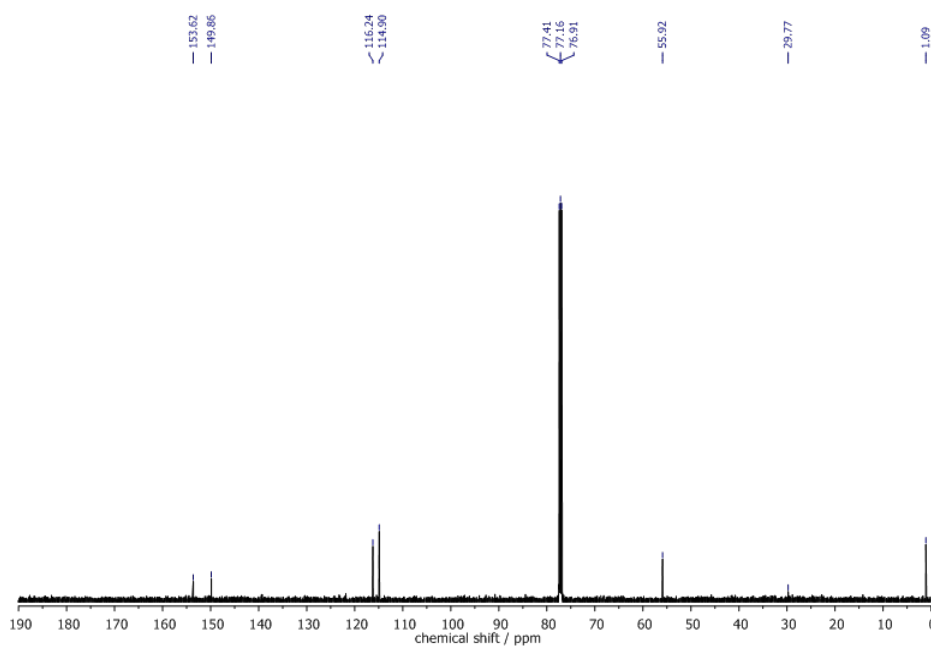


Abb. 8.68: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{PF}_6$; gemessen in CDCl_3 .

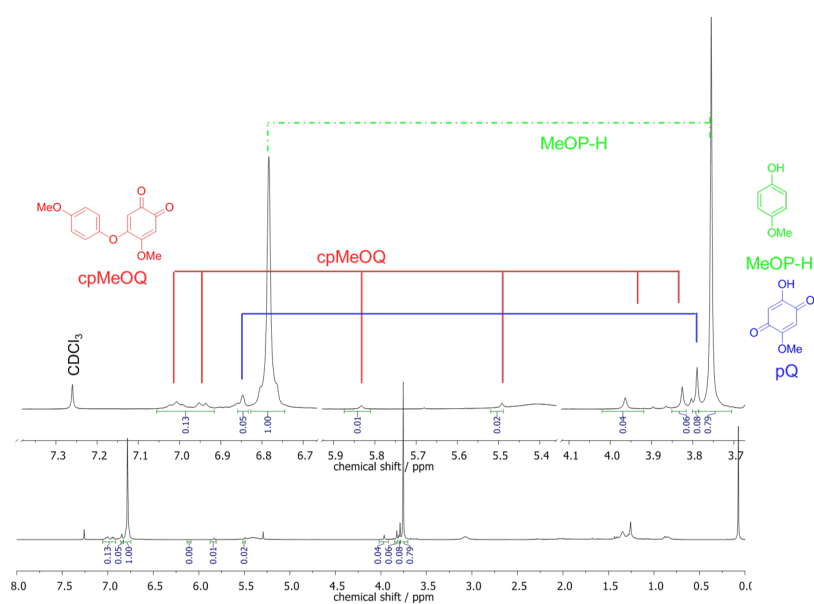


Abb. 8.69: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$ nach 1 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

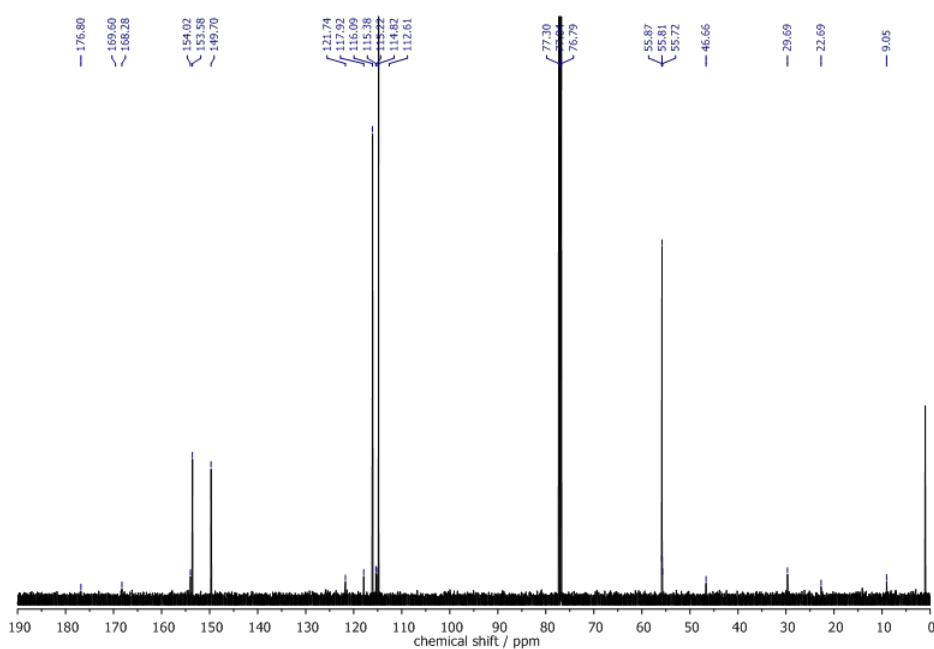


Abb. 8.70: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$; gemessen in CDCl_3 nach 1 h.

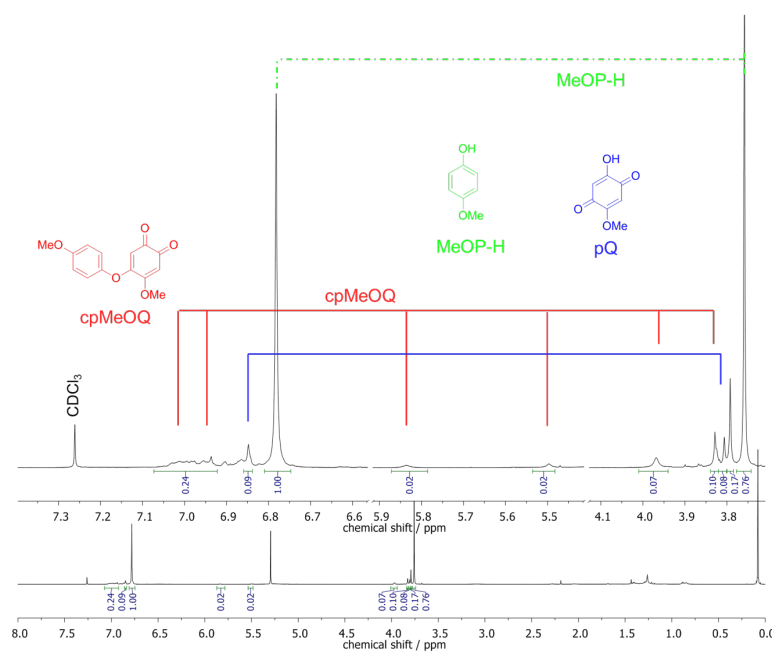


Abb. 8.71: ^1H -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{dmpzma}]\text{ClO}_4$ nach 3 h; gemessen in CDCl_3 ; Inset: Vergrößerte Ansicht charakteristischer Signale.

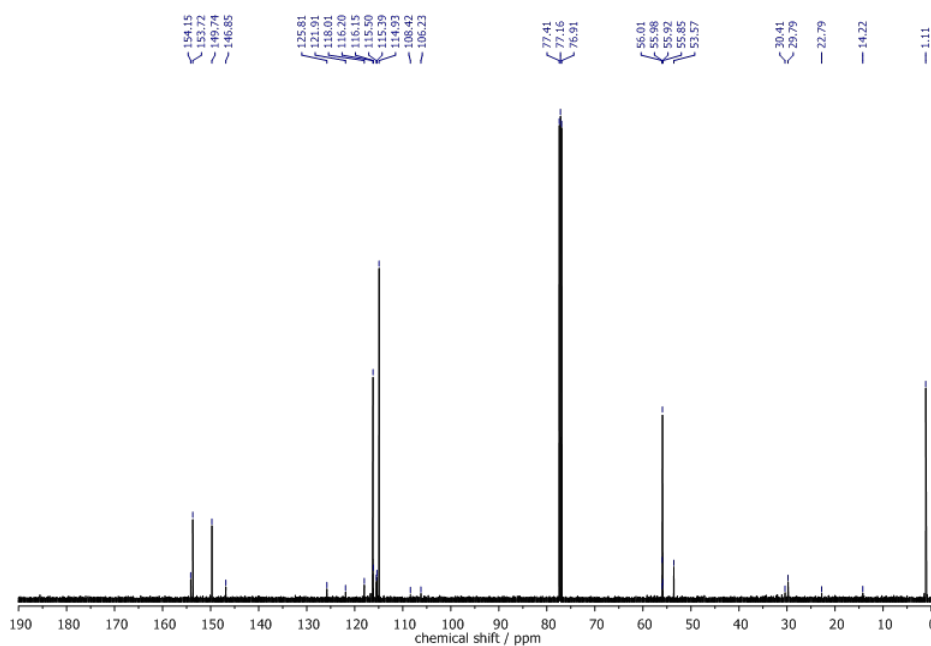


Abb. 8.72: ^{13}C -NMR-Spektrum nach dem HCl-Quench für die katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{pzma}]\text{ClO}_4$; gemessen in CDCl_3 .

8.3.3 Daten zu den flexiblen hexadentaten Systemen

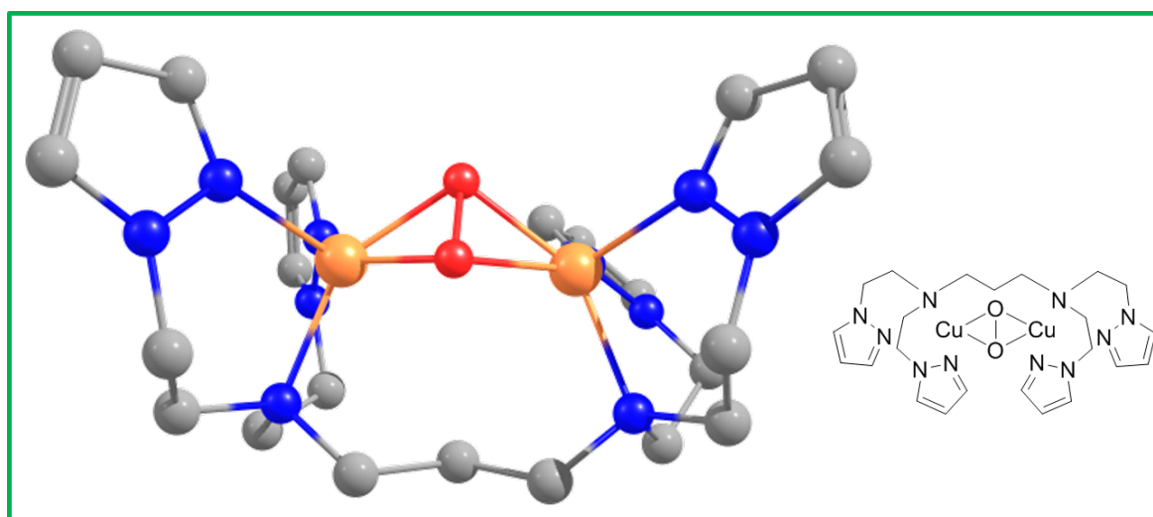


Abb. 8.73: DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit **pzea**-Ligandendesign mit Propylkette - 1*H*-Pyrazol.

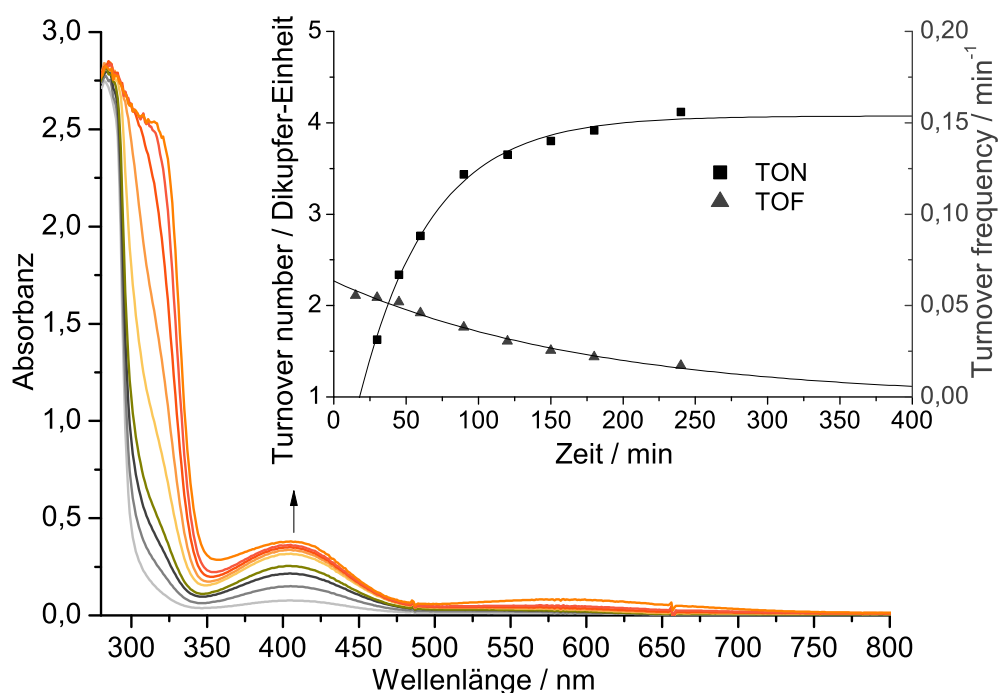


Abb. 8.74: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM-Lösung des Kupfer(I)-bdmpzea-Komplexes in Gegenwart von 2,4-DTBP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 6 h bei Raumtemperatur; l = 1 mm; Einschub: TON pro Dikupfer-Einheit (schwarze Quadrate) und TOF (graue Dreiecke) gegen die Zeit.

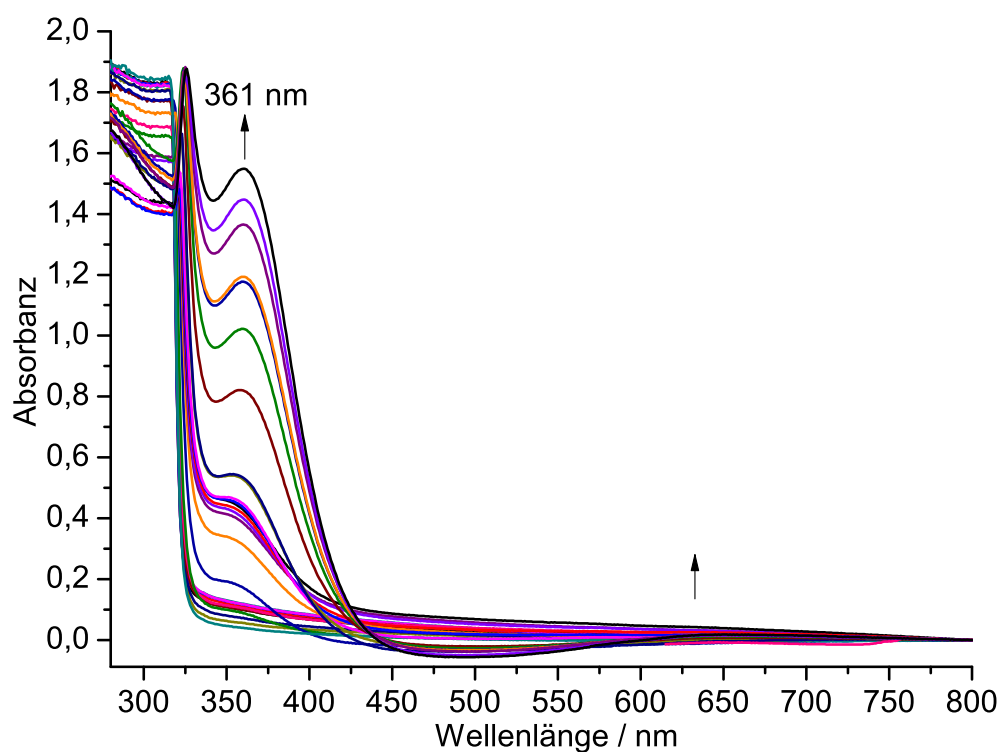


Abb. 8.75: Tieftemperatur-UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-bdmpzea-Komplexes in Aceton bei tiefen Temperaturen zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes.; l = 1 mm.

8.3.4 Daten zu den starren hexadentaten Systemen

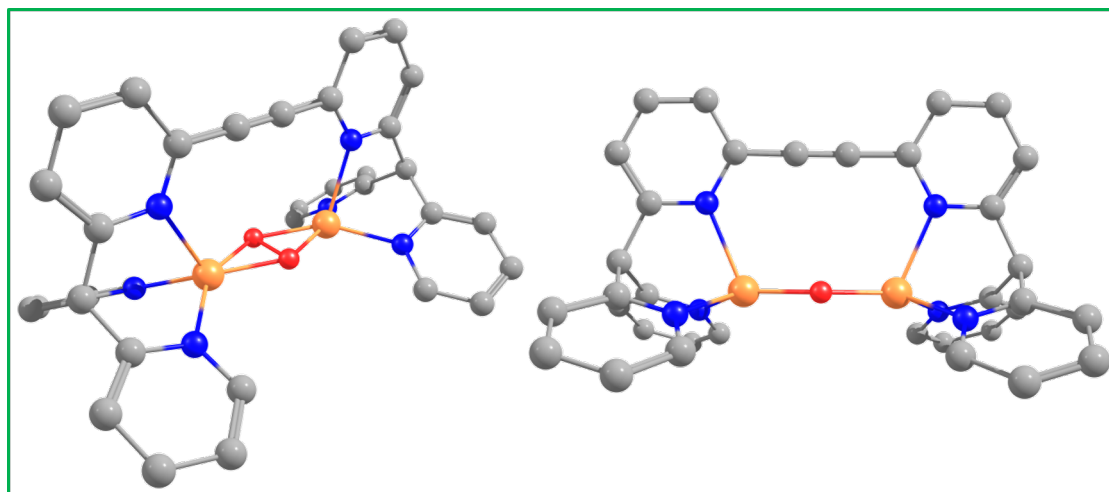


Abb. 8.76: DFT-Rechnungen zum Peroxo-Komplex des binuklearen unmethylierten $L_{\text{ethin}3N}$ -Systems.

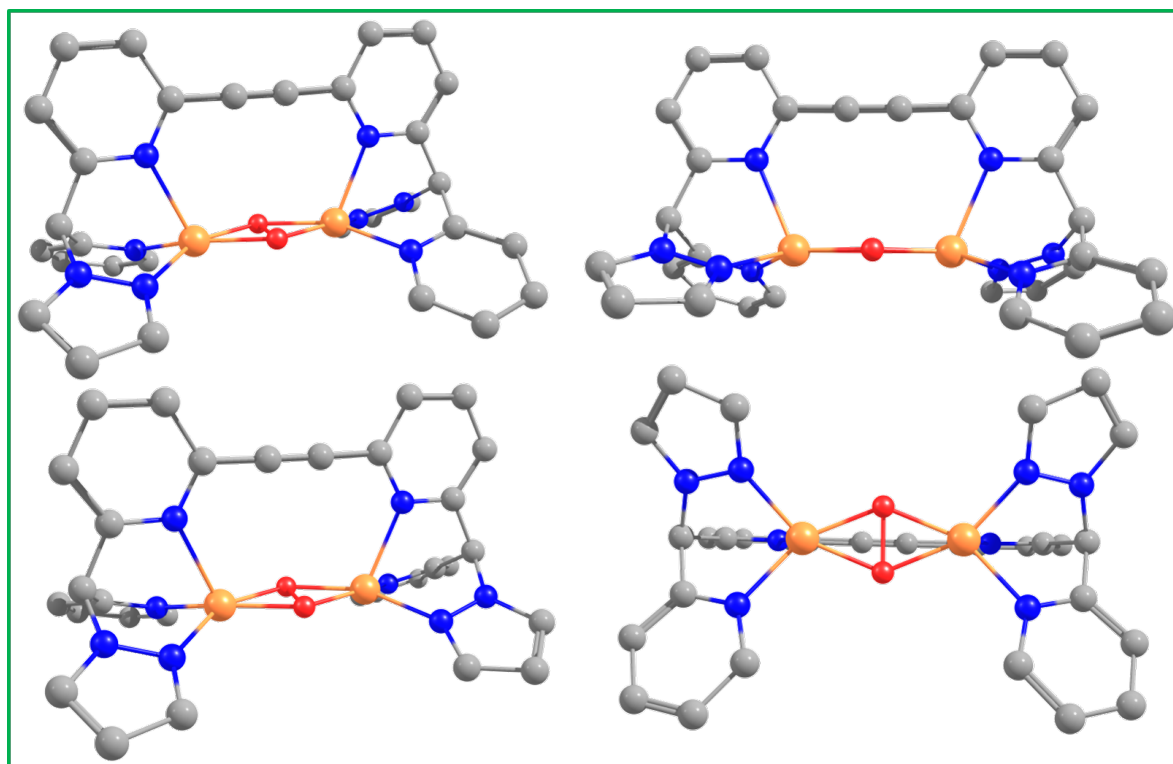


Abb. 8.77: DFT-Rechnungen zum Peroxo-Komplex des binuklearen $L_{\text{ethin}3N}$ -Systems mit einem Pyrazol-*N*-Donor. Oben: Pyrazole in *trans*-Stellung zueinander; Unten: Pyrazole in *cis*-Stellung zueinander.

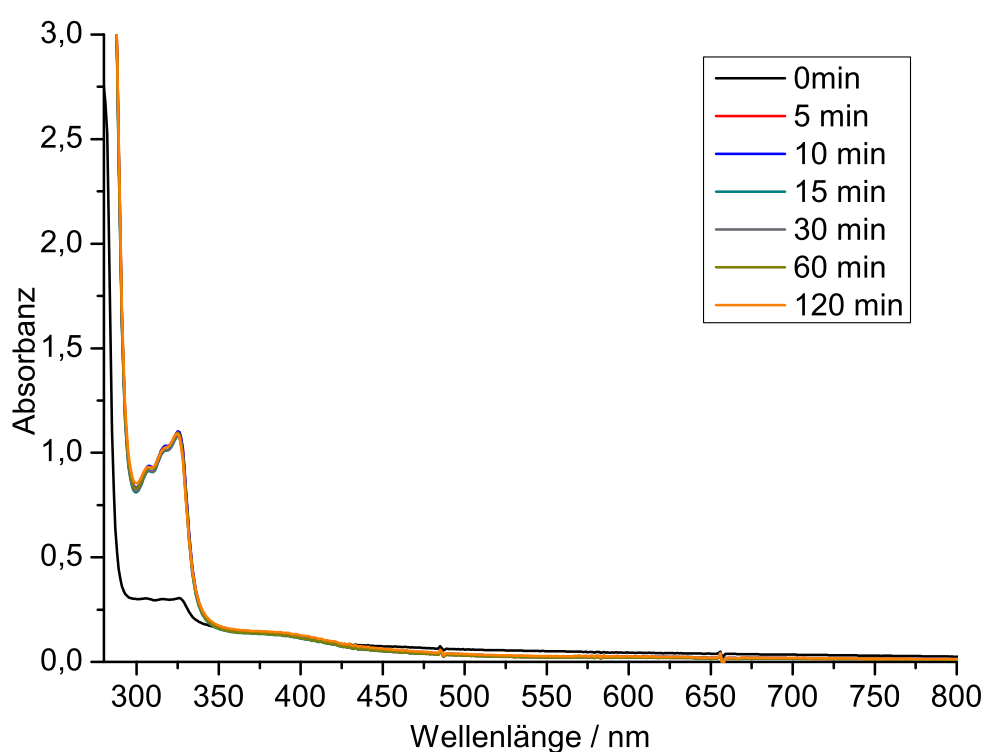


Abb. 8.78: UV/vis-Spektren der Oxygenierung einer 500 μM -Lösung des Kupfer(I)-L_{ethin3N}-Komplexes in Gegenwart von 3-TBP-H und NEt₃ in Dichlormethan für 2 h bei Raumtemperatur; $l = 1 \text{ mm}$.

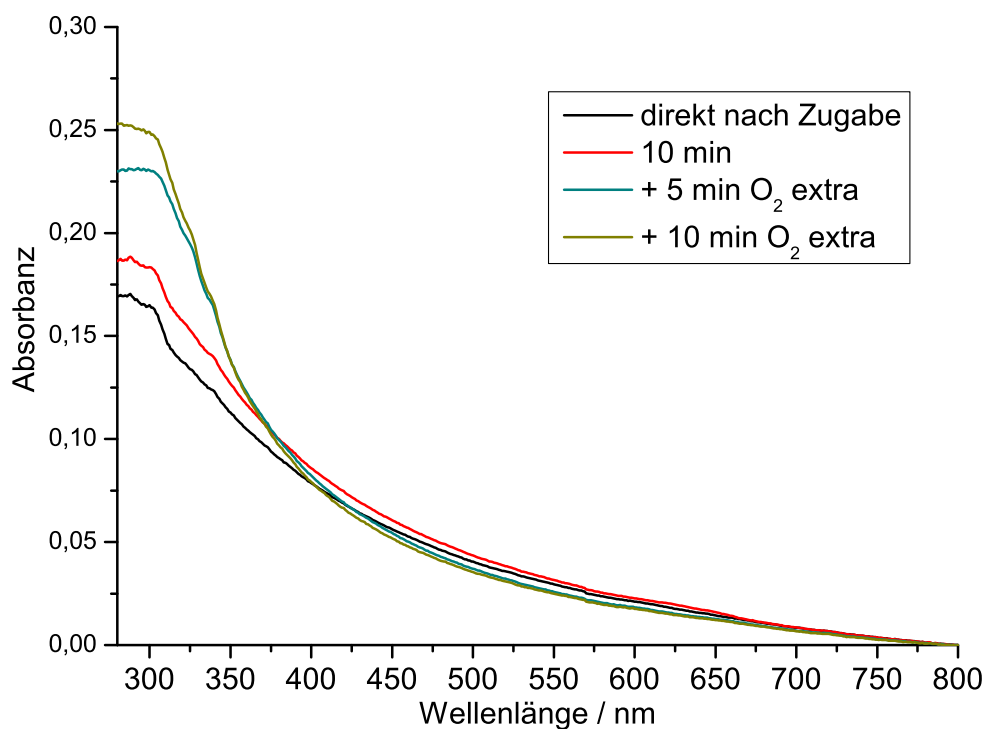


Abb. 8.79: Tieftemperatur-UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-L_{ethin3N}-Komplexes nach der Methode von Herres-Pawlis *et al.*; $l = 1 \text{ cm}$.

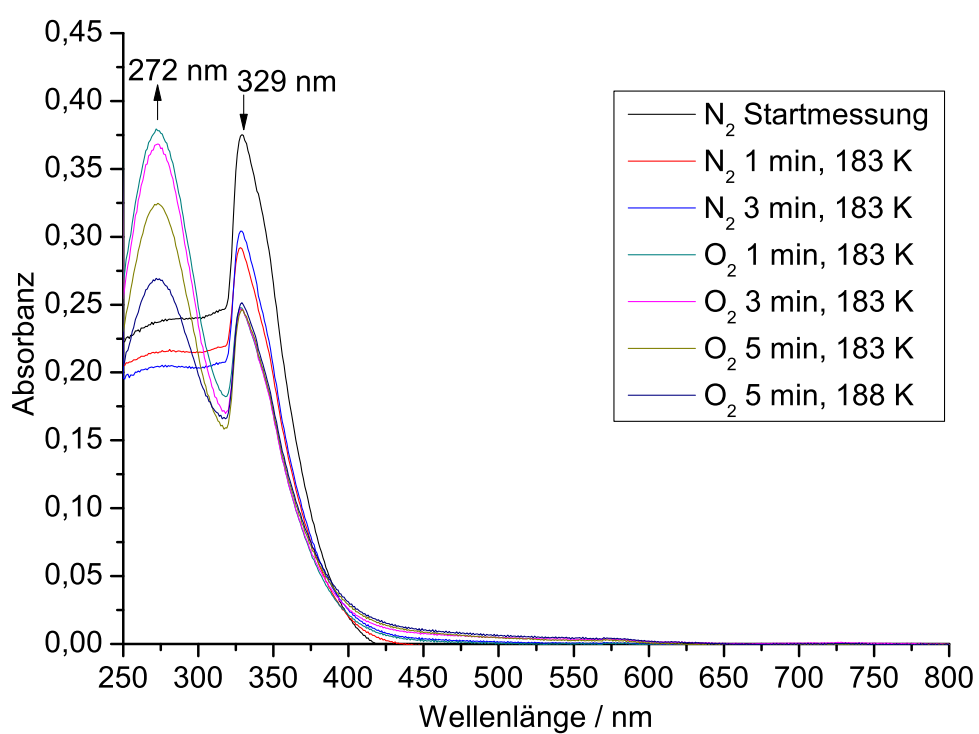


Abb. 8.80: Tieftemperatur-UV/vis-Spektren des Kupfer(I)-Lethin3N-Komplexes nach der Methode von Limberg *et al.*; $l = 1$ cm.

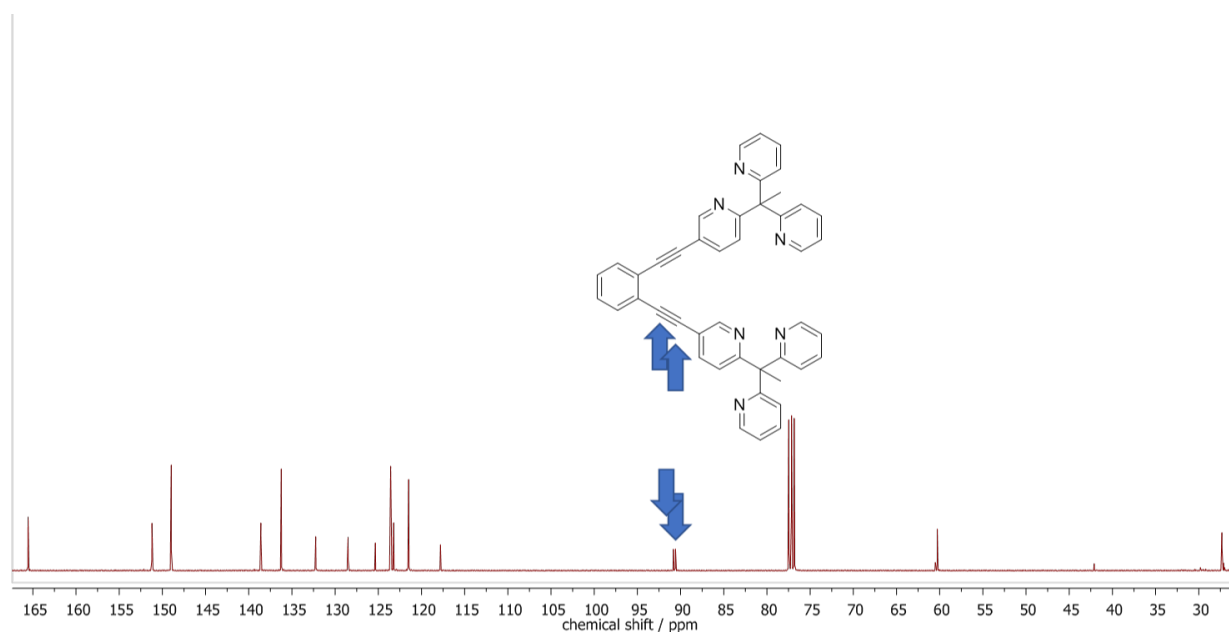


Abb. 8.81: ¹³C-NMR-Spektrum für den Liganden Lethinbenz3N; gemessen in CDCl₃. Markiert sind die quartären Kohlenstoffe der Verbrückung.

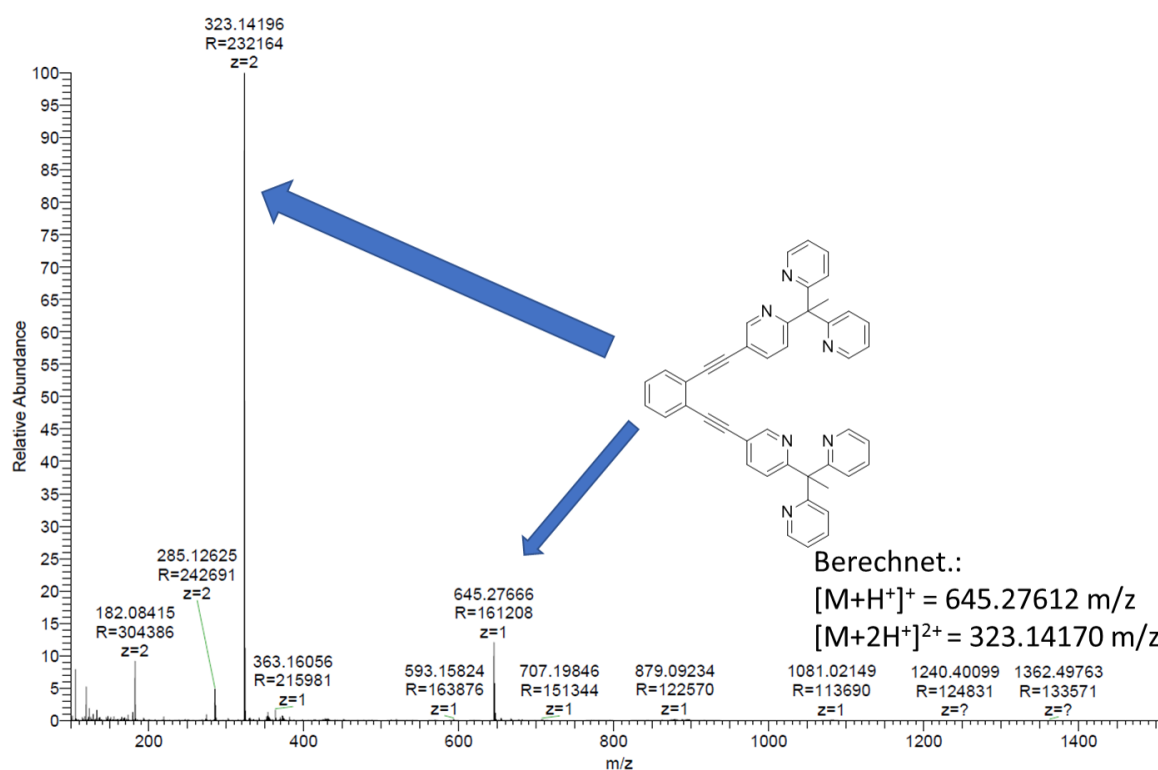


Abb. 8.82: HR-ESI-Massenspektrum für den Liganden **L_{ethinbenz}3N**; Gesamtspektrum.

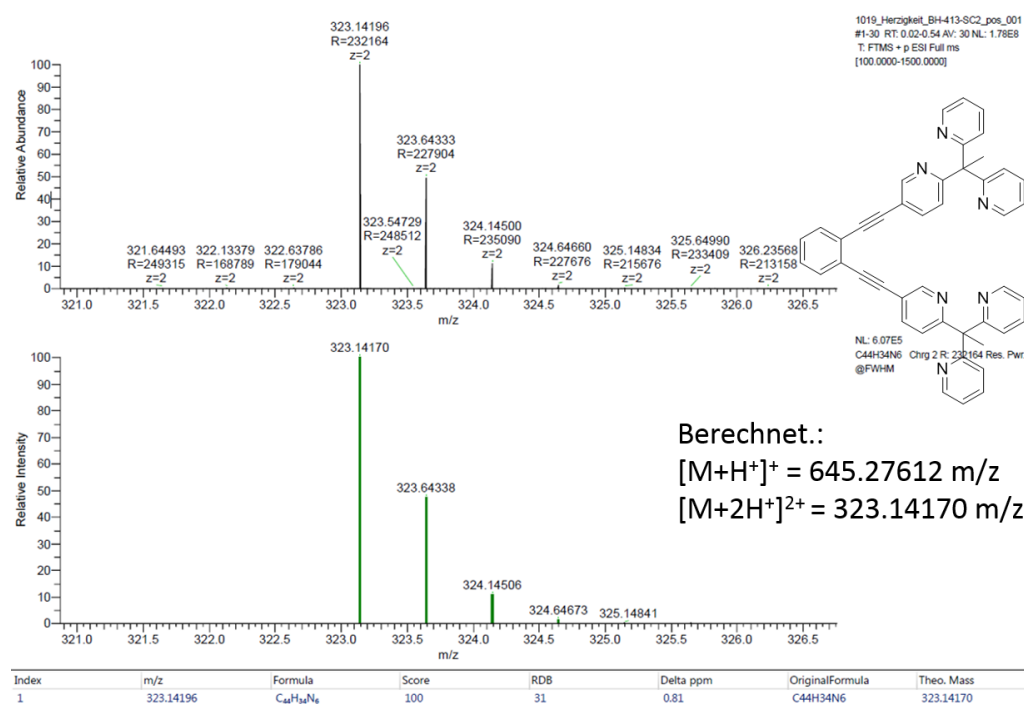


Abb. 8.83: HR-ESI-Massenspektrum für den Liganden **L_{ethinbenz}3N**; Peak 1.

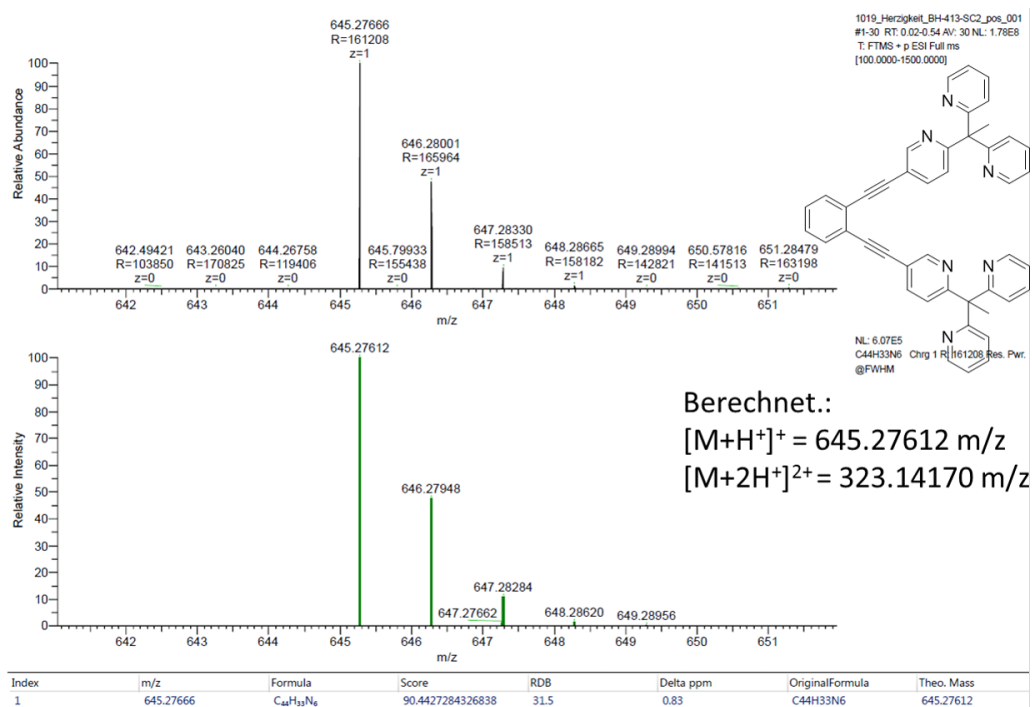


Abb. 8.84: HR-ESI-Massenspektrum für den Liganden **L_{ethinbenz}3N**; Peak 2.

9 Kristallographischer Anhang

Kristallstruktur von [Cu(PMP)₂]PF₆ - felix150

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix150.

Identification code	felix150	
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₈ CuF ₆ N ₆ P	
Formula weight	526.89	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 8.4065(4) Å	α = 90°.
	b = 20.5267(8) Å	β = 96.755(4)°.
	c = 12.8749(6) Å	γ = 90°.
Volume	2206.24(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.586 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.130 mm ⁻¹	
F(000)	1064	
Crystal size	0.07 x 0.10 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.984 to 27.447°.	
Index ranges	-10$\leq h \leq 10$, -26$\leq k \leq 26$, -16$\leq l \leq 16$	
Reflections collected	16462	
Independent reflections	2513 [R(int) = 0.0587]	
Completeness to theta = 25.242°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2513 / 36 / 287	
Goodness-of-fit on F ²	1.071	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1244	
R indices (all data)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1322	
Extinction coefficient	0.0090(17)	
Largest diff. peak and hole	0.374 and -0.308 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.6703/0.9017). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C) using a riding model. Both, the cation and the anion are disordered in ratio 70:30 and were refined using a split model and with restraints for the cation. Refinement in space group of lower symmetry do not lead to an ordered structure.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5000	3635(1)	2500	73(1)
N(1)	5712(9)	4097(4)	4610(6)	55(2)
N(2)	4468(13)	3999(5)	3891(6)	60(2)
C(1)	3145(11)	4072(5)	4358(6)	67(2)
C(2)	3569(9)	4206(3)	5406(6)	74(2)
C(3)	5171(9)	4254(6)	5530(6)	66(2)
C(4)	7336(11)	4063(4)	4340(6)	65(2)
C(5)	7827(17)	3387(7)	4034(12)	67(3)
C(6)	9160(20)	3091(5)	4538(9)	74(3)
C(7)	9477(13)	2447(4)	4240(8)	79(2)
C(8)	8584(7)	2191(2)	3388(4)	87(1)
C(9)	7309(8)	2530(3)	2895(4)	80(1)
N(3)	6922(13)	3134(5)	3173(9)	70(2)
Cu(1')	5000	3441(2)	2500	97(2)
N(1')	7910(30)	3477(12)	3990(20)	58(5)
N(2')	7110(30)	3081(11)	3290(20)	68(5)
C(1')	7936(16)	2514(7)	3300(10)	84(4)
C(2')	9240(30)	2553(12)	4070(20)	99(8)
C(3')	8990(50)	3101(14)	4580(20)	83(10)
C(4')	7440(20)	4150(9)	4107(12)	54(3)
C(5')	5790(30)	4208(12)	4446(16)	53(3)
C(6')	5670(20)	4263(16)	5490(17)	65(4)
C(7')	4110(20)	4330(7)	5780(10)	79(4)
C(8')	2886(18)	4176(7)	5037(13)	74(3)
C(9')	3160(30)	4010(14)	4047(13)	63(3)
N(3')	4580(30)	4033(12)	3664(13)	58(4)
P(1)	10000	4541(1)	7500	75(1)
F(1)	8282(11)	4288(6)	7380(9)	125(4)
F(2)	8094(5)	4660(2)	7422(3)	93(1)
F(3)	10125(10)	4215(6)	8572(5)	113(3)
F(4)	10096(4)	4707(2)	8716(2)	108(1)
F(5)	10044(17)	3838(2)	7090(6)	196(4)
F(6)	9871(13)	5285(3)	7726(8)	196(4)

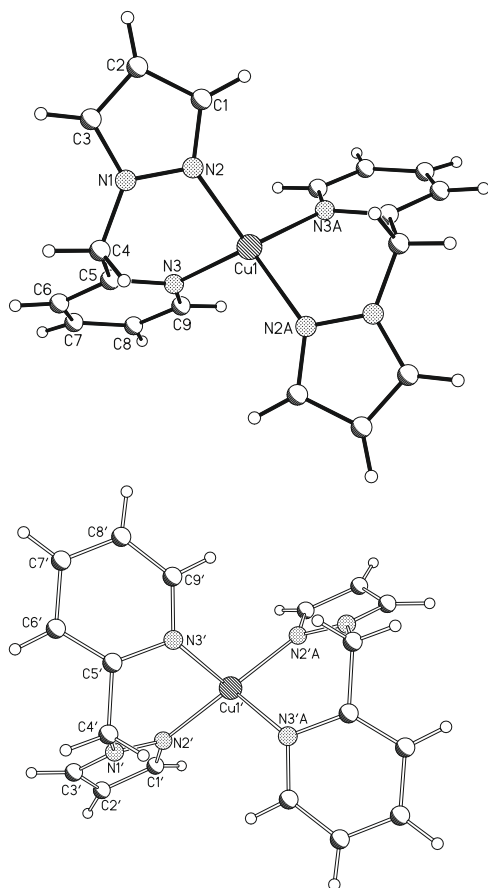


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(3)#1	2.023(9)	Cu(1')-N(3')#1	1.993(18)
Cu(1)-N(3)	2.023(9)	Cu(1')-N(3')	1.993(18)
Cu(1)-N(2)	2.038(8)	Cu(1')-N(2')	2.078(17)
Cu(1)-N(2)#1	2.038(8)	Cu(1')-N(2')#1	2.078(17)
N(3)#1-Cu(1)-N(3)	118.8(6)	N(3')#1-Cu(1')-N(3')	104.9(13)
N(3)#1-Cu(1)-N(2)	108.4(5)	N(3')#1-Cu(1')-N(2')	111.7(10)
N(3)-Cu(1)-N(2)	93.2(3)	N(3')-Cu(1')-N(2')	93.6(7)
N(3)#1-Cu(1)-N(2)#1	93.2(3)	N(3')#1-Cu(1')-N(2')#1	93.6(7)
N(3)-Cu(1)-N(2)#1	108.4(5)	N(3')-Cu(1')-N(2')#1	111.7(10)
N(2)-Cu(1)-N(2)#1	137.0(6)	N(2')-Cu(1')-N(2')#1	138.4(13)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-N(2)	1.328(11)	N(2')-N(1')-C(3')	106.4(18)
N(1)-C(3)	1.356(9)	N(2')-N(1')-C(4')	122.1(16)
N(1)-C(4)	1.450(10)	C(3')-N(1')-C(4')	130.9(18)
N(2)-C(1)	1.333(10)	N(1')-N(2')-C(1')	107.8(15)
C(1)-C(2)	1.383(9)	N(2')-C(1')-C(2')	108.3(14)
C(2)-C(3)	1.342(10)	C(3')-C(2')-C(1')	104.3(17)
C(4)-C(5)	1.512(13)	C(2')-C(3')-N(1')	109.3(18)
C(5)-N(3)	1.371(14)	N(1')-C(4')-C(5')	112.2(15)
C(5)-C(6)	1.373(14)	N(3')-C(5')-C(6')	127.2(18)
C(6)-C(7)	1.410(10)	N(3')-C(5')-C(4')	112.8(17)
C(7)-C(8)	1.359(11)	C(6')-C(5')-C(4')	117.8(17)
C(8)-C(9)	1.369(7)	C(5')-C(6')-C(7')	116.4(17)
C(9)-N(3)	1.342(10)	C(8')-C(7')-C(6')	116.3(14)
N(2)-N(1)-C(3)	109.1(7)	C(7')-C(8')-C(9')	121.1(17)
N(2)-N(1)-C(4)	120.8(7)	N(3')-C(9')-C(8')	126.1(17)
C(3)-N(1)-C(4)	130.0(7)	C(9')-N(3')-C(5')	110.3(15)
C(1)-N(2)-N(1)	107.4(7)	N(1')-N(2')	1.33(2)
N(2)-C(1)-C(2)	109.3(7)	N(1')-C(3')	1.36(2)
C(3)-C(2)-C(1)	105.6(6)	N(1')-C(4')	1.45(2)
C(2)-C(3)-N(1)	108.3(7)	N(2')-C(1')	1.354(19)
N(1)-C(4)-C(5)	113.6(7)	C(1')-C(2')	1.386(19)
N(3)-C(5)-C(6)	124.0(10)	C(2')-C(3')	1.34(2)
N(3)-C(5)-C(4)	114.6(9)	C(4')-C(5')	1.51(2)
C(6)-C(5)-C(4)	121.1(11)	C(5')-N(3')	1.39(2)
C(5)-C(6)-C(7)	117.1(11)	C(5')-C(6')	1.36(2)
C(8)-C(7)-C(6)	118.6(8)	C(6')-C(7')	1.411(16)
C(7)-C(8)-C(9)	120.4(5)	C(7')-C(8')	1.360(14)
N(3)-C(9)-C(8)	123.2(6)	C(8')-C(9')	1.365(13)
C(9)-N(3)-C(5)	115.9(9)	C(9')-N(3')	1.34(2)
P(1)-F(1)	1.525(9)	P(1)-F(6)	1.561(5)
P(1)-F(1)#2	1.526(9)	P(1)-F(6)#2	1.561(5)
P(1)-F(3)	1.526(6)	P(1)-F(4)#2	1.596(3)
P(1)-F(3)#2	1.526(6)	P(1)-F(4)	1.596(3)
P(1)-F(5)	1.538(5)	P(1)-F(2)#2	1.612(4)
P(1)-F(5)#2	1.538(5)	P(1)-F(2)	1.612(4)
F(1)-P(1)-F(3)	84.6(5)	F(4)#2-P(1)-F(4)	155.2(4)
F(1)#2-P(1)-F(3)	78.2(6)	F(1)-P(1)-F(2)#2	168.5(5)
F(1)-P(1)-F(3)#2	78.2(6)	F(3)-P(1)-F(2)#2	92.7(3)
F(1)#2-P(1)-F(3)#2	84.6(5)	F(3)#2-P(1)-F(2)#2	94.9(4)
F(3)-P(1)-F(5)	84.1(7)	F(5)-P(1)-F(2)#2	95.7(5)
F(3)#2-P(1)-F(5)#2	84.1(7)	F(6)-P(1)-F(2)#2	86.0(4)
F(5)-P(1)-F(6)	170.7(5)	F(4)#2-P(1)-F(2)#2	87.91(19)
F(5)#2-P(1)-F(6)#2	170.7(5)	F(4)-P(1)-F(2)#2	88.4(2)
F(1)-P(1)-F(4)#2	92.0(5)	F(1)#2-P(1)-F(2)	168.5(5)
F(1)#2-P(1)-F(4)#2	96.3(5)	F(3)-P(1)-F(2)	94.9(4)
F(3)-P(1)-F(4)#2	166.3(6)	F(3)#2-P(1)-F(2)	92.7(3)
F(5)-P(1)-F(4)#2	82.2(3)	F(5)#2-P(1)-F(2)	95.7(5)
F(6)-P(1)-F(4)#2	88.7(4)	F(6)#2-P(1)-F(2)	86.0(4)
F(1)-P(1)-F(4)	96.3(5)	F(4)#2-P(1)-F(2)	88.4(2)
F(1)#2-P(1)-F(4)	92.0(5)	F(4)-P(1)-F(2)	87.91(19)
F(3)#2-P(1)-F(4)	166.3(6)	F(2)#2-P(1)-F(2)	162.6(3)
F(5)#2-P(1)-F(4)	82.2(3)	F(2)-F(1)-P(1)	81.8(11)
F(6)#2-P(1)-F(4)	88.7(4)	F(3)#2-F(5)-F(1)#2	87.6(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,y,-z+1/2 #2 -x+2,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	93(1)	74(1)	50(1)	0	-2(1)	0
N(1)	66(2)	52(3)	48(3)	5(2)	8(2)	1(2)
N(2)	73(3)	66(3)	42(3)	1(2)	14(2)	3(2)
C(1)	65(2)	74(3)	64(5)	-5(4)	14(3)	6(2)
C(2)	84(5)	73(3)	69(4)	0(3)	23(3)	7(4)
C(3)	73(5)	71(2)	55(2)	-7(2)	20(3)	14(5)
C(4)	72(3)	65(3)	59(4)	10(2)	11(2)	-2(2)
C(5)	73(5)	65(4)	67(4)	14(3)	24(4)	10(4)
C(6)	55(3)	89(7)	80(5)	23(5)	11(4)	7(3)
C(7)	74(4)	80(4)	86(3)	29(3)	21(2)	30(3)
C(8)	112(4)	74(2)	81(3)	9(2)	34(3)	25(2)
C(9)	105(4)	74(2)	62(3)	0(2)	16(2)	17(3)
N(3)	95(4)	64(3)	53(3)	1(3)	10(2)	8(2)
Cu(1')	142(3)	96(4)	51(1)	0	8(1)	0
N(1')	62(7)	60(8)	49(6)	9(5)	-2(7)	-2(5)
N(2')	73(7)	83(9)	50(7)	23(6)	14(5)	20(5)
C(1')	100(11)	79(7)	78(8)	-17(7)	35(7)	-1(7)
C(2')	76(9)	97(11)	129(16)	63(11)	27(8)	51(7)
C(3')	67(14)	104(19)	82(13)	-9(12)	23(9)	12(10)
C(4')	66(5)	50(5)	47(6)	19(4)	15(4)	-6(3)
C(5')	71(6)	43(6)	44(6)	14(4)	9(4)	-7(4)
C(6')	50(7)	74(6)	73(7)	-1(5)	19(5)	20(7)
C(7')	102(11)	74(7)	60(6)	-3(5)	6(6)	6(6)
C(8')	84(9)	63(5)	78(10)	-5(6)	21(6)	5(6)
C(9')	74(7)	75(7)	42(7)	-7(6)	15(5)	13(4)
N(3')	60(6)	75(5)	38(7)	11(5)	7(5)	-1(4)
P(1)	62(1)	109(1)	53(1)	0	8(1)	0
F(1)	54(4)	215(12)	106(5)	10(8)	13(3)	-24(6)
F(2)	65(2)	138(3)	75(1)	0(2)	9(1)	9(2)
F(3)	116(5)	174(8)	48(3)	30(4)	9(3)	-28(6)
F(4)	88(2)	172(3)	64(1)	-13(2)	6(1)	15(2)
F(5)	305(9)	74(2)	199(10)	7(3)	-19(12)	-21(5)
F(6)	152(5)	184(5)	244(11)	-136(7)	-6(6)	52(6)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2080	4038	4023	81
H(2)	2870	4255	5930	89
H(3)	5817	4377	6154	79
H(4A)	8081	4212	4946	78
H(4B)	7439	4364	3752	78
H(6)	9850	3310	5065	89
H(7)	10293	2196	4627	95
H(8)	8847	1775	3132	105
H(9)	6667	2327	2330	96
H(1')	7668	2151	2855	100
H(2')	10107	2258	4195	119
H(3')	9489	3211	5260	100
H(4'1)	7456	4379	3432	65
H(4'2)	8220	4365	4631	65
H(6')	6593	4256	5995	78
H(7')	3933	4475	6457	95
H(8')	1818	4183	5210	89
H(9')	2266	3866	3585	75

Kristallstruktur von [Cu(dmPMP)₂]PF₆ - felix153

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix153.

Identification code	felix153	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ CuF ₆ N ₆ P	
Formula weight	583.00	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.6322(3) Å	α = 90°.
	b = 21.9480(4) Å	β = 115.852(2)°.
	c = 11.7581(3) Å	γ = 90°.
Volume	2469.22(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.568 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.018 mm ⁻¹	
F(000)	1192	
Crystal size	0.04 x 0.08 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.856 to 26.803°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -27<=k<=27, -14<=l<=14	
Reflections collected	34767	
Independent reflections	5273 [R(int) = 0.0429]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5273 / 6 / 365	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.1006	
R indices (all data)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1040	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.638 and -0.732 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8084/0.9476). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C) (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The hexafluorophosphate anion is disordered in two orientations and was refined using a split model (sof: 58:42) using restraints for the bond lengths and angles.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3859(1)	3964(1)	7472(1)	35(1)
N(1)	919(2)	4215(1)	6768(2)	34(1)
N(2)	2218(2)	4396(1)	7631(2)	33(1)
C(1)	2045(2)	4963(1)	7945(2)	36(1)
C(2)	657(3)	5143(1)	7271(2)	44(1)
C(3)	-38(2)	4660(1)	6521(2)	41(1)
C(4)	3231(3)	5308(1)	8910(3)	53(1)
C(5)	-1529(3)	4587(2)	5583(3)	62(1)
C(6)	734(2)	3596(1)	6283(2)	38(1)
C(7)	1267(2)	3516(1)	5303(2)	31(1)
N(3)	2638(2)	3634(1)	5680(2)	31(1)
C(8)	3152(2)	3564(1)	4835(2)	36(1)
C(9)	2356(3)	3367(1)	3603(2)	41(1)
C(10)	964(3)	3246(1)	3233(2)	42(1)
C(11)	406(2)	3326(1)	4084(2)	39(1)
N(21)	6831(2)	4048(1)	8064(2)	32(1)
N(22)	5625(2)	4374(1)	7483(2)	33(1)
C(21)	6027(2)	4947(1)	7468(2)	36(1)
C(22)	7486(2)	4987(1)	8057(3)	44(1)
C(23)	7970(2)	4408(1)	8435(2)	40(1)
C(24)	4984(3)	5440(1)	6852(3)	53(1)
C(25)	9422(3)	4160(2)	9120(4)	66(1)
C(26)	6750(2)	3395(1)	8256(2)	35(1)
C(27)	6319(2)	3274(1)	9291(2)	31(1)
N(23)	5012(2)	3447(1)	9052(2)	32(1)
C(28)	4588(2)	3354(1)	9958(2)	38(1)
C(29)	5435(3)	3089(1)	11112(2)	41(1)
C(30)	6773(2)	2915(1)	11348(2)	41(1)
C(31)	7227(2)	3010(1)	10424(2)	36(1)
P(1)	6437(1)	2613(1)	4924(1)	38(1)
F(1)	5362(2)	2504(1)	5508(2)	61(1)
F(2)	7535(2)	2730(1)	4372(2)	90(1)
F(3)	7582(6)	2872(3)	6153(4)	100(2)
F(4)	5301(5)	2289(3)	3697(3)	93(1)
F(5)	6990(5)	1927(2)	5454(5)	76(1)
F(6)	5851(5)	3225(2)	4379(6)	79(1)
F(3')	6595(7)	3290(3)	5626(7)	86(2)
F(4')	6218(7)	2076(3)	4107(8)	97(2)
F(5')	7609(6)	2359(6)	6094(7)	123(4)
F(6')	5216(6)	2976(4)	3749(5)	79(2)

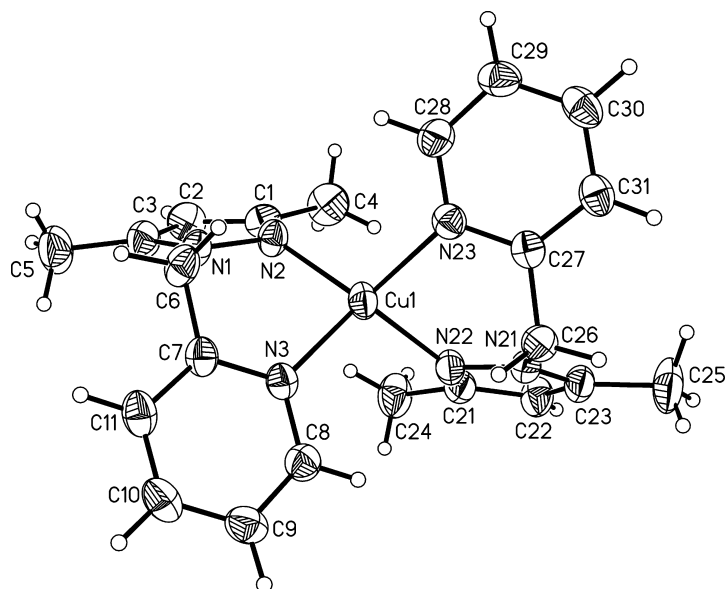


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(23)	2.0623(18)	Cu(1)-N(3)	2.0648(17)
Cu(1)-N(2)	2.0646(18)	Cu(1)-N(22)	2.0774(18)
N(23)-Cu(1)-N(2)	111.43(8)	N(23)-Cu(1)-N(22)	92.99(7)
N(23)-Cu(1)-N(3)	126.05(7)	N(2)-Cu(1)-N(22)	126.66(7)
N(2)-Cu(1)-N(3)	94.22(7)	N(3)-Cu(1)-N(22)	108.82(7)
C(1)-N(2)-Cu(1)	132.73(15)	C(21)-N(22)-Cu(1)	134.80(15)
N(1)-N(2)-Cu(1)	114.71(13)	N(21)-N(22)-Cu(1)	115.16(13)
C(8)-N(3)-Cu(1)	121.35(14)	C(28)-N(23)-Cu(1)	121.70(15)
C(7)-N(3)-Cu(1)	120.70(15)	C(27)-N(23)-Cu(1)	119.82(15)
N(1)-C(3)	1.348(3)	N(21)-C(23)	1.349(3)
N(1)-N(2)	1.369(2)	N(21)-N(22)	1.365(2)
N(1)-C(6)	1.453(3)	N(21)-C(26)	1.458(3)
N(2)-C(1)	1.333(3)	N(22)-C(21)	1.331(3)
C(1)-C(2)	1.394(3)	C(21)-C(22)	1.399(3)
C(1)-C(4)	1.484(3)	C(21)-C(24)	1.492(3)
C(2)-C(3)	1.371(4)	C(22)-C(23)	1.372(3)
C(3)-C(5)	1.493(3)	C(23)-C(25)	1.497(3)
C(6)-C(7)	1.499(3)	C(26)-C(27)	1.499(3)
C(7)-N(3)	1.351(3)	C(27)-N(23)	1.347(3)
C(7)-C(11)	1.386(3)	C(27)-C(31)	1.386(3)
N(3)-C(8)	1.336(3)	N(23)-C(28)	1.341(3)
C(8)-C(9)	1.390(3)	C(28)-C(29)	1.387(3)
C(9)-C(10)	1.374(4)	C(29)-C(30)	1.378(4)
C(10)-C(11)	1.379(4)	C(30)-C(31)	1.385(4)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(3)-N(1)-N(2)	111.79(18)	C(23)-N(21)-N(22)	111.70(18)
C(3)-N(1)-C(6)	129.28(19)	C(23)-N(21)-C(26)	129.06(18)
N(2)-N(1)-C(6)	118.90(17)	N(22)-N(21)-C(26)	119.17(17)
C(1)-N(2)-N(1)	105.10(17)	C(21)-N(22)-N(21)	105.37(17)
N(2)-C(1)-C(2)	110.3(2)	N(22)-C(21)-C(22)	110.3(2)
N(2)-C(1)-C(4)	120.9(2)	N(22)-C(21)-C(24)	121.1(2)
C(2)-C(1)-C(4)	128.8(2)	C(22)-C(21)-C(24)	128.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	106.7(2)	C(23)-C(22)-C(21)	106.3(2)
N(1)-C(3)-C(2)	106.1(2)	N(21)-C(23)-C(22)	106.34(19)
N(1)-C(3)-C(5)	122.7(2)	N(21)-C(23)-C(25)	122.1(2)
C(2)-C(3)-C(5)	131.2(2)	C(22)-C(23)-C(25)	131.5(2)
N(1)-C(6)-C(7)	112.28(18)	N(21)-C(26)-C(27)	111.03(17)
N(3)-C(7)-C(11)	121.9(2)	N(23)-C(27)-C(31)	122.8(2)
N(3)-C(7)-C(6)	116.11(18)	N(23)-C(27)-C(26)	115.68(18)
C(11)-C(7)-C(6)	122.0(2)	C(31)-C(27)-C(26)	121.5(2)
C(8)-N(3)-C(7)	117.83(18)	C(28)-N(23)-C(27)	117.69(19)
N(3)-C(8)-C(9)	123.4(2)	N(23)-C(28)-C(29)	122.8(2)
C(10)-C(9)-C(8)	118.1(2)	C(30)-C(29)-C(28)	119.1(2)
C(9)-C(10)-C(11)	119.4(2)	C(29)-C(30)-C(31)	118.8(2)
C(10)-C(11)-C(7)	119.3(2)	C(30)-C(31)-C(27)	118.8(2)
P(1)-F(4')	1.474(5)	P(1)-F(1)	1.5875(16)
P(1)-F(6)	1.502(3)	P(1)-F(4)	1.589(3)
P(1)-F(5')	1.505(5)	P(1)-F(6')	1.632(5)
P(1)-F(3)	1.536(4)	P(1)-F(5)	1.637(3)
P(1)-F(2)	1.5851(18)	P(1)-F(3')	1.672(5)
F(4')-P(1)-F(5')	97.6(6)	F(4')-P(1)-F(6')	89.9(4)
F(6)-P(1)-F(3)	94.7(4)	F(5')-P(1)-F(6')	172.4(6)
F(4')-P(1)-F(2)	78.3(2)	F(2)-P(1)-F(6')	91.7(2)
F(6)-P(1)-F(2)	85.60(17)	F(1)-P(1)-F(6')	89.0(2)
F(5')-P(1)-F(2)	88.3(2)	F(6)-P(1)-F(5)	176.6(3)
F(3)-P(1)-F(2)	84.4(2)	F(3)-P(1)-F(5)	88.6(3)
F(4')-P(1)-F(1)	102.9(2)	F(2)-P(1)-F(5)	95.64(15)
F(6)-P(1)-F(1)	94.39(15)	F(1)-P(1)-F(5)	84.45(14)
F(5')-P(1)-F(1)	90.8(2)	F(4)-P(1)-F(5)	86.5(3)
F(3)-P(1)-F(1)	94.2(2)	F(4')-P(1)-F(3')	170.4(4)
F(2)-P(1)-F(1)	178.59(13)	F(5')-P(1)-F(3')	90.8(5)
F(6)-P(1)-F(4)	90.2(3)	F(2)-P(1)-F(3')	97.18(19)
F(3)-P(1)-F(4)	175.1(3)	F(1)-P(1)-F(3')	81.77(18)
F(2)-P(1)-F(4)	96.0(2)	F(6')-P(1)-F(3')	81.7(4)
F(1)-P(1)-F(4)	85.4(2)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	24(1)	42(1)	32(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
N(1)	25(1)	36(1)	38(1)	-8(1)	12(1)	-2(1)
N(2)	26(1)	33(1)	37(1)	-8(1)	11(1)	-3(1)
C(1)	42(1)	31(1)	39(1)	-6(1)	21(1)	-3(1)
C(2)	49(1)	35(1)	49(1)	0(1)	23(1)	11(1)
C(3)	33(1)	49(1)	39(1)	0(1)	14(1)	9(1)
C(4)	56(2)	47(1)	56(2)	-21(1)	24(1)	-15(1)
C(5)	35(1)	90(2)	52(2)	-11(2)	10(1)	16(1)
C(6)	31(1)	37(1)	47(1)	-11(1)	17(1)	-10(1)
C(7)	28(1)	26(1)	35(1)	-5(1)	10(1)	-2(1)
N(3)	28(1)	30(1)	31(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(8)	34(1)	37(1)	36(1)	-1(1)	15(1)	2(1)
C(9)	48(1)	42(1)	33(1)	-1(1)	18(1)	6(1)
C(10)	44(1)	40(1)	32(1)	-5(1)	6(1)	4(1)
C(11)	32(1)	35(1)	42(1)	-8(1)	7(1)	-1(1)
N(21)	27(1)	36(1)	32(1)	4(1)	13(1)	4(1)
N(22)	25(1)	36(1)	33(1)	4(1)	9(1)	1(1)
C(21)	32(1)	40(1)	37(1)	6(1)	15(1)	1(1)
C(22)	32(1)	44(1)	51(1)	10(1)	15(1)	-6(1)
C(23)	27(1)	50(1)	44(1)	11(1)	15(1)	2(1)
C(24)	41(1)	46(1)	66(2)	18(1)	18(1)	7(1)
C(25)	26(1)	72(2)	91(2)	35(2)	18(1)	6(1)
C(26)	37(1)	34(1)	35(1)	-1(1)	16(1)	5(1)
C(27)	31(1)	26(1)	32(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
N(23)	31(1)	31(1)	31(1)	-1(1)	11(1)	-4(1)
C(28)	34(1)	40(1)	41(1)	-1(1)	17(1)	-7(1)
C(29)	47(1)	42(1)	36(1)	-1(1)	20(1)	-10(1)
C(30)	42(1)	38(1)	31(1)	2(1)	6(1)	-9(1)
C(31)	32(1)	33(1)	36(1)	0(1)	8(1)	-3(1)
P(1)	29(1)	55(1)	32(1)	2(1)	15(1)	3(1)
F(1)	48(1)	71(1)	80(1)	22(1)	43(1)	9(1)
F(2)	58(1)	160(2)	74(1)	41(1)	49(1)	23(1)
F(3)	75(3)	167(5)	47(2)	-23(3)	16(2)	-68(4)
F(4)	93(3)	127(4)	39(2)	-13(2)	11(2)	-43(3)
F(5)	74(3)	73(2)	108(4)	44(2)	66(3)	38(2)
F(6)	75(3)	51(2)	142(5)	42(2)	76(3)	25(2)
F(3')	92(4)	100(4)	94(4)	-51(3)	68(4)	-46(3)
F(4')	82(4)	76(4)	165(7)	-68(4)	83(5)	-30(3)
F(5')	37(3)	252(11)	83(5)	104(7)	31(3)	49(5)
F(6')	52(3)	142(7)	51(3)	36(3)	29(2)	29(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	268	5526	7321	52
H(4A)	3212	5268	9733	80
H(4B)	3151	5739	8670	80
H(4C)	4113	5144	8965	80
H(5A)	-1573	4492	4752	93
H(5B)	-2037	4967	5531	93
H(5C)	-1956	4255	5850	93
H(6A)	-271	3490	5910	46
H(6B)	1236	3311	6992	46
H(8)	4110	3655	5088	43
H(9)	2764	3316	3033	50
H(10)	391	3109	2399	51
H(11)	-558	3252	3838	47
H(22)	8033	5345	8172	52
H(24A)	4940	5531	6019	79
H(24B)	5264	5808	7378	79
H(24C)	4063	5307	6753	79
H(25A)	9541	3980	9923	99
H(25B)	10098	4492	9286	99
H(25C)	9579	3848	8600	99
H(26A)	7673	3206	8476	42
H(26B)	6066	3207	7462	42
H(28)	3669	3475	9804	46
H(29)	5098	3028	11730	49
H(30)	7372	2733	12132	49
H(31)	8145	2897	10564	44

Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{dmPMP})_2]\text{ClO}_4$ - felix147

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix147.

Identification code	felix147	
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_8$	
Formula weight	636.93	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.4360(4) Å	$\alpha = 86.262(4)^\circ$.
	b = 10.1213(5) Å	$\beta = 79.201(4)^\circ$.
	c = 14.0382(7) Å	$\gamma = 88.280(4)^\circ$.
Volume	1313.95(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.610 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.093 mm ⁻¹	
F(000)	654	
Crystal size	0.08 x 0.12 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	1.479 to 26.005°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	11725	
Independent reflections	5116 [R(int) = 0.0289]	
Completeness to theta = 25.242°	98.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5116 / 66 / 396	
Goodness-of-fit on F ²	1.035	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1256	
R indices (all data)	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1322	
Extinction coefficient	0.047(5)	
Largest diff. peak and hole	0.631 and -0.419 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7783/0.9040). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H atoms were positioned with idealized geometry (Methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. There are two crystallographically independent complexes in the asymmetric unit, which are located on centers of inversion. One of the two crystallographically independent perchlorate anions is disordered in two orientations and was refined using a split model with restraints for the Cl-O distances and the components of the anisotropic displacement parameters.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	0	5000	0	48(1)
N(1)	878(3)	3235(2)	203(2)	50(1)
N(2)	1256(3)	2911(2)	1082(2)	51(1)
C(1)	1593(3)	1608(3)	1165(2)	55(1)
C(2)	1438(3)	1083(3)	320(2)	57(1)
C(3)	982(3)	2106(3)	-263(2)	51(1)
C(4)	2063(4)	989(3)	2054(3)	69(1)
C(5)	659(4)	2044(3)	-1259(2)	62(1)
C(6)	1128(3)	3914(3)	1790(2)	56(1)
C(7)	-434(3)	4320(3)	2090(2)	50(1)
N(3)	-1108(3)	4793(2)	1374(2)	50(1)
C(8)	-2533(3)	5086(3)	1581(2)	53(1)
C(9)	-3302(4)	4939(3)	2520(2)	61(1)
C(10)	-2598(4)	4519(3)	3256(2)	66(1)
C(11)	-1144(4)	4208(3)	3044(2)	61(1)
Cu(2)	5000	10000	5000	51(1)
N(21)	3220(3)	8993(2)	5016(2)	54(1)
N(22)	3178(3)	8178(2)	4290(2)	53(1)
C(21)	1806(3)	7803(3)	4295(2)	55(1)
C(22)	959(3)	8397(3)	5043(2)	60(1)
C(23)	1850(3)	9136(3)	5479(2)	56(1)
C(24)	1434(4)	6928(3)	3571(3)	70(1)
C(25)	1426(4)	9992(4)	6324(2)	67(1)
C(26)	4498(3)	7860(3)	3616(2)	58(1)
C(27)	5102(3)	9081(3)	3036(2)	52(1)
N(23)	5285(3)	10136(2)	3537(2)	53(1)
C(28)	5717(3)	11277(3)	3041(2)	58(1)
C(29)	6014(4)	11406(4)	2050(2)	64(1)
C(30)	5888(4)	10312(4)	1538(2)	65(1)
C(31)	5432(3)	9132(3)	2036(2)	60(1)
Cl(1)	3622(1)	6910(1)	590(1)	57(1)
O(1)	2506(3)	6265(3)	243(2)	80(1)
O(2)	3844(3)	6248(2)	1478(2)	79(1)
O(3)	3161(3)	8242(2)	754(2)	86(1)
O(4)	4908(4)	6895(4)	-101(3)	112(1)
Cl(2)	7056(1)	6660(1)	5544(1)	61(1)
O(11)	8278(11)	6186(10)	4890(8)	123(4)
O(12)	6091(12)	5696(12)	5763(9)	133(4)
O(13)	6458(11)	7755(10)	5072(8)	100(3)
O(14)	7588(9)	7182(10)	6313(5)	126(2)
O(11')	8328(11)	6115(11)	5233(10)	110(4)
O(12')	5859(13)	5898(11)	5361(7)	86(3)
O(13')	6902(11)	7977(10)	5256(9)	84(3)
O(14')	6737(9)	6526(9)	6633(5)	94(2)

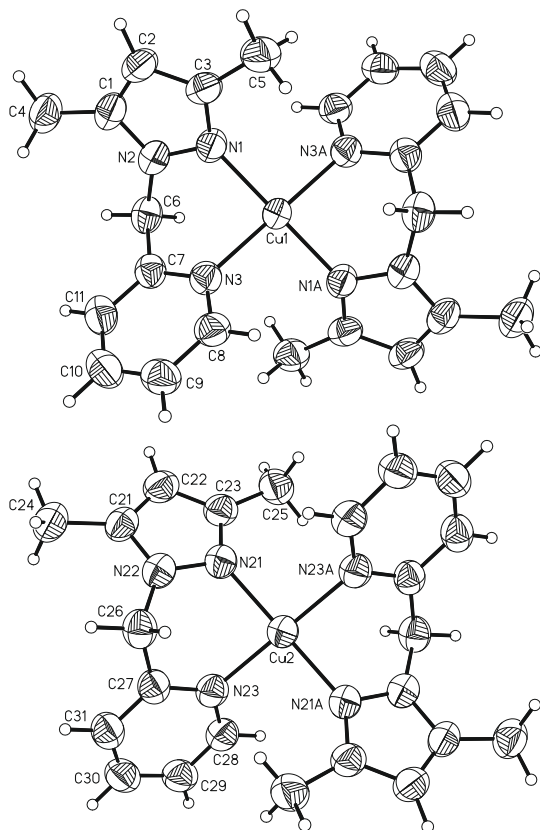


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(1)	1.973(2)	Cu(2)-N(21)	1.986(2)
Cu(1)-N(1A)	1.973(2)	Cu(2)-N(21B)	1.986(2)
Cu(1)-N(3)	2.016(2)	Cu(2)-N(23B)	2.017(3)
Cu(1)-N(3A)	2.016(2)	Cu(2)-N(23)	2.017(3)
N(1)-Cu(1)-N(1A)	180.0	N(21)-Cu(2)-N(21B)	180.0
N(1)-Cu(1)-N(3)	88.21(9)	N(21)-Cu(2)-N(23B)	91.84(10)
N(1A)-Cu(1)-N(3)	91.79(9)	N(21B)-Cu(2)-N(23B)	88.16(10)
N(1)-Cu(1)-N(3A)	91.79(9)	N(21)-Cu(2)-N(23)	88.15(10)
N(1A)-Cu(1)-N(3A)	88.21(9)	N(21B)-Cu(2)-N(23)	91.85(10)
N(3)-Cu(1)-N(3A)	180.0	N(23B)-Cu(2)-N(23)	180.0
C(3)-N(1)-Cu(1)	134.5(2)	C(23)-N(21)-Cu(2)	133.0(2)
N(2)-N(1)-Cu(1)	118.07(18)	N(22)-N(21)-Cu(2)	119.11(19)
C(7)-N(3)-Cu(1)	119.77(19)	C(28)-N(23)-Cu(2)	120.0(2)
C(8)-N(3)-Cu(1)	120.9(2)	C(27)-N(23)-Cu(2)	121.2(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x, -y+1, -z$; B: $-x+1, -y+2, -z+1$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(3)	1.346(4)	N(21)-C(23)	1.341(4)
N(1)-N(2)	1.364(3)	N(21)-N(22)	1.360(4)
N(2)-C(1)	1.350(4)	N(22)-C(21)	1.358(4)
N(2)-C(6)	1.453(4)	N(22)-C(26)	1.458(4)
C(1)-C(2)	1.364(5)	C(21)-C(22)	1.357(5)
C(1)-C(4)	1.495(4)	C(21)-C(24)	1.487(5)
C(2)-C(3)	1.387(4)	C(22)-C(23)	1.390(5)
C(3)-C(5)	1.490(4)	C(23)-C(25)	1.501(5)
C(6)-C(7)	1.507(4)	C(26)-C(27)	1.501(4)
C(7)-N(3)	1.343(4)	C(27)-N(23)	1.349(4)
C(7)-C(11)	1.380(4)	C(27)-C(31)	1.377(4)
N(3)-C(8)	1.349(4)	N(23)-C(28)	1.342(4)
C(8)-C(9)	1.381(4)	C(28)-C(29)	1.365(5)
C(9)-C(10)	1.369(5)	C(29)-C(30)	1.379(5)
C(10)-C(11)	1.380(5)	C(30)-C(31)	1.382(5)
C(3)-N(1)-N(2)	106.2(2)	C(23)-N(21)-N(22)	106.0(2)
C(1)-N(2)-N(1)	110.5(3)	C(21)-N(22)-N(21)	111.0(3)
C(1)-N(2)-C(6)	130.3(3)	C(21)-N(22)-C(26)	129.0(3)
N(1)-N(2)-C(6)	119.0(2)	N(21)-N(22)-C(26)	120.0(2)
N(2)-C(1)-C(2)	107.1(3)	C(22)-C(21)-N(22)	106.4(3)
N(2)-C(1)-C(4)	121.7(3)	C(22)-C(21)-C(24)	130.9(3)
C(2)-C(1)-C(4)	131.2(3)	N(22)-C(21)-C(24)	122.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	107.0(3)	C(21)-C(22)-C(23)	107.5(3)
N(1)-C(3)-C(2)	109.3(3)	N(21)-C(23)-C(22)	109.2(3)
N(1)-C(3)-C(5)	122.8(3)	N(21)-C(23)-C(25)	122.8(3)
C(2)-C(3)-C(5)	128.0(3)	C(22)-C(23)-C(25)	128.0(3)
N(2)-C(6)-C(7)	109.7(2)	N(22)-C(26)-C(27)	110.7(2)
N(3)-C(7)-C(11)	121.4(3)	N(23)-C(27)-C(31)	121.4(3)
N(3)-C(7)-C(6)	116.2(2)	N(23)-C(27)-C(26)	117.0(3)
C(11)-C(7)-C(6)	122.3(3)	C(31)-C(27)-C(26)	121.6(3)
C(7)-N(3)-C(8)	119.3(2)	C(28)-N(23)-C(27)	118.7(3)
N(3)-C(8)-C(9)	121.3(3)	N(23)-C(28)-C(29)	122.7(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.3(3)	C(28)-C(29)-C(30)	118.6(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.4(3)	C(29)-C(30)-C(31)	119.5(3)
C(7)-C(11)-C(10)	119.1(3)	C(27)-C(31)-C(30)	119.0(3)
Cl(1)-O(4)	1.404(3)	Cl(1)-O(2)	1.424(2)
Cl(1)-O(3)	1.423(2)	Cl(1)-O(1)	1.431(3)
O(4)-Cl(1)-O(3)	109.8(2)	O(4)-Cl(1)-O(1)	110.3(2)
O(4)-Cl(1)-O(2)	110.0(2)	O(3)-Cl(1)-O(1)	107.90(17)
O(3)-Cl(1)-O(2)	109.71(17)	O(2)-Cl(1)-O(1)	109.17(16)
Cl(2)-O(11)	1.425(8)	Cl(2)-O(11')	1.315(9)
Cl(2)-O(12)	1.336(10)	Cl(2)-O(12')	1.457(10)
Cl(2)-O(13)	1.411(9)	Cl(2)-O(13')	1.379(10)
Cl(2)-O(14)	1.411(6)	Cl(2)-O(14')	1.500(7)
O(11')-Cl(2)-O(13')	115.6(7)	O(13)-Cl(2)-O(11)	107.9(7)
O(12)-Cl(2)-O(14)	117.9(6)	O(11')-Cl(2)-O(12')	113.4(8)
O(12)-Cl(2)-O(13)	109.8(7)	O(13')-Cl(2)-O(12')	110.8(6)
O(14)-Cl(2)-O(13)	105.3(5)	O(11')-Cl(2)-O(14')	108.8(6)
O(12)-Cl(2)-O(11)	108.8(7)	O(13')-Cl(2)-O(14')	108.3(6)
O(14)-Cl(2)-O(11)	106.5(6)	O(12')-Cl(2)-O(14')	98.4(5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	57(1)	40(1)	44(1)	2(1)	-7(1)	5(1)
N(1)	56(1)	44(1)	51(1)	3(1)	-13(1)	1(1)
N(2)	51(1)	45(1)	57(1)	4(1)	-13(1)	1(1)
C(1)	46(1)	48(1)	69(2)	14(1)	-7(1)	1(1)
C(2)	55(2)	40(1)	71(2)	1(1)	-4(1)	5(1)
C(3)	49(2)	43(1)	60(2)	-5(1)	-4(1)	2(1)
C(4)	65(2)	64(2)	76(2)	16(2)	-15(2)	11(2)
C(5)	68(2)	55(2)	62(2)	-10(1)	-10(2)	0(1)
C(6)	62(2)	54(2)	57(2)	4(1)	-22(1)	-5(1)
C(7)	59(2)	44(1)	47(1)	-1(1)	-12(1)	-6(1)
N(3)	56(1)	44(1)	48(1)	-1(1)	-10(1)	-1(1)
C(8)	55(2)	47(1)	56(2)	-5(1)	-7(1)	1(1)
C(9)	65(2)	54(2)	61(2)	-9(1)	0(2)	-4(1)
C(10)	80(2)	63(2)	50(2)	-4(1)	2(2)	-11(2)
C(11)	78(2)	57(2)	49(2)	1(1)	-14(2)	-10(2)
Cu(2)	48(1)	60(1)	48(1)	-4(1)	-11(1)	-5(1)
N(21)	51(1)	59(1)	51(1)	-5(1)	-12(1)	-3(1)
N(22)	52(1)	52(1)	58(1)	-3(1)	-15(1)	-3(1)
C(21)	56(2)	53(2)	59(2)	5(1)	-21(1)	-10(1)
C(22)	52(2)	69(2)	60(2)	8(1)	-15(1)	-11(1)
C(23)	48(2)	65(2)	54(2)	2(1)	-11(1)	-3(1)
C(24)	75(2)	64(2)	75(2)	-5(2)	-24(2)	-15(2)
C(25)	54(2)	89(2)	58(2)	-10(2)	-10(1)	3(2)
C(26)	59(2)	54(2)	61(2)	-12(1)	-14(1)	5(1)
C(27)	45(1)	60(2)	52(2)	-8(1)	-14(1)	5(1)
N(23)	48(1)	58(1)	54(1)	-2(1)	-13(1)	-2(1)
C(28)	54(2)	63(2)	58(2)	-2(1)	-13(1)	-6(1)
C(29)	59(2)	74(2)	55(2)	5(2)	-10(1)	-6(2)
C(30)	57(2)	87(2)	50(2)	-4(2)	-9(1)	2(2)
C(31)	52(2)	73(2)	58(2)	-15(1)	-14(1)	7(1)
Cl(1)	68(1)	48(1)	57(1)	-1(1)	-17(1)	-2(1)
O(1)	99(2)	70(1)	83(2)	-10(1)	-45(2)	-14(1)
O(2)	114(2)	66(1)	64(1)	5(1)	-39(1)	-1(1)
O(3)	112(2)	46(1)	114(2)	-13(1)	-53(2)	9(1)
O(4)	89(2)	120(3)	105(2)	28(2)	21(2)	9(2)
Cl(2)	57(1)	64(1)	66(1)	-9(1)	-20(1)	8(1)
O(11)	89(5)	115(6)	149(7)	-82(6)	52(5)	-31(4)
O(12)	91(6)	134(6)	158(9)	33(6)	14(6)	-45(5)
O(13)	119(7)	85(5)	110(5)	-8(4)	-62(5)	39(5)
O(14)	111(5)	203(7)	82(4)	-36(4)	-56(4)	11(5)
O(11')	44(4)	94(5)	176(10)	45(6)	3(5)	26(4)
O(12')	72(4)	99(6)	88(6)	-6(5)	-13(4)	-30(4)
O(13')	78(5)	63(4)	118(7)	14(4)	-45(4)	-3(3)
O(14')	98(5)	121(5)	67(4)	-2(4)	-27(4)	14(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1610	186	162	68
H(4A)	2203	33	1991	104
H(4B)	1322	1151	2626	104
H(4C)	2973	1378	2127	104
H(5A)	1450	2440	-1735	92
H(5B)	-241	2533	-1300	92
H(5C)	558	1118	-1395	92
H(6A)	1699	4695	1503	68
H(6B)	1512	3558	2366	68
H(8)	-3015	5398	1072	64
H(9)	-4310	5128	2653	73
H(10)	-3107	4443	3909	79
H(11)	-638	3921	3547	73
H(22)	-57	8321	5233	72
H(24A)	1645	7380	2922	104
H(24B)	405	6725	3736	104
H(24C)	2006	6105	3576	104
H(25A)	2084	10738	6252	101
H(25B)	1480	9469	6929	101
H(25C)	437	10328	6343	101
H(26A)	4291	7202	3171	69
H(26B)	5220	7463	3984	69
H(28)	5821	12026	3395	70
H(29)	6300	12232	1721	76
H(30)	6113	10369	849	78
H(31)	5347	8367	1694	72

Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2-(\mu\text{-F})(\text{dmPMP}_2)_4](\text{PF}_6)_3$ - felix141

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix141.

Identification code	felix141	
Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cu}_2\text{F}_{19}\text{N}_{12}\text{P}_3$	
Formula weight	1329.96	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 30.0652(8) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 9.8809(2) Å	$\beta = 128.820(2)^\circ$.
	c = 22.8798(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	5295.6(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.668 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.008 mm ⁻¹	
F(000)	2696	
Crystal size	0.07 x 0.11 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.739 to 25.999°.	
Index ranges	-36 ≤ h ≤ 36, -12 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	27797	
Independent reflections	5193 [R(int) = 0.0285]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5193 / 8 / 427	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0944	
R indices (all data)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0973	
Extinction coefficient	0.00000(13)	
Largest diff. peak and hole	0.329 and -0.356 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8000/0.9104). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with Uiso(H) = 1.2 Ueq(C) (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. There are two crystallographically independent hexafluorophosphate anions in the asymmetric unit of which one is located on a center of inversion. The fluoride anion is disordered in two orientations and was refined using a split model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5524(1)	2698(1)	3571(1)	36(1)
F(1)	5000	3192(5)	2500	37(1)
F(1')	5000	2770(30)	2500	85(10)
N(1)	6304(1)	377(2)	4185(1)	42(1)
N(2)	5992(1)	1164(2)	4298(1)	41(1)
C(1)	6124(1)	748(3)	4947(1)	45(1)
C(2)	6509(1)	-313(3)	5236(2)	53(1)
C(3)	6615(1)	-533(3)	4741(2)	51(1)
C(4)	5874(1)	1387(3)	5272(2)	59(1)
C(5)	6981(2)	-1548(4)	4749(2)	76(1)
C(6)	6273(1)	642(3)	3534(1)	44(1)
C(7)	6467(1)	2050(3)	3549(1)	40(1)
N(3)	6167(1)	3071(2)	3543(1)	39(1)
C(8)	6308(1)	4350(3)	3526(1)	47(1)
C(9)	6747(1)	4662(3)	3512(2)	56(1)
C(10)	7056(1)	3628(3)	3522(2)	57(1)
C(11)	6916(1)	2307(3)	3540(2)	51(1)
N(21)	5233(1)	5107(2)	4074(1)	40(1)
N(22)	5692(1)	4379(2)	4264(1)	41(1)
C(21)	6143(1)	4902(3)	4910(1)	45(1)
C(22)	5974(1)	5982(3)	5120(2)	52(1)
C(23)	5392(1)	6087(3)	4579(1)	48(1)
C(24)	6730(1)	4327(3)	5327(2)	59(1)
C(25)	4974(1)	7037(4)	4498(2)	74(1)
C(26)	4669(1)	4757(2)	3389(1)	41(1)
C(27)	4495(1)	3342(2)	3410(1)	38(1)
N(23)	4823(1)	2317(2)	3480(1)	38(1)
C(28)	4666(1)	1030(3)	3462(1)	42(1)
C(29)	4178(1)	713(3)	3365(1)	46(1)
C(30)	3844(1)	1760(3)	3299(1)	48(1)
C(31)	4006(1)	3084(3)	3326(1)	44(1)
P(1)	2835(1)	7858(1)	2297(1)	56(1)
F(2)	3480(1)	7425(3)	2809(1)	100(1)
F(3)	2188(1)	8320(3)	1793(1)	112(1)
F(4)	2794(2)	7543(6)	2925(3)	112(2)
F(5)	2676(2)	6302(4)	2046(3)	111(1)
F(6)	2877(2)	7994(6)	1637(2)	128(1)
F(7)	2998(2)	9317(4)	2511(5)	163(3)
F(4')	2712(10)	7005(18)	2737(13)	149(12)
F(5')	2573(5)	7008(16)	1657(8)	94(5)
F(6')	2929(4)	9013(14)	1898(6)	66(3)
F(7')	3053(5)	9036(15)	2955(5)	74(4)
P(2)	5000	7872(1)	2500	48(1)
F(12)	5000	9507(2)	2500	62(1)
F(13)	5000	6263(2)	2500	82(1)
F(14)	5487(2)	7895(3)	2433(4)	104(1)
F(15)	4554(3)	7922(4)	1628(2)	122(2)
F(14')	5057(10)	7824(10)	1887(10)	77(3)
F(15')	4344(4)	7826(9)	1908(11)	86(4)

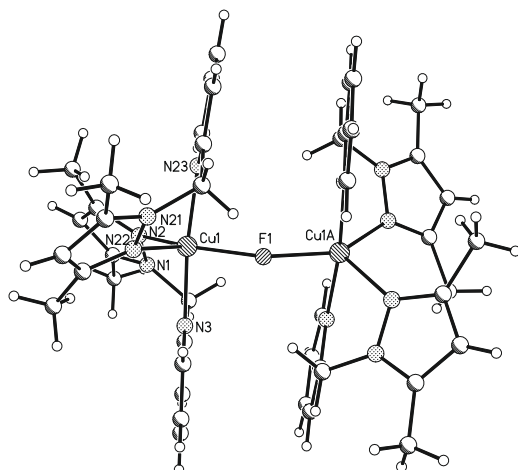


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-F(1')	1.9107(13)	Cu(1)-N(23)	2.0167(19)
Cu(1)-F(1)	1.9705(13)	Cu(1)-N(2)	2.0284(19)
Cu(1)-N(3)	2.0094(19)	Cu(1)-N(22)	2.1270(19)
F(1')-Cu(1)#1	1.9705(13)	N(23)-Cu(1)-N(2)	95.04(8)
F(1')-Cu(1)-N(3)	89.28(19)	F(1')-Cu(1)#1	1.9107(13)
F(1)-Cu(1)-N(3)	87.10(6)	F(1')-Cu(1)-N(22)	123.0(9)
F(1')-Cu(1)-N(23)	84.69(19)	F(1)-Cu(1)-N(22)	111.42(15)
F(1)-Cu(1)-N(23)	87.10(6)	N(3)-Cu(1)-N(22)	95.57(8)
N(3)-Cu(1)-N(23)	173.95(8)	N(23)-Cu(1)-N(22)	88.14(8)
F(1')-Cu(1)-N(2)	132.2(9)	N(2)-Cu(1)-N(22)	104.68(8)
F(1)-Cu(1)-N(2)	143.90(15)	Cu(1)-F(1)-Cu(1)#1	151.3(3)
N(3)-Cu(1)-N(2)	88.65(8)	Cu(1)-F(1')-Cu(1)#1	175.4(19)
N(1)-C(3)	1.345(3)	N(21)-C(23)	1.346(3)
N(1)-N(2)	1.362(3)	N(21)-N(22)	1.362(3)
N(1)-C(6)	1.456(3)	N(21)-C(26)	1.455(3)
N(2)-C(1)	1.338(3)	N(22)-C(21)	1.334(3)
C(1)-C(2)	1.384(4)	C(21)-C(22)	1.390(4)
C(1)-C(4)	1.488(4)	C(21)-C(24)	1.496(3)
C(2)-C(3)	1.374(4)	C(22)-C(23)	1.376(4)
C(3)-C(5)	1.479(4)	C(23)-C(25)	1.483(4)
C(6)-C(7)	1.501(3)	C(26)-C(27)	1.505(3)
C(7)-N(3)	1.349(3)	C(27)-N(23)	1.352(3)
C(7)-C(11)	1.383(3)	C(27)-C(31)	1.381(3)
N(3)-C(8)	1.341(3)	N(23)-C(28)	1.349(3)
C(8)-C(9)	1.374(4)	C(28)-C(29)	1.375(3)
C(9)-C(10)	1.371(4)	C(29)-C(30)	1.383(4)
C(10)-C(11)	1.381(4)	C(30)-C(31)	1.384(4)
C(3)-N(1)-N(2)	110.8(2)	C(23)-N(21)-N(22)	111.27(19)
C(3)-N(1)-C(6)	130.3(2)	C(23)-N(21)-C(26)	129.9(2)
N(2)-N(1)-C(6)	118.86(19)	N(22)-N(21)-C(26)	118.80(18)
C(1)-N(2)-N(1)	105.98(19)	C(21)-N(22)-N(21)	105.82(19)
N(2)-C(1)-C(2)	109.9(2)	N(22)-C(21)-C(22)	110.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,y,-z+1/2

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(2)-C(1)-C(4)	122.2(2)	N(22)-C(21)-C(24)	122.2(2)
C(2)-C(1)-C(4)	127.9(2)	C(22)-C(21)-C(24)	127.7(2)
C(3)-C(2)-C(1)	106.4(2)	C(23)-C(22)-C(21)	106.4(2)
N(1)-C(3)-C(2)	106.9(2)	N(21)-C(23)-C(22)	106.5(2)
N(1)-C(3)-C(5)	122.4(3)	N(21)-C(23)-C(25)	122.1(2)
C(2)-C(3)-C(5)	130.7(3)	C(22)-C(23)-C(25)	131.3(2)
N(1)-C(6)-C(7)	111.7(2)	N(21)-C(26)-C(27)	112.35(19)
N(3)-C(7)-C(11)	120.9(2)	N(23)-C(27)-C(31)	120.8(2)
N(3)-C(7)-C(6)	116.4(2)	N(23)-C(27)-C(26)	117.19(19)
C(11)-C(7)-C(6)	122.6(2)	C(31)-C(27)-C(26)	121.9(2)
C(8)-N(3)-C(7)	118.9(2)	C(28)-N(23)-C(27)	119.1(2)
N(3)-C(8)-C(9)	122.5(3)	N(23)-C(28)-C(29)	122.6(2)
C(10)-C(9)-C(8)	118.9(3)	C(28)-C(29)-C(30)	118.4(2)
C(9)-C(10)-C(11)	119.2(2)	C(29)-C(30)-C(31)	119.3(2)
C(10)-C(11)-C(7)	119.5(3)	C(27)-C(31)-C(30)	119.7(2)
P(1)-F(5)	1.422(8)	P(1)-F(3)	1.584(2)
P(1)-F(7)	1.502(3)	P(1)-F(6)	1.594(9)
P(1)-F(4)	1.527(13)	P(1)-F(6)	1.598(3)
P(1)-F(4)	1.549(4)	P(1)-F(5)	1.605(4)
P(1)-F(2)	1.571(2)	P(1)-F(7)	1.678(11)
F(5)-P(1)-F(4')	98.4(10)	F(7)-P(1)-F(6)	91.4(4)
F(7)-P(1)-F(4)	95.2(4)	F(4)-P(1)-F(6)	173.3(3)
F(5)-P(1)-F(2)	103.7(5)	F(2)-P(1)-F(6)	86.35(19)
F(7)-P(1)-F(2)	91.2(2)	F(3)-P(1)-F(6)	94.38(19)
F(4)-P(1)-F(2)	93.1(9)	F(7)-P(1)-F(5)	176.9(3)
F(4)-P(1)-F(2)	91.8(2)	F(4)-P(1)-F(5)	87.7(2)
F(5)-P(1)-F(3)	77.6(5)	F(2)-P(1)-F(5)	87.6(2)
F(7)-P(1)-F(3)	87.8(2)	F(3)-P(1)-F(5)	93.5(2)
F(4)-P(1)-F(3)	86.8(9)	F(6)-P(1)-F(5)	85.7(3)
F(4)-P(1)-F(3)	87.5(2)	F(5)-P(1)-F(7)	170.4(8)
F(2)-P(1)-F(3)	178.74(17)	F(4)-P(1)-F(7)	84.9(9)
F(5)-P(1)-F(6')	90.9(9)	F(2)-P(1)-F(7)	85.1(5)
F(4)-P(1)-F(6')	167.7(10)	F(3)-P(1)-F(7)	93.7(5)
F(2)-P(1)-F(6')	92.5(3)	F(6)-P(1)-F(7)	84.7(7)
F(3)-P(1)-F(6')	87.4(3)		
P(2)-F(14)#1	1.516(9)	P(2)-F(15)#1	1.557(3)
P(2)-F(14)	1.516(9)	P(2)-F(14)	1.566(3)
P(2)-F(15)#1	1.542(9)	P(2)-F(14)#1	1.566(3)
P(2)-F(15')	1.542(9)	P(2)-F(13)	1.590(3)
P(2)-F(15)	1.557(3)	P(2)-F(12)	1.615(2)
F(14')#1-P(2)-F(14)	176.4(8)	F(15)-P(2)-F(13)	91.79(15)
F(14')#1-P(2)-F(15)#1	90.6(9)	F(14')-P(2)-F(13)	88.2(4)
F(14')-P(2)-F(15)#1	89.3(9)	F(15)#1-P(2)-F(13)	91.79(15)
F(14')#1-P(2)-F(15)	89.3(9)	F(14)-P(2)-F(13)	90.82(12)
F(14')-P(2)-F(15')	90.6(9)	F(14)#1-P(2)-F(13)	90.82(12)
F(15')#1-P(2)-F(15)	176.6(7)	F(14')#1-P(2)-F(12)	91.8(4)
F(15)-P(2)-F(15)#1	176.4(3)	F(14')-P(2)-F(12)	91.8(4)
F(15)-P(2)-F(14)	88.9(3)	F(15')#1-P(2)-F(12)	91.7(3)
F(15)#1-P(2)-F(14)	91.0(3)	F(15)-P(2)-F(12)	91.7(3)
F(15)-P(2)-F(14)#1	91.0(3)	F(15)-P(2)-F(12)	88.21(15)
F(15)#1-P(2)-F(14)#1	88.9(3)	F(15)#1-P(2)-F(12)	88.21(15)
F(14)-P(2)-F(14)#1	178.4(2)	F(14)-P(2)-F(12)	89.18(12)
F(14')#1-P(2)-F(13)	88.2(4)	F(14)#1-P(2)-F(12)	89.18(12)
F(15')#1-P(2)-F(13)	88.3(3)	F(13)-P(2)-F(12)	180.0
F(15)-P(2)-F(13)	88.3(3)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	32(1)	38(1)	37(1)	1(1)	21(1)	2(1)
F(1)	33(2)	39(1)	35(2)	0	20(1)	0
F(1')	43(10)	170(30)	56(11)	0	36(9)	0
N(1)	40(1)	42(1)	41(1)	3(1)	25(1)	9(1)
N(2)	39(1)	45(1)	39(1)	3(1)	24(1)	8(1)
C(1)	44(1)	52(1)	38(1)	5(1)	24(1)	5(1)
C(2)	48(1)	58(2)	45(1)	13(1)	26(1)	11(1)
C(3)	43(1)	47(1)	54(1)	9(1)	27(1)	12(1)
C(4)	62(2)	74(2)	48(2)	6(1)	38(1)	13(1)
C(5)	79(2)	67(2)	87(2)	22(2)	55(2)	36(2)
C(6)	44(1)	45(1)	45(1)	-4(1)	29(1)	4(1)
C(7)	32(1)	52(1)	34(1)	-2(1)	19(1)	1(1)
N(3)	33(1)	44(1)	38(1)	-1(1)	20(1)	-1(1)
C(8)	42(1)	50(1)	47(1)	-3(1)	27(1)	-5(1)
C(9)	49(1)	62(2)	56(2)	-8(1)	33(1)	-15(1)
C(10)	39(1)	78(2)	54(2)	-5(1)	30(1)	-12(1)
C(11)	35(1)	70(2)	46(1)	-4(1)	25(1)	2(1)
N(21)	37(1)	41(1)	40(1)	-4(1)	23(1)	3(1)
N(22)	35(1)	43(1)	42(1)	-6(1)	22(1)	3(1)
C(21)	39(1)	50(1)	39(1)	-6(1)	21(1)	0(1)
C(22)	48(1)	55(2)	44(1)	-14(1)	25(1)	-3(1)
C(23)	49(1)	46(1)	48(1)	-8(1)	30(1)	3(1)
C(24)	40(1)	71(2)	52(2)	-11(1)	22(1)	3(1)
C(25)	63(2)	71(2)	72(2)	-21(2)	35(2)	15(2)
C(26)	35(1)	41(1)	41(1)	1(1)	21(1)	4(1)
C(27)	34(1)	46(1)	34(1)	0(1)	20(1)	2(1)
N(23)	37(1)	39(1)	36(1)	1(1)	23(1)	1(1)
C(28)	43(1)	44(1)	41(1)	2(1)	27(1)	1(1)
C(29)	46(1)	50(1)	44(1)	1(1)	29(1)	-5(1)
C(30)	42(1)	60(2)	48(1)	-1(1)	31(1)	-3(1)
C(31)	38(1)	54(1)	42(1)	-1(1)	26(1)	4(1)
P(1)	42(1)	66(1)	51(1)	-8(1)	24(1)	-11(1)
F(2)	54(1)	120(2)	102(2)	-7(1)	38(1)	18(1)
F(3)	44(1)	156(2)	100(2)	38(2)	28(1)	3(1)
F(4)	111(3)	173(5)	73(2)	6(3)	69(2)	35(3)
F(5)	142(3)	80(2)	145(4)	-43(2)	107(3)	-38(2)
F(6)	146(4)	167(4)	117(3)	35(3)	104(3)	9(3)
F(7)	94(3)	59(2)	310(8)	-64(4)	114(5)	-28(2)
F(4')	112(12)	104(13)	230(30)	103(15)	104(17)	-3(10)
F(5')	59(6)	107(10)	86(8)	-83(8)	31(6)	-30(7)
F(6')	53(5)	85(8)	74(6)	29(6)	47(5)	10(5)
F(7')	54(5)	110(11)	31(4)	-25(5)	13(4)	-14(6)
P(2)	52(1)	42(1)	59(1)	0	40(1)	0
F(12)	61(1)	45(1)	88(2)	0	51(1)	0
F(13)	114(2)	42(1)	140(3)	0	103(2)	0
F(14)	117(3)	64(2)	206(5)	10(3)	137(3)	10(2)
F(15)	135(4)	108(3)	60(2)	-10(2)	31(2)	-3(3)
F(14')	140(11)	53(6)	90(8)	4(6)	97(9)	6(8)
F(15')	33(4)	39(5)	112(11)	-8(6)	11(6)	-9(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6668	-794	5688	64
H(4A)	5727	2285	5051	89
H(4B)	6170	1473	5817	89
H(4C)	5562	821	5163	89
H(5A)	6744	-2135	4308	114
H(5B)	7177	-2095	5206	114
H(5C)	7263	-1085	4738	114
H(6A)	5875	519	3072	53
H(6B)	6516	-19	3524	53
H(8)	6097	5068	3524	57
H(9)	6835	5578	3496	67
H(10)	7362	3819	3515	69
H(11)	7125	1580	3547	61
H(22)	6214	6537	5551	62
H(24A)	6704	3401	5155	88
H(24B)	6922	4320	5865	88
H(24C)	6949	4885	5233	88
H(25A)	4788	7561	4035	111
H(25B)	5173	7654	4928	111
H(25C)	4686	6525	4477	111
H(26A)	4668	4843	2957	49
H(26B)	4386	5405	3314	49
H(28)	4901	314	3519	51
H(29)	4073	-203	3344	56
H(30)	3506	1572	3235	57
H(31)	3782	3812	3287	53

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(2)-H(2)...F(5)#2	0.95	2.49	3.252(9)	137.3
C(4)-H(4B)...F(7)#3	0.98	2.32	3.260(10)	160.6
C(6)-H(6A)...F(12)#4	0.99	2.31	3.187(3)	147.6
C(6)-H(6B)...F(6)#5	0.99	2.58	3.506(8)	155.8
C(9)-H(9)...F(5)#1	0.95	2.55	3.169(5)	123.0
C(9)-H(9)...F(6)#1	0.95	2.62	3.566(7)	172.8
C(9)-H(9)...F(5)#1	0.95	2.47	3.271(12)	142.6
C(22)-H(22)...F(3)#6	0.95	2.50	3.307(3)	143.0
C(25)-H(25A)...F(14)#1	0.98	2.44	3.206(10)	134.6
C(26)-H(26A)...F(1)	0.99	2.46	3.171(3)	128.2
C(26)-H(26A)...F(13)	0.99	2.32	3.142(3)	140.3
C(29)-H(29)...F(7)#4	0.95	2.56	3.100(4)	115.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+1/2 #2 x+1/2,-y+1/2,z+1/2 #3 -x+1,-y+1,-z+1
#4 x,y-1,z #5 -x+1,y-1,-z+1/2 #6 x+1/2,-y+3/2,z+1/2

Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2(\text{pzma})]\text{PF}_6$ - felix176

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix176.

Identification code	felix176	
Empirical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{CuF}_6\text{N}_7\text{P}$	
Formula weight	509.91	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.9411(4)$ Å	$\alpha = 108.605(3)^\circ$.
	$b = 10.7851(5)$ Å	$\beta = 93.367(4)^\circ$.
	$c = 13.3224(6)$ Å	$\gamma = 91.808(4)^\circ$.
Volume	1077.98(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.571 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.155 mm ⁻¹	
F(000)	520	
Crystal size	0.10 x 0.12 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.617 to 26.005°.	
Index ranges	-8<=h<=9, -13<=k<=12, -16<=l<=16	
Reflections collected	9932	
Independent reflections	4209 [R(int) = 0.0211]	
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4209 / 16 / 347	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1034	
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1069	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.286 e.Å ⁻³	

Comment

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7665 / 0.9259). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The ethyl group as well as the hexafluorophosphate anion are disordered in two orientations and were refined using a split model with restraints (SAME. For the anion additional restraints for the displacement parameters were used (SIMU/DELU).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5821(1)	8223(1)	2697(1)	47(1)
N(1)	2874(3)	7105(2)	4494(2)	51(1)
C(1)	3109(3)	6409(2)	3389(2)	49(1)
C(2)	2171(4)	8457(3)	1867(2)	51(1)
N(2)	2353(3)	7079(2)	2706(2)	43(1)
N(3)	3276(3)	7965(2)	2411(2)	43(1)
C(3)	563(4)	7889(3)	1812(2)	57(1)
C(4)	720(3)	7021(3)	2355(2)	53(1)
C(5)	3740(3)	8376(3)	4897(2)	50(1)
N(4)	5590(3)	8417(2)	5027(2)	48(1)
N(5)	6578(3)	8404(2)	4216(2)	48(1)
C(6)	8158(4)	8490(3)	4630(2)	58(1)
C(7)	8199(4)	8571(3)	5694(2)	67(1)
C(8)	6564(4)	8516(3)	5914(2)	60(1)
C(9)	3119(4)	6259(4)	5162(3)	70(1)
C(10)	2113(6)	6511(4)	6053(4)	52(1)
C(11)	2321(10)	5539(6)	6661(5)	65(2)
C(10')	1743(12)	5560(9)	5264(8)	75(2)
C(11')	1805(17)	5030(12)	6206(9)	76(3)
N(21)	6607(3)	9628(2)	2159(2)	54(1)
C(21)	6988(4)	10266(3)	1676(2)	55(1)
C(22)	7475(5)	11070(4)	1033(3)	82(1)
N(31)	6599(3)	6497(2)	1710(2)	48(1)
C(31)	6901(3)	5555(3)	1086(2)	47(1)
C(32)	7304(5)	4348(3)	290(3)	68(1)
P(1)	2550(1)	2618(1)	1375(1)	57(1)
F(1)	1064(12)	2582(18)	585(9)	208(8)
F(2)	4174(10)	2606(18)	2116(9)	196(6)
F(3)	1656(10)	3232(5)	2344(5)	119(3)
F(4)	3261(14)	3988(5)	1364(6)	135(4)
F(5)	3622(13)	2086(7)	378(6)	133(4)
F(6)	1968(15)	1314(5)	1437(6)	136(3)
F(1')	1343(12)	1836(7)	417(6)	103(2)
F(2')	3654(12)	3311(5)	2366(7)	161(5)
F(3')	1217(9)	2292(17)	2141(7)	177(5)
F(4')	1489(13)	3813(6)	1421(7)	153(4)
F(5')	3728(10)	2903(18)	671(11)	213(7)
F(6')	3401(9)	1353(5)	1405(4)	88(1)

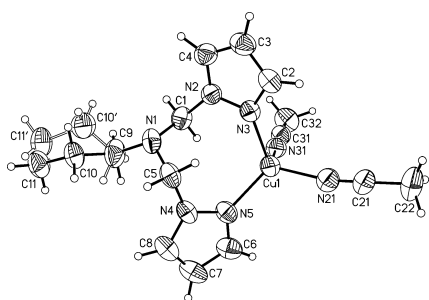


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(21)	1.971(2)	Cu(1)-N(3)	2.028(2)
Cu(1)-N(5)	2.023(2)	Cu(1)-N(31)	2.045(2)
N(21)-Cu(1)-N(5)	116.75(9)	N(21)-Cu(1)-N(31)	107.37(9)
N(21)-Cu(1)-N(3)	108.39(9)	N(5)-Cu(1)-N(31)	109.21(9)
N(5)-Cu(1)-N(3)	112.41(8)	N(3)-Cu(1)-N(31)	101.51(8)
N(1)-C(5)	1.438(4)	N(4)-C(8)	1.346(3)
N(1)-C(1)	1.449(3)	N(4)-N(5)	1.369(3)
N(1)-C(9)	1.474(3)	N(5)-C(6)	1.329(4)
C(1)-N(2)	1.446(3)	C(6)-C(7)	1.390(4)
C(2)-N(3)	1.333(3)	C(7)-C(8)	1.352(5)
C(2)-C(3)	1.387(4)	C(9)-C(10')	1.346(9)
N(2)-C(4)	1.345(3)	C(9)-C(10)	1.428(5)
N(2)-N(3)	1.355(3)	C(10)-C(11)	1.523(7)
C(3)-C(4)	1.357(4)	C(10')-C(11')	1.536(10)
C(5)-N(4)	1.467(4)		
C(5)-N(1)-C(1)	114.27(19)	C(8)-N(4)-N(5)	110.2(2)
C(5)-N(1)-C(9)	115.2(2)	C(8)-N(4)-C(5)	127.7(2)
C(1)-N(1)-C(9)	111.6(2)	N(5)-N(4)-C(5)	122.05(19)
N(2)-C(1)-N(1)	110.8(2)	C(6)-N(5)-N(4)	105.1(2)
N(3)-C(2)-C(3)	111.1(2)	N(5)-C(6)-C(7)	111.1(3)
C(4)-N(2)-N(3)	111.2(2)	C(8)-C(7)-C(6)	105.3(3)
C(4)-N(2)-C(1)	127.8(2)	N(4)-C(8)-C(7)	108.2(3)
N(3)-N(2)-C(1)	120.8(2)	C(10')-C(9)-N(1)	116.3(4)
C(2)-N(3)-N(2)	104.8(2)	C(10)-C(9)-N(1)	116.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	105.4(2)	C(9)-C(10)-C(11)	113.6(4)
N(2)-C(4)-C(3)	107.4(2)	C(9)-C(10')-C(11')	116.9(8)
N(1)-C(5)-N(4)	117.2(2)		
N(21)-C(21)	1.128(3)	N(31)-C(31)	1.131(3)
C(21)-C(22)	1.458(4)	C N(31)-C(31)-C(32)	179.5(3)
N(21)-C(21)-C(22)	178.9(3)	(31)-C(32)	1.452(4)
P(1)-F(5')	1.455(7)	P(1)-F(4')	1.549(5)
P(1)-F(3)	1.484(5)	P(1)-F(6')	1.552(4)
P(1)-F(6)	1.495(5)	P(1)-F(4)	1.570(5)
P(1)-F(2')	1.505(5)	P(1)-F(5)	1.580(6)
P(1)-F(1)	1.525(8)	P(1)-F(2)	1.581(7)
P(1)-F(1')	1.542(6)	P(1)-F(3')	1.618(6)
F(3)-P(1)-F(6)	87.9(4)	F(1)-P(1)-F(4)	92.9(7)
F(5')-P(1)-F(2')	93.9(7)	F(3)-P(1)-F(5)	174.4(4)
F(3)-P(1)-F(1)	96.1(6)	F(6)-P(1)-F(5)	97.0(5)
F(6)-P(1)-F(1)	90.9(7)	F(1)-P(1)-F(5)	86.5(6)
F(5')-P(1)-F(1)	90.9(6)	F(4)-P(1)-F(5)	83.3(3)
F(2')-P(1)-F(1')	174.8(6)	F(3)-P(1)-F(2)	88.4(5)
F(5')-P(1)-F(4)	93.8(7)	F(6)-P(1)-F(2)	89.4(6)
F(2')-P(1)-F(4)	95.1(4)	F(1)-P(1)-F(2)	175.5(7)
F(1')-P(1)-F(4)	86.6(4)	F(4)-P(1)-F(2)	86.8(7)
F(5')-P(1)-F(6)	94.3(7)	F(5)-P(1)-F(2)	89.0(6)
F(2')-P(1)-F(6)	86.1(3)	F(5')-P(1)-F(3')	179.1(6)
F(1')-P(1)-F(6)	91.5(4)	F(2')-P(1)-F(3')	87.0(6)
F(4')-P(1)-F(6)	171.8(5)	F(1')-P(1)-F(3')	88.2(6)
F(3)-P(1)-F(4)	91.7(3)	F(4')-P(1)-F(3')	85.9(6)
F(6)-P(1)-F(4)	176.2(6)	F(6')-P(1)-F(3')	86.0(5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	48(1)	52(1)	42(1)	15(1)	6(1)	1(1)
N(1)	56(1)	55(1)	50(1)	28(1)	12(1)	9(1)
C(1)	53(1)	41(1)	55(1)	19(1)	9(1)	6(1)
C(2)	59(2)	52(1)	43(1)	16(1)	3(1)	11(1)
N(2)	43(1)	44(1)	42(1)	12(1)	4(1)	2(1)
N(3)	47(1)	42(1)	40(1)	13(1)	4(1)	4(1)
C(3)	48(1)	71(2)	49(1)	15(1)	1(1)	12(1)
C(4)	45(1)	61(2)	48(1)	11(1)	5(1)	1(1)
C(5)	60(2)	52(1)	39(1)	16(1)	12(1)	17(1)
N(4)	61(1)	49(1)	34(1)	12(1)	5(1)	9(1)
N(5)	52(1)	50(1)	38(1)	10(1)	6(1)	11(1)
C(6)	54(2)	60(2)	51(2)	6(1)	0(1)	12(1)
C(7)	70(2)	75(2)	50(2)	12(1)	-12(1)	18(2)
C(8)	76(2)	62(2)	40(1)	16(1)	0(1)	15(1)
C(9)	64(2)	87(2)	83(2)	59(2)	13(2)	12(2)
C(10)	71(3)	46(2)	45(2)	20(2)	15(2)	14(2)
C(11)	88(5)	59(4)	58(4)	31(3)	7(3)	3(3)
C(10')	80(6)	75(6)	83(6)	48(5)	-7(4)	-11(4)
C(11')	93(8)	76(7)	76(7)	48(6)	14(6)	0(6)
N(21)	56(1)	51(1)	51(1)	13(1)	9(1)	3(1)
C(21)	58(2)	48(1)	59(2)	16(1)	13(1)	0(1)
C(22)	102(3)	65(2)	89(2)	37(2)	32(2)	-1(2)
N(31)	46(1)	53(1)	45(1)	14(1)	4(1)	3(1)
C(31)	47(1)	48(1)	44(1)	14(1)	4(1)	5(1)
C(32)	83(2)	57(2)	57(2)	4(1)	11(2)	16(2)
P(1)	70(1)	50(1)	52(1)	17(1)	-2(1)	5(1)
F(1)	80(4)	450(20)	164(11)	197(15)	-23(6)	17(11)
F(2)	94(5)	398(19)	170(8)	198(12)	-13(5)	22(8)
F(3)	152(7)	78(3)	114(5)	1(3)	87(5)	-19(3)
F(4)	207(9)	67(3)	129(5)	18(3)	90(6)	-22(4)
F(5)	192(8)	97(4)	84(4)	-16(4)	66(4)	-8(4)
F(6)	219(9)	55(3)	139(6)	37(3)	32(6)	-29(4)
F(1')	122(6)	106(4)	60(3)	4(3)	-31(3)	6(3)
F(2')	192(9)	57(3)	179(7)	-12(4)	-142(7)	6(4)
F(3')	94(4)	383(16)	118(6)	159(9)	35(4)	51(8)
F(4')	193(8)	91(4)	150(6)	9(4)	-71(6)	78(5)
F(5')	89(5)	410(20)	264(14)	283(15)	5(7)	-39(10)
F(6')	102(4)	67(3)	101(3)	36(3)	-3(3)	30(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4332	6343	3287	59
H(1B)	2589	5510	3194	59
H(2)	2449	9111	1558	61
H(3)	-437	8068	1468	68
H(4)	-162	6474	2467	63
H(5A)	3318	8840	5596	60
H(5B)	3419	8875	4414	60
H(6)	9131	8495	4250	69
H(7)	9170	8648	6166	81
H(8)	6169	8544	6580	72
H(9A)	2879	5337	4709	84
H(9B)	4323	6350	5426	84
H(9C)	3996	5641	4863	84
H(9D)	3563	6816	5880	84
H(10A)	910	6485	5801	63
H(10B)	2419	7405	6543	63
H(11A)	1947	4658	6195	98
H(11B)	1637	5788	7277	98
H(11C)	3512	5546	6902	98
H(10C)	1531	4807	4603	90
H(10D)	763	6117	5321	90
H(11D)	2928	4712	6297	114
H(11E)	952	4309	6070	114
H(11F)	1576	5732	6854	114
H(22A)	8160	11842	1479	122
H(22B)	6459	11350	731	122
H(22C)	8134	10558	459	122
H(32A)	6385	3683	194	102
H(32B)	8356	4037	522	102
H(32C)	7442	4510	-385	102

Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{pzma})_2]\text{ClO}_4$ - felix178

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix178.

Identification code	felix178	
Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_{20}\text{O}_8$	
Formula weight	1203.16	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$\text{Pca}2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 35.3529(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.4089(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 16.5520(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5505.7(2)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.452 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.938 mm ⁻¹	
F(000)	2512	
Crystal size	0.12 x 0.08 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.685 to 25.347°.	
Index ranges	$-35 \leq h \leq 42$, $-11 \leq k \leq 11$, $-19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	30278	
Independent reflections	9925 [R(int) = 0.0331]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9925 / 40 / 753	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0892	
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0939	
Absolute structure parameter	-0.006(4)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.338 and -0.239 e.Å ⁻³	

Comment

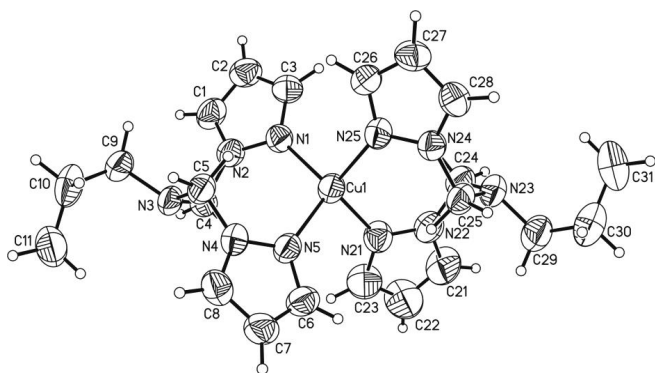
The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. There are two crystallographically independent Cu complexes in the asymmetric unit. In one of them the propyl group and one of the perchlorate anions is disordered and was refined using a split model with restraints for the bond lengths (SAME) and the anisotropic displacement parameters (SIMU/DELU).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3638(1)	7493(1)	3302(1)	52(1)
N(1)	3356(1)	7710(4)	2228(3)	50(1)
N(2)	3327(1)	8935(5)	1785(2)	52(1)
C(1)	3102(2)	8731(7)	1143(3)	64(1)
C(2)	2984(2)	7349(7)	1150(4)	65(2)
C(3)	3144(2)	6768(6)	1835(3)	56(1)
C(4)	3574(2)	10162(5)	1968(3)	52(1)
N(3)	3943(1)	10121(4)	1617(2)	49(1)
C(5)	4185(2)	8960(5)	1902(3)	50(1)
N(4)	4316(1)	9229(4)	2718(2)	50(1)
N(5)	4098(1)	8850(4)	3359(2)	51(1)
C(6)	4274(2)	9403(6)	3995(3)	60(1)
C(7)	4594(2)	10129(6)	3780(4)	66(2)
C(8)	4616(2)	9998(5)	2962(4)	61(1)
C(9)	3949(2)	10272(6)	728(3)	64(1)
C(10)	4308(2)	10955(7)	431(4)	76(2)
C(11)	4372(2)	12439(8)	764(5)	87(2)
N(21)	3342(1)	8088(5)	4309(3)	60(1)
N(22)	3151(1)	7211(5)	4821(3)	59(1)
C(21)	2986(2)	7998(9)	5411(4)	85(2)
C(22)	3062(3)	9374(9)	5273(5)	101(3)
C(23)	3286(2)	9392(7)	4601(4)	81(2)
C(24)	3164(2)	5674(6)	4734(3)	61(1)
N(23)	3470(1)	4991(5)	5129(2)	57(1)
C(25)	3843(1)	5298(6)	4791(3)	53(1)
N(24)	3889(1)	4671(4)	3997(2)	49(1)
N(25)	3795(1)	5401(4)	3319(3)	51(1)
C(26)	3851(2)	4490(6)	2713(3)	55(1)
C(27)	3973(2)	3180(5)	3004(4)	59(1)
C(28)	3995(2)	3328(6)	3819(3)	55(1)
C(29)	3461(2)	5128(7)	6014(3)	74(2)
C(30)	3638(2)	3903(9)	6440(4)	89(2)
C(31)	3483(3)	2508(8)	6174(6)	104(3)
Cu(2)	3756(1)	8481(1)	8012(1)	62(1)
N(41)	4147(1)	8181(5)	7134(3)	60(1)
N(42)	4367(1)	7020(4)	7032(3)	51(1)
C(41)	4604(2)	7173(6)	6396(3)	60(1)
C(42)	4538(2)	8499(7)	6080(3)	68(2)
C(43)	4257(2)	9066(6)	6547(3)	67(2)
C(44)	4362(2)	5854(5)	7628(3)	55(1)
N(43)	4616(1)	5995(4)	8294(3)	58(1)
C(45)	4540(2)	7177(6)	8826(3)	58(1)
N(44)	4211(1)	6934(5)	9314(2)	52(1)
N(45)	3861(1)	7293(5)	9049(3)	55(1)
C(46)	3622(2)	6736(6)	9586(3)	61(1)
C(47)	3817(2)	6018(6)	10190(3)	65(2)
C(48)	4189(2)	6169(6)	10002(3)	60(1)
C(49)	5017(2)	5776(8)	8104(5)	89(2)
C(50)	5154(2)	4400(10)	8276(8)	127(3)
C(51)	5080(3)	3654(9)	9010(6)	111(3)
N(61)	3779(1)	10601(5)	8305(3)	59(1)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(62)	3519(1)	11322(4)	8751(3)	53(1)
C(61)	3642(2)	12646(6)	8935(4)	64(1)
C(62)	3992(2)	12801(7)	8599(4)	70(2)
C(63)	4067(2)	11518(6)	8216(4)	68(2)
C(64)	3153(2)	10699(6)	8937(3)	55(1)
N(63)	2870(1)	10907(5)	8324(3)	60(1)
C(65)	2938(2)	10104(7)	7588(3)	73(2)
N(64)	2906(1)	8593(6)	7731(3)	77(2)
N(65)	3217(2)	7754(5)	7787(3)	69(1)
C(66)	3080(2)	6466(7)	7951(6)	89(2)
C(67)	2699(2)	6491(9)	7988(11)	163(6)
C(68)	2593(2)	7843(9)	7876(9)	151(6)
C(69)	2748(2)	12364(8)	8131(6)	70(2)
C(70)	2351(4)	12646(16)	8033(12)	127(5)
C(71)	2098(6)	12250(30)	8601(17)	192(13)
C(69')	2542(8)	10910(40)	8615(16)	144(14)
C(70')	2236(6)	11520(30)	8129(15)	94(9)
C(71')	2056(11)	12810(40)	8250(30)	113(11)
Cl(1)	2827(1)	3360(2)	764(1)	64(1)
O(1)	3188(1)	3369(5)	1152(4)	94(2)
O(2)	2700(2)	1939(5)	684(4)	107(2)
O(3)	2570(1)	4174(5)	1220(3)	90(1)
O(4)	2868(2)	4008(6)	-15(3)	118(2)
Cl(2)	4758(1)	2611(2)	5907(1)	66(1)
O(11)	4404(3)	1966(11)	5503(6)	88(3)
O(12)	5034(5)	1860(20)	5527(11)	101(6)
O(13)	4744(7)	2140(30)	6706(9)	115(8)
O(14)	4761(5)	3986(10)	5745(9)	130(5)
O(11')	5013(6)	4039(16)	6005(12)	109(6)
O(12')	4529(7)	2980(30)	5362(15)	171(11)
O(13')	4604(10)	2550(50)	6650(16)	113(13)
O(14')	5043(7)	1670(30)	5700(20)	111(11)



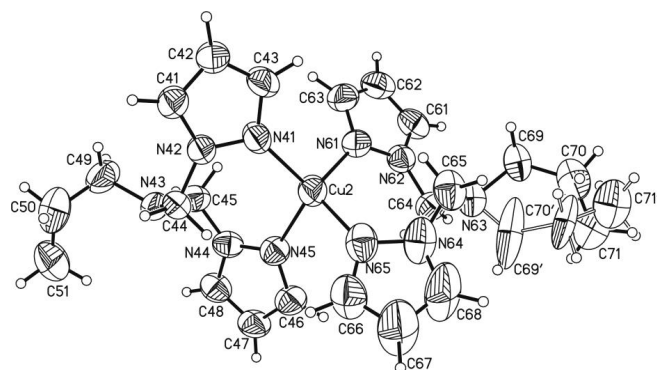


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(25)	2.045(4)	Cu(1)-N(21)	2.049(5)
Cu(1)-N(1)	2.048(4)	Cu(1)-N(5)	2.067(4)
N(25)-Cu(1)-N(1)	103.89(16)	N(25)-Cu(1)-N(5)	112.44(15)
N(25)-Cu(1)-N(21)	112.97(18)	N(1)-Cu(1)-N(5)	111.12(17)
N(1)-Cu(1)-N(21)	115.44(17)	N(21)-Cu(1)-N(5)	101.30(18)
Cu(2)-N(41)	2.026(5)	Cu(2)-N(65)	2.057(5)
Cu(2)-N(61)	2.055(4)	Cu(2)-N(45)	2.082(4)
N(41)-Cu(2)-N(61)	106.12(18)	N(41)-Cu(2)-N(45)	113.19(17)
N(41)-Cu(2)-N(65)	117.2(2)	N(61)-Cu(2)-N(45)	108.60(18)
N(61)-Cu(2)-N(65)	113.71(18)	N(65)-Cu(2)-N(45)	97.83(19)
N(1)-C(3)	1.331(7)	N(21)-C(23)	1.333(8)
N(1)-N(2)	1.369(6)	N(21)-N(22)	1.362(6)
N(2)-C(1)	1.343(7)	N(22)-C(21)	1.357(8)
N(2)-C(4)	1.478(7)	N(22)-C(24)	1.454(7)
C(1)-C(2)	1.366(8)	C(21)-C(22)	1.342(11)
C(2)-C(3)	1.380(8)	C(22)-C(23)	1.365(10)
C(4)-N(3)	1.429(7)	C(24)-N(23)	1.419(7)
N(3)-C(5)	1.465(6)	N(23)-C(25)	1.459(7)
N(3)-C(9)	1.477(6)	N(23)-C(29)	1.472(7)
C(5)-N(4)	1.449(6)	C(25)-N(24)	1.451(7)
N(4)-C(8)	1.347(7)	N(24)-C(28)	1.349(7)
N(4)-N(5)	1.359(6)	N(24)-N(25)	1.357(6)
N(5)-C(6)	1.331(7)	N(25)-C(26)	1.334(6)
C(6)-C(7)	1.367(9)	C(26)-C(27)	1.391(8)
C(7)-C(8)	1.363(8)	C(27)-C(28)	1.359(8)
C(9)-C(10)	1.505(9)	C(29)-C(30)	1.489(9)
C(10)-C(11)	1.518(10)	C(30)-C(31)	1.489(11)
C(3)-N(1)-N(2)	104.9(4)	C(23)-N(21)-N(22)	105.0(5)
C(1)-N(2)-N(1)	110.3(4)	C(21)-N(22)-N(21)	109.3(5)
C(1)-N(2)-C(4)	128.6(5)	C(21)-N(22)-C(24)	128.9(5)
N(1)-N(2)-C(4)	120.3(4)	N(21)-N(22)-C(24)	121.7(4)
N(2)-C(1)-C(2)	108.1(5)	C(22)-C(21)-N(22)	108.5(6)
C(1)-C(2)-C(3)	105.0(5)	C(21)-C(22)-C(23)	105.5(6)
N(1)-C(3)-C(2)	111.6(5)	N(21)-C(23)-C(22)	111.7(7)
N(3)-C(4)-N(2)	115.8(4)	N(23)-C(24)-N(22)	115.4(5)
C(4)-N(3)-C(5)	114.9(4)	C(24)-N(23)-C(25)	115.0(4)

C(4)-N(3)-C(9)	114.5(4)	C(24)-N(23)-C(29)	113.7(5)
C(5)-N(3)-C(9)	112.7(4)	C(25)-N(23)-C(29)	112.6(5)
N(4)-C(5)-N(3)	110.9(4)	N(24)-C(25)-N(23)	111.6(4)
C(8)-N(4)-N(5)	110.8(4)	C(28)-N(24)-N(25)	111.2(4)
C(8)-N(4)-C(5)	128.7(4)	C(28)-N(24)-C(25)	127.5(4)
N(5)-N(4)-C(5)	120.0(4)	N(25)-N(24)-C(25)	121.0(4)
C(6)-N(5)-N(4)	104.4(4)	C(26)-N(25)-N(24)	105.0(4)
N(5)-C(6)-C(7)	112.1(5)	N(25)-C(26)-C(27)	110.8(5)
C(8)-C(7)-C(6)	105.2(5)	C(28)-C(27)-C(26)	105.7(5)
N(4)-C(8)-C(7)	107.5(5)	N(24)-C(28)-C(27)	107.2(5)
N(3)-C(9)-C(10)	112.2(5)	N(23)-C(29)-C(30)	113.1(5)
C(9)-C(10)-C(11)	113.5(6)	C(29)-C(30)-C(31)	112.8(6)
N(41)-C(43)	1.339(7)	N(62)-C(61)	1.354(7)
N(41)-N(42)	1.352(6)	N(62)-C(64)	1.454(7)
N(42)-C(41)	1.352(7)	C(61)-C(62)	1.361(9)
N(42)-C(44)	1.475(6)	C(62)-C(63)	1.389(9)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(41)-C(42)	1.373(8)	C(64)-N(63)	1.440(7)
C(42)-C(43)	1.364(8)	N(63)-C(69)	1.25(3)
C(44)-N(43)	1.429(7)	N(63)-C(65)	1.454(7)
N(43)-C(45)	1.445(7)	N(63)-C(69)	1.471(9)
N(43)-C(49)	1.464(7)	C(65)-N(64)	1.445(8)
C(45)-N(44)	1.436(7)	N(64)-C(68)	1.336(10)
N(44)-C(48)	1.349(7)	N(64)-N(65)	1.355(7)
N(44)-N(45)	1.355(6)	N(65)-C(66)	1.333(8)
N(45)-C(46)	1.335(7)	C(66)-C(67)	1.351(10)
C(46)-C(47)	1.390(8)	C(67)-C(68)	1.339(11)
C(47)-C(48)	1.358(8)	C(69)-C(70)	1.438(14)
C(49)-C(50)	1.412(10)	C(70)-C(71)	1.35(2)
C(50)-C(51)	1.427(13)	C(69)-C(70)	1.46(2)
N(61)-C(63)	1.343(7)	C(70)-C(71)	1.39(3)
N(61)-N(62)	1.359(6)	C(61)-N(62)-C(64)	127.6(5)
C(43)-N(41)-N(42)	104.1(4)	N(61)-N(62)-C(64)	121.0(4)
C(41)-N(42)-N(41)	111.5(4)	N(62)-C(61)-C(62)	107.4(6)
C(41)-N(42)-C(44)	127.5(4)	C(61)-C(62)-C(63)	105.4(5)
N(41)-N(42)-C(44)	120.6(4)	N(61)-C(63)-C(62)	111.3(5)
N(42)-C(41)-C(42)	106.7(5)	N(63)-C(64)-N(62)	114.6(4)
C(43)-C(42)-C(41)	105.3(5)	C(69)-N(63)-C(64)	111.9(11)
N(41)-C(43)-C(42)	112.3(5)	C(69)-N(63)-C(65)	118.5(14)
N(43)-C(44)-N(42)	116.0(4)	C(64)-N(63)-C(65)	113.8(4)
C(44)-N(43)-C(45)	115.1(4)	C(64)-N(63)-C(69)	118.9(5)
C(44)-N(43)-C(49)	115.5(5)	C(65)-N(63)-C(69)	110.5(5)
C(45)-N(43)-C(49)	114.8(5)	N(64)-C(65)-N(63)	111.1(5)
N(44)-C(45)-N(43)	111.8(4)	C(68)-N(64)-N(65)	110.6(6)
C(48)-N(44)-N(45)	110.8(4)	C(68)-N(64)-C(65)	127.8(6)
C(48)-N(44)-C(45)	127.3(5)	N(65)-N(64)-C(65)	121.4(5)
N(45)-N(44)-C(45)	121.2(4)	C(66)-N(65)-N(64)	104.5(5)
C(46)-N(45)-N(44)	105.3(4)	N(65)-C(66)-C(67)	110.7(7)
N(45)-C(46)-C(47)	110.8(5)	C(68)-C(67)-C(66)	106.9(8)
C(48)-C(47)-C(46)	105.4(5)	N(64)-C(68)-C(67)	107.1(7)
N(44)-C(48)-C(47)	107.7(5)	C(70)-C(69)-N(63)	118.7(8)
C(50)-C(49)-N(43)	114.8(6)	C(71)-C(70)-C(69)	121.1(15)
C(49)-C(50)-C(51)	124.0(9)	N(63)-C(69)-C(70)	118(3)
C(63)-N(61)-N(62)	104.5(5)	C(71)-C(70)-C(69)	127(3)

C(61)-N(62)-N(61)	111.3(5)		
Cl(1)-O(3)	1.408(4)	Cl(1)-O(1)	1.428(5)
Cl(1)-O(2)	1.418(5)	Cl(1)-O(4)	1.433(5)
O(3)-Cl(1)-O(2)	111.0(3)	O(3)-Cl(1)-O(4)	108.3(4)
O(3)-Cl(1)-O(1)	109.4(3)	O(2)-Cl(1)-O(4)	110.4(4)
O(2)-Cl(1)-O(1)	109.4(4)	O(1)-Cl(1)-O(4)	108.3(4)
Cl(2)-O(12')	1.263(16)	Cl(2)-O(14')	1.39(2)
Cl(2)-O(14)	1.322(10)	Cl(2)-O(13)	1.395(15)
Cl(2)-O(13')	1.35(2)	Cl(2)-O(11)	1.544(9)
Cl(2)-O(12)	1.361(13)	Cl(2)-O(11')	1.625(15)
O(12')-Cl(2)-O(13')	113.8(19)	O(14)-Cl(2)-O(11)	107.6(8)
O(14)-Cl(2)-O(12)	114.4(11)	O(12)-Cl(2)-O(11)	100.1(11)
O(12')-Cl(2)-O(14')	117.5(18)	O(13)-Cl(2)-O(11)	104.9(13)
O(13')-Cl(2)-O(14')	120(2)	O(12')-Cl(2)-O(11')	101.5(17)
O(14)-Cl(2)-O(13)	120.2(13)	O(13')-Cl(2)-O(11')	100(2)
O(12)-Cl(2)-O(13)	107.5(12)	O(14')-Cl(2)-O(11')	98.9(14)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2hka^*b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	61(1)	51(1)	44(1)	4(1)	2(1)	2(1)
N(1)	55(2)	45(2)	49(2)	2(2)	0(2)	3(2)
N(2)	58(3)	52(2)	47(2)	3(2)	-8(2)	2(2)
C(1)	68(4)	76(4)	47(3)	6(3)	-16(3)	2(3)
C(2)	61(4)	74(4)	59(3)	-8(3)	-7(3)	-7(3)
C(3)	53(3)	57(3)	58(3)	-5(2)	-4(2)	-2(2)
C(4)	66(3)	42(2)	49(3)	3(2)	-4(2)	4(2)
N(3)	65(3)	46(2)	36(2)	7(2)	-1(2)	4(2)
C(5)	60(3)	50(3)	41(2)	1(2)	4(2)	5(2)
N(4)	54(2)	52(2)	44(2)	7(2)	0(2)	2(2)
N(5)	61(2)	51(2)	40(2)	2(2)	-2(2)	4(2)
C(6)	71(4)	57(3)	51(3)	-4(2)	-12(3)	3(3)
C(7)	78(4)	54(3)	65(4)	3(3)	-21(3)	-6(3)
C(8)	56(3)	59(3)	68(3)	14(3)	-10(3)	-8(2)
C(9)	90(4)	61(3)	40(3)	5(2)	-3(3)	-2(3)
C(10)	92(4)	83(4)	54(3)	25(3)	10(3)	16(4)
C(11)	90(5)	89(5)	82(5)	21(4)	2(4)	-24(4)
N(21)	64(3)	59(3)	57(3)	3(2)	8(2)	4(2)
N(22)	55(3)	70(3)	53(2)	-1(2)	9(2)	3(2)
C(21)	84(5)	100(5)	72(4)	-7(4)	39(4)	12(4)
C(22)	115(6)	81(5)	107(6)	-15(4)	46(5)	17(4)
C(23)	100(5)	64(4)	79(4)	-11(3)	21(4)	20(4)
C(24)	54(3)	75(3)	54(3)	3(3)	3(2)	-10(3)
N(23)	65(3)	65(3)	42(2)	7(2)	6(2)	-2(2)
C(25)	57(3)	59(3)	42(3)	6(2)	-9(2)	0(2)
N(24)	53(2)	47(2)	46(2)	2(2)	-2(2)	2(2)
N(25)	55(2)	53(2)	44(2)	6(2)	-1(2)	2(2)
C(26)	63(3)	57(3)	46(3)	-2(2)	0(2)	1(2)
C(27)	62(3)	49(3)	66(3)	-10(3)	0(3)	10(2)
C(28)	51(3)	50(3)	65(3)	6(2)	-1(2)	5(2)
C(29)	87(4)	84(4)	52(3)	6(3)	7(3)	0(3)
C(30)	99(5)	109(6)	57(4)	18(4)	3(3)	12(4)
C(31)	116(7)	83(5)	113(6)	44(5)	6(5)	3(4)
Cu(2)	62(1)	66(1)	58(1)	10(1)	12(1)	14(1)

N(41)	69(3)	56(2)	54(3)	10(2)	8(2)	18(2)
N(42)	54(3)	52(2)	48(2)	4(2)	6(2)	6(2)
C(41)	62(3)	65(3)	53(3)	3(2)	10(3)	9(3)
C(42)	76(4)	80(4)	48(3)	17(3)	14(3)	15(3)
C(43)	83(4)	62(3)	55(3)	19(3)	11(3)	15(3)
C(44)	57(3)	44(2)	65(3)	7(2)	10(3)	5(2)
N(43)	43(2)	65(2)	67(3)	19(2)	4(2)	5(2)
C(45)	52(3)	60(3)	61(3)	12(3)	-5(2)	-11(2)
N(44)	58(3)	54(2)	44(2)	5(2)	-4(2)	-7(2)
N(45)	57(3)	59(2)	49(2)	0(2)	2(2)	0(2)
C(46)	68(3)	67(3)	49(3)	2(3)	14(3)	0(3)
C(47)	83(4)	63(3)	48(3)	11(3)	14(3)	1(3)
C(48)	74(4)	60(3)	46(3)	7(2)	-5(3)	2(3)
C(49)	49(3)	123(5)	95(5)	49(5)	11(3)	14(3)
C(50)	65(4)	132(7)	186(10)	17(8)	18(6)	32(4)
C(51)	112(7)	95(6)	124(7)	38(5)	2(5)	34(5)
N(61)	58(2)	64(2)	56(2)	12(2)	8(2)	4(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(62)	58(3)	53(2)	48(2)	3(2)	3(2)	3(2)
C(61)	79(4)	55(3)	59(3)	6(3)	-15(3)	-2(3)
C(62)	75(4)	69(4)	66(3)	18(3)	-10(3)	-13(3)
C(63)	59(3)	83(4)	63(4)	21(3)	5(3)	-2(3)
C(64)	59(3)	60(3)	45(3)	-2(2)	10(2)	2(2)
N(63)	59(2)	64(2)	57(2)	-5(2)	-4(2)	8(2)
C(65)	80(4)	93(5)	46(3)	1(3)	-7(3)	22(3)
N(64)	63(3)	90(4)	77(3)	-32(3)	-24(2)	12(3)
N(65)	73(3)	77(3)	57(3)	-7(2)	0(2)	18(3)
C(66)	81(4)	67(4)	118(6)	-26(4)	-20(4)	3(3)
C(67)	77(5)	81(5)	330(18)	-46(8)	-55(9)	-16(4)
C(68)	60(4)	94(5)	301(17)	-61(8)	-54(7)	-4(4)
C(69)	69(5)	63(4)	78(6)	-4(4)	-6(4)	20(4)
C(70)	87(8)	100(8)	193(16)	49(10)	-13(9)	14(7)
C(71)	84(11)	190(20)	310(30)	110(20)	41(15)	26(12)
C(69')	84(17)	250(30)	96(17)	-90(20)	-40(14)	100(20)
C(70')	41(10)	160(20)	79(15)	-43(16)	-7(10)	42(13)
C(71')	100(20)	120(20)	120(30)	-20(20)	-10(20)	18(17)
Cl(1)	72(1)	62(1)	59(1)	-12(1)	1(1)	4(1)
O(1)	71(3)	94(3)	119(4)	11(3)	-13(3)	12(2)
O(2)	136(5)	66(3)	120(4)	-30(3)	6(4)	-25(3)
O(3)	79(3)	81(3)	109(4)	-30(3)	22(3)	11(2)
O(4)	179(6)	116(4)	60(3)	14(3)	-1(3)	0(4)
Cl(2)	75(1)	72(1)	50(1)	5(1)	8(1)	21(1)
O(11)	82(6)	100(6)	83(6)	4(5)	-32(4)	-6(5)
O(12)	97(12)	110(12)	97(8)	-10(7)	53(8)	9(8)
O(13)	159(19)	150(17)	37(6)	13(8)	-2(8)	-53(13)
O(14)	166(12)	52(5)	172(12)	4(6)	-44(10)	3(7)
O(11')	132(15)	64(8)	130(14)	-29(9)	61(12)	-32(10)
O(12')	130(18)	220(30)	170(20)	-10(20)	-95(17)	86(18)
O(13')	130(30)	130(20)	75(18)	-43(15)	59(18)	-45(17)
O(14')	59(13)	57(9)	220(30)	-16(14)	-32(15)	32(9)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3036	9427	752	76
H(2)	2826	6888	767	78
H(3)	3107	5814	2005	67
H(4A)	3445	11036	1780	63
H(4B)	3602	10234	2561	63
H(5A)	4041	8058	1890	60
H(5B)	4405	8860	1538	60
H(6)	4188	9305	4536	72
H(7)	4763	10619	4127	79
H(8)	4809	10379	2625	73
H(9A)	3730	10855	557	76
H(9B)	3923	9321	478	76
H(10A)	4301	11004	-166	91
H(10B)	4525	10347	585	91
H(11A)	4141	13003	697	130
H(11B)	4580	12894	471	130
H(11C)	4435	12379	1339	130
H(21)	2840	7635	5848	103
H(22)	2978	10168	5579	121
H(23)	3389	10231	4370	97
H(24A)	2925	5274	4947	73
H(24B)	3176	5444	4151	73
H(25A)	3877	6340	4753	63
H(25B)	4040	4922	5158	63
H(26)	3813	4706	2158	66
H(27)	4029	2354	2697	71
H(28)	4070	2619	4195	67
H(29A)	3194	5216	6192	89
H(29B)	3594	6011	6172	89
H(30A)	3597	4009	7028	106
H(30B)	3914	3918	6340	106
H(31A)	3210	2481	6278	156
H(31B)	3607	1742	6474	156
H(31C)	3529	2383	5594	156
H(41)	4781	6495	6205	72
H(42)	4660	8930	5632	81
H(43)	4153	9985	6465	80
H(44A)	4102	5771	7845	66
H(44B)	4420	4956	7344	66
H(45A)	4761	7333	9182	69
H(45B)	4503	8048	8500	69
H(46)	3354	6818	9559	74
H(47)	3713	5526	10638	78
H(48)	4396	5802	10301	72
H(49A)	5056	5972	7522	107
H(49B)	5168	6475	8412	107
H(50A)	5433	4450	8224	153
H(50B)	5065	3778	7833	153
H(51A)	5252	3990	9432	166
H(51B)	5118	2633	8924	166
H(51C)	4818	3827	9177	166
H(61)	3510	13338	9242	77

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(62)	4150	13615	8621	84
H(63)	4293	11316	7927	82
H(64A)	3187	9665	9024	66
H(64B)	3060	11112	9450	66
H(65A)	2753	10392	7171	88
H(65B)	3194	10323	7382	88
H(66)	3231	5642	8032	106
H(67)	2537	5701	8076	195
H(68)	2342	8202	7896	182
H(69A)	2844	12995	8564	84
H(69B)	2877	12649	7625	84
H(70A)	2323	13686	7961	152
H(70B)	2272	12199	7519	152
H(71A)	2097	11208	8646	288
H(71B)	1846	12577	8446	288
H(71C)	2168	12664	9122	288
H(69C)	2551	11438	9132	172
H(69D)	2474	9917	8743	172
H(70C)	2334	11548	7568	113
H(70D)	2033	10793	8130	113
H(71D)	1823	12659	8559	170
H(71E)	1995	13240	7728	170
H(71F)	2224	13446	8554	170

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix160 (BH241).

Identification code	felix160	
Empirical formula	$C_{14}H_{23}Cl_2CuN_7O_9$	
Formula weight	567.83	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 7.8108(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 86.088(3)^\circ$
	$b = 8.8768(3) \text{ \AA}$	$\beta = 88.032(3)^\circ$
	$c = 17.6574(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 67.411(3)^\circ$
Volume	1127.68(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.672 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.267 mm ⁻¹	
F(000)	582	
Crystal size	0.02 x 0.06 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.312 to 27.004°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -11<=k<=11, -22<=l<=22	
Reflections collected	16424	
Independent reflections	4902 [R(int) = 0.0314]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4902 / 16 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.1044	
R indices (all data)	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1080	
Extinction coefficient	0.017(2)	
Largest diff. peak and hole	0.753 and -0.547 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.6888/0.8925). All non-hydrogen atoms, except four O atoms of one disordered perchlorate anion were refined anisotropic. The C-H and N-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C, N)$ using a riding model. The O-H H atoms were located in difference map, their bond lengths were set to ideal values and finally they were refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(O)$ using a riding model. Both perchlorate anions are disordered and were refined using a split model and restraints (SAME).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5584(1)	7537(1)	7903(1)	38(1)
N(1)	5534(3)	6449(2)	6873(1)	34(1)
N(2)	3576(3)	5613(3)	7687(1)	39(1)
N(3)	3775(3)	6592(3)	8206(1)	42(1)
N(4)	8050(3)	7257(3)	6696(1)	37(1)
N(5)	7549(3)	8031(3)	7353(1)	42(1)
C(1)	5010(3)	5053(3)	7107(1)	39(1)
C(2)	2134(4)	5190(3)	7869(2)	46(1)
C(3)	1346(4)	5934(4)	8519(2)	50(1)
C(4)	2406(4)	6807(4)	8709(2)	48(1)
C(5)	7468(3)	5910(3)	6599(1)	38(1)
C(6)	9031(3)	7910(3)	6248(1)	42(1)
C(7)	9188(4)	9154(3)	6619(2)	45(1)
C(8)	8245(4)	9185(4)	7303(2)	46(1)
C(9)	4218(3)	7637(3)	6316(1)	37(1)
C(10)	3933(4)	6912(4)	5598(2)	51(1)
C(11)	2843(4)	8232(4)	5011(2)	58(1)
N(11)	6149(3)	7932(3)	8945(1)	39(1)
N(12)	6541(3)	9230(3)	9098(1)	46(1)
C(12)	7280(5)	9033(4)	9788(2)	54(1)
C(13)	7371(5)	7564(4)	10096(2)	56(1)
C(14)	6665(4)	6914(3)	9556(1)	45(1)
O(9)	3638(3)	10192(3)	7795(1)	58(1)
Cl(1)	2140(1)	2687(1)	6014(1)	45(1)
O(1)	3828(11)	1862(14)	6418(6)	66(3)
O(2)	1533(14)	4393(11)	6133(6)	70(2)
O(3)	2584(13)	2428(17)	5244(5)	108(4)
O(4)	779(18)	2113(17)	6249(10)	101(5)
O(1')	3751(19)	2135(19)	6488(8)	79(4)
O(2')	1510(20)	4302(14)	5822(9)	125(6)
O(3')	2550(30)	1850(20)	5379(7)	144(7)
O(4')	742(17)	2288(17)	6439(11)	83(4)
Cl(2)	8417(1)	2515(1)	8710(1)	41(1)
O(5)	6847(7)	2280(6)	8422(3)	54(1)
O(6)	8602(6)	3909(4)	8312(2)	58(1)
O(7)	8154(5)	2763(4)	9503(1)	63(1)
O(8)	10027(4)	1074(3)	8597(2)	63(1)
Cl(2')	7536(10)	2878(7)	8891(3)	53(1)
O(5')	6340(30)	3750(20)	9496(10)	89(5)
O(6')	8110(30)	4040(20)	8434(12)	44(5)
O(7')	6420(30)	2340(40)	8436(15)	48(7)
O(8')	9030(30)	1630(30)	9268(14)	114(8)

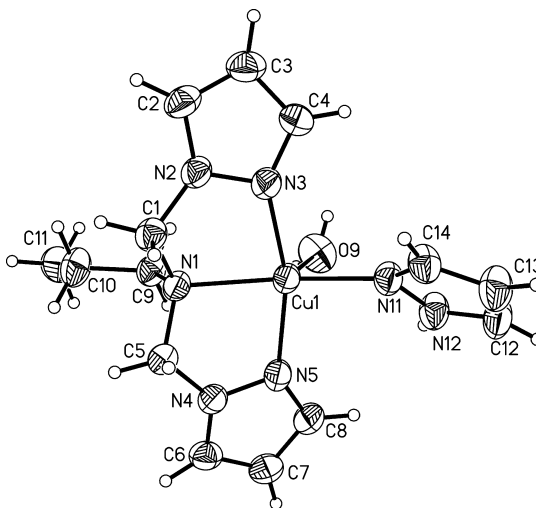


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(3)	1.945(2)	Cu(1)-N(1)	2.1247(19)
Cu(1)-N(5)	1.962(2)	Cu(1)-O(9)	2.260(2)
Cu(1)-N(11)	1.992(2)		
N(3)-Cu(1)-N(5)	162.65(9)	N(11)-Cu(1)-N(1)	163.93(8)
N(3)-Cu(1)-N(11)	96.53(8)	N(3)-Cu(1)-O(9)	98.41(9)
N(5)-Cu(1)-N(11)	98.24(8)	N(5)-Cu(1)-O(9)	91.31(9)
N(3)-Cu(1)-N(1)	81.88(8)	N(11)-Cu(1)-O(9)	87.51(8)
N(5)-Cu(1)-N(1)	81.41(8)	N(1)-Cu(1)-O(9)	108.55(8)
N(1)-C(5)	1.473(3)	C(2)-C(3)	1.369(4)
N(1)-C(1)	1.478(3)	C(3)-C(4)	1.395(4)
N(1)-C(9)	1.493(3)	C(6)-C(7)	1.368(4)
N(2)-C(2)	1.341(3)	C(7)-C(8)	1.390(4)
N(2)-N(3)	1.356(3)	C(9)-C(10)	1.521(3)
N(2)-C(1)	1.454(3)	C(10)-C(11)	1.517(4)
N(3)-C(4)	1.331(3)	N(11)-C(14)	1.327(3)
N(4)-C(6)	1.336(3)	N(11)-N(12)	1.346(3)
N(4)-N(5)	1.356(3)	N(12)-C(12)	1.336(3)
N(4)-C(5)	1.455(3)	C(12)-C(13)	1.355(4)
N(5)-C(8)	1.329(3)	C(13)-C(14)	1.379(4)
C(5)-N(1)-C(1)	111.97(19)	N(3)-C(4)-C(3)	110.0(2)
C(5)-N(1)-C(9)	111.84(18)	N(4)-C(5)-N(1)	106.20(19)
C(1)-N(1)-C(9)	112.84(18)	N(4)-C(6)-C(7)	107.5(2)
C(2)-N(2)-N(3)	110.7(2)	C(6)-C(7)-C(8)	105.2(2)
C(2)-N(2)-C(1)	131.2(2)	N(5)-C(8)-C(7)	110.7(2)
N(3)-N(2)-C(1)	117.63(19)	N(1)-C(9)-C(10)	115.1(2)
C(4)-N(3)-N(2)	106.2(2)	C(11)-C(10)-C(9)	111.6(2)
C(6)-N(4)-N(5)	111.1(2)	C(14)-N(11)-N(12)	105.2(2)
C(6)-N(4)-C(5)	131.7(2)	C(14)-N(11)-Cu(1)	130.06(18)
N(5)-N(4)-C(5)	117.18(19)	N(12)-N(11)-Cu(1)	122.74(16)
C(8)-N(5)-N(4)	105.4(2)	C(12)-N(12)-N(11)	111.2(2)
N(2)-C(1)-N(1)	106.71(19)	N(12)-C(12)-C(13)	107.2(3)
N(2)-C(2)-C(3)	107.5(2)	C(12)-C(13)-C(14)	105.7(2)

C(2)-C(3)-C(4)	105.6(2)	N(11)-C(14)-C(13)	110.6(2)
Cl(1)-O(1)	1.427(8)	Cl(1)-O(1')	1.438(11)
Cl(1)-O(2)	1.432(8)	Cl(1)-O(2')	1.347(12)
Cl(1)-O(3)	1.403(8)	Cl(1)-O(3')	1.349(11)
Cl(1)-O(4)	1.385(11)	Cl(1)-O(4')	1.445(14)
O(4)-Cl(1)-O(3)	111.0(8)	O(2')-Cl(1)-O(3')	109.4(10)
O(4)-Cl(1)-O(1)	112.1(8)	O(2')-Cl(1)-O(1')	113.0(9)
O(3)-Cl(1)-O(1)	106.1(6)	O(3')-Cl(1)-O(1')	109.1(10)
O(4)-Cl(1)-O(2)	110.2(8)	O(2')-Cl(1)-O(4')	110.3(8)
O(3)-Cl(1)-O(2)	109.6(7)	O(3')-Cl(1)-O(4')	108.7(10)
O(1)-Cl(1)-O(2)	107.7(6)	O(1')-Cl(1)-O(4')	106.3(9)
Cl(2)-O(7)	1.428(2)	Cl(2)-O(8')	1.411(15)
Cl(2)-O(8)	1.428(3)	Cl(2)-O(7')	1.435(15)
Cl(2)-O(6)	1.435(3)	Cl(2)-O(5')	1.449(15)
Cl(2)-O(5)	1.436(4)	Cl(2)-O(6')	1.463(14)
O(7)-Cl(2)-O(8)	109.40(18)	O(8')-Cl(2)-O(7')	115.6(16)
O(7)-Cl(2)-O(6)	110.2(2)	O(8')-Cl(2)-O(5')	104.6(13)
O(8)-Cl(2)-O(6)	110.6(2)	O(7')-Cl(2)-O(5')	106.4(14)
O(7)-Cl(2)-O(5)	109.3(3)	O(8')-Cl(2)-O(6')	112.9(14)
O(8)-Cl(2)-O(5)	108.1(2)	O(7')-Cl(2)-O(6')	109.2(15)
O(6)-Cl(2)-O(5)	109.2(3)	O(5')-Cl(2)-O(6')	107.5(12)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	46(1)	47(1)	30(1)	-4(1)	0(1)	-28(1)
N(1)	38(1)	36(1)	31(1)	-2(1)	-4(1)	-19(1)
N(2)	48(1)	42(1)	35(1)	-1(1)	-2(1)	-27(1)
N(3)	51(1)	51(1)	35(1)	-4(1)	1(1)	-31(1)
N(4)	38(1)	43(1)	35(1)	-2(1)	-2(1)	-21(1)
N(5)	50(1)	53(1)	34(1)	-9(1)	1(1)	-30(1)
C(1)	47(1)	38(1)	37(1)	0(1)	-2(1)	-23(1)
C(2)	50(1)	49(2)	49(1)	5(1)	-5(1)	-32(1)
C(3)	49(1)	56(2)	51(2)	4(1)	5(1)	-29(1)
C(4)	53(2)	58(2)	39(1)	-3(1)	8(1)	-31(1)
C(5)	38(1)	40(1)	40(1)	-6(1)	0(1)	-19(1)
C(6)	39(1)	50(1)	39(1)	2(1)	2(1)	-21(1)
C(7)	44(1)	46(1)	51(1)	1(1)	1(1)	-24(1)
C(8)	52(2)	52(2)	48(1)	-10(1)	3(1)	-34(1)
C(9)	41(1)	39(1)	33(1)	1(1)	-5(1)	-17(1)
C(10)	64(2)	54(2)	40(1)	-1(1)	-14(1)	-27(1)
C(11)	57(2)	79(2)	36(1)	7(1)	-10(1)	-25(2)
N(11)	51(1)	41(1)	33(1)	-4(1)	0(1)	-25(1)
N(12)	67(1)	43(1)	37(1)	-2(1)	-2(1)	-32(1)
C(12)	74(2)	62(2)	41(1)	-9(1)	-7(1)	-39(2)
C(13)	74(2)	60(2)	38(1)	3(1)	-13(1)	-28(2)
C(14)	63(2)	40(1)	36(1)	0(1)	1(1)	-25(1)
O(9)	67(1)	49(1)	52(1)	7(1)	0(1)	-16(1)
Cl(1)	51(1)	42(1)	47(1)	-5(1)	0(1)	-22(1)
O(1)	41(3)	72(4)	68(5)	22(3)	0(3)	-7(3)
O(2)	54(3)	41(3)	116(6)	-26(3)	-8(3)	-15(2)
O(3)	77(4)	212(13)	39(3)	-22(5)	7(3)	-58(6)
O(4)	91(6)	89(6)	159(11)	-25(5)	29(5)	-75(5)
O(1')	112(9)	110(9)	51(5)	7(5)	-31(5)	-83(7)

O(2)	99(7)	47(6)	220(18)	40(8)	11(10)	-29(5)
O(3)	201(14)	153(11)	85(9)	-75(9)	-22(8)	-62(9)
O(4)	53(5)	65(6)	126(9)	31(7)	4(4)	-22(4)
Cl(2)	50(1)	42(1)	35(1)	-4(1)	-2(1)	-22(1)
O(5)	59(3)	51(2)	61(2)	6(1)	-17(2)	-32(2)
O(6)	76(3)	60(2)	52(2)	2(1)	-3(2)	-43(2)
O(7)	96(2)	65(2)	32(1)	-6(1)	-1(1)	-36(2)
O(8)	50(1)	55(2)	75(2)	-13(1)	4(1)	-10(1)
Cl(2')	68(4)	51(3)	48(3)	10(2)	-10(3)	-32(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4533	4699	6668	47
H(1B)	6096	4118	7313	47
H(2)	1732	4500	7597	55
H(3)	296	5869	8785	59
H(4)	2183	7459	9134	57
H(5A)	8266	4917	6897	46
H(5B)	7548	5662	6057	46
H(6)	9528	7572	5762	50
H(7)	9809	9848	6445	54
H(8)	8116	9929	7683	56
H(9A)	4678	8513	6170	44
H(9B)	3001	8151	6572	44
H(10A)	5155	6246	5381	62
H(10B)	3260	6183	5728	62
H(11A)	1638	8901	5226	87
H(11B)	2653	7723	4563	87
H(11C)	3534	8924	4865	87
H(12)	6338	10095	8786	55
H(12A)	7668	9783	10018	65
H(13)	7826	7082	10583	68
H(14)	6562	5880	9614	54
H(1O)	2550	10568	7980	87
H(2O)	3459	10736	7380	87

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(1)-H(1A)...O(1')	0.99	2.61	3.360(14)	132.1
C(1)-H(1B)...O(5)	0.99	2.40	3.200(5)	137.8
C(1)-H(1B)...O(6)	0.99	2.62	3.370(5)	132.2
C(1)-H(1B)...O(6')	0.99	2.55	3.26(2)	127.9
C(1)-H(1B)...O(7')	0.99	2.41	3.15(3)	130.9
C(2)-H(2)...O(2)	0.95	2.61	3.281(9)	128.4
C(4)-H(4)...O(7)#1	0.95	2.41	3.201(4)	140.0
C(5)-H(5A)...O(4')#2	0.99	2.55	3.273(15)	129.5
C(5)-H(5A)...O(6)	0.99	2.58	3.366(4)	136.0
C(6)-H(6)...O(3)#3	0.95	2.46	3.042(10)	119.1
C(6)-H(6)...O(3')#3	0.95	2.53	3.128(14)	121.1
C(7)-H(7)...O(4)#4	0.95	2.41	3.329(11)	163.8
C(7)-H(7)...O(4')#4	0.95	2.54	3.429(14)	156.8
C(8)-H(8)...O(5)#5	0.95	2.39	3.306(5)	160.9
C(8)-H(8)...O(7')#5	0.95	2.49	3.37(3)	155.1

C(10)-H(10A)...O(3)#3	0.99	2.65	3.284(10)	122.2
C(10)-H(10B)...O(2)	0.99	2.51	3.494(11)	176.6
C(10)-H(10B)...O(2')	0.99	2.53	3.509(14)	170.5
N(12)-H(12)...O(5)#5	0.88	2.18	2.976(5)	150.6
N(12)-H(12)...Cl(2')#5	0.88	2.98	3.603(6)	129.6
N(12)-H(12)...O(7)#5	0.88	2.07	2.89(3)	155.2
C(12)-H(12A)...O(8)#5	0.95	2.55	3.17(3)	123.0
C(14)-H(14)...O(7)	0.95	2.58	3.418(4)	147.4
C(14)-H(14)...Cl(2')	0.95	2.85	3.650(7)	142.0
C(14)-H(14)...O(5')	0.95	1.99	2.92(2)	167.9
O(9)-H(10)...O(8)#6	0.85	2.12	2.958(4)	168.2
O(9)-H(2O)...Cl(1)#5	0.84	2.85	3.672(2)	169.3
O(9)-H(2O)...O(1)#5	0.84	1.98	2.791(12)	163.1
O(9)-H(2O)...O(1')#5	0.84	2.00	2.806(17)	161.7
O(9)-H(2O)...O(4)#5	0.84	2.62	3.292(14)	139.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+2 #2 x+1,y,z #3 -x+1,-y+1,-z+1
#4 x+1,y+1,z #5 x,y+1,z #6 x-1,y+1,z

Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{pzma})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ - felix181

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix181.

Identification code	felix181	
Empirical formula	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CuN}_5\text{O}_{11}$	
Formula weight	535.78	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 8.3288(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 15.5430(5)$ Å	$\beta = 93.685(2)^\circ$.
	$c = 16.0049(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2067.62(10)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.721 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.380 mm ⁻¹	
F(000)	1100	
Crystal size	0.14 x 0.15 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	1.828 to 27.003°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	26169	
Independent reflections	4505 [R(int) = 0.0318]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4505 / 3 / 301	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1029	
R indices (all data)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1055	
Extinction coefficient	0.0069(12)	
Largest diff. peak and hole	0.467 and -0.525 e.Å ⁻³	

Comment

The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model. The O-H H atoms were located in difference map, their bond lengths set to ideal values and finally, they were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$ using a riding model. One of the perchlorate anions is disordered and was refined using a split model with restraints for the bond lengths (SAME).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5051(1)	6426(1)	6914(1)	36(1)
N(1)	5695(2)	6930(1)	8107(1)	36(1)
C(1)	6659(3)	7696(2)	7915(2)	41(1)
N(2)	7722(2)	7440(1)	7279(1)	42(1)
N(3)	7117(2)	6909(1)	6661(1)	42(1)
C(2)	8279(3)	6824(2)	6133(2)	47(1)
C(3)	9610(3)	7305(2)	6403(2)	53(1)
C(4)	9220(3)	7688(2)	7130(2)	49(1)
C(5)	4153(3)	7153(2)	8455(2)	41(1)
N(4)	3027(2)	6462(1)	8220(1)	41(1)
N(5)	3089(2)	6114(1)	7444(1)	40(1)
C(6)	1902(3)	5544(2)	7370(2)	46(1)
C(7)	1061(3)	5532(2)	8093(2)	53(1)
C(8)	1817(3)	6124(2)	8619(2)	51(1)
C(9)	6620(3)	6282(2)	8633(2)	39(1)
C(10)	7435(4)	6627(2)	9449(2)	50(1)
C(11)	8031(4)	5889(2)	10008(2)	59(1)
O(1)	4224(2)	6159(1)	5761(1)	48(1)
O(2)	5894(2)	5001(1)	6949(1)	48(1)
O(3)	5862(2)	5892(1)	4410(1)	54(1)
Cl(1)	3554(1)	8669(1)	6216(1)	45(1)
O(11)	4902(2)	9149(1)	6581(1)	59(1)
O(12)	3475(2)	7859(1)	6640(2)	60(1)
O(13)	2111(3)	9130(2)	6335(2)	79(1)
O(14)	3749(5)	8543(2)	5361(2)	103(1)
Cl(2)	10950(1)	8956(1)	9198(1)	45(1)
O(21)	9237(2)	8917(2)	9109(1)	61(1)
O(22)	11545(5)	8878(4)	8355(2)	72(1)
O(23)	11615(6)	9703(3)	9553(3)	67(1)
O(24)	11628(4)	8222(2)	9658(3)	65(2)
O(22')	11326(16)	9847(7)	9087(14)	113(6)
O(23')	11162(9)	8872(11)	10101(5)	121(6)
O(24')	11673(11)	8410(8)	8780(10)	114(7)

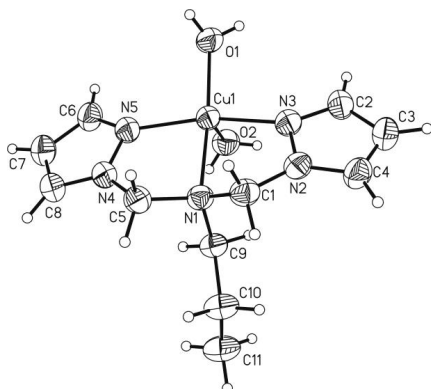


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(3)	1.944(2)	Cu(1)-N(1)	2.1014(18)
Cu(1)-N(5)	1.950(2)	Cu(1)-O(2)	2.3222(18)
Cu(1)-O(1)	1.9722(17)	O(1)-Cu(1)-N(1)	169.16(8)
N(3)-Cu(1)-N(5)	164.64(8)	N(3)-Cu(1)-O(2)	95.95(8)
N(3)-Cu(1)-O(1)	98.44(8)	N(5)-Cu(1)-O(2)	90.76(8)
N(5)-Cu(1)-O(1)	95.91(8)	O(1)-Cu(1)-O(2)	84.79(7)
N(3)-Cu(1)-N(1)	82.38(8)	N(1)-Cu(1)-O(2)	105.92(7)
N(5)-Cu(1)-N(1)	82.50(8)		
N(1)-C(5)	1.474(3)	C(5)-N(4)	1.459(3)
N(1)-C(1)	1.480(3)	N(4)-C(8)	1.335(3)
N(1)-C(9)	1.494(3)	N(4)-N(5)	1.359(3)
C(1)-N(2)	1.447(3)	N(5)-C(6)	1.327(3)
N(2)-C(4)	1.342(3)	C(6)-C(7)	1.391(4)
N(2)-N(3)	1.360(3)	C(7)-C(8)	1.372(4)
N(3)-C(2)	1.331(3)	C(9)-C(10)	1.530(3)
C(2)-C(3)	1.384(4)	C(10)-C(11)	1.518(4)
C(3)-C(4)	1.364(4)		
C(5)-N(1)-C(1)	112.71(18)	N(2)-C(4)-C(3)	107.5(2)
C(5)-N(1)-C(9)	112.05(18)	N(4)-C(5)-N(1)	106.91(18)
C(1)-N(1)-C(9)	113.14(18)	C(8)-N(4)-N(5)	110.8(2)
N(2)-C(1)-N(1)	106.78(18)	C(8)-N(4)-C(5)	131.3(2)
C(4)-N(2)-N(3)	110.5(2)	N(5)-N(4)-C(5)	117.81(19)
C(4)-N(2)-C(1)	131.6(2)	C(6)-N(5)-N(4)	106.0(2)
N(3)-N(2)-C(1)	117.66(19)	N(5)-C(6)-C(7)	110.3(2)
C(2)-N(3)-N(2)	105.8(2)	C(8)-C(7)-C(6)	105.4(2)
N(3)-C(2)-C(3)	110.4(2)	N(4)-C(8)-C(7)	107.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	105.8(2)	N(1)-C(9)-C(10)	115.42(19)
Cl(1)-O(14)	1.402(3)	Cl(1)-O(12)	1.435(2)
Cl(1)-O(13)	1.423(2)	Cl(1)-O(11)	1.440(2)
C(11)-C(10)-C(9)	110.4(2)		
O(14)-Cl(1)-O(13)	110.7(2)	O(14)-Cl(1)-O(11)	109.42(18)
O(14)-Cl(1)-O(12)	110.54(18)	O(13)-Cl(1)-O(11)	109.18(15)
O(13)-Cl(1)-O(12)	108.27(15)	O(12)-Cl(1)-O(11)	108.70(12)
Cl(2)-O(21)	1.426(2)	Cl(2)-O(22')	1.434(10)
Cl(2)-O(22)	1.472(4)	Cl(2)-O(23')	1.451(8)
Cl(2)-O(23)	1.391(4)	Cl(2)-O(24')	1.258(7)
Cl(2)-O(24)	1.453(3)	O(22')-Cl(2)-O(23')	101.3(9)
O(24')-Cl(2)-O(21)	115.4(5)	O(23)-Cl(2)-O(24)	108.5(2)
O(23)-Cl(2)-O(21)	116.4(2)	O(21)-Cl(2)-O(24)	111.77(18)
O(24')-Cl(2)-O(22')	118.1(9)	O(23)-Cl(2)-O(22)	107.2(3)
O(21)-Cl(2)-O(22')	104.7(6)	O(21)-Cl(2)-O(22)	107.4(2)
O(24')-Cl(2)-O(23')	115.9(9)	O(24)-Cl(2)-O(22)	104.9(3)
O(21)-Cl(2)-O(23')	98.7(3)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	33(1)	44(1)	32(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
N(1)	37(1)	38(1)	34(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
C(1)	43(1)	40(1)	40(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
N(2)	39(1)	45(1)	40(1)	-3(1)	-2(1)	-7(1)
N(3)	39(1)	50(1)	38(1)	-4(1)	1(1)	-6(1)
C(2)	42(1)	56(1)	44(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)
C(3)	39(1)	61(2)	59(2)	4(1)	7(1)	-6(1)
C(4)	40(1)	51(1)	55(2)	3(1)	-2(1)	-12(1)
C(5)	41(1)	46(1)	38(1)	-5(1)	4(1)	5(1)
N(4)	37(1)	50(1)	37(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
N(5)	36(1)	45(1)	37(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(6)	37(1)	48(1)	51(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)
C(7)	40(1)	64(2)	56(2)	5(1)	9(1)	-6(1)
C(8)	41(1)	67(2)	44(1)	5(1)	10(1)	2(1)
C(9)	40(1)	40(1)	36(1)	-1(1)	-4(1)	3(1)
C(10)	58(2)	47(1)	42(1)	-2(1)	-12(1)	4(1)
C(11)	71(2)	57(2)	48(2)	3(1)	-16(1)	9(1)
O(1)	40(1)	65(1)	37(1)	-5(1)	-2(1)	3(1)
O(2)	47(1)	50(1)	46(1)	-3(1)	1(1)	9(1)
O(3)	45(1)	69(1)	49(1)	-12(1)	6(1)	-7(1)
Cl(1)	49(1)	45(1)	41(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
O(11)	56(1)	56(1)	66(1)	-1(1)	-4(1)	-11(1)
O(12)	56(1)	44(1)	79(1)	12(1)	-10(1)	-1(1)
O(13)	54(1)	59(1)	124(2)	10(1)	5(1)	14(1)
O(14)	126(3)	142(3)	40(1)	-13(1)	3(1)	-14(2)
Cl(2)	40(1)	51(1)	43(1)	0(1)	-1(1)	-5(1)
O(21)	39(1)	73(1)	70(1)	-11(1)	3(1)	-1(1)
O(22)	61(2)	111(4)	45(2)	-11(2)	12(2)	-30(2)
O(23)	62(2)	52(2)	85(3)	-23(2)	-13(2)	-4(2)
O(24)	61(2)	56(2)	76(3)	14(2)	-11(2)	-1(2)
O(22')	71(7)	53(5)	222(18)	17(8)	56(10)	-12(5)
O(23')	43(4)	268(18)	50(5)	24(7)	-5(3)	13(6)
O(24')	61(5)	116(9)	167(17)	-91(11)	15(7)	37(6)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5947	8171	7707	49
H(1B)	7290	7896	8424	49
H(2)	8204	6482	5640	56
H(3)	10593	7358	6138	63
H(4)	9887	8063	7469	59
H(5A)	4291	7204	9072	50
H(5B)	3748	7708	8223	50
H(6)	1661	5195	6891	55
H(7)	154	5188	8200	64
H(8)	1532	6266	9168	61
H(9A)	7456	6028	8296	47
H(9B)	5877	5813	8772	47
H(10A)	8353	6999	9322	60
H(10B)	6660	6979	9745	60

H(11A)	8795	5540	9714	89
H(11B)	7117	5532	10148	89
H(11C)	8566	6120	10524	89
H(1A)	4837	6058	5376	71
H(1B)	3420	6435	5563	71
H(2A)	6813	4870	6802	72
H(2B)	5765	4749	7404	72
H(3A)	5386	5575	4048	81
H(3B)	6815	5714	4419	81

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
C(1)-H(1A)...O(11)	0.99	2.47	3.376(3)	151.4
C(1)-H(1A)...O(12)	0.99	2.63	3.251(3)	120.5
C(1)-H(1B)...O(21)	0.99	2.47	3.367(3)	149.7
C(2)-H(2)...O(22')#1	0.95	2.60	3.113(11)	114.0
C(3)-H(3)...O(12)#2	0.95	2.60	3.330(3)	133.8
C(3)-H(3)...O(23')#3	0.95	2.60	3.116(11)	114.9
C(4)-H(4)...O(22)	0.95	2.30	3.244(5)	175.6
C(4)-H(4)...O(24')	0.95	2.55	3.423(12)	152.6
C(5)-H(5A)...O(14)#4	0.99	2.43	3.274(4)	142.2
C(5)-H(5B)...O(12)	0.99	2.54	3.122(3)	117.4
C(5)-H(5B)...O(22)#5	0.99	2.60	3.447(7)	143.5
C(5)-H(5B)...O(24')#5	0.99	2.27	2.914(8)	121.3
C(6)-H(6)...O(21)#6	0.95	2.63	3.551(4)	163.8
C(7)-H(7)...O(13)#7	0.95	2.65	3.589(4)	172.0
C(8)-H(8)...O(14)#4	0.95	2.59	3.170(4)	120.0
O(1)-H(1A)...O(3)	0.84	1.83	2.662(3)	169.7
O(1)-H(1B)...Cl(2)#8	0.84	2.97	3.5843(18)	132.2
O(1)-H(1B)...O(24)#8	0.84	2.08	2.868(4)	155.8
O(1)-H(1B)...O(23')#8	0.84	2.03	2.698(8)	135.5
O(2)-H(2A)...Cl(2)#1	0.84	2.90	3.6794(18)	154.4
O(2)-H(2A)...O(22)#1	0.84	2.09	2.823(4)	146.0
O(2)-H(2A)...O(23)#1	0.84	2.62	3.308(6)	140.3
O(2)-H(2A)...O(22')#1	0.84	2.17	2.943(13)	152.8
O(2)-H(2B)...Cl(1)#6	0.84	2.80	3.5985(19)	158.8
O(2)-H(2B)...O(11)#6	0.84	1.98	2.816(3)	171.0
O(3)-H(3A)...O(2)#9	0.84	2.07	2.896(3)	169.8
O(3)-H(3B)...O(21)#3	0.84	2.18	2.897(3)	142.7
O(3)-H(3B)...O(23)#1	0.84	2.57	3.185(5)	130.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ #2 $x+1, y, z$ #3 $x, -y+3/2, z-1/2$
 #4 $x, -y+3/2, z+1/2$ #5 $x-1, y, z$ #6 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$
 #7 $-x, y-1/2, -z+3/2$ #8 $x-1, -y+3/2, z-1/2$ #9 $-x+1, -y+1, -z+1$

Kristallstruktur von [Cu(dmpzma)H₂O](ClO₄)₂ - felix145

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix145.

Identification code	felix145	
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₂ CuN ₅ O ₉	
Formula weight	555.85	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.2947(3) Å	α = 90°.
	b = 16.5525(4) Å	β = 110.897(2)°.
	c = 14.1200(4) Å	γ = 90°.
Volume	2247.82(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.643 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.266 mm ⁻¹	
F(000)	1148	
Crystal size	0.08 x 0.16 x 0.22 mm ³	
Theta range for data collection	1.974 to 27.004°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 21, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	31990	
Independent reflections	4890 [R(int) = 0.0473]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4890 / 0 / 294	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0803	
R indices (all data)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0823	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.363 and -0.487 e.Å ⁻³	

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.6040/0.8714). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (Methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The O-H H atoms were located in difference map, their bond lengths were set to ideal values and finally they were refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.5 U_{eq}(O)$ using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	4108(1)	2740(1)	3932(1)	25(1)
N(1)	2636(2)	2994(1)	4581(1)	26(1)
N(2)	2923(2)	1596(1)	4811(1)	28(1)
N(3)	3746(2)	1625(1)	4234(1)	28(1)
N(4)	3391(2)	4280(1)	4342(1)	28(1)
N(5)	4094(2)	3928(1)	3792(1)	28(1)
C(1)	2773(2)	2335(1)	5316(2)	29(1)
C(2)	2553(2)	833(1)	4925(2)	31(1)
C(3)	3140(2)	351(1)	4394(2)	34(1)
C(4)	3866(2)	860(1)	3968(1)	30(1)
C(5)	1658(2)	636(1)	5524(2)	42(1)
C(6)	4676(2)	644(1)	3316(2)	37(1)
C(7)	3098(2)	3780(1)	5082(1)	28(1)
C(8)	3139(2)	5067(1)	4106(2)	30(1)
C(9)	3700(2)	5229(1)	3372(2)	32(1)
C(10)	4267(2)	4504(1)	3187(1)	28(1)
C(11)	2353(2)	5584(1)	4583(2)	39(1)
C(12)	4956(2)	4343(1)	2440(2)	34(1)
C(13)	1214(2)	3039(1)	3785(2)	31(1)
C(14)	32(2)	3179(2)	4177(2)	42(1)
C(15)	-1205(2)	3550(2)	3337(2)	49(1)
O(1)	5832(1)	2559(1)	3646(1)	31(1)
Cl(1)	1901(1)	2820(1)	1252(1)	31(1)
O(2)	2957(2)	2486(1)	2140(1)	44(1)
O(3)	900(2)	2193(1)	787(1)	35(1)
O(4)	2527(2)	3083(1)	545(1)	50(1)
O(5)	1230(2)	3484(1)	1532(1)	49(1)
Cl(2)	7689(1)	1341(1)	2549(1)	34(1)
O(6)	6620(2)	1939(1)	2081(1)	45(1)
O(7)	8938(2)	1564(1)	2382(1)	45(1)
O(8)	7951(2)	1320(1)	3616(1)	43(1)
O(9)	7214(2)	572(1)	2098(2)	53(1)

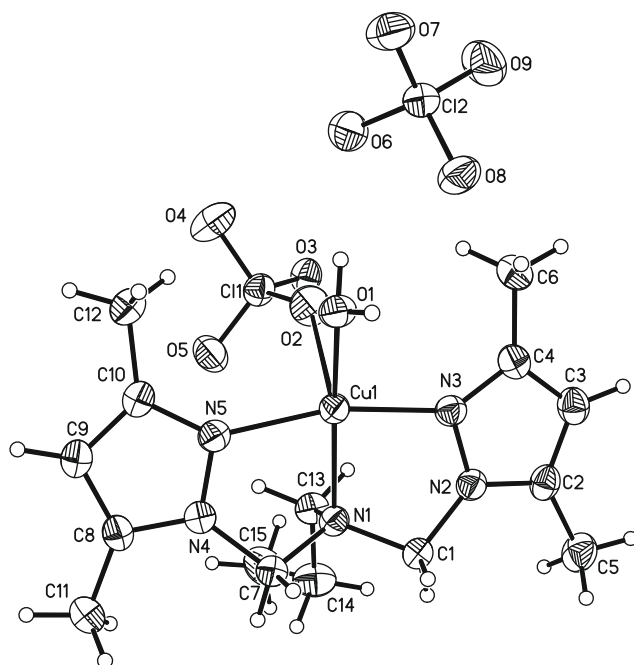


Table 3. Bond lengths [Å] and angles.

Cu(1)-N(3)	1.9601(16)	Cu(1)-N(1)	2.0743(16)
Cu(1)-N(5)	1.9747(16)	Cu(1)-O(2)	2.4178(15)
Cu(1)-O(1)	1.9797(14)		
N(3)-Cu(1)-N(5)	164.59(7)	O(1)-Cu(1)-N(1)	166.13(6)
N(3)-Cu(1)-O(1)	98.96(6)	N(3)-Cu(1)-O(2)	90.19(6)
N(5)-Cu(1)-O(1)	96.02(6)	N(5)-Cu(1)-O(2)	94.88(6)
N(3)-Cu(1)-N(1)	82.50(6)	O(1)-Cu(1)-O(2)	84.26(6)
N(5)-Cu(1)-N(1)	82.09(6)	N(1)-Cu(1)-O(2)	109.57(6)
C(7)-N(1)-Cu(1)	103.23(11)	C(10)-N(5)-Cu(1)	141.07(14)
C(1)-N(1)-Cu(1)	105.00(11)	N(4)-N(5)-Cu(1)	110.70(12)
C(13)-N(1)-Cu(1)	110.54(11)	Cl(1)-O(2)-Cu(1)	141.08(11)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles.

N(1)-C(7)	1.476(2)	C(2)-C(3)	1.373(3)
N(1)-C(1)	1.477(2)	C(2)-C(5)	1.491(3)
N(1)-C(13)	1.496(2)	C(3)-C(4)	1.396(3)
N(2)-C(2)	1.346(2)	C(4)-C(6)	1.491(3)
N(2)-N(3)	1.370(2)	C(8)-C(9)	1.381(3)
N(2)-C(1)	1.451(2)	C(8)-C(11)	1.493(3)
N(3)-C(4)	1.338(2)	C(9)-C(10)	1.399(3)
N(4)-C(8)	1.348(2)	C(10)-C(12)	1.490(3)
N(4)-N(5)	1.367(2)	C(13)-C(14)	1.524(3)
N(4)-C(7)	1.446(2)	C(14)-C(15)	1.525(3)
N(5)-C(10)	1.334(2)	N(2)-C(2)-C(5)	122.08(19)
C(7)-N(1)-C(1)	112.36(14)	C(3)-C(2)-C(5)	131.60(19)
C(7)-N(1)-C(13)	112.24(15)	C(2)-C(3)-C(4)	106.98(18)
C(1)-N(1)-C(13)	112.79(15)	N(3)-C(4)-C(3)	109.46(18)
C(2)-N(2)-N(3)	111.42(16)	N(3)-C(4)-C(6)	121.91(18)
C(2)-N(2)-C(1)	130.38(17)	C(3)-C(4)-C(6)	128.63(19)
N(3)-N(2)-C(1)	117.39(15)	N(4)-C(7)-N(1)	105.79(15)
C(4)-N(3)-N(2)	105.81(15)	N(4)-C(8)-C(9)	106.12(17)
C(4)-N(3)-Cu(1)	141.84(14)	N(4)-C(8)-C(11)	122.01(18)
N(2)-N(3)-Cu(1)	111.57(12)	C(9)-C(8)-C(11)	131.84(19)
C(8)-N(4)-N(5)	111.47(16)	C(8)-C(9)-C(10)	106.75(17)
C(8)-N(4)-C(7)	131.34(17)	N(5)-C(10)-C(9)	109.51(17)
N(5)-N(4)-C(7)	117.14(15)	N(5)-C(10)-C(12)	122.08(18)
C(10)-N(5)-N(4)	106.13(16)	C(9)-C(10)-C(12)	128.41(18)
N(2)-C(1)-N(1)	106.13(15)	N(1)-C(13)-C(14)	115.36(16)
N(2)-C(2)-C(3)	106.32(18)	C(13)-C(14)-C(15)	109.42(19)
Cl(1)-O(5)	1.4269(17)	Cl(2)-O(9)	1.4297(17)
Cl(1)-O(4)	1.4350(16)	Cl(2)-O(8)	1.4327(15)
Cl(1)-O(2)	1.4446(15)	Cl(2)-O(7)	1.4357(16)
Cl(1)-O(3)	1.4446(15)	Cl(2)-O(6)	1.4518(17)
O(5)-Cl(1)-O(4)	109.92(12)	O(9)-Cl(2)-O(8)	110.60(11)
O(5)-Cl(1)-O(2)	110.07(10)	O(9)-Cl(2)-O(7)	109.89(11)
O(4)-Cl(1)-O(2)	109.54(11)	O(8)-Cl(2)-O(7)	109.63(10)
O(5)-Cl(1)-O(3)	109.99(11)	O(9)-Cl(2)-O(6)	108.73(11)
O(4)-Cl(1)-O(3)	109.00(9)	O(8)-Cl(2)-O(6)	108.83(10)
O(2)-Cl(1)-O(3)	108.28(10)	O(7)-Cl(2)-O(6)	109.13(10)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	26(1)	25(1)	26(1)	1(1)	10(1)	1(1)
N(1)	26(1)	26(1)	24(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
N(2)	31(1)	27(1)	27(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
N(3)	29(1)	28(1)	26(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
N(4)	30(1)	27(1)	29(1)	0(1)	11(1)	1(1)
N(5)	28(1)	29(1)	27(1)	1(1)	11(1)	0(1)
C(1)	34(1)	27(1)	27(1)	2(1)	13(1)	1(1)
C(2)	31(1)	29(1)	29(1)	2(1)	6(1)	-4(1)
C(3)	36(1)	28(1)	34(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
C(4)	30(1)	28(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
C(5)	44(1)	38(1)	46(1)	3(1)	20(1)	-9(1)
C(6)	41(1)	32(1)	39(1)	-4(1)	16(1)	2(1)
C(7)	33(1)	27(1)	27(1)	-1(1)	12(1)	-1(1)
C(8)	30(1)	26(1)	30(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C(9)	32(1)	29(1)	32(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
C(10)	25(1)	30(1)	27(1)	2(1)	6(1)	-4(1)
C(11)	45(1)	31(1)	42(1)	-2(1)	18(1)	4(1)
C(12)	32(1)	38(1)	33(1)	5(1)	13(1)	-2(1)
C(13)	26(1)	36(1)	28(1)	0(1)	8(1)	1(1)
C(14)	29(1)	59(1)	40(1)	-5(1)	12(1)	2(1)
C(15)	32(1)	51(1)	60(2)	-8(1)	10(1)	7(1)
O(1)	30(1)	38(1)	27(1)	2(1)	12(1)	4(1)
Cl(1)	36(1)	32(1)	23(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
O(2)	44(1)	49(1)	27(1)	0(1)	-1(1)	6(1)
O(3)	34(1)	33(1)	34(1)	1(1)	8(1)	-6(1)
O(4)	49(1)	69(1)	32(1)	-3(1)	15(1)	-25(1)
O(5)	73(1)	35(1)	37(1)	-1(1)	16(1)	12(1)
Cl(2)	43(1)	32(1)	33(1)	0(1)	19(1)	2(1)
O(6)	53(1)	44(1)	36(1)	7(1)	16(1)	12(1)
O(7)	49(1)	52(1)	44(1)	-4(1)	27(1)	-5(1)
O(8)	51(1)	51(1)	31(1)	9(1)	19(1)	8(1)
O(9)	63(1)	35(1)	65(1)	-14(1)	28(1)	-8(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3598	2423	5937	34
H(1B)	1937	2308	5506	34
H(3)	3067	-220	4329	41
H(5A)	2117	818	6225	63
H(5B)	1509	51	5515	63
H(5C)	760	911	5225	63
H(6A)	4391	992	2715	55
H(6B)	4500	78	3105	55
H(6C)	5670	719	3698	55
H(7A)	2360	4026	5284	34
H(7B)	3943	3712	5695	34
H(9)	3702	5734	3054	38
H(11A)	1399	5382	4395	58
H(11B)	2333	6142	4346	58
H(11C)	2809	5568	5322	58
H(12A)	5952	4255	2801	51
H(12B)	4822	4807	1985	51
H(12C)	4546	3860	2044	51
H(13A)	1033	2529	3393	37
H(13B)	1204	3482	3311	37
H(14A)	344	3546	4769	51
H(14B)	-245	2659	4396	51
H(15A)	-954	4088	3172	74
H(15B)	-1995	3593	3568	74
H(15C)	-1462	3206	2734	74
H(1)	5880	2361	3111	47
H(2)	6513	2343	4096	47

Table 6. Hydrogen bonds for [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
C(1)-H(1A)...O(3)#1	0.99	2.54	3.145(3)	119.7
C(1)-H(1A)...O(7)#2	0.99	2.57	3.282(3)	129.1
C(5)-H(5B)...O(8)#3	0.98	2.55	3.431(3)	150.3
C(6)-H(6C)...O(8)	0.98	2.59	3.432(3)	144.0
C(7)-H(7B)...O(3)#1	0.99	2.48	3.140(2)	124.0
C(7)-H(7B)...O(7)#2	0.99	2.43	3.100(2)	124.8
C(11)-H(11B)...O(3)#4	0.98	2.57	3.357(3)	137.2
C(12)-H(12C)...O(4)	0.98	2.70	3.604(3)	152.7
C(13)-H(13A)...O(7)#5	0.99	2.65	3.473(3)	140.3
C(13)-H(13B)...O(5)	0.99	2.52	3.271(3)	132.3
O(1)-H(1)...Cl(2)	0.84	2.83	3.4966(14)	137.7
O(1)-H(1)...O(6)	0.84	1.99	2.805(2)	162.1
O(1)-H(2)...Cl(1)#1	0.84	2.94	3.5018(14)	126.3
O(1)-H(2)...O(4)#1	0.84	2.06	2.834(2)	152.5
O(1)-H(2)...O(8)	0.84	2.50	3.005(2)	119.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ #2 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ #3 $-x+1, -y, -z+1$ #4 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ #5 $x-1, y, z$

Kristallstruktur von [Cu(pzma)Cl₂] - felix162

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix162.

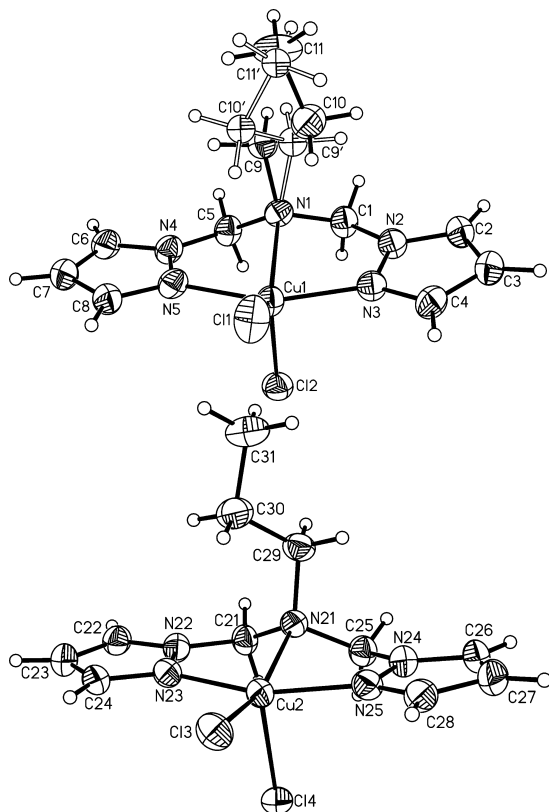
Identification code	felix162	
Empirical formula	C ₄₄ H ₆₈ Cl ₈ Cu ₄ N ₂₀	
Formula weight	1414.94	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.9743(4) Å	α = 90°.
	b = 21.3550(6) Å	β = 91.406(3)°.
	c = 11.5962(4) Å	γ = 90°.
Volume	2964.38(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.585 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.827 mm ⁻¹	
F(000)	1448	
Crystal size	0.07 x 0.09 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.701 to 26.003°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	19051	
Independent reflections	5832 [R(int) = 0.0277]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5832 / 3 / 359	
Goodness-of-fit on F ²	1.061	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0808	
R indices (all data)	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0845	
Extinction coefficient	0.0011(3)	
Largest diff. peak and hole	0.450 and -0.370 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8293/0.9666). All non-hydrogen atoms, except the three disordered C atoms of lower occupancy) were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C) (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. There asymmetric unit consist of two crystallographically independent complexes. In one of them the propyl group is disordered and was refined using a split model with restraints.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5596(1)	5964(1)	2458(1)	31(1)
Cl(1)	5628(1)	6080(1)	4389(1)	48(1)
Cl(2)	3982(1)	5941(1)	1260(1)	39(1)
N(1)	6876(2)	5881(1)	1076(2)	31(1)
N(2)	6357(2)	4836(1)	1520(2)	34(1)
N(3)	5793(2)	5057(1)	2432(2)	33(1)
N(4)	6308(2)	6933(1)	1028(2)	34(1)
N(5)	5870(2)	6846(1)	2082(2)	34(1)
C(1)	6649(2)	5264(1)	584(2)	37(1)
C(2)	6523(2)	4217(1)	1601(2)	38(1)
C(3)	6047(3)	4025(1)	2610(3)	41(1)
C(4)	5606(2)	4563(1)	3095(2)	38(1)
C(5)	6531(2)	6392(1)	307(2)	36(1)
C(6)	6404(2)	7549(1)	791(2)	39(1)
C(7)	6022(2)	7868(1)	1726(3)	43(1)
C(8)	5708(2)	7413(1)	2511(2)	38(1)
C(9)	8037(3)	6006(2)	1503(3)	35(1)
C(10)	8421(3)	5575(2)	2453(3)	46(1)
C(11)	9547(4)	5825(4)	2972(5)	56(2)
C(9')	8076(18)	5726(10)	1513(16)	33(5)
C(10')	8338(13)	6172(7)	2494(13)	29(3)
C(11')	9340(20)	5835(15)	3150(20)	28(7)
Cu(2)	327(1)	8442(1)	3510(1)	29(1)
Cl(3)	992(1)	9002(1)	5009(1)	38(1)
Cl(4)	-1129(1)	7692(1)	4206(1)	37(1)
N(21)	126(2)	8127(1)	1752(2)	31(1)
N(22)	-1355(2)	8852(1)	2003(2)	33(1)
N(23)	-811(2)	9035(1)	2982(2)	32(1)
N(24)	1358(2)	7394(1)	2595(2)	36(1)
N(25)	1506(2)	7804(1)	3476(2)	33(1)
C(21)	-1056(2)	8254(1)	1487(2)	33(1)
C(22)	-2180(2)	9255(1)	1715(2)	36(1)
C(23)	-2160(2)	9720(1)	2537(2)	41(1)
C(24)	-1291(2)	9569(1)	3300(2)	35(1)
C(25)	356(2)	7453(1)	1856(2)	35(1)
C(26)	2177(2)	6961(1)	2599(2)	41(1)
C(27)	2877(2)	7096(1)	3512(3)	44(1)
C(28)	2436(2)	7627(1)	4040(2)	37(1)
C(29)	903(2)	8415(1)	924(2)	36(1)
C(30)	994(3)	9119(1)	975(3)	45(1)
C(31)	1857(3)	9353(2)	127(3)	51(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-N(3)	1.952(2)	Cu(1)-Cl(1)	2.2531(7)
Cu(1)-N(5)	1.962(2)	Cu(1)-Cl(2)	2.3522(7)
Cu(1)-N(1)	2.251(2)		
N(3)-Cu(1)-N(5)	158.16(9)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	136.13(6)
N(3)-Cu(1)-N(1)	79.99(8)	N(3)-Cu(1)-Cl(2)	93.89(7)
N(5)-Cu(1)-N(1)	78.32(8)	N(5)-Cu(1)-Cl(2)	91.63(7)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	97.19(6)	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	98.19(6)
N(5)-Cu(1)-Cl(1)	96.68(6)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	125.63(3)
Cu(2)-N(23)	1.947(2)	Cu(2)-Cl(3)	2.2406(7)
Cu(2)-N(25)	1.964(2)	Cu(2)-Cl(4)	2.5152(7)
Cu(2)-N(21)	2.154(2)		
N(23)-Cu(2)-N(25)	160.56(9)	N(21)-Cu(2)-Cl(3)	158.46(6)
N(23)-Cu(2)-N(21)	81.08(8)	N(23)-Cu(2)-Cl(4)	91.74(7)
N(25)-Cu(2)-N(21)	80.10(8)	N(25)-Cu(2)-Cl(4)	93.90(7)
N(23)-Cu(2)-Cl(3)	97.44(6)	N(21)-Cu(2)-Cl(4)	92.44(6)
N(25)-Cu(2)-Cl(3)	98.26(7)	Cl(3)-Cu(2)-Cl(4)	109.09(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(1)	1.459(3)	N(4)-C(5)	1.455(3)
N(1)-C(5)	1.463(3)	N(5)-C(8)	1.326(3)
N(1)-C(9)	1.487(4)	C(2)-C(3)	1.376(4)
N(1)-C(9')	1.55(2)	C(3)-C(4)	1.388(4)
N(2)-C(2)	1.340(4)	C(6)-C(7)	1.368(4)
N(2)-N(3)	1.353(3)	C(7)-C(8)	1.390(4)
N(2)-C(1)	1.468(3)	C(9)-C(10)	1.499(5)
N(3)-C(4)	1.328(3)	C(10)-C(11)	1.557(6)
N(4)-C(6)	1.348(3)	C(9')-C(10')	1.511(16)
N(4)-N(5)	1.354(3)	C(10')-C(11')	1.579(18)
C(1)-N(1)-C(5)	112.8(2)	N(1)-C(1)-N(2)	108.6(2)
C(1)-N(1)-C(9)	117.1(2)	N(2)-C(2)-C(3)	106.8(2)
C(5)-N(1)-C(9)	108.5(2)	C(2)-C(3)-C(4)	105.5(2)
C(1)-N(1)-C(9')	95.7(7)	N(3)-C(4)-C(3)	110.6(2)
C(5)-N(1)-C(9')	127.2(9)	N(4)-C(5)-N(1)	107.2(2)
C(2)-N(2)-N(3)	111.5(2)	N(4)-C(6)-C(7)	107.1(2)
C(2)-N(2)-C(1)	128.9(2)	C(6)-C(7)-C(8)	105.7(2)
N(3)-N(2)-C(1)	119.5(2)	N(5)-C(8)-C(7)	110.4(2)
C(4)-N(3)-N(2)	105.6(2)	N(1)-C(9)-C(10)	113.7(3)
C(6)-N(4)-N(5)	110.8(2)	C(9)-C(10)-C(11)	108.8(4)
C(6)-N(4)-C(5)	129.8(2)	C(10')-C(9')-N(1)	106.7(14)
N(5)-N(4)-C(5)	119.3(2)	C(9')-C(10')-C(11')	102.6(15)
C(8)-N(5)-N(4)	106.0(2)		
N(21)-C(21)	1.467(3)	N(24)-C(25)	1.462(4)
N(21)-C(25)	1.470(3)	N(25)-C(28)	1.331(3)
N(21)-C(29)	1.487(3)	C(22)-C(23)	1.376(4)
N(22)-C(22)	1.346(3)	C(23)-C(24)	1.388(4)
N(22)-N(23)	1.353(3)	C(26)-C(27)	1.365(4)
N(22)-C(21)	1.459(3)	C(27)-C(28)	1.398(4)
N(23)-C(24)	1.333(3)	C(29)-C(30)	1.508(4)
N(24)-C(26)	1.348(3)	C(30)-C(31)	1.527(4)
N(24)-N(25)	1.354(3)		
C(21)-N(21)-C(25)	112.0(2)	N(22)-C(21)-N(21)	108.7(2)
C(21)-N(21)-C(29)	113.9(2)	N(22)-C(22)-C(23)	106.9(2)
C(25)-N(21)-C(29)	109.8(2)	C(22)-C(23)-C(24)	105.9(2)
C(22)-N(22)-N(23)	111.1(2)	N(23)-C(24)-C(23)	110.2(2)
C(22)-N(22)-C(21)	130.1(2)	N(24)-C(25)-N(21)	106.3(2)
N(23)-N(22)-C(21)	118.6(2)	N(24)-C(26)-C(27)	106.9(2)
C(24)-N(23)-N(22)	106.0(2)	C(26)-C(27)-C(28)	106.2(2)
C(26)-N(24)-N(25)	111.0(2)	N(25)-C(28)-C(27)	109.6(3)
C(26)-N(24)-C(25)	130.4(2)	N(21)-C(29)-C(30)	115.6(2)
N(25)-N(24)-C(25)	118.5(2)	C(29)-C(30)-C(31)	110.5(3)
C(28)-N(25)-N(24)	106.3(2)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	37(1)	29(1)	28(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
Cl(1)	76(1)	42(1)	27(1)	0(1)	6(1)	-6(1)
Cl(2)	32(1)	41(1)	42(1)	-4(1)	-1(1)	0(1)
N(1)	32(1)	35(1)	28(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
N(2)	38(1)	34(1)	31(1)	2(1)	7(1)	1(1)
N(3)	36(1)	33(1)	29(1)	1(1)	8(1)	0(1)
N(4)	36(1)	33(1)	33(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
N(5)	36(1)	35(1)	30(1)	3(1)	5(1)	-5(1)
C(1)	46(2)	33(1)	32(1)	2(1)	11(1)	0(1)
C(2)	40(2)	31(1)	44(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(3)	44(2)	32(1)	46(2)	6(1)	4(1)	-1(1)
C(4)	40(2)	37(1)	38(1)	7(1)	7(1)	-4(1)
C(5)	43(2)	33(1)	31(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(6)	38(2)	34(1)	46(2)	10(1)	6(1)	-4(1)
C(7)	41(2)	31(1)	58(2)	3(1)	9(1)	-2(1)
C(8)	38(2)	33(1)	43(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
C(9)	29(2)	35(2)	40(2)	4(2)	3(1)	0(2)
C(10)	43(2)	45(2)	49(2)	10(2)	-8(2)	-4(2)
C(11)	32(2)	90(4)	45(3)	5(3)	-3(2)	-1(2)
Cu(2)	32(1)	28(1)	27(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
Cl(3)	39(1)	41(1)	35(1)	-9(1)	1(1)	-2(1)
Cl(4)	38(1)	36(1)	36(1)	6(1)	8(1)	-1(1)
N(21)	36(1)	28(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
N(22)	36(1)	30(1)	32(1)	0(1)	2(1)	4(1)
N(23)	38(1)	31(1)	27(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
N(24)	38(1)	32(1)	37(1)	0(1)	5(1)	5(1)
N(25)	36(1)	32(1)	31(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(21)	37(1)	30(1)	33(1)	-5(1)	1(1)	4(1)
C(22)	34(1)	36(1)	39(1)	5(1)	1(1)	4(1)
C(23)	43(2)	33(1)	47(2)	3(1)	7(1)	9(1)
C(24)	43(2)	29(1)	34(1)	-3(1)	9(1)	3(1)
C(25)	38(1)	31(1)	37(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(26)	42(2)	33(1)	48(2)	2(1)	14(1)	11(1)
C(27)	33(2)	42(2)	56(2)	10(1)	8(1)	9(1)
C(28)	31(1)	40(1)	42(1)	7(1)	3(1)	1(1)
C(29)	41(2)	39(2)	29(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(30)	56(2)	41(2)	40(2)	3(1)	8(1)	-6(1)
C(31)	57(2)	54(2)	42(2)	8(1)	6(1)	-15(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7316	5107	188	44
H(1B)	6023	5291	11	44
H(2)	6897	3960	1065	46
H(3)	6025	3612	2911	49
H(4)	5225	4575	3803	46
H(5A)	7131	6489	-237	43
H(5B)	5851	6273	-143	43
H(6)	6683	7727	105	47
H(7)	5981	8310	1818	51
H(8)	5419	7497	3251	45
H(9A)	8083	6443	1784	42
H(9B)	8550	5965	850	42
H(10A)	8524	5147	2147	55
H(10B)	7854	5558	3060	55
H(11A)	10095	5857	2361	84
H(11B)	9825	5536	3569	84
H(11C)	9430	6239	3312	84
H(9C)	8120	5287	1784	40
H(9D)	8613	5784	886	40
H(10C)	7690	6223	2999	35
H(10D)	8564	6588	2204	35
H(11D)	9896	5703	2595	42
H(11E)	9061	5468	3560	42
H(11F)	9687	6126	3708	42
H(21A)	-1186	8270	641	40
H(21B)	-1525	7915	1802	40
H(22)	-2679	9225	1068	43
H(23)	-2643	10073	2574	49
H(24)	-1071	9810	3955	42
H(25A)	-282	7235	2206	42
H(25B)	484	7268	1088	42
H(26)	2253	6626	2069	49
H(27)	3533	6874	3743	52
H(28)	2751	7831	4699	45
H(29A)	658	8294	133	43
H(29B)	1657	8235	1064	43
H(30A)	1216	9249	1767	54
H(30B)	258	9308	784	54
H(31A)	2579	9155	301	77
H(31B)	1932	9808	198	77
H(31C)	1613	9246	-661	77

Table 6. Hydrogen bonds [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
C(2)-H(2)...Cl(2)#1	0.95	2.88	3.375(3)	113.8
C(2)-H(2)...Cl(3)#2	0.95	2.85	3.580(3)	134.9
C(4)-H(4)...Cl(1)#3	0.95	2.74	3.577(3)	147.5
C(5)-H(5A)...Cl(4)#4	0.99	2.81	3.672(3)	146.2
C(5)-H(5B)...Cl(2)	0.99	2.89	3.410(3)	113.9
C(6)-H(6)...Cl(1)#5	0.95	2.95	3.465(3)	115.1
C(6)-H(6)...Cl(4)#4	0.95	2.98	3.556(3)	120.2
C(21)-H(21A)...Cl(4)#5	0.99	2.65	3.327(2)	126.2
C(21)-H(21B)...Cl(4)	0.99	2.86	3.376(3)	113.6
C(22)-H(22)...Cl(1)#6	0.95	2.85	3.786(3)	168.0
C(23)-H(23)...Cl(2)#7	0.95	2.82	3.695(3)	153.7
C(24)-H(24)...Cl(3)#8	0.95	2.81	3.640(3)	147.0
C(25)-H(25A)...Cl(4)	0.99	2.73	3.329(3)	119.0
C(25)-H(25B)...Cl(4)#5	0.99	2.88	3.526(3)	123.6
C(26)-H(26)...Cl(2)	0.95	2.72	3.462(3)	135.6
C(30)-H(30B)...N(22)	0.99	2.61	3.135(4)	113.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1, -y+1, -z$ #2 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ #3 $-x+1, -y+1, -z+1$
 #4 $x+1, -y+3/2, z-1/2$ #5 $x, -y+3/2, z-1/2$ #6 $x-1, -y+3/2, z-1/2$
 #7 $-x, y+1/2, -z+1/2$ #8 $-x, -y+2, -z+1$

Kristallstruktur von [Cu(**dmpzma**)Cl₂] - felix164blöcke

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix164bl.

Identification code	felix164bl	
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₂ CuN ₅	
Formula weight	409.84	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 8.6506(2) Å	α = 90°.
	b = 10.0967(3) Å	β = 90°.
	c = 21.0901(6) Å	γ = 90°.
Volume	1842.06(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.478 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.481 mm ⁻¹	
F(000)	852	
Crystal size	0.06 x 0.11 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.793 to 27.005°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	14217	
Independent reflections	3993 [R(int) = 0.0255]	
Completeness to theta = 25.242°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3993 / 0 / 214	
Goodness-of-fit on F ²	1.094	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0896	
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0909	
Absolute structure parameter	0.021(4)	
Extinction coefficient	0.006(2)	
Largest diff. peak and hole	1.590 and -0.461 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7046/0.8703). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C) (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. There is one significant residual electron density peak, which is close to the copper and one N atom, which might be traced back to the fact that the crystal was slightly twinned.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3728(1)	7459(1)	6444(1)	34(1)
Cl(1)	2662(1)	7568(1)	7541(1)	38(1)
Cl(2)	3141(2)	9469(1)	6066(1)	49(1)
N(1)	4476(4)	5485(3)	6600(2)	33(1)
C(1)	3058(5)	4794(4)	6782(2)	35(1)
N(2)	1929(4)	5127(3)	6306(1)	36(1)
N(3)	1954(4)	6396(3)	6064(2)	37(1)
C(2)	809(5)	4393(4)	6035(2)	38(1)
C(3)	82(5)	5214(4)	5606(2)	45(1)
C(4)	830(5)	6428(4)	5634(2)	43(1)
C(5)	511(6)	2997(4)	6234(2)	46(1)
C(6)	495(6)	7630(5)	5244(2)	54(1)
C(7)	5564(5)	5597(4)	7130(2)	36(1)
N(4)	6578(4)	6694(3)	6978(2)	34(1)
N(5)	5987(4)	7756(3)	6653(2)	37(1)
C(8)	8106(5)	6825(4)	7091(2)	36(1)
C(9)	8523(5)	8024(4)	6827(2)	40(1)
C(10)	7203(5)	8561(4)	6556(2)	37(1)
C(11)	9006(5)	5802(4)	7433(2)	41(1)
C(12)	7074(6)	9831(4)	6191(2)	49(1)
C(13)	5172(5)	4963(4)	6004(2)	40(1)
C(14)	5526(9)	3495(5)	5977(2)	68(2)
C(15)	6150(8)	3094(5)	5347(3)	64(1)

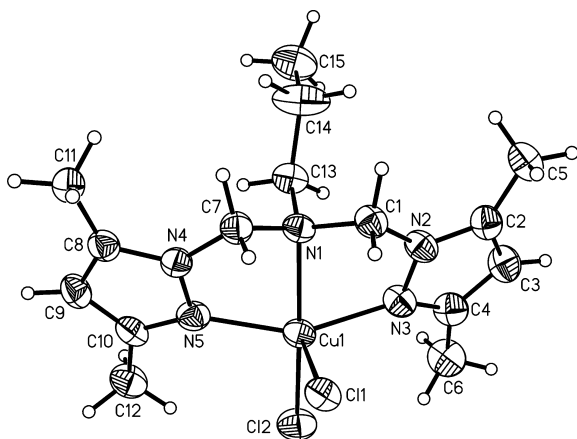


Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-N(5)	2.026(3)	Cu(1)-Cl(2)	2.2387(10)
Cu(1)-N(3)	2.037(3)	Cu(1)-Cl(1)	2.4948(9)
Cu(1)-N(1)	2.121(3)		
N(5)-Cu(1)-N(3)	152.98(13)	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	167.56(9)
N(5)-Cu(1)-N(1)	79.11(12)	N(5)-Cu(1)-Cl(1)	98.49(10)
N(3)-Cu(1)-N(1)	78.24(13)	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	96.26(10)

N(5)-Cu(1)-Cl(2)	99.34(9)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	90.56(9)
N(3)-Cu(1)-Cl(2)	99.60(10)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	101.87(4)
N(1)-C(1)	1.462(5)	C(7)-N(4)	1.449(5)
N(1)-C(7)	1.466(5)	N(4)-C(8)	1.350(5)
N(1)-C(13)	1.491(5)	N(4)-N(5)	1.370(4)
C(1)-N(2)	1.441(5)	N(5)-C(10)	1.345(5)
N(2)-C(2)	1.346(5)	C(8)-C(9)	1.381(5)
N(2)-N(3)	1.379(4)	C(8)-C(11)	1.481(6)
N(3)-C(4)	1.329(5)	C(9)-C(10)	1.387(6)
C(2)-C(3)	1.380(6)	C(10)-C(12)	1.499(5)
C(2)-C(5)	1.493(6)	C(13)-C(14)	1.514(6)
C(3)-C(4)	1.386(6)	C(14)-C(15)	1.490(7)
C(4)-C(6)	1.495(6)		
C(1)-N(1)-C(7)	112.1(3)	N(4)-C(7)-N(1)	106.2(3)
C(1)-N(1)-C(13)	113.0(3)	C(8)-N(4)-N(5)	112.2(3)
C(7)-N(1)-C(13)	114.3(3)	C(8)-N(4)-C(7)	128.9(3)
N(2)-C(1)-N(1)	106.0(3)	N(5)-N(4)-C(7)	118.9(3)
C(2)-N(2)-N(3)	111.4(3)	C(10)-N(5)-N(4)	104.9(3)
C(2)-N(2)-C(1)	130.9(3)	N(4)-C(8)-C(9)	105.7(4)
N(3)-N(2)-C(1)	117.6(3)	N(4)-C(8)-C(11)	122.2(4)
C(4)-N(3)-N(2)	105.3(3)	C(9)-C(8)-C(11)	132.1(4)
N(2)-C(2)-C(3)	106.0(4)	C(8)-C(9)-C(10)	107.1(4)
N(2)-C(2)-C(5)	121.6(4)	N(5)-C(10)-C(9)	110.1(3)
C(3)-C(2)-C(5)	132.3(4)	N(5)-C(10)-C(12)	122.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)	106.9(4)	C(9)-C(10)-C(12)	127.4(4)
N(3)-C(4)-C(3)	110.4(4)	N(1)-C(13)-C(14)	117.3(4)
N(3)-C(4)-C(6)	122.5(4)	C(15)-C(14)-C(13)	111.8(4)
C(3)-C(4)-C(6)	127.1(4)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	41(1)	28(1)	34(1)	3(1)	0(1)	1(1)
Cl(1)	44(1)	33(1)	36(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
Cl(2)	61(1)	34(1)	51(1)	10(1)	2(1)	6(1)
N(1)	39(2)	27(1)	34(2)	2(1)	2(1)	0(1)
C(1)	40(2)	31(2)	34(2)	5(1)	-3(2)	-3(2)
N(2)	45(2)	31(2)	33(2)	3(1)	-4(1)	-4(1)
N(3)	45(2)	33(2)	33(2)	5(1)	-5(2)	-2(1)
C(2)	40(2)	43(2)	32(2)	-4(2)	0(2)	-4(2)
C(3)	46(2)	51(2)	36(2)	-1(2)	-10(2)	-5(2)
C(4)	49(2)	46(2)	33(2)	-3(2)	-5(2)	2(2)
C(5)	53(3)	42(2)	43(2)	-2(2)	-1(2)	-13(2)
C(6)	65(3)	53(3)	44(2)	9(2)	-15(2)	3(3)
C(7)	37(2)	31(2)	41(2)	5(2)	-4(2)	-1(2)
N(4)	34(2)	28(1)	41(2)	3(1)	0(1)	0(1)
N(5)	41(2)	28(2)	42(2)	5(1)	3(1)	1(1)
C(8)	36(2)	36(2)	37(2)	-7(2)	5(2)	-2(2)
C(9)	39(2)	37(2)	43(2)	-2(2)	3(2)	-10(2)
C(10)	45(2)	29(2)	36(2)	-4(1)	4(2)	-7(2)
C(11)	36(2)	38(2)	50(2)	0(2)	-4(2)	-1(2)
C(12)	60(3)	35(2)	53(2)	8(2)	4(2)	-6(2)
C(13)	49(2)	34(2)	37(2)	0(2)	4(2)	2(2)
C(14)	119(5)	41(2)	44(3)	4(2)	11(3)	24(3)
C(15)	85(4)	53(3)	55(3)	-12(2)	6(3)	4(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3232	3825	6794	42
H(1B)	2707	5088	7206	42
H(3)	-767	4991	5341	53
H(5A)	1443	2465	6163	69
H(5B)	-344	2633	5984	69
H(5C)	240	2977	6685	69
H(6A)	655	8426	5501	81
H(6B)	-580	7601	5097	81
H(6C)	1190	7650	4877	81
H(7A)	5004	5772	7531	44
H(7B)	6165	4769	7178	44
H(9)	9526	8409	6830	48
H(11A)	8591	5695	7862	62
H(11B)	10092	6075	7457	62
H(11C)	8932	4958	7205	62
H(12A)	5981	10069	6144	74
H(12B)	7539	9717	5771	74
H(12C)	7616	10537	6419	74
H(13A)	6145	5451	5925	48
H(13B)	4460	5173	5650	48
H(14A)	6291	3274	6310	82
H(14B)	4571	2988	6066	82
H(15A)	5530	3501	5011	97
H(15B)	6104	2127	5307	97
H(15C)	7225	3388	5310	97

Kristallstruktur von [Cu(dmpzma)Cl₂] - felix164nadeln

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix164na.

Identification code	felix164na	
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₂ CuN ₅	
Formula weight	409.84	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 7.8905(5) Å	α = 90°.
	b = 30.8519(14) Å	β = 93.386(5)°.
	c = 15.3313(11) Å	γ = 90°.
Volume	3725.7(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.461 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.465 mm ⁻¹	
F(000)	1704	
Crystal size	0.05 x 0.07 x 0.3 ? mm ³	
Theta range for data collection	1.320 to 25.075°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -36<=k<=36, -1<=l<=18	
Reflections collected	6556	
Independent reflections	6556 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	97.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6556 / 0 / 426	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1630	
R indices (all data)	R1 = 0.1324, wR2 = 0.1934	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.463 and -0.742 e.Å ⁻³	

Comments

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C) (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The crystal is non-merohedral twinned and therefore, a twin refinement was performed using data in HKLF-5 format. In this case symmetry equivalent reflections were merged and no reasonable absorption correction can be performed. This compound is a polymorphic modification of Felix164bl, which seems to be the thermodynamic stable form and therefore, in solution the needle like form transforms into the block like form of Felix164bl. Therefore, only very small needles of very low scattering power were available, which leads to higher reliability factors.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	5582(1)	3935(1)	8294(1)	56(1)
Cl(1)	6514(3)	3754(1)	9711(1)	68(1)
Cl(2)	7698(3)	4074(1)	7306(1)	64(1)
N(1)	2737(7)	3958(2)	8062(4)	51(2)
C(1)	2315(10)	4405(2)	7830(6)	58(2)
N(2)	3534(8)	4697(2)	8304(4)	57(2)
N(3)	5139(8)	4549(2)	8510(4)	56(2)
C(2)	3375(10)	5120(3)	8502(5)	57(2)
C(3)	4930(11)	5250(3)	8868(6)	64(2)
C(4)	5988(10)	4881(3)	8851(6)	60(2)
C(5)	1773(11)	5366(3)	8318(7)	76(3)
C(6)	7790(10)	4834(3)	9187(6)	63(2)
C(7)	2467(11)	3666(3)	7297(6)	61(2)
N(4)	3541(8)	3289(2)	7464(4)	60(2)
N(5)	5131(8)	3350(2)	7843(4)	57(2)
C(8)	3310(10)	2875(3)	7199(5)	58(2)
C(9)	4784(10)	2654(3)	7434(5)	61(2)
C(10)	5877(11)	2963(3)	7829(6)	62(2)
C(11)	1691(10)	2713(3)	6728(6)	75(3)
C(12)	7652(10)	2912(3)	8227(6)	67(2)
C(13)	1808(10)	3787(3)	8809(5)	61(2)
C(14)	2041(11)	4044(3)	9637(6)	68(2)
C(15)	1339(13)	3801(3)	10399(6)	79(3)
Cu(2)	3824(1)	3631(1)	4251(1)	56(1)
Cl(3)	3308(3)	3438(1)	2806(2)	73(1)
Cl(4)	1584(2)	3802(1)	5118(1)	64(1)
N(21)	6596(8)	3630(2)	4662(4)	54(2)
C(21)	7013(10)	4075(2)	4939(6)	59(2)
N(22)	5977(8)	4374(2)	4375(4)	55(2)
N(23)	4425(7)	4241(2)	4028(4)	55(2)
C(22)	6296(10)	4786(2)	4159(5)	54(2)
C(23)	4917(10)	4930(3)	3665(5)	58(2)
C(24)	3790(10)	4585(3)	3597(5)	58(2)
C(25)	7928(10)	5002(3)	4468(6)	65(2)
C(26)	2081(10)	4549(3)	3107(6)	64(2)
C(27)	6676(12)	3329(3)	5410(5)	63(2)
N(24)	5649(8)	2959(2)	5146(4)	57(2)
N(25)	4109(8)	3032(2)	4730(5)	62(2)
C(28)	5923(10)	2527(2)	5276(5)	54(2)
C(29)	4489(10)	2323(3)	4945(6)	62(2)
C(30)	3375(10)	2640(2)	4597(6)	56(2)
C(31)	7530(10)	2352(3)	5711(6)	68(2)
C(32)	1695(10)	2602(3)	4151(6)	68(2)
C(33)	7612(10)	3444(3)	3955(6)	63(2)
C(34)	7700(12)	3730(3)	3159(6)	72(2)
C(35)	8517(14)	3466(3)	2468(7)	86(3)

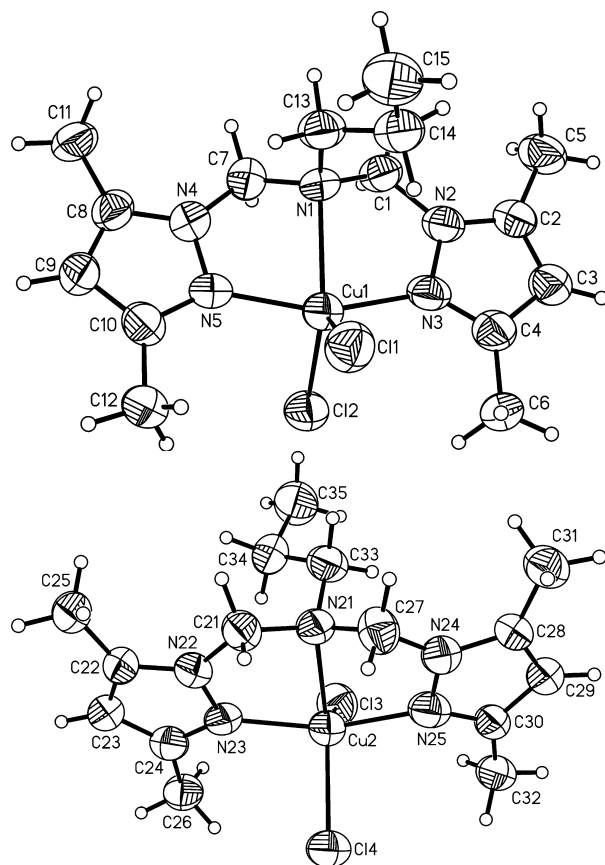


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(3)	1.958(7)	Cu(2)-N(23)	1.973(7)
Cu(1)-N(5)	1.959(7)	Cu(2)-N(25)	1.998(7)
Cu(1)-N(1)	2.253(6)	Cu(2)-N(21)	2.239(6)
Cu(1)-Cl(1)	2.320(2)	Cu(2)-Cl(3)	2.307(3)
Cu(1)-Cl(2)	2.359(2)	Cu(2)-Cl(4)	2.333(2)
N(3)-Cu(1)-N(5)	157.1(3)	N(23)-Cu(2)-N(25)	157.3(3)
N(3)-Cu(1)-N(1)	79.1(2)	N(23)-Cu(2)-N(21)	79.1(2)
N(5)-Cu(1)-N(1)	79.3(2)	N(25)-Cu(2)-N(21)	78.9(3)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	97.2(2)	N(23)-Cu(2)-Cl(3)	96.4(2)
N(5)-Cu(1)-Cl(1)	98.6(2)	N(25)-Cu(2)-Cl(3)	97.0(2)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	114.37(17)	N(21)-Cu(2)-Cl(3)	112.56(17)
N(3)-Cu(1)-Cl(2)	94.24(18)	N(23)-Cu(2)-Cl(4)	94.68(18)
N(5)-Cu(1)-Cl(2)	93.47(18)	N(25)-Cu(2)-Cl(4)	94.14(19)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	129.03(17)	N(21)-Cu(2)-Cl(4)	126.88(17)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	116.60(9)	Cl(3)-Cu(2)-Cl(4)	120.56(9)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(1)	1.460(10)	N(21)-C(21)	1.470(10)
N(1)-C(7)	1.483(10)	N(21)-C(27)	1.475(10)
N(1)-C(13)	1.492(9)	N(21)-C(33)	1.500(9)
C(1)-N(2)	1.475(10)	C(21)-N(22)	1.478(10)
N(2)-C(2)	1.349(10)	N(22)-C(22)	1.339(9)
N(2)-N(3)	1.365(9)	N(22)-N(23)	1.370(9)
N(3)-C(4)	1.313(11)	N(23)-C(24)	1.333(10)
C(2)-C(3)	1.378(12)	C(22)-C(23)	1.363(12)
C(2)-C(5)	1.487(11)	C(22)-C(25)	1.502(11)
C(3)-C(4)	1.413(11)	C(23)-C(24)	1.386(11)
C(4)-C(6)	1.490(12)	C(24)-C(26)	1.508(11)
C(7)-N(4)	1.454(10)	C(27)-N(24)	1.443(10)
N(4)-C(8)	1.351(10)	N(24)-N(25)	1.358(9)
N(4)-N(5)	1.364(9)	N(24)-C(28)	1.363(10)
N(5)-C(10)	1.333(10)	N(25)-C(30)	1.351(10)
C(8)-C(9)	1.377(12)	C(28)-C(29)	1.367(11)
C(8)-C(11)	1.514(11)	C(28)-C(31)	1.498(11)
C(9)-C(10)	1.399(12)	C(29)-C(30)	1.399(11)
C(10)-C(12)	1.503(12)	C(30)-C(32)	1.460(11)
C(13)-C(14)	1.499(12)	C(33)-C(34)	1.511(12)
C(14)-C(15)	1.519(11)	C(34)-C(35)	1.511(12)
C(1)-N(1)-C(7)	111.2(6)	C(21)-N(21)-C(27)	111.5(6)
C(1)-N(1)-C(13)	113.9(6)	C(21)-N(21)-C(33)	116.5(6)
C(7)-N(1)-C(13)	109.9(6)	C(27)-N(21)-C(33)	108.7(6)
N(1)-C(1)-N(2)	108.9(6)	N(21)-C(21)-N(22)	107.9(6)
C(2)-N(2)-N(3)	111.6(7)	C(22)-N(22)-N(23)	111.5(7)
C(2)-N(2)-C(1)	129.3(7)	C(22)-N(22)-C(21)	129.1(7)
N(3)-N(2)-C(1)	118.7(6)	N(23)-N(22)-C(21)	119.3(6)
C(4)-N(3)-N(2)	106.1(7)	C(24)-N(23)-N(22)	104.7(6)
N(2)-C(2)-C(3)	106.3(7)	N(22)-C(22)-C(23)	106.9(7)
N(2)-C(2)-C(5)	122.7(8)	N(22)-C(22)-C(25)	120.9(8)
C(3)-C(2)-C(5)	131.0(8)	C(23)-C(22)-C(25)	132.2(7)
C(2)-C(3)-C(4)	105.7(8)	C(22)-C(23)-C(24)	106.2(7)
N(3)-C(4)-C(3)	110.3(8)	N(23)-C(24)-C(23)	110.7(8)
N(3)-C(4)-C(6)	121.0(7)	N(23)-C(24)-C(26)	119.1(7)
C(3)-C(4)-C(6)	128.6(8)	C(23)-C(24)-C(26)	130.1(8)
N(4)-C(7)-N(1)	106.9(7)	N(24)-C(27)-N(21)	106.4(6)
C(8)-N(4)-N(5)	111.3(7)	N(25)-N(24)-C(28)	111.1(7)
C(8)-N(4)-C(7)	129.6(7)	N(25)-N(24)-C(27)	118.2(6)
N(5)-N(4)-C(7)	118.5(6)	C(28)-N(24)-C(27)	130.6(7)
C(10)-N(5)-N(4)	105.4(7)	C(30)-N(25)-N(24)	106.7(6)
N(4)-C(8)-C(9)	107.0(7)	N(24)-C(28)-C(29)	106.0(7)
N(4)-C(8)-C(11)	123.4(8)	N(24)-C(28)-C(31)	122.8(8)
C(9)-C(8)-C(11)	129.6(8)	C(29)-C(28)-C(31)	131.3(7)
C(8)-C(9)-C(10)	105.4(7)	C(28)-C(29)-C(30)	107.9(7)
N(5)-C(10)-C(9)	110.8(8)	N(25)-C(30)-C(29)	108.3(7)
N(5)-C(10)-C(12)	119.3(8)	N(25)-C(30)-C(32)	120.7(7)
C(9)-C(10)-C(12)	129.8(8)	C(29)-C(30)-C(32)	131.0(8)
N(1)-C(13)-C(14)	115.1(7)	N(21)-C(33)-C(34)	114.3(7)
C(13)-C(14)-C(15)	111.0(8)	C(33)-C(34)-C(35)	107.1(7)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	45(1)	51(1)	72(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
Cl(1)	68(1)	64(1)	71(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Cl(2)	55(1)	68(1)	70(1)	1(1)	14(1)	-3(1)
N(1)	34(3)	56(4)	64(4)	-4(3)	1(3)	-4(3)
C(1)	46(4)	53(5)	74(5)	8(4)	1(4)	-3(4)
N(2)	45(4)	49(4)	78(5)	6(3)	13(3)	2(3)
N(3)	41(3)	58(4)	72(4)	3(3)	15(3)	1(3)
C(2)	49(5)	56(5)	65(5)	8(4)	11(4)	6(4)
C(3)	55(5)	57(5)	79(6)	0(4)	5(4)	5(4)
C(4)	55(5)	53(5)	74(5)	5(4)	17(4)	-4(4)
C(5)	57(5)	60(5)	112(8)	9(5)	13(5)	13(4)
C(6)	45(4)	63(5)	82(6)	-12(4)	10(4)	-9(4)
C(7)	60(5)	53(5)	70(5)	-5(4)	2(4)	-1(4)
N(4)	52(4)	57(4)	73(4)	-8(3)	7(3)	-4(3)
N(5)	37(3)	60(4)	75(4)	-5(3)	6(3)	-1(3)
C(8)	56(5)	59(5)	61(5)	-7(4)	13(4)	-13(4)
C(9)	58(5)	53(5)	74(6)	-11(4)	15(4)	-8(4)
C(10)	57(5)	55(5)	73(6)	-1(4)	11(4)	7(4)
C(11)	53(5)	85(6)	87(6)	-28(5)	8(4)	-20(5)
C(12)	51(5)	60(5)	90(6)	-2(4)	9(4)	5(4)
C(13)	47(4)	62(5)	74(5)	4(4)	9(4)	-5(4)
C(14)	53(5)	78(6)	74(6)	-6(5)	7(4)	-6(4)
C(15)	76(6)	89(7)	73(6)	10(5)	16(5)	-3(5)
Cu(2)	46(1)	50(1)	72(1)	1(1)	5(1)	1(1)
Cl(3)	76(1)	69(1)	73(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)
Cl(4)	52(1)	69(1)	73(1)	-3(1)	11(1)	5(1)
N(21)	41(3)	51(4)	69(4)	-4(3)	1(3)	-1(3)
C(21)	52(4)	50(4)	74(5)	-1(4)	-1(4)	3(4)
N(22)	45(3)	49(4)	71(4)	-1(3)	5(3)	5(3)
N(23)	38(3)	54(4)	75(4)	-5(3)	9(3)	-3(3)
C(22)	54(5)	46(4)	65(5)	0(4)	15(4)	-2(4)
C(23)	49(4)	52(4)	73(5)	-2(4)	9(4)	-3(4)
C(24)	51(5)	58(5)	67(5)	4(4)	12(4)	7(4)
C(25)	53(5)	54(5)	88(6)	-6(4)	-1(4)	-5(4)
C(26)	41(4)	67(5)	82(6)	6(4)	-7(4)	2(4)
C(27)	69(5)	55(5)	64(5)	3(4)	-6(4)	3(4)
N(24)	51(4)	54(4)	65(4)	-2(3)	7(3)	-1(3)
N(25)	48(4)	64(4)	73(5)	-3(3)	6(3)	6(3)
C(28)	50(4)	48(4)	64(5)	1(4)	9(4)	9(4)
C(29)	53(5)	50(5)	83(6)	3(4)	13(4)	1(4)
C(30)	45(4)	43(4)	80(5)	-4(4)	8(4)	0(4)
C(31)	56(5)	63(5)	84(6)	0(5)	-3(4)	8(4)
C(32)	53(5)	57(5)	96(7)	-8(5)	13(4)	4(4)
C(33)	51(4)	58(5)	81(6)	-10(4)	6(4)	6(4)
C(34)	67(6)	55(5)	96(7)	0(5)	21(5)	-8(4)
C(35)	96(8)	75(6)	91(7)	-13(5)	36(6)	4(6)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1146	4473	7990	69
H(1B)	2371	4447	7193	69
H(3)	5230	5529	9086	76
H(5A)	869	5238	8647	114
H(5B)	1451	5352	7691	114
H(5C)	1943	5669	8493	114
H(6A)	7838	4662	9726	95
H(6B)	8278	5121	9308	95
H(6C)	8438	4687	8748	95
H(7A)	1260	3578	7224	73
H(7B)	2779	3815	6757	73
H(9)	5010	2355	7347	74
H(11A)	730	2768	7090	112
H(11B)	1785	2401	6620	112
H(11C)	1509	2866	6170	112
H(12A)	8427	3095	7913	100
H(12B)	8003	2608	8185	100
H(12C)	7684	2999	8843	100
H(13A)	2187	3486	8930	73
H(13B)	582	3777	8632	73
H(14A)	1451	4326	9562	82
H(14B)	3264	4103	9765	82
H(15A)	118	3754	10283	118
H(15B)	1530	3972	10935	118
H(15C)	1915	3521	10471	118
H(21A)	8235	4133	4881	71
H(21B)	6759	4117	5558	71
H(23)	4759	5210	3417	69
H(25A)	8854	4894	4129	97
H(25B)	8176	4937	5089	97
H(25C)	7820	5316	4389	97
H(26A)	2195	4381	2571	96
H(26B)	1656	4840	2957	96
H(26C)	1283	4403	3475	96
H(27A)	7863	3239	5555	76
H(27B)	6227	3469	5929	76
H(29)	4284	2020	4950	74
H(31A)	8504	2456	5403	102
H(31B)	7503	2034	5695	102
H(31C)	7633	2450	6320	102
H(32A)	859	2751	4493	103
H(32B)	1388	2296	4090	103
H(32C)	1709	2735	3571	103
H(33A)	7111	3162	3771	76
H(33B)	8782	3388	4199	76
H(34A)	8384	3992	3304	87
H(34B)	6546	3822	2948	87
H(35A)	9718	3419	2642	129
H(35B)	8422	3622	1910	129
H(35C)	7942	3185	2402	129

Kristallstruktur von **L_{ethin}1** - felix173

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix173 (BH365).

Identification code	felix173	
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ N ₆	
Formula weight	340.39	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 6.3917(3) Å	α = 90°.
	b = 14.8616(5) Å	β = 106.043(4)°.
	c = 9.5175(5) Å	γ = 90°.
Volume	868.87(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.301 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹	
F(000)	356	
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.615 to 26.998°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 8, -18 ≤ k ≤ 18, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	13464	
Independent reflections	1884 [R(int) = 0.1110]	
Completeness to theta = 25.242°	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1884 / 0 / 118	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1075	
R indices (all data)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1105	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.168 and -0.152 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6320(2)	3875(1)	4954(1)	37(1)
C(1)	9110(2)	4854(1)	4737(1)	40(1)
C(2)	6971(2)	4487(1)	4120(1)	38(1)
C(3)	4359(2)	3513(1)	4426(1)	36(1)
C(4)	2961(2)	3747(1)	3081(1)	41(1)
C(5)	3654(2)	4373(1)	2234(1)	44(1)
C(6)	5688(2)	4752(1)	2749(1)	43(1)
C(7)	3782(2)	2834(1)	5441(1)	42(1)
N(2)	1908(2)	2288(1)	4755(1)	38(1)
N(3)	2068(2)	1634(1)	3797(1)	44(1)
C(8)	69(2)	1297(1)	3360(1)	48(1)
C(9)	-1347(2)	1721(1)	4011(2)	50(1)
C(10)	-107(2)	2358(1)	4898(1)	43(1)

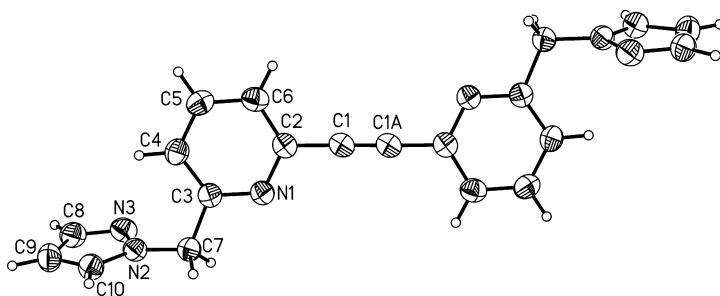


Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-C(3)	1.3284(15)	C(5)-C(6)	1.3768(17)
N(1)-C(2)	1.3465(15)	C(7)-N(2)	1.4447(14)
C(1)-C(1A)	1.191(2)	N(2)-C(10)	1.3360(15)
C(1)-C(2)	1.4377(16)	N(2)-N(3)	1.3562(13)
C(2)-C(6)	1.3928(17)	N(3)-C(8)	1.3277(17)
C(3)-C(4)	1.3874(16)	C(8)-C(9)	1.382(2)
C(3)-C(7)	1.5122(16)	C(9)-C(10)	1.3665(18)
C(4)-C(5)	1.3822(18)		
C(3)-N(1)-C(2)	117.61(10)	C(5)-C(6)-C(2)	118.16(11)
C(1A)-C(1)-C(2)	178.86(17)	N(2)-C(7)-C(3)	113.85(9)
N(1)-C(2)-C(6)	123.04(10)	C(10)-N(2)-N(3)	112.25(10)
N(1)-C(2)-C(1)	115.46(10)	C(10)-N(2)-C(7)	127.76(10)
C(6)-C(2)-C(1)	121.50(11)	N(3)-N(2)-C(7)	119.95(10)
N(1)-C(3)-C(4)	123.22(11)	C(8)-N(3)-N(2)	103.64(10)
N(1)-C(3)-C(7)	113.56(10)	N(3)-C(8)-C(9)	112.36(11)
C(4)-C(3)-C(7)	123.22(10)	C(10)-C(9)-C(8)	104.66(12)
C(5)-C(4)-C(3)	118.56(11)	N(2)-C(10)-C(9)	107.09(11)
C(6)-C(5)-C(4)	119.40(11)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+1,-z+1.

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	37(1)	37(1)	39(1)	-1(1)	12(1)	0(1)
C(1)	42(1)	38(1)	43(1)	2(1)	16(1)	0(1)
C(2)	39(1)	35(1)	42(1)	-2(1)	15(1)	1(1)
C(3)	38(1)	36(1)	37(1)	-5(1)	13(1)	0(1)
C(4)	41(1)	40(1)	40(1)	-6(1)	8(1)	-2(1)
C(5)	51(1)	42(1)	36(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(6)	51(1)	39(1)	42(1)	2(1)	15(1)	0(1)
C(7)	43(1)	45(1)	37(1)	-2(1)	10(1)	-8(1)
N(2)	41(1)	37(1)	36(1)	-3(1)	12(1)	-3(1)
N(3)	54(1)	41(1)	41(1)	-6(1)	19(1)	-2(1)
C(8)	57(1)	45(1)	41(1)	-7(1)	12(1)	-10(1)
C(9)	41(1)	58(1)	50(1)	-5(1)	10(1)	-8(1)
C(10)	41(1)	44(1)	43(1)	-2(1)	13(1)	2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(4)	1558	3482	2750	49
H(5)	2735	4540	1304	53
H(6)	6203	5181	2184	52
H(7A)	5048	2434	5831	50
H(7B)	3496	3157	6278	50
H(8)	-342	819	2677	58
H(9)	-2849	1597	3873	61
H(10)	-587	2772	5503	51

Kristallstruktur von **L_{ethin} 1.1** - felix184

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix184 (BH332).

Identification code	felix184	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₄ N ₆	
Formula weight	396.49	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.3629(4) Å	α = 101.908(4)°
	b = 10.2665(5) Å	β = 98.571(4)°
	c = 13.4758(6) Å	γ = 104.731(4)°
Volume	1069.78(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.231 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
F(000)	420	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	1.581 to 26.004°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	12677	
Independent reflections	4180 [R(int) = 0.0358]	
Completeness to theta = 25.242°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4180 / 0 / 276	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.1000	
R indices (all data)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1039	
Extinction coefficient	0.061(10)	
Largest diff. peak and hole	0.138 and -0.132 e.Å ⁻³	

Comment

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6318(1)	8246(1)	4668(1)	40(1)
C(1)	4668(2)	8207(1)	4528(1)	44(1)
C(2)	3701(2)	8123(2)	3578(1)	54(1)
C(3)	4439(2)	8075(2)	2731(1)	58(1)
C(4)	6115(2)	8116(1)	2858(1)	48(1)
C(5)	7007(1)	8208(1)	3834(1)	38(1)
C(6)	3915(2)	8265(1)	5420(1)	49(1)
C(7)	3193(2)	8352(1)	6121(1)	50(1)
C(8)	2421(2)	8541(1)	7003(1)	45(1)
N(2)	784(1)	8530(1)	6809(1)	41(1)
C(9)	81(1)	8766(1)	7630(1)	40(1)
C(10)	948(2)	9016(2)	8644(1)	51(1)
C(11)	2601(2)	8997(2)	8822(1)	60(1)
C(12)	3354(2)	8752(2)	7989(1)	56(1)
C(13)	8868(1)	8313(1)	4007(1)	41(1)
N(3)	9259(1)	7396(1)	3164(1)	39(1)
N(4)	9670(1)	7877(1)	2338(1)	45(1)
C(14)	9782(2)	6773(1)	1669(1)	50(1)
C(15)	9448(2)	5604(2)	2063(1)	59(1)
C(16)	9100(2)	6025(1)	3017(1)	49(1)
C(17)	10237(2)	6923(2)	655(1)	72(1)
C(18)	8641(2)	5270(2)	3813(1)	75(1)
C(19)	-1740(1)	8766(1)	7410(1)	44(1)
N(5)	-2794(1)	7772(1)	7845(1)	42(1)
N(6)	-2999(1)	8175(1)	8836(1)	45(1)
C(20)	-3900(2)	7011(1)	9017(1)	50(1)
C(21)	-4246(2)	5882(2)	8160(1)	58(1)
C(22)	-3513(2)	6396(1)	7422(1)	50(1)
C(23)	-4422(2)	7043(2)	10033(1)	70(1)
C(24)	-3428(2)	5708(2)	6351(1)	71(1)

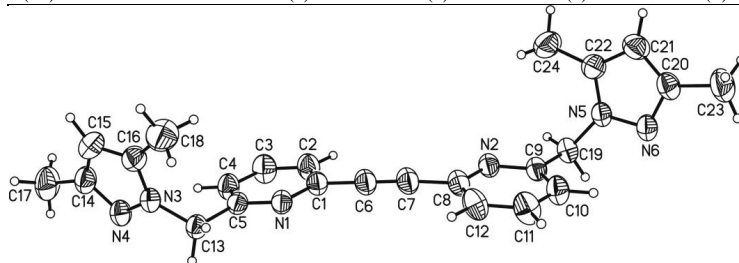


Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-C(5)	1.3349(13)	C(13)-N(3)	1.4523(13)
N(1)-C(1)	1.3539(14)	N(3)-C(16)	1.3488(15)
C(1)-C(2)	1.3825(18)	N(3)-N(4)	1.3623(13)
C(1)-C(6)	1.4363(16)	N(4)-C(14)	1.3274(16)
C(2)-C(3)	1.3735(18)	C(14)-C(15)	1.391(2)
C(3)-C(4)	1.3751(17)	C(14)-C(17)	1.4997(17)
C(4)-C(5)	1.3850(16)	C(15)-C(16)	1.3688(17)

C(5)-C(13)	1.5113(15)	C(16)-C(18)	1.4873(19)
C(6)-C(7)	1.1946(17)	C(19)-N(5)	1.4517(14)
C(7)-C(8)	1.4360(16)	N(5)-C(22)	1.3481(16)
C(8)-N(2)	1.3520(14)	N(5)-N(6)	1.3638(12)
C(8)-C(12)	1.3816(18)	N(6)-C(20)	1.3318(16)
N(2)-C(9)	1.3347(13)	C(20)-C(21)	1.3917(19)
C(9)-C(10)	1.3870(17)	C(20)-C(23)	1.4947(17)
C(9)-C(19)	1.5074(15)	C(21)-C(22)	1.3708(17)
C(10)-C(11)	1.3734(18)	C(22)-C(24)	1.4903(17)
C(11)-C(12)	1.3761(18)		
C(5)-N(1)-C(1)	116.78(10)	C(16)-N(3)-N(4)	112.24(9)
N(1)-C(1)-C(2)	123.16(10)	C(16)-N(3)-C(13)	128.12(10)
N(1)-C(1)-C(6)	117.42(11)	N(4)-N(3)-C(13)	119.23(9)
C(2)-C(1)-C(6)	119.41(11)	C(14)-N(4)-N(3)	104.63(10)
C(3)-C(2)-C(1)	118.80(11)	N(4)-C(14)-C(15)	110.94(11)
C(2)-C(3)-C(4)	118.97(12)	N(4)-C(14)-C(17)	119.40(13)
C(3)-C(4)-C(5)	119.00(11)	C(15)-C(14)-C(17)	129.65(13)
N(1)-C(5)-C(4)	123.29(10)	C(16)-C(15)-C(14)	106.29(11)
N(1)-C(5)-C(13)	116.44(9)	N(3)-C(16)-C(15)	105.89(11)
C(4)-C(5)-C(13)	120.25(10)	N(3)-C(16)-C(18)	121.80(11)
C(7)-C(6)-C(1)	174.68(13)	C(15)-C(16)-C(18)	132.31(13)
C(6)-C(7)-C(8)	176.04(14)	N(5)-C(19)-C(9)	111.56(9)
N(2)-C(8)-C(12)	123.21(11)	C(22)-N(5)-N(6)	112.35(10)
N(2)-C(8)-C(7)	116.60(11)	C(22)-N(5)-C(19)	127.57(10)
C(12)-C(8)-C(7)	120.18(11)	N(6)-N(5)-C(19)	119.75(10)
C(9)-N(2)-C(8)	116.85(10)	C(20)-N(6)-N(5)	104.42(10)
N(2)-C(9)-C(10)	123.22(11)	N(6)-C(20)-C(21)	111.06(11)
N(2)-C(9)-C(19)	116.58(10)	N(6)-C(20)-C(23)	120.26(12)
C(10)-C(9)-C(19)	120.19(10)	C(21)-C(20)-C(23)	128.67(13)
C(11)-C(10)-C(9)	118.98(11)	C(22)-C(21)-C(20)	106.15(12)
C(10)-C(11)-C(12)	118.96(12)	N(5)-C(22)-C(21)	106.01(11)
C(11)-C(12)-C(8)	118.74(11)	N(5)-C(22)-C(24)	122.16(12)
N(3)-C(13)-C(5)	112.19(9)	C(21)-C(22)-C(24)	131.82(13)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	42(1)	43(1)	40(1)	11(1)	15(1)	15(1)
C(1)	42(1)	44(1)	50(1)	12(1)	17(1)	14(1)
C(2)	40(1)	67(1)	56(1)	14(1)	12(1)	19(1)
C(3)	48(1)	81(1)	46(1)	14(1)	5(1)	23(1)
C(4)	46(1)	62(1)	38(1)	10(1)	11(1)	18(1)
C(5)	40(1)	39(1)	37(1)	8(1)	11(1)	13(1)
C(6)	47(1)	49(1)	57(1)	17(1)	22(1)	19(1)
C(7)	48(1)	52(1)	60(1)	20(1)	23(1)	20(1)
C(8)	45(1)	48(1)	53(1)	20(1)	21(1)	18(1)
N(2)	42(1)	44(1)	43(1)	14(1)	16(1)	14(1)
C(9)	42(1)	43(1)	41(1)	15(1)	15(1)	14(1)
C(10)	47(1)	70(1)	42(1)	19(1)	15(1)	19(1)
C(11)	48(1)	88(1)	49(1)	28(1)	9(1)	20(1)
C(12)	42(1)	75(1)	63(1)	31(1)	17(1)	23(1)
C(13)	41(1)	47(1)	36(1)	8(1)	11(1)	14(1)
N(3)	39(1)	45(1)	37(1)	12(1)	13(1)	15(1)
N(4)	46(1)	54(1)	40(1)	15(1)	16(1)	17(1)
C(14)	49(1)	63(1)	40(1)	7(1)	14(1)	20(1)

C(15)	68(1)	51(1)	57(1)	3(1)	18(1)	22(1)
C(16)	51(1)	45(1)	52(1)	13(1)	14(1)	16(1)
C(17)	77(1)	99(1)	45(1)	14(1)	25(1)	32(1)
C(18)	101(1)	58(1)	80(1)	33(1)	35(1)	28(1)
C(19)	42(1)	51(1)	43(1)	18(1)	15(1)	16(1)
N(5)	39(1)	51(1)	37(1)	13(1)	13(1)	13(1)
N(6)	42(1)	58(1)	38(1)	12(1)	13(1)	16(1)
C(20)	45(1)	63(1)	43(1)	21(1)	12(1)	13(1)
C(21)	63(1)	54(1)	52(1)	18(1)	13(1)	5(1)
C(22)	53(1)	51(1)	42(1)	10(1)	9(1)	10(1)
C(23)	76(1)	87(1)	54(1)	29(1)	28(1)	20(1)
C(24)	95(1)	59(1)	49(1)	3(1)	18(1)	11(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2546	8099	3511	65
H(3)	3803	8015	2069	70
H(4)	6653	8082	2284	58
H(10)	406	9197	9207	62
H(11)	3215	9151	9509	72
H(12)	4494	8729	8091	67
H(13A)	9531	9286	4075	49
H(13B)	9210	8072	4665	49
H(15)	9459	4695	1734	71
H(17A)	10593	7912	664	108
H(17B)	9250	6431	88	108
H(17C)	11165	6525	550	108
H(18A)	9337	5811	4496	112
H(18B)	8841	4358	3641	112
H(18C)	7443	5142	3825	112
H(19A)	-1809	9711	7708	52
H(19B)	-2169	8532	6650	52
H(21)	-4866	4945	8100	70
H(23A)	-4152	8011	10435	105
H(23B)	-3813	6543	10422	105
H(23C)	-5643	6595	9910	105
H(24A)	-3801	6217	5866	107
H(24B)	-4167	4745	6151	107
H(24C)	-2261	5708	6332	107

Kristallstruktur des binuklearen Kupfer(II)-Komplexes mit **L_{ethin}1** - felix165

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix165 (BH322).

Identification code	felix165	
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₁ Cl ₄ Cu ₂ N ₁₅ O ₁₆	
Formula weight	1328.82	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 10.9687(3) Å	α = 90°.
	b = 17.1185(3) Å	β = 94.756(2)°.
	c = 14.3281(3) Å	γ = 90°.
Volume	2681.09(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.646 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.077 mm ⁻¹	
F(000)	1352	
Crystal size	0.06 x 0.08 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.426 to 28.004°.	
Index ranges	-14 <= h <= 14, -22 <= k <= 22, -18 <= l <= 18	
Reflections collected	42983	
Independent reflections	12914 [R(int) = 0.0282]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12914 / 1 / 751	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1037	
R indices (all data)	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1057	
Absolute structure parameter	0.004(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.670 and -0.481 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7690/0.9085). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C) (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The absolute structure was determined and is in agreement with the selected setting (Flack x-parameter: 0.004(3)). One of the four crystallographically independent perchlorate anion exhibits very large anisotropic displacement parameters, indicating for disordering but a reasonable split model was not found. The asymmetric unit contains three acetonitrile molecules, of which one coordinate to one Cu atoms, whereas the two others are located in cavities of the structure.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7693(1)	5037(1)	1078(1)	37(1)
Cu(2)	8046(1)	7560(1)	3727(1)	32(1)
N(1)	9311(3)	4583(2)	1458(3)	37(1)
N(2)	9367(4)	3923(2)	1990(3)	41(1)
N(3)	7217(3)	4795(2)	2445(2)	33(1)
N(4)	7197(3)	7996(2)	2518(2)	32(1)
N(5)	9467(4)	8791(2)	3000(3)	37(1)
N(6)	9565(3)	8085(2)	3435(3)	35(1)
C(1)	10528(5)	3703(3)	2165(4)	49(1)
C(2)	11248(5)	4214(3)	1747(4)	51(1)
C(3)	10454(4)	4764(3)	1309(3)	42(1)
C(4)	8252(5)	3563(3)	2278(3)	44(1)
C(5)	7576(4)	4123(2)	2853(3)	38(1)
C(6)	7364(5)	3952(3)	3775(3)	45(1)
C(7)	6742(5)	4479(3)	4283(3)	45(1)
C(8)	6383(4)	5183(3)	3875(3)	41(1)
C(9)	6654(4)	5327(2)	2955(3)	34(1)
C(10)	6436(4)	6075(2)	2551(3)	34(1)
C(11)	6384(4)	6742(2)	2272(3)	34(1)
C(12)	6492(3)	7520(3)	1951(3)	33(1)
C(13)	5968(4)	7774(3)	1087(3)	44(1)
C(14)	6168(5)	8527(3)	815(4)	50(1)
C(15)	6908(5)	9018(3)	1387(3)	46(1)
C(16)	7425(4)	8725(2)	2228(3)	37(1)
C(17)	8293(5)	9186(3)	2867(3)	42(1)
C(18)	10736(4)	7889(3)	3475(3)	41(1)
C(19)	11401(5)	8465(3)	3060(4)	51(1)
C(20)	10576(5)	9025(3)	2769(4)	49(1)
N(21)	6581(3)	7484(2)	4406(2)	34(1)
N(22)	6628(3)	7162(2)	5275(2)	36(1)
N(23)	8736(3)	6584(2)	4397(2)	30(1)
N(24)	8304(3)	6121(2)	604(2)	30(1)
N(25)	5939(3)	5691(2)	-305(3)	38(1)
N(26)	6055(3)	5323(2)	534(3)	38(1)
C(21)	5501(4)	7107(3)	5560(4)	48(1)
C(22)	4694(4)	7376(4)	4862(4)	52(1)
C(23)	5400(4)	7614(3)	4148(3)	42(1)
C(24)	7798(4)	6987(3)	5793(3)	40(1)
C(25)	8502(4)	6406(2)	5280(3)	34(1)
C(26)	8903(4)	5706(3)	5695(3)	41(1)
C(27)	9552(4)	5190(3)	5191(3)	43(1)
C(28)	9781(4)	5368(3)	4280(3)	38(1)
C(29)	9335(3)	6064(2)	3898(3)	31(1)
C(30)	9398(4)	6235(2)	2933(3)	32(1)
C(31)	9294(3)	6366(2)	2111(3)	32(1)
C(32)	9019(3)	6603(2)	1164(3)	32(1)
C(33)	9379(4)	7331(3)	877(3)	38(1)
C(34)	8974(4)	7585(3)	-10(3)	44(1)
C(35)	8194(4)	7115(3)	-571(3)	40(1)
C(36)	7883(4)	6383(3)	-243(3)	34(1)
C(37)	7004(4)	5857(3)	-811(3)	42(1)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(38)	4938(4)	5268(3)	814(3)	43(1)
C(39)	4091(4)	5604(3)	161(4)	45(1)
C(40)	4752(4)	5865(3)	-547(3)	44(1)
N(41)	7549(5)	4035(3)	62(4)	62(1)
C(41)	7452(5)	3421(3)	-227(4)	53(1)
C(42)	7311(6)	2610(5)	-527(7)	83(2)
N(51)	8406(5)	8869(3)	5226(4)	65(1)
C(51)	7515(5)	9056(3)	5508(4)	47(1)
C(52)	6380(7)	9271(5)	5862(6)	76(2)
N(61)	11024(6)	7250(4)	5809(5)	75(2)
C(61)	11703(6)	6759(4)	5895(4)	59(1)
C(62)	12581(7)	6120(4)	5988(6)	74(2)
Cl(1)	5250(1)	7898(1)	8000(1)	48(1)
O(1)	5225(7)	8709(3)	7952(6)	118(2)
O(2)	6362(4)	7648(4)	7610(3)	84(2)
O(3)	4231(4)	7601(4)	7435(4)	84(2)
O(4)	5259(7)	7625(5)	8921(3)	114(2)
Cl(2)	2861(1)	6283(1)	2723(1)	45(1)
O(11)	3401(4)	7037(3)	2736(4)	72(1)
O(12)	2062(4)	6221(3)	1887(3)	69(1)
O(13)	2171(4)	6177(3)	3522(3)	68(1)
O(14)	3773(5)	5698(3)	2728(5)	88(2)
Cl(3)	9218(1)	1181(1)	1464(1)	50(1)
O(21)	8130(5)	877(3)	1817(5)	90(2)
O(22)	10261(7)	819(5)	1903(6)	121(3)
O(23)	9277(6)	1994(3)	1583(5)	103(2)
O(24)	9195(6)	1031(4)	499(4)	91(2)
Cl(4)	5496(1)	4873(1)	-3091(1)	58(1)
O(31)	5957(10)	4341(7)	-2369(8)	176(5)
O(32)	4941(9)	5445(6)	-2632(5)	155(4)
O(33)	4585(15)	4508(7)	-3629(10)	229(7)
O(34)	6371(13)	5184(9)	-3523(11)	242(8)

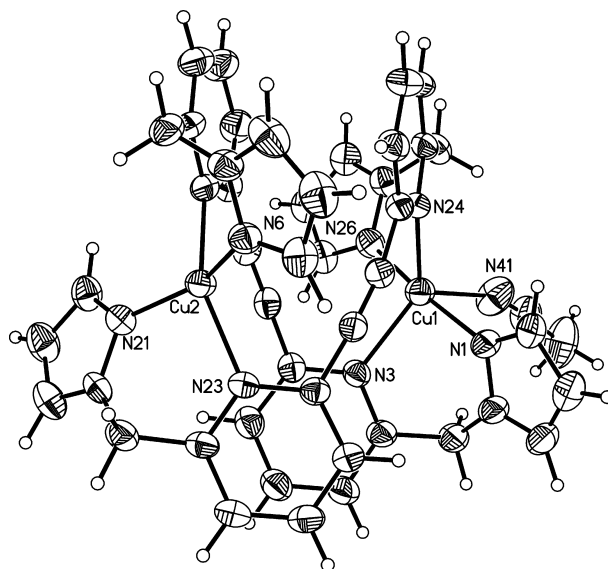


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(26)	1.961(4)	Cu(1)-N(3)	2.110(3)
Cu(1)-N(1)	1.972(4)	Cu(1)-N(41)	2.247(5)
Cu(1)-N(24)	2.103(3)		
N(26)-Cu(1)-N(1)	169.19(15)	N(24)-Cu(1)-N(3)	125.63(13)
N(26)-Cu(1)-N(24)	87.55(14)	N(26)-Cu(1)-N(41)	85.44(17)
N(1)-Cu(1)-N(24)	97.65(14)	N(1)-Cu(1)-N(41)	83.75(17)
N(26)-Cu(1)-N(3)	97.39(15)	N(24)-Cu(1)-N(41)	118.14(18)
N(1)-Cu(1)-N(3)	87.31(15)	N(3)-Cu(1)-N(41)	116.23(18)
Cu(2)-N(21)	1.950(3)	Cu(2)-N(4)	2.039(3)
Cu(2)-N(6)	1.968(3)	Cu(2)-N(23)	2.040(3)
N(21)-Cu(2)-N(6)	152.06(15)	N(21)-Cu(2)-N(23)	89.99(14)
N(21)-Cu(2)-N(4)	96.37(14)	N(6)-Cu(2)-N(23)	100.72(14)
N(6)-Cu(2)-N(4)	89.28(14)	N(4)-Cu(2)-N(23)	145.54(13)
N(1)-C(3)	1.326(6)	N(21)-C(23)	1.336(5)
N(1)-N(2)	1.362(5)	N(21)-N(22)	1.359(5)
N(2)-C(1)	1.331(6)	N(22)-C(21)	1.337(6)
N(2)-C(4)	1.459(6)	N(22)-C(24)	1.459(6)
N(3)-C(5)	1.335(5)	N(23)-C(25)	1.346(5)
N(3)-C(9)	1.348(5)	N(23)-C(29)	1.346(5)
N(4)-C(16)	1.346(5)	N(24)-C(36)	1.340(5)
N(4)-C(12)	1.348(5)	N(24)-C(32)	1.355(5)
N(5)-C(20)	1.348(6)	N(25)-C(40)	1.352(6)
N(5)-N(6)	1.360(5)	N(25)-N(26)	1.353(5)
N(5)-C(17)	1.454(6)	N(25)-C(37)	1.454(6)
N(6)-C(18)	1.324(6)	N(26)-C(38)	1.324(6)
C(1)-C(2)	1.352(8)	C(21)-C(22)	1.359(8)
C(2)-C(3)	1.395(7)	C(22)-C(23)	1.394(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(4)-C(5)	1.501(6)	C(24)-C(25)	1.489(6)
C(5)-C(6)	1.391(6)	C(25)-C(26)	1.394(6)
C(6)-C(7)	1.375(7)	C(26)-C(27)	1.376(7)
C(7)-C(8)	1.383(7)	C(27)-C(28)	1.384(6)
C(8)-C(9)	1.397(6)	C(28)-C(29)	1.385(6)
C(9)-C(10)	1.417(6)	C(29)-C(30)	1.420(5)
C(10)-C(11)	1.208(6)	C(30)-C(31)	1.195(6)
C(11)-C(12)	1.417(6)	C(31)-C(32)	1.425(6)
C(12)-C(13)	1.391(6)	C(32)-C(33)	1.380(6)
C(13)-C(14)	1.369(7)	C(33)-C(34)	1.381(6)
C(14)-C(15)	1.389(7)	C(34)-C(35)	1.383(7)
C(15)-C(16)	1.382(6)	C(35)-C(36)	1.392(6)
C(16)-C(17)	1.492(6)	C(36)-C(37)	1.508(6)
C(18)-C(19)	1.388(7)	C(38)-C(39)	1.387(7)
C(19)-C(20)	1.361(8)	C(39)-C(40)	1.370(7)
C(3)-N(1)-N(2)	106.5(4)	C(23)-N(21)-N(22)	106.4(3)
C(1)-N(2)-N(1)	109.8(4)	C(21)-N(22)-N(21)	110.1(4)
C(1)-N(2)-C(4)	129.7(4)	C(21)-N(22)-C(24)	128.8(4)
N(1)-N(2)-C(4)	120.6(4)	N(21)-N(22)-C(24)	120.9(3)
C(5)-N(3)-C(9)	118.4(4)	C(25)-N(23)-C(29)	119.3(3)
C(16)-N(4)-C(12)	119.1(4)	C(36)-N(24)-C(32)	118.1(3)
C(20)-N(5)-N(6)	109.8(4)	C(40)-N(25)-N(26)	110.4(4)
C(20)-N(5)-C(17)	129.5(4)	C(40)-N(25)-C(37)	128.7(4)
N(6)-N(5)-C(17)	120.6(4)	N(26)-N(25)-C(37)	120.9(4)
C(18)-N(6)-N(5)	106.5(4)	C(38)-N(26)-N(25)	106.3(4)
N(2)-C(1)-C(2)	108.6(4)	N(22)-C(21)-C(22)	108.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)	105.7(4)	C(21)-C(22)-C(23)	105.8(4)
N(1)-C(3)-C(2)	109.5(5)	N(21)-C(23)-C(22)	109.4(4)
N(2)-C(4)-C(5)	110.4(4)	N(22)-C(24)-C(25)	110.9(3)
N(3)-C(5)-C(6)	122.1(4)	N(23)-C(25)-C(26)	121.2(4)
N(3)-C(5)-C(4)	116.8(4)	N(23)-C(25)-C(24)	117.4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	121.1(4)	C(26)-C(25)-C(24)	121.4(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.6(4)	C(27)-C(26)-C(25)	119.1(4)
C(6)-C(7)-C(8)	119.0(4)	C(26)-C(27)-C(28)	119.8(4)
C(7)-C(8)-C(9)	118.5(4)	C(27)-C(28)-C(29)	118.4(4)
N(3)-C(9)-C(8)	122.3(4)	N(23)-C(29)-C(28)	122.1(4)
N(3)-C(9)-C(10)	117.3(4)	N(23)-C(29)-C(30)	116.5(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.2(4)	C(28)-C(29)-C(30)	121.2(4)
C(11)-C(10)-C(9)	171.7(4)	C(31)-C(30)-C(29)	171.7(4)
C(10)-C(11)-C(12)	172.5(4)	C(30)-C(31)-C(32)	171.0(4)
N(4)-C(12)-C(13)	121.4(4)	N(24)-C(32)-C(33)	122.7(4)
N(4)-C(12)-C(11)	115.5(3)	N(24)-C(32)-C(31)	117.2(4)
C(13)-C(12)-C(11)	123.0(4)	C(33)-C(32)-C(31)	119.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	119.0(4)	C(32)-C(33)-C(34)	118.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.0(4)	C(33)-C(34)-C(35)	119.3(4)
C(16)-C(15)-C(14)	118.2(4)	C(34)-C(35)-C(36)	118.9(4)
N(4)-C(16)-C(15)	122.2(4)	N(24)-C(36)-C(35)	122.2(4)
N(4)-C(16)-C(17)	115.3(4)	N(24)-C(36)-C(37)	116.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	122.5(4)	C(35)-C(36)-C(37)	121.2(4)
N(5)-C(17)-C(16)	110.3(4)	N(25)-C(37)-C(36)	110.5(4)
N(6)-C(18)-C(19)	110.2(5)	N(26)-C(38)-C(39)	110.5(4)
C(20)-C(19)-C(18)	105.8(4)	C(40)-C(39)-C(38)	105.6(4)
N(5)-C(20)-C(19)	107.8(4)	N(25)-C(40)-C(39)	107.2(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(41)-C(41)	1.131(7)	C(41)-C(42)	1.457(9)
N(41)-C(41)-C(42)	175.6(7)		
N(51)-C(51)	1.134(7)	C(51)-C(52)	1.431(8)
N(51)-C(51)-C(52)	178.4(6)		
N(61)-C(61)	1.123(9)	C(61)-C(62)	1.457(10)
N(61)-C(61)-C(62)	179.0(8)		
Cl(1)-O(1)	1.389(6)	Cl(1)-O(3)	1.419(5)
Cl(1)-O(4)	1.400(5)	Cl(1)-O(2)	1.447(5)
O(1)-Cl(1)-O(4)	112.2(5)	O(1)-Cl(1)-O(2)	106.9(5)
O(1)-Cl(1)-O(3)	108.5(5)	O(4)-Cl(1)-O(2)	108.9(4)
O(4)-Cl(1)-O(3)	111.2(4)	O(3)-Cl(1)-O(2)	108.9(3)
Cl(2)-O(14)	1.414(4)	Cl(2)-O(12)	1.429(4)
Cl(2)-O(11)	1.419(4)	Cl(2)-O(13)	1.435(4)
O(14)-Cl(2)-O(11)	110.4(3)	O(14)-Cl(2)-O(13)	109.1(3)
O(14)-Cl(2)-O(12)	109.6(4)	O(11)-Cl(2)-O(13)	110.6(3)
O(11)-Cl(2)-O(12)	107.7(3)	O(12)-Cl(2)-O(13)	109.4(3)
Cl(3)-O(23)	1.403(5)	Cl(3)-O(22)	1.403(7)
Cl(3)-O(24)	1.403(5)	Cl(3)-O(21)	1.432(5)
O(23)-Cl(3)-O(24)	107.4(4)	O(23)-Cl(3)-O(21)	110.4(3)
O(23)-Cl(3)-O(22)	110.8(5)	O(24)-Cl(3)-O(21)	109.5(4)
O(24)-Cl(3)-O(22)	108.0(5)	O(22)-Cl(3)-O(21)	110.6(4)
Cl(4)-O(34)	1.299(8)	Cl(4)-O(33)	1.362(9)
Cl(4)-O(32)	1.353(7)	Cl(4)-O(31)	1.437(9)
O(34)-Cl(4)-O(32)	108.4(9)	O(34)-Cl(4)-O(31)	111.9(10)
O(34)-Cl(4)-O(33)	117.1(11)	O(32)-Cl(4)-O(31)	104.7(6)
O(32)-Cl(4)-O(33)	105.5(9)	O(33)-Cl(4)-O(31)	108.3(8)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2hka^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	36(1)	37(1)	38(1)	5(1)	4(1)	0(1)
Cu(2)	32(1)	33(1)	31(1)	5(1)	3(1)	0(1)
N(1)	42(2)	28(2)	39(2)	2(1)	4(1)	2(1)
N(2)	55(2)	30(2)	37(2)	1(1)	4(2)	8(2)
N(3)	37(2)	31(2)	31(2)	1(1)	7(1)	-3(1)
N(4)	37(2)	28(2)	29(2)	2(1)	2(1)	4(1)
N(5)	46(2)	29(2)	36(2)	1(1)	5(1)	-8(1)
N(6)	36(2)	31(2)	37(2)	2(1)	5(1)	-4(1)
C(1)	57(3)	45(2)	45(2)	1(2)	-1(2)	19(2)
C(2)	45(2)	51(3)	56(3)	-10(2)	0(2)	10(2)
C(3)	41(2)	39(2)	45(2)	-6(2)	5(2)	4(2)
C(4)	65(3)	26(2)	42(2)	1(2)	12(2)	3(2)
C(5)	52(2)	27(2)	34(2)	2(2)	6(2)	-1(2)
C(6)	58(3)	39(2)	38(2)	6(2)	11(2)	-1(2)
C(7)	52(2)	46(2)	39(2)	2(2)	12(2)	-3(2)
C(8)	41(2)	42(2)	42(2)	-2(2)	10(2)	-2(2)
C(9)	33(2)	33(2)	35(2)	-3(2)	6(2)	-4(1)
C(10)	32(2)	35(2)	38(2)	-5(2)	6(2)	-2(1)
C(11)	30(2)	32(2)	38(2)	-5(2)	-1(2)	-1(1)

C(12)	32(2)	33(2)	34(2)	-4(2)	1(1)	3(2)
C(13)	43(2)	48(2)	38(2)	-2(2)	-6(2)	6(2)
C(14)	60(3)	49(3)	40(2)	5(2)	-8(2)	10(2)
C(15)	57(3)	37(2)	43(2)	9(2)	1(2)	7(2)
C(16)	48(2)	26(2)	37(2)	4(2)	5(2)	5(2)
C(17)	59(3)	27(2)	42(2)	-1(2)	4(2)	2(2)
C(18)	33(2)	44(2)	47(2)	-5(2)	4(2)	-5(2)
C(19)	47(2)	51(3)	57(3)	-11(2)	15(2)	-14(2)
C(20)	56(3)	48(3)	44(2)	-8(2)	13(2)	-22(2)
N(21)	34(2)	38(2)	31(2)	1(1)	4(1)	-1(1)
N(22)	41(2)	42(2)	25(2)	-2(1)	9(1)	-2(1)
N(23)	32(2)	32(2)	26(2)	4(1)	0(1)	-1(1)
N(24)	32(1)	31(2)	28(2)	4(1)	5(1)	1(1)
N(25)	38(2)	47(2)	30(2)	-4(2)	-2(1)	-1(2)
N(26)	39(2)	42(2)	34(2)	-3(1)	2(1)	-2(1)
C(21)	44(2)	62(3)	39(2)	-5(2)	14(2)	-9(2)
C(22)	38(2)	73(4)	46(3)	-7(2)	9(2)	0(2)
C(23)	34(2)	49(2)	42(2)	-5(2)	4(2)	1(2)
C(24)	50(2)	42(2)	26(2)	-1(2)	1(2)	0(2)
C(25)	41(2)	34(2)	26(2)	4(2)	-1(2)	-2(2)
C(26)	49(2)	44(2)	30(2)	10(2)	2(2)	0(2)
C(27)	48(2)	43(2)	39(2)	12(2)	0(2)	5(2)
C(28)	39(2)	38(2)	36(2)	5(2)	3(2)	6(2)
C(29)	30(2)	33(2)	29(2)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(30)	33(2)	33(2)	32(2)	-1(2)	3(1)	3(1)
C(31)	30(2)	36(2)	31(2)	-1(2)	1(1)	0(1)
C(32)	31(2)	34(2)	30(2)	2(2)	4(1)	2(1)
C(33)	41(2)	37(2)	39(2)	1(2)	8(2)	-3(2)
C(34)	50(2)	40(2)	41(2)	11(2)	5(2)	-4(2)
C(35)	43(2)	46(2)	32(2)	12(2)	5(2)	3(2)
C(36)	34(2)	41(2)	25(2)	4(2)	4(1)	6(2)
C(37)	43(2)	53(3)	31(2)	-1(2)	3(2)	-1(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(38)	36(2)	48(2)	44(2)	-6(2)	3(2)	-5(2)
C(39)	35(2)	49(2)	50(3)	-8(2)	-2(2)	-5(2)
C(40)	39(2)	52(3)	39(2)	-8(2)	-6(2)	-1(2)
N(41)	72(3)	47(2)	65(3)	-16(2)	-13(2)	6(2)
C(41)	51(3)	55(3)	53(3)	-15(2)	-1(2)	1(2)
C(42)	64(3)	67(4)	116(6)	-41(4)	6(4)	1(3)
N(51)	60(3)	58(3)	79(4)	-4(3)	19(3)	-2(2)
C(51)	54(3)	40(2)	49(3)	-8(2)	9(2)	-8(2)
C(52)	68(4)	77(4)	86(5)	-23(4)	23(3)	5(3)
N(61)	81(4)	55(3)	84(4)	-3(3)	-21(3)	-9(3)
C(61)	59(3)	55(3)	60(3)	7(3)	-6(3)	-19(3)
C(62)	68(4)	70(4)	82(5)	26(3)	2(3)	-8(3)
Cl(1)	61(1)	43(1)	39(1)	-2(1)	-2(1)	8(1)
O(1)	133(6)	45(3)	177(7)	-2(4)	12(5)	10(3)
O(2)	65(3)	120(4)	65(3)	-19(3)	-9(2)	34(3)
O(3)	63(2)	111(4)	75(3)	-36(3)	-6(2)	5(3)
O(4)	146(6)	153(6)	44(2)	22(4)	8(3)	-18(5)
Cl(2)	37(1)	47(1)	51(1)	3(1)	7(1)	2(1)
O(11)	78(3)	53(2)	80(3)	2(2)	-22(2)	-19(2)
O(12)	65(2)	90(3)	51(2)	-3(2)	0(2)	-33(2)

O(13)	56(2)	102(4)	48(2)	14(2)	15(2)	24(2)
O(14)	68(3)	75(3)	128(5)	42(3)	53(3)	31(2)
Cl(3)	63(1)	38(1)	51(1)	2(1)	18(1)	-3(1)
O(21)	97(4)	68(3)	111(4)	18(3)	51(3)	-16(3)
O(22)	106(5)	124(6)	127(6)	55(5)	-28(4)	1(4)
O(23)	126(5)	41(2)	152(6)	-13(3)	76(4)	-10(3)
O(24)	90(4)	118(5)	67(3)	-25(3)	18(3)	-25(3)
Cl(4)	56(1)	66(1)	54(1)	-17(1)	11(1)	2(1)
O(31)	157(8)	194(10)	178(9)	81(8)	22(7)	80(8)
O(32)	165(7)	206(9)	92(5)	-60(5)	-11(5)	110(7)
O(33)	313(17)	160(10)	196(11)	-41(8)	-86(11)	-116(11)
O(34)	211(12)	244(15)	298(17)	-37(13)	177(13)	-101(11)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	10804	3261	2523	59
H(2)	12114	4202	1751	61
H(3)	10695	5200	957	50
H(4A)	8464	3087	2650	53
H(4B)	7721	3406	1717	53
H(6)	7646	3474	4051	54
H(7)	6563	4362	4905	54
H(8)	5961	5561	4212	49
H(13)	5479	7431	692	52
H(14)	5800	8713	234	60
H(15)	7054	9541	1207	55
H(17A)	8407	9711	2597	51
H(17B)	7950	9253	3480	51
H(18)	11073	7423	3748	50
H(19)	12255	8466	2993	61
H(20)	10750	9498	2458	59
H(21)	5298	6913	6149	58
H(22)	3829	7398	4861	63
H(23)	5089	7835	3568	50
H(24A)	7652	6777	6418	48
H(24B)	8281	7473	5885	48
H(26)	8731	5586	6318	49
H(27)	9842	4714	5468	52
H(28)	10234	5019	3924	45
H(33)	9895	7651	1282	46
H(34)	9229	8076	-231	52
H(35)	7875	7290	-1172	48
H(37A)	6742	6113	-1415	51
H(37B)	7420	5362	-949	51
H(38)	4743	5030	1382	51
H(39)	3233	5644	198	54
H(40)	4436	6121	-1104	53
H(42A)	8103	2343	-435	124
H(42B)	7016	2592	-1191	124
H(42C)	6721	2349	-155	124
H(52A)	5700	9087	5432	114
H(52B)	6337	9841	5918	114
H(52C)	6326	9033	6480	114
H(62A)	13127	6149	5481	110
H(62B)	12143	5620	5952	110
H(62C)	13064	6159	6593	110

Kristallstruktur des Zersetzungsprodukts von **79** - felix140Table 1. Crystal data and structure refinement for $\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3$.

Identification code	felix140	
Empirical formula	$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cu}_3\text{N}_6$	
Formula weight	391.84	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Pc	
Unit cell dimensions	a = 4.9890(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.3851(8) Å	$\beta = 94.091(4)^\circ$.
	c = 10.2002(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	577.90(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.252 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.457 mm ⁻¹	
F(000)	384	
Crystal size	0.06 x 0.12 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	1.789 to 27.004°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	3797	
Independent reflections	2213 [R(int) = 0.0225]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2213 / 2 / 165	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0748	
R indices (all data)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0766	
Absolute structure parameter	0.48(4)	
Extinction coefficient	0.0054(19)	
Largest diff. peak and hole	0.484 and -0.383 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.3316/0.5114). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with Uiso(H) = 1.2 Ueq(C) using a riding model. The crystal investigated was racemically twinned and therefore, a rwin refinement was performed (BASF parameter: 0.48 (4)). The adsym option in Platon do not suggest higher symmetry.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	4986(2)	2460(1)	7574(1)	31(1)
Cu(2)	2155(1)	1686(1)	4786(1)	31(1)
Cu(3)	7637(1)	3365(1)	4967(1)	30(1)
N(1)	2098(13)	1396(6)	7506(6)	29(1)
N(2)	802(13)	1115(5)	6315(7)	29(1)
C(1)	-1309(15)	438(6)	6556(8)	28(2)
C(2)	-1405(16)	258(7)	7881(9)	32(2)
C(3)	769(16)	883(6)	8452(8)	29(2)
N(11)	3740(13)	2191(6)	3291(7)	31(1)
N(12)	5978(13)	2898(6)	3370(7)	32(1)
C(11)	3053(17)	2005(8)	2020(9)	36(2)
C(12)	4786(17)	2581(7)	1268(9)	37(2)
C(13)	6580(17)	3119(7)	2141(8)	35(2)
N(21)	9038(13)	3884(5)	6594(7)	29(1)
N(22)	7861(13)	3524(6)	7709(7)	29(1)
C(21)	9276(16)	3975(7)	8749(9)	32(2)
C(22)	11399(16)	4628(7)	8329(9)	33(2)
C(23)	11193(15)	4540(6)	6992(8)	29(2)

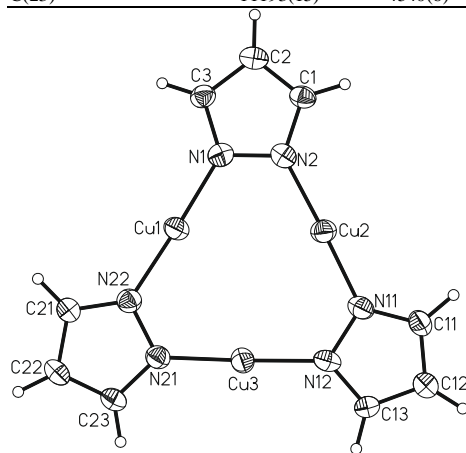


Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-N(22)	1.875(7)	Cu(2)-Cu(3)#1	2.9715(11)
Cu(1)-N(1)	1.880(7)	Cu(3)-N(21)	1.851(6)
Cu(2)-N(11)	1.858(7)	Cu(3)-N(12)	1.852(7)
Cu(2)-N(2)	1.860(7)	Cu(3)-Cu(2)#2	2.9715(11)
N(22)-Cu(1)-N(1)	177.9(3)	N(21)-Cu(3)-N(12)	175.4(3)
N(11)-Cu(2)-N(2)	175.7(3)	N(21)-Cu(3)-Cu(2)#2	91.2(2)
N(11)-Cu(2)-Cu(3)#1	102.8(2)	N(12)-Cu(3)-Cu(2)#2	93.1(2)
N(2)-Cu(2)-Cu(3)#1	81.40(19)		
N(1)-C(3)	1.343(11)	C(1)-C(2)	1.371(12)
N(1)-N(2)	1.373(9)	C(2)-C(3)	1.390(11)
N(2)-C(1)	1.342(10)		
C(3)-N(1)-N(2)	108.0(6)	C(1)-C(2)-C(3)	104.7(7)

C(1)-N(2)-N(1)	107.3(7)	N(1)-C(3)-C(2)	109.5(7)
N(2)-C(1)-C(2)	110.5(7)		
N(11)-C(11)	1.334(11)	C(11)-C(12)	1.364(12)
N(11)-N(12)	1.374(9)	C(12)-C(13)	1.363(12)
N(12)-C(13)	1.333(11)		
C(11)-N(11)-N(12)	107.5(6)		
C(13)-N(12)-N(11)	107.0(6)	C(13)-C(12)-C(11)	105.2(8)
N(11)-C(11)-C(12)	109.9(7)	N(12)-C(13)-C(12)	110.4(7)
N(21)-C(23)	1.347(9)	C(21)-C(22)	1.387(11)
N(21)-N(22)	1.379(10)	C(22)-C(23)	1.365(12)
N(22)-C(21)	1.334(10)		
C(23)-N(21)-N(22)	107.1(6)		
C(21)-N(22)-N(21)	108.0(7)	C(23)-C(22)-C(21)	105.3(7)
N(22)-C(21)-C(22)	109.5(8)	N(21)-C(23)-C(22)	110.1(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x-1,y,z #2 x+1,y,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	28(1)	31(1)	34(1)	-1(1)	3(1)	-5(1)
Cu(2)	30(1)	32(1)	30(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
Cu(3)	30(1)	31(1)	30(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
N(1)	28(3)	29(3)	30(4)	3(2)	4(3)	3(2)
N(2)	26(3)	26(3)	35(4)	-1(3)	2(3)	0(2)
C(1)	25(3)	25(4)	35(4)	-2(3)	7(3)	-1(3)
C(2)	27(4)	29(3)	40(4)	3(3)	7(3)	-1(3)
C(3)	35(4)	25(3)	29(4)	0(3)	7(3)	-2(3)
N(11)	27(3)	30(3)	36(4)	-4(3)	6(3)	-6(2)
N(12)	29(3)	30(3)	39(4)	3(3)	5(3)	-7(3)
C(11)	33(4)	43(4)	32(4)	-7(3)	0(4)	-11(3)
C(12)	34(4)	41(4)	35(5)	0(3)	0(3)	-9(3)
C(13)	36(4)	41(4)	28(4)	5(3)	5(3)	-12(3)
N(21)	26(3)	29(3)	31(3)	2(3)	1(3)	-2(2)
N(22)	28(3)	31(3)	30(4)	-1(2)	4(3)	-1(2)
C(21)	34(4)	33(4)	30(4)	-3(3)	2(3)	-8(3)
C(22)	29(4)	29(4)	42(5)	-5(3)	0(3)	-7(3)
C(23)	24(3)	28(3)	36(4)	1(3)	2(3)	-4(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-2561	127	5901	34
H(2)	-2677	-195	8314	38
H(3)	1241	938	9368	35
H(11)	1576	1540	1687	43
H(12)	4749	2603	336	44
H(13)	8052	3585	1908	42
H(21)	8890	3865	9639	39
H(22)	12716	5048	8860	40
H(23)	12393	4889	6424	35

Kristallstruktur von [Cu₂(bpzeaCl₄)] - felix169

Table 1. Crystal data and structure refinement for BH344.

Identification code	felix169	
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₄ Cl ₄ Cu ₂ N ₁₀	
Formula weight	719.48	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.2255(2) Å	α = 90°.
	b = 15.0564(2) Å	β = 95.871(2)°.
	c = 24.0818(5) Å	γ = 90°.
Volume	2966.80(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.611 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.827 mm ⁻¹	
F(000)	1472	
Crystal size	0.06 x 0.23 x 0.26 mm ³	
Theta range for data collection	1.597 to 27.005°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -30 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	42524	
Independent reflections	6485 [R(int) = 0.0357]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6485 / 0 / 353	
Goodness-of-fit on F ²	1.087	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0840	
R indices (all data)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0858	
Extinction coefficient	0.0014(3)	
Largest diff. peak and hole	0.441 and -0.452 e.Å ⁻³	

Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.4137/0.8396). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C) using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5103(1)	4437(1)	2251(1)	33(1)
Cl(1)	6093(1)	5631(1)	1708(1)	42(1)
Cl(2)	2354(1)	4538(1)	2414(1)	45(1)
Cu(2)	5108(1)	2528(1)	4327(1)	29(1)
Cl(3)	7366(1)	3458(1)	4391(1)	43(1)
Cl(4)	4014(1)	2215(1)	5220(1)	45(1)
N(1)	7208(2)	3490(1)	2438(1)	31(1)
C(1)	6495(2)	2616(1)	2582(1)	34(1)
C(2)	5207(2)	2713(1)	2987(1)	35(1)
C(3)	4674(2)	1804(1)	3178(1)	31(1)
N(2)	3708(2)	1852(1)	3669(1)	27(1)
C(4)	8172(2)	3358(1)	1951(1)	38(1)
C(5)	7278(3)	3597(2)	1390(1)	41(1)
N(3)	5623(2)	3258(1)	1312(1)	40(1)
N(4)	4476(2)	3590(1)	1624(1)	38(1)
C(6)	3113(3)	3140(2)	1468(1)	49(1)
C(7)	3386(4)	2526(2)	1055(1)	60(1)
C(8)	4994(3)	2622(2)	968(1)	52(1)
C(9)	8373(2)	3786(1)	2916(1)	37(1)
C(10)	8656(3)	4778(2)	2905(1)	42(1)
N(5)	7350(2)	5242(1)	3142(1)	41(1)
N(6)	5769(2)	5109(1)	2948(1)	38(1)
C(11)	4900(3)	5601(2)	3274(1)	48(1)
C(12)	5915(4)	6038(2)	3678(1)	56(1)
C(13)	7462(3)	5790(2)	3584(1)	52(1)
C(14)	3326(2)	940(1)	3864(1)	33(1)
C(15)	4769(3)	318(1)	3972(1)	36(1)
N(7)	6010(2)	610(1)	4407(1)	35(1)
N(8)	6554(2)	1461(1)	4440(1)	35(1)
C(16)	7863(3)	1447(2)	4813(1)	43(1)
C(17)	8167(3)	599(2)	5018(1)	49(1)
C(18)	6977(3)	78(2)	4744(1)	44(1)
C(19)	2105(2)	2297(1)	3504(1)	32(1)
C(20)	1294(2)	2628(1)	4002(1)	35(1)
N(9)	1995(2)	3474(1)	4197(1)	35(1)
N(10)	3638(2)	3576(1)	4259(1)	33(1)
C(21)	3901(3)	4408(1)	4434(1)	40(1)
C(22)	2435(3)	4840(2)	4483(1)	49(1)
C(23)	1246(3)	4223(2)	4329(1)	45(1)

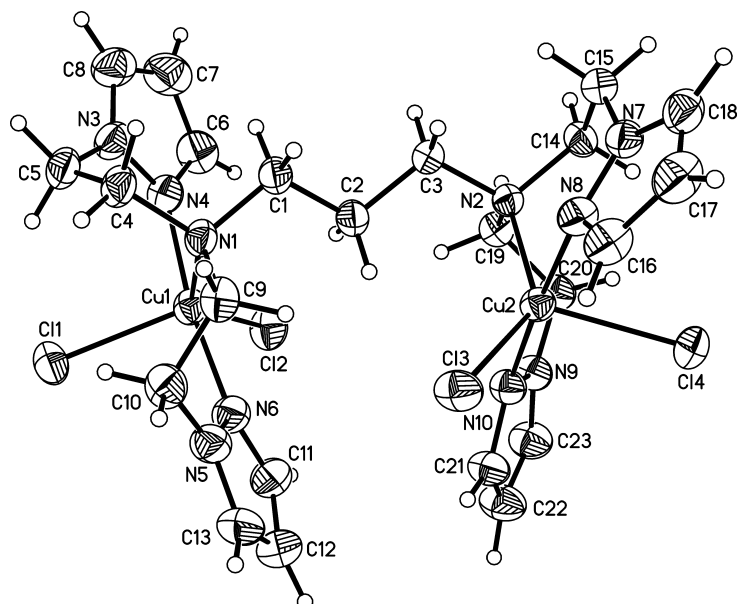


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(6)	1.9874(18)	Cu(2)-N(10)	1.9839(16)
Cu(1)-N(4)	2.0033(18)	Cu(2)-N(8)	2.0009(16)
Cu(1)-N(1)	2.2519(15)	Cu(2)-N(2)	2.1221(15)
Cu(1)-Cl(2)	2.3386(5)	Cu(2)-Cl(3)	2.3181(5)
Cu(1)-Cl(1)	2.4144(5)	Cu(2)-Cl(4)	2.4599(5)
N(6)-Cu(1)-N(4)	171.11(7)	N(10)-Cu(2)-N(8)	176.80(7)
N(6)-Cu(1)-N(1)	90.78(7)	N(10)-Cu(2)-N(2)	92.28(6)
N(4)-Cu(1)-N(1)	83.22(6)	N(8)-Cu(2)-N(2)	89.13(6)
N(6)-Cu(1)-Cl(2)	90.75(5)	N(10)-Cu(2)-Cl(3)	90.19(5)
N(4)-Cu(1)-Cl(2)	89.37(5)	N(8)-Cu(2)-Cl(3)	90.83(5)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	138.11(4)	N(2)-Cu(2)-Cl(3)	135.19(4)
N(6)-Cu(1)-Cl(1)	89.94(5)	N(10)-Cu(2)-Cl(4)	87.22(5)
N(4)-Cu(1)-Cl(1)	98.04(5)	N(8)-Cu(2)-Cl(4)	89.60(5)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	106.53(4)	N(2)-Cu(2)-Cl(4)	109.96(4)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	115.33(2)	Cl(3)-Cu(2)-Cl(4)	114.85(2)
C(9)-N(1)-Cu(1)	112.75(12)	C(3)-N(2)-Cu(2)	108.82(11)
C(4)-N(1)-Cu(1)	112.71(12)	C(14)-N(2)-Cu(2)	108.77(11)
C(1)-N(1)-Cu(1)	106.93(11)	C(19)-N(2)-Cu(2)	112.29(11)
C(6)-N(4)-Cu(1)	132.95(17)	C(16)-N(8)-Cu(2)	122.20(15)
N(3)-N(4)-Cu(1)	120.74(13)	N(7)-N(8)-Cu(2)	124.25(12)
C(11)-N(6)-Cu(1)	131.26(16)	C(21)-N(10)-Cu(2)	130.02(14)
N(5)-N(6)-Cu(1)	122.72(13)	N(9)-N(10)-Cu(2)	120.80(12)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(9)	1.487(2)	N(5)-N(6)	1.352(2)
N(1)-C(4)	1.496(2)	N(6)-C(11)	1.338(3)
N(1)-C(1)	1.497(2)	C(11)-C(12)	1.383(4)
C(1)-C(2)	1.518(3)	C(12)-C(13)	1.367(4)
C(2)-C(3)	1.524(3)	C(14)-C(15)	1.513(3)
C(3)-N(2)	1.492(2)	C(15)-N(7)	1.455(3)
N(2)-C(14)	1.494(2)	N(7)-C(18)	1.342(3)
N(2)-C(19)	1.496(2)	N(7)-N(8)	1.357(2)
C(4)-C(5)	1.514(3)	N(8)-C(16)	1.331(3)
C(5)-N(3)	1.448(3)	C(16)-C(17)	1.382(3)
N(3)-C(8)	1.335(3)	C(17)-C(18)	1.370(4)
N(3)-N(4)	1.360(2)	C(19)-C(20)	1.514(3)
N(4)-C(6)	1.331(3)	C(20)-N(9)	1.455(2)
C(6)-C(7)	1.393(4)	N(9)-C(23)	1.340(3)
C(7)-C(8)	1.368(4)	N(9)-N(10)	1.353(2)
C(9)-C(10)	1.512(3)	N(10)-C(21)	1.332(2)
C(10)-N(5)	1.447(3)	C(21)-C(22)	1.385(3)
N(5)-C(13)	1.342(3)	C(22)-C(23)	1.372(3)
C(9)-N(1)-C(4)	107.18(15)	C(11)-N(6)-N(5)	105.51(18)
C(9)-N(1)-C(1)	108.72(15)	N(6)-C(11)-C(12)	110.8(2)
C(4)-N(1)-C(1)	108.44(15)	C(13)-C(12)-C(11)	105.0(2)
N(1)-C(1)-C(2)	112.31(15)	N(5)-C(13)-C(12)	108.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)	110.43(16)	N(2)-C(14)-C(15)	115.80(15)
N(2)-C(3)-C(2)	112.95(15)	N(7)-C(15)-C(14)	114.58(16)
C(3)-N(2)-C(14)	110.55(14)	C(18)-N(7)-N(8)	110.95(18)
C(3)-N(2)-C(19)	109.72(14)	C(18)-N(7)-C(15)	125.76(18)
C(14)-N(2)-C(19)	106.67(14)	N(8)-N(7)-C(15)	121.98(16)
N(1)-C(4)-C(5)	114.85(16)	C(16)-N(8)-N(7)	105.25(17)
N(3)-C(5)-C(4)	113.36(17)	N(8)-C(16)-C(17)	111.1(2)
C(8)-N(3)-N(4)	111.1(2)	C(18)-C(17)-C(16)	105.3(2)
C(8)-N(3)-C(5)	129.3(2)	N(7)-C(18)-C(17)	107.4(2)
N(4)-N(3)-C(5)	119.63(17)	N(2)-C(19)-C(20)	112.65(16)
C(6)-N(4)-N(3)	105.56(19)	N(9)-C(20)-C(19)	110.62(16)
N(4)-C(6)-C(7)	110.3(2)	C(23)-N(9)-N(10)	110.85(17)
C(8)-C(7)-C(6)	105.5(2)	C(23)-N(9)-C(20)	129.60(17)
N(3)-C(8)-C(7)	107.5(2)	N(10)-N(9)-C(20)	119.54(15)
N(1)-C(9)-C(10)	111.74(16)	C(21)-N(10)-N(9)	105.65(16)
N(5)-C(10)-C(9)	110.37(17)	N(10)-C(21)-C(22)	110.75(19)
C(13)-N(5)-N(6)	110.61(19)	C(23)-C(22)-C(21)	105.17(19)
C(13)-N(5)-C(10)	128.1(2)	N(9)-C(23)-C(22)	107.58(19)
N(6)-N(5)-C(10)	121.20(17)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	29(1)	35(1)	34(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Cl(1)	39(1)	37(1)	52(1)	10(1)	12(1)	2(1)
Cl(2)	29(1)	56(1)	53(1)	4(1)	11(1)	3(1)
Cu(2)	27(1)	31(1)	30(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
Cl(3)	30(1)	44(1)	56(1)	-11(1)	8(1)	-8(1)
Cl(4)	58(1)	47(1)	33(1)	1(1)	17(1)	0(1)
N(1)	30(1)	34(1)	31(1)	2(1)	9(1)	1(1)
C(1)	37(1)	31(1)	34(1)	4(1)	9(1)	2(1)
C(2)	40(1)	31(1)	36(1)	3(1)	12(1)	1(1)
C(3)	37(1)	31(1)	27(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
N(2)	28(1)	27(1)	27(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(4)	35(1)	42(1)	39(1)	2(1)	15(1)	4(1)
C(5)	45(1)	44(1)	37(1)	3(1)	17(1)	4(1)
N(3)	50(1)	42(1)	29(1)	0(1)	7(1)	5(1)
N(4)	38(1)	42(1)	35(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(6)	45(1)	53(1)	47(1)	1(1)	-4(1)	-6(1)
C(7)	73(2)	54(2)	51(2)	-4(1)	-12(1)	-8(1)
C(8)	69(2)	48(1)	36(1)	-3(1)	-2(1)	6(1)
C(9)	30(1)	45(1)	36(1)	5(1)	3(1)	2(1)
C(10)	33(1)	48(1)	46(1)	-2(1)	5(1)	-7(1)
N(5)	39(1)	39(1)	44(1)	-5(1)	5(1)	-6(1)
N(6)	36(1)	39(1)	41(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C(11)	51(1)	45(1)	49(1)	-7(1)	18(1)	3(1)
C(12)	76(2)	44(1)	50(1)	-12(1)	18(1)	-1(1)
C(13)	66(2)	40(1)	50(1)	-10(1)	3(1)	-12(1)
C(14)	36(1)	29(1)	35(1)	2(1)	5(1)	-5(1)
C(15)	44(1)	31(1)	33(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
N(7)	40(1)	33(1)	32(1)	1(1)	6(1)	5(1)
N(8)	34(1)	36(1)	33(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(16)	36(1)	51(1)	40(1)	-4(1)	-1(1)	7(1)
C(17)	47(1)	60(1)	40(1)	1(1)	-2(1)	17(1)
C(18)	53(1)	44(1)	35(1)	4(1)	8(1)	15(1)
C(19)	28(1)	34(1)	34(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(20)	28(1)	34(1)	43(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
N(9)	27(1)	34(1)	44(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
N(10)	28(1)	32(1)	39(1)	-2(1)	6(1)	-3(1)
C(21)	38(1)	32(1)	49(1)	-6(1)	6(1)	-3(1)
C(22)	44(1)	36(1)	67(2)	-9(1)	12(1)	3(1)
C(23)	37(1)	40(1)	60(1)	-6(1)	12(1)	6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7381	2225	2750	40
H(1B)	5999	2328	2236	40
H(2A)	4249	3034	2802	42
H(2B)	5655	3065	3314	42
H(3A)	4007	1510	2866	37
H(3B)	5656	1433	3277	37
H(4A)	8508	2727	1941	45
H(4B)	9179	3721	2009	45
H(5A)	7247	4252	1352	49
H(5B)	7896	3359	1091	49
H(6)	2099	3225	1617	59
H(7)	2617	2124	872	72
H(8)	5560	2296	710	62
H(9A)	9428	3475	2902	44
H(9B)	7936	3623	3270	44
H(10A)	9713	4922	3120	51
H(10B)	8707	4976	2515	51
H(11)	3741	5643	3233	57
H(12)	5605	6427	3959	67
H(13)	8445	5973	3795	63
H(14A)	2524	665	3581	40
H(14B)	2795	996	4214	40
H(15A)	4363	-272	4075	43
H(15B)	5285	246	3620	43
H(16)	8505	1954	4924	51
H(17)	9019	417	5290	59
H(18)	6858	-545	4786	52
H(19A)	1365	1871	3291	39
H(19B)	2281	2804	3256	39
H(20A)	107	2701	3895	42
H(20B)	1443	2186	4307	42
H(21)	4950	4669	4515	48
H(22)	2286	5436	4598	59
H(23)	100	4312	4318	54

Kristallstruktur des tridentaten Liganden **99** - felix171

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix171 (BH388).

Identification code	felix171	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ N ₄	
Formula weight	236.28	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.7797(5) Å	α = 98.231(5)°.
	b = 8.7949(6) Å	β = 106.966(5)°.
	c = 9.8163(6) Å	γ = 104.069(5)°.
Volume	606.33(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.294 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹	
F(000)	248	
Crystal size	0.15 x 0.2 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	2.229 to 27.005°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	6443	
Independent reflections	2626 [R(int) = 0.0313]	
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2626 / 0 / 164	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.1118	
R indices (all data)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1174	
Extinction coefficient	0.078(18)	
Largest diff. peak and hole	0.220 and -0.161 e.Å ⁻³	

Comments

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	8159(1)	5867(1)	7906(1)	40(1)
N(2)	9881(2)	6741(1)	8864(1)	46(1)
C(1)	9998(2)	8261(2)	8800(2)	54(1)
C(2)	8354(2)	8378(2)	7795(2)	57(1)
C(3)	7204(2)	6804(2)	7239(2)	49(1)
C(4)	7579(2)	4121(1)	7734(1)	37(1)
C(5)	7568(2)	3200(1)	6300(1)	38(1)
N(3)	7370(2)	1637(1)	6251(1)	50(1)
C(6)	7309(2)	733(2)	5015(2)	60(1)
C(7)	7473(2)	1317(2)	3818(2)	61(1)
C(8)	7712(2)	2923(2)	3892(2)	58(1)
C(9)	7757(2)	3886(2)	5154(1)	48(1)
C(10)	5692(2)	3549(1)	7951(1)	37(1)
N(4)	4165(2)	3507(1)	6862(1)	48(1)
C(11)	2512(2)	3046(2)	7071(2)	55(1)
C(12)	2298(2)	2614(2)	8306(2)	57(1)
C(13)	3860(2)	2648(2)	9396(2)	60(1)
C(14)	5596(2)	3128(2)	9231(1)	49(1)

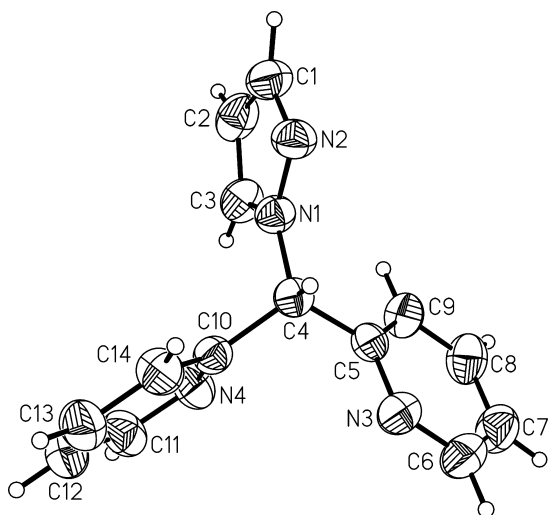


Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-N(2)	1.3517(14)	N(3)-C(6)	1.3341(18)
N(1)-C(3)	1.3518(16)	C(6)-C(7)	1.374(2)
N(1)-C(4)	1.4614(15)	C(7)-C(8)	1.368(2)
N(2)-C(1)	1.3295(18)	C(8)-C(9)	1.3829(19)
C(1)-C(2)	1.406(2)	C(10)-N(4)	1.3348(15)
C(2)-C(3)	1.382(2)	C(10)-C(14)	1.3774(18)
C(4)-C(5)	1.5170(16)	N(4)-C(11)	1.3357(18)

C(4)-C(10)	1.5184(16)	C(11)-C(12)	1.364(2)
C(5)-N(3)	1.3376(16)	C(12)-C(13)	1.355(2)
C(5)-C(9)	1.3780(18)	C(13)-C(14)	1.378(2)
N(2)-N(1)-C(3)	112.07(11)	C(6)-N(3)-C(5)	117.12(12)
N(2)-N(1)-C(4)	118.54(10)	N(3)-C(6)-C(7)	124.05(14)
C(3)-N(1)-C(4)	129.39(11)	C(8)-C(7)-C(6)	118.26(13)
C(1)-N(2)-N(1)	104.98(11)	C(7)-C(8)-C(9)	118.94(14)
N(2)-C(1)-C(2)	111.62(12)	C(5)-C(9)-C(8)	119.05(13)
C(3)-C(2)-C(1)	104.43(12)	N(4)-C(10)-C(14)	122.42(11)
N(1)-C(3)-C(2)	106.91(13)	N(4)-C(10)-C(4)	116.90(10)
N(1)-C(4)-C(5)	113.31(9)	C(14)-C(10)-C(4)	120.67(11)
N(1)-C(4)-C(10)	110.74(9)	C(10)-N(4)-C(11)	116.80(11)
C(5)-C(4)-C(10)	111.64(9)	N(4)-C(11)-C(12)	124.37(14)
N(3)-C(5)-C(9)	122.56(11)	C(13)-C(12)-C(11)	118.14(13)
N(3)-C(5)-C(4)	113.29(10)	C(12)-C(13)-C(14)	119.46(14)
C(9)-C(5)-C(4)	124.15(11)	C(10)-C(14)-C(13)	118.80(13)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	39(1)	38(1)	39(1)	7(1)	10(1)	11(1)
N(2)	41(1)	45(1)	44(1)	5(1)	10(1)	7(1)
C(1)	59(1)	41(1)	55(1)	4(1)	21(1)	6(1)
C(2)	81(1)	46(1)	58(1)	19(1)	36(1)	27(1)
C(3)	55(1)	46(1)	50(1)	15(1)	16(1)	22(1)
C(4)	35(1)	38(1)	38(1)	10(1)	9(1)	13(1)
C(5)	29(1)	41(1)	42(1)	8(1)	10(1)	11(1)
N(3)	55(1)	41(1)	53(1)	7(1)	22(1)	13(1)
C(6)	71(1)	47(1)	61(1)	0(1)	27(1)	15(1)
C(7)	65(1)	64(1)	51(1)	-2(1)	21(1)	20(1)
C(8)	63(1)	71(1)	45(1)	14(1)	22(1)	28(1)
C(9)	52(1)	52(1)	46(1)	13(1)	18(1)	23(1)
C(10)	37(1)	35(1)	39(1)	6(1)	12(1)	12(1)
N(4)	38(1)	57(1)	53(1)	20(1)	14(1)	17(1)
C(11)	39(1)	60(1)	69(1)	20(1)	18(1)	17(1)
C(12)	52(1)	54(1)	72(1)	13(1)	31(1)	16(1)
C(13)	62(1)	64(1)	55(1)	12(1)	29(1)	10(1)
C(14)	48(1)	54(1)	42(1)	10(1)	14(1)	11(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	11061	9157	9363	65
H(2)	8092	9325	7553	68
H(3)	5976	6449	6525	59
H(4)	8530	3876	8536	45
H(6)	7141	-384	4958	72
H(7)	7423	623	2962	74
H(8)	7845	3371	3090	69
H(9)	7916	5004	5230	58
H(11)	1413	3018	6310	66
H(12)	1088	2297	8399	69
H(13)	3758	2344	10266	72
H(14)	6707	3167	9987	59

Kristallstruktur des Ethin-Zwischenprodukts **104** - felix174

Table 1. Crystal data and structure refinement for felix174 (BH384).

Identification code	felix174	
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₅ N ₃	
Formula weight	285.34	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.4778(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.3388(4) Å	$\beta = 112.471(3)^\circ$.
	c = 13.6680(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1500.54(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.263 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
F(000)	600	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.414 to 27.332°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -17<=l<=17	
Reflections collected	15042	
Independent reflections	3349 [R(int) = 0.0338]	
Completeness to theta = 25.242°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3349 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0834	
R indices (all data)	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0870	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.234 and -0.137 e.Å ⁻³	

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (Methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6250(1)	2286(1)	7184(1)	27(1)
C(2)	7460(1)	1802(1)	8146(1)	34(1)
C(3)	6765(1)	2887(1)	6394(1)	27(1)
N(1)	8105(1)	2802(1)	6579(1)	30(1)
C(4)	8565(1)	3312(1)	5879(1)	34(1)
C(5)	7710(1)	3916(1)	4989(1)	38(1)
C(6)	6318(1)	3990(1)	4805(1)	37(1)
C(7)	5838(1)	3474(1)	5509(1)	32(1)
C(8)	10015(1)	3187(1)	6077(1)	41(1)
C(9)	11176(1)	3085(1)	6167(1)	53(1)
C(10)	5244(1)	1304(1)	6585(1)	28(1)
N(2)	3995(1)	1673(1)	5918(1)	33(1)
C(11)	3104(1)	860(1)	5338(1)	36(1)
C(12)	3382(1)	-333(1)	5405(1)	38(1)
C(13)	4642(1)	-706(1)	6116(1)	41(1)
C(14)	5598(1)	121(1)	6707(1)	35(1)
C(15)	5493(1)	3170(1)	7620(1)	28(1)
N(3)	5742(1)	4313(1)	7555(1)	32(1)
C(16)	5136(1)	5084(1)	7989(1)	37(1)
C(17)	4286(1)	4756(1)	8496(1)	42(1)
C(18)	4053(1)	3566(1)	8577(1)	46(1)
C(19)	4662(1)	2764(1)	8136(1)	39(1)

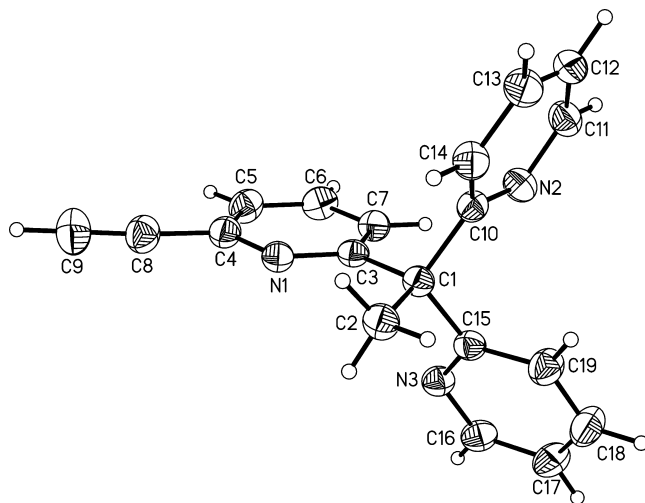


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(15)	1.5326(13)	C(10)-N(2)	1.3439(13)
C(1)-C(10)	1.5368(13)	C(10)-C(14)	1.3844(14)
C(1)-C(2)	1.5370(14)	N(2)-C(11)	1.3356(14)
C(1)-C(3)	1.5393(13)	C(11)-C(12)	1.3791(16)
C(3)-N(1)	1.3319(12)	C(12)-C(13)	1.3727(17)
C(3)-C(7)	1.3973(14)	C(13)-C(14)	1.3845(16)
N(1)-C(4)	1.3534(13)	C(15)-N(3)	1.3320(13)
C(4)-C(5)	1.3852(16)	C(15)-C(19)	1.3913(14)
C(4)-C(8)	1.4451(15)	N(3)-C(16)	1.3438(13)
C(5)-C(6)	1.3846(16)	C(16)-C(17)	1.3722(16)
C(6)-C(7)	1.3747(15)	C(17)-C(18)	1.3833(17)
C(8)-C(9)	1.1803(17)	C(18)-C(19)	1.3750(16)
C(15)-C(1)-C(10)	109.25(8)	N(2)-C(10)-C(14)	122.01(9)
C(15)-C(1)-C(2)	106.33(8)	N(2)-C(10)-C(1)	115.30(8)
C(10)-C(1)-C(2)	111.74(8)	C(14)-C(10)-C(1)	122.69(9)
C(15)-C(1)-C(3)	110.84(8)	C(11)-N(2)-C(10)	117.79(9)
C(10)-C(1)-C(3)	107.45(7)	N(2)-C(11)-C(12)	123.72(10)
C(2)-C(1)-C(3)	111.25(8)	C(13)-C(12)-C(11)	118.08(10)
N(1)-C(3)-C(7)	122.19(9)	C(12)-C(13)-C(14)	119.35(10)
N(1)-C(3)-C(1)	117.52(8)	C(10)-C(14)-C(13)	118.98(10)
C(7)-C(3)-C(1)	120.28(9)	N(3)-C(15)-C(19)	122.14(9)
C(3)-N(1)-C(4)	117.94(9)	N(3)-C(15)-C(1)	117.82(8)
N(1)-C(4)-C(5)	123.14(10)	C(19)-C(15)-C(1)	119.86(9)
N(1)-C(4)-C(8)	117.26(10)	C(15)-N(3)-C(16)	117.76(9)
C(5)-C(4)-C(8)	119.59(10)	N(3)-C(16)-C(17)	123.64(10)
C(6)-C(5)-C(4)	118.19(10)	C(16)-C(17)-C(18)	118.24(10)
C(7)-C(6)-C(5)	119.24(10)	C(19)-C(18)-C(17)	118.95(11)
C(6)-C(7)-C(3)	119.30(10)	C(18)-C(19)-C(15)	119.25(10)
C(9)-C(8)-C(4)	175.62(14)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	27(1)	27(1)	27(1)	0(1)	9(1)	1(1)
C(2)	31(1)	37(1)	29(1)	3(1)	8(1)	2(1)
C(3)	30(1)	23(1)	28(1)	-4(1)	11(1)	-1(1)
N(1)	30(1)	28(1)	32(1)	-3(1)	12(1)	-1(1)
C(4)	35(1)	30(1)	38(1)	-4(1)	17(1)	-3(1)
C(5)	47(1)	36(1)	39(1)	3(1)	23(1)	-1(1)
C(6)	44(1)	36(1)	32(1)	5(1)	14(1)	4(1)
C(7)	31(1)	31(1)	31(1)	0(1)	11(1)	2(1)
C(8)	41(1)	40(1)	46(1)	1(1)	22(1)	-2(1)
C(9)	40(1)	57(1)	65(1)	3(1)	25(1)	-2(1)
C(10)	29(1)	28(1)	27(1)	0(1)	12(1)	0(1)
N(2)	30(1)	32(1)	32(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(11)	32(1)	41(1)	32(1)	0(1)	9(1)	-6(1)
C(12)	41(1)	38(1)	40(1)	-9(1)	21(1)	-13(1)
C(13)	46(1)	28(1)	54(1)	-4(1)	24(1)	-4(1)

C(14)	35(1)	29(1)	41(1)	2(1)	16(1)	1(1)
C(15)	28(1)	30(1)	25(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
N(3)	35(1)	29(1)	32(1)	-2(1)	13(1)	0(1)
C(16)	44(1)	31(1)	37(1)	-4(1)	16(1)	2(1)
C(17)	48(1)	41(1)	44(1)	-6(1)	24(1)	6(1)
C(18)	53(1)	46(1)	52(1)	-2(1)	35(1)	-1(1)
C(19)	46(1)	33(1)	44(1)	-1(1)	25(1)	-3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	7998	1250	7905	51
H(2B)	7100	1392	8618	51
H(2C)	8052	2456	8528	51
H(5)	8068	4270	4518	46
H(6)	5701	4393	4199	45
H(7)	4886	3516	5394	38
H(9)	12110	3003	6240	64
H(11)	2229	1118	4851	43
H(12)	2721	-880	4972	46
H(13)	4856	-1523	6201	49
H(14)	6484	-119	7189	42
H(16)	5306	5901	7942	44
H(17)	3869	5331	8784	51
H(18)	3481	3307	8932	55
H(19)	4517	1943	8183	46

Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{MeCN})_2\text{L}_{\text{ethin}}\mathbf{3N}](\text{PF}_6)_2$ - felix175

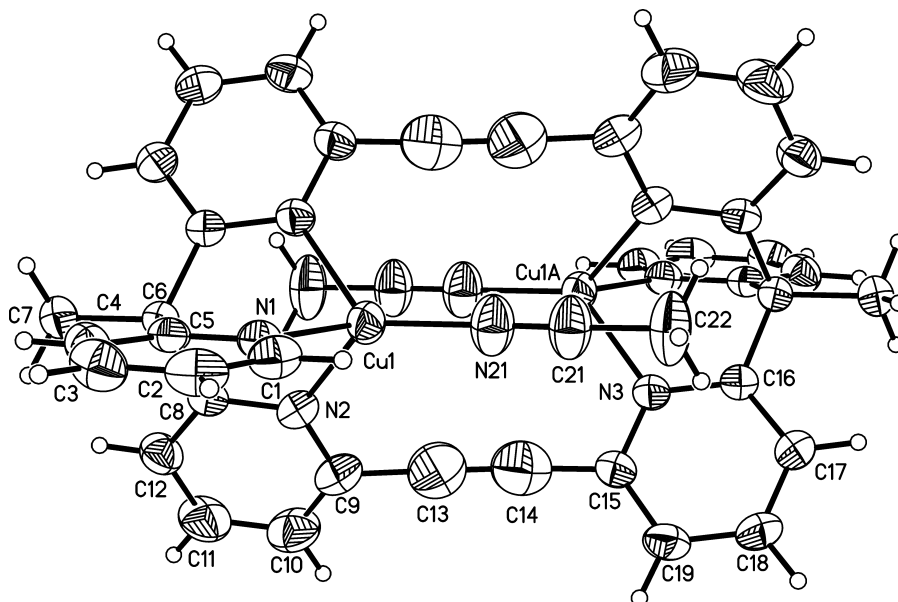
Table 1. Crystal data and structure refinement for felix175 BHUV128).

Identification code	felix175	
Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$	
Formula weight	1065.77	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.1035(3) Å	$\alpha = 100.388(3)^\circ$
	b = 11.3211(5) Å	$\beta = 95.030(3)^\circ$
	c = 11.7881(5) Å	$\gamma = 99.624(3)^\circ$
Volume	1040.98(8) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.700 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.197 mm ⁻¹	
F(000)	536	
Crystal size	0.06 x 0.09 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	1.769 to 27.004°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	15184	
Independent reflections	4534 [R(int) = 0.0260]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4534 / 0 / 300	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1390	
R indices (all data)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1439	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.537 and -0.758 e.Å ⁻³	

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.7665 / 0.9259). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	4546(1)	5454(1)	6853(1)	39(1)
N(1)	4072(3)	5822(2)	8542(2)	35(1)
C(1)	2993(4)	5046(3)	8997(3)	42(1)
C(2)	2649(4)	5298(3)	10117(3)	49(1)
C(3)	3479(5)	6379(4)	10819(3)	51(1)
C(4)	4603(4)	7181(3)	10368(3)	43(1)
C(5)	4867(3)	6889(3)	9217(2)	33(1)
C(6)	6048(3)	7762(2)	8635(2)	32(1)
C(7)	6821(4)	8927(3)	9531(3)	40(1)
C(8)	5014(4)	8106(3)	7613(3)	33(1)
N(2)	4265(3)	7192(2)	6727(2)	37(1)
C(9)	3356(4)	7451(3)	5821(3)	47(1)
C(10)	3117(5)	8619(4)	5765(4)	60(1)
C(11)	3885(6)	9559(4)	6677(4)	61(1)
C(12)	4840(5)	9302(3)	7599(3)	45(1)
C(13)	2797(8)	6364(6)	4864(5)	85(2)
C(14)	2319(8)	5460(6)	4015(5)	85(2)
C(15)	1728(4)	4470(3)	3050(3)	42(1)
N(3)	2942(3)	3902(2)	2628(2)	36(1)
C(16)	2507(4)	2862(3)	1824(2)	32(1)
C(17)	830(4)	2374(3)	1438(3)	42(1)
C(18)	-414(4)	2970(4)	1867(3)	49(1)
C(19)	29(4)	4041(3)	2689(3)	46(1)
N(21)	3529(4)	3974(3)	5873(3)	55(1)
C(21)	2869(5)	3052(3)	5318(3)	55(1)
C(22)	2055(6)	1876(4)	4624(3)	66(1)
P(1)	176(1)	8386(1)	2435(1)	49(1)
F(1)	331(4)	9311(2)	3636(2)	77(1)
F(2)	-1810(3)	8135(2)	2372(3)	74(1)
F(3)	224(4)	7312(3)	3114(3)	86(1)
F(4)	100(5)	9471(3)	1766(3)	107(1)
F(5)	-1(5)	7434(4)	1256(3)	107(1)
F(6)	2173(4)	8610(3)	2523(3)	103(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-N(21)	1.869(3)	Cu(1)-N(1)	2.044(3)
Cu(1)-N(3A)	2.042(2)	Cu(1)-N(2)	2.048(3)
N(3)-Cu(1A)	2.042(2)		
N(21)-Cu(1)-N(3A)	127.96(13)	N(21)-Cu(1)-N(2)	128.79(13)
N(21)-Cu(1)-N(1)	120.50(12)	N(3A)-Cu(1)-N(2)	88.93(10)
N(3A)-Cu(1)-N(1)	89.96(10)	N(1)-Cu(1)-N(2)	88.70(10)
N(1)-C(5)	1.345(4)	C(9)-C(10)	1.381(5)
N(1)-C(1)	1.349(4)	C(9)-C(13)	1.488(7)
C(1)-C(2)	1.364(5)	C(10)-C(11)	1.387(6)
C(2)-C(3)	1.377(6)	C(11)-C(12)	1.381(5)
C(3)-C(4)	1.385(5)	C(13)-C(14)	1.276(8)
C(4)-C(5)	1.382(4)	C(14)-C(15)	1.430(7)
C(5)-C(6)	1.551(4)	C(15)-N(3)	1.346(4)
C(6)-C(7)	1.535(4)	C(15)-C(19)	1.383(5)
C(6)-C(8)	1.551(4)	N(3)-C(16)	1.345(4)
C(6)-C(16A)	1.553(4)	C(16)-C(17)	1.382(4)
C(8)-N(2)	1.349(4)	C(16)-C(6A)	1.553(4)
C(8)-C(12)	1.387(4)	C(17)-C(18)	1.386(5)
N(2)-C(9)	1.347(4)	C(18)-C(19)	1.381(5)
C(5)-N(1)-C(1)	119.3(3)	N(2)-C(9)-C(10)	122.8(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.8(3)	N(2)-C(9)-C(13)	112.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.2(3)	C(10)-C(9)-C(13)	124.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)	117.8(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.5(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119.6(3)
N(1)-C(5)-C(4)	120.5(3)	C(11)-C(12)-C(8)	119.9(3)

N(1)-C(5)-C(6)	116.9(2)	C(14)-C(13)-C(9)	177.8(6)
C(4)-C(5)-C(6)	122.6(3)	C(13)-C(14)-C(15)	177.6(6)
C(7)-C(6)-C(8)	109.2(2)	N(3)-C(15)-C(19)	123.1(3)
C(7)-C(6)-C(5)	109.3(2)	N(3)-C(15)-C(14)	114.3(3)
C(8)-C(6)-C(5)	109.4(2)	C(19)-C(15)-C(14)	122.1(4)
C(7)-C(6)-C(16A)	108.8(2)	C(16)-N(3)-C(15)	119.4(3)
C(8)-C(6)-C(16A)	109.7(2)	N(3)-C(16)-C(17)	120.5(3)
C(5)-C(6)-C(16A)	110.4(2)	N(3)-C(16)-C(6A)	117.5(2)
N(2)-C(8)-C(12)	120.4(3)	C(17)-C(16)-C(6A)	122.0(3)
N(2)-C(8)-C(6)	117.5(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.8(3)
C(12)-C(8)-C(6)	122.1(3)	C(19)-C(18)-C(17)	119.8(3)
C(9)-N(2)-C(8)	119.5(3)	C(18)-C(19)-C(15)	117.4(3)
N(21)-C(21)	1.144(5)	C(21)-C(22)	1.448(5)
N(21)-C(21)-C(22)	179.0(5)		
P(1)-F(3)	1.575(3)	P(1)-F(4)	1.581(3)
P(1)-F(5)	1.578(3)	P(1)-F(1)	1.583(3)
P(1)-F(2)	1.580(3)	P(1)-F(6)	1.587(3)
F(3)-P(1)-F(5)	89.2(2)	F(2)-P(1)-F(1)	90.69(17)
F(3)-P(1)-F(2)	89.17(16)	F(4)-P(1)-F(1)	90.00(18)
F(5)-P(1)-F(2)	88.61(18)	F(3)-P(1)-F(6)	89.2(2)
F(3)-P(1)-F(4)	178.9(2)	F(5)-P(1)-F(6)	91.6(2)
F(5)-P(1)-F(4)	91.5(2)	F(2)-P(1)-F(6)	178.3(2)
F(2)-P(1)-F(4)	89.98(19)	F(4)-P(1)-F(6)	91.7(2)
F(3)-P(1)-F(1)	89.35(17)	F(1)-P(1)-F(6)	89.07(19)
F(5)-P(1)-F(1)	178.38(19)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: #1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu(1)	33(1)	38(1)	42(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
N(1)	31(1)	33(1)	41(1)	10(1)	4(1)	7(1)
C(1)	35(2)	43(2)	52(2)	18(1)	4(1)	7(1)
C(2)	42(2)	56(2)	59(2)	29(2)	15(2)	13(2)
C(3)	57(2)	60(2)	46(2)	21(2)	20(2)	21(2)
C(4)	48(2)	45(2)	38(2)	8(1)	9(1)	15(1)
C(5)	29(1)	36(1)	35(1)	9(1)	4(1)	12(1)
C(6)	30(1)	32(1)	34(1)	3(1)	3(1)	7(1)
C(7)	41(2)	35(1)	40(2)	1(1)	3(1)	7(1)
C(8)	31(1)	35(1)	37(1)	10(1)	7(1)	9(1)
N(2)	31(1)	42(1)	37(1)	10(1)	0(1)	5(1)
C(9)	40(2)	58(2)	45(2)	16(2)	-3(1)	9(1)
C(10)	60(2)	71(3)	54(2)	24(2)	-3(2)	21(2)
C(11)	77(3)	53(2)	63(2)	22(2)	5(2)	32(2)
C(12)	53(2)	40(2)	45(2)	10(1)	6(2)	18(1)
C(13)	88(4)	91(4)	76(3)	15(3)	-4(3)	27(3)
C(14)	81(3)	89(4)	88(4)	16(3)	7(3)	27(3)
C(15)	35(2)	43(2)	47(2)	2(1)	7(1)	13(1)
N(3)	29(1)	36(1)	40(1)	3(1)	5(1)	7(1)
C(16)	31(1)	33(1)	34(1)	9(1)	4(1)	7(1)

C(17)	33(2)	42(2)	46(2)	4(1)	1(1)	5(1)
C(18)	28(1)	58(2)	58(2)	6(2)	1(1)	8(1)
C(19)	35(2)	53(2)	53(2)	9(2)	11(1)	18(1)
N(21)	58(2)	53(2)	46(2)	-1(1)	14(1)	-9(1)
C(21)	61(2)	50(2)	44(2)	-1(2)	16(2)	-12(2)
C(22)	82(3)	50(2)	49(2)	-5(2)	14(2)	-21(2)
P(1)	47(1)	49(1)	44(1)	4(1)	5(1)	-4(1)
F(1)	102(2)	57(1)	59(1)	-8(1)	3(1)	-2(1)
F(2)	49(1)	68(2)	99(2)	12(1)	5(1)	2(1)
F(3)	90(2)	58(2)	113(2)	30(2)	-3(2)	13(1)
F(4)	120(3)	102(2)	98(2)	60(2)	-6(2)	-21(2)
F(5)	105(2)	118(3)	71(2)	-31(2)	28(2)	-12(2)
F(6)	50(2)	110(3)	133(3)	3(2)	18(2)	-11(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2449	4291	8515	51
H(2)	1857	4744	10406	59
H(3)	3282	6573	11608	61
H(4)	5188	7926	10847	52
H(7A)	7493	8715	10172	59
H(7B)	5918	9322	9834	59
H(7C)	7546	9489	9161	59
H(10)	2448	8774	5124	71
H(11)	3754	10376	6667	73
H(12)	5378	9943	8222	54
H(17)	530	1632	879	50
H(18)	-1568	2643	1596	59
H(19)	-802	4465	2995	55
H(22A)	2913	1425	4332	98
H(22B)	1319	1998	3966	98
H(22C)	1382	1409	5102	98

Abbildungsverzeichnis

1.1	Röntgen-Absorptions-Spektroskopie an der Cu(I)-K-Kante.	3
1.2	Röntgen-Emissions-Spektroskopie mit Kupfer(I).	4
1.3	Ligandenfeldaufspaltung.	5
1.4	Schematische Darstellung von LMCT-Übergängen.	6
1.5	Beispiel zu UV/vis- und Resonanz-Raman-Spektren.	7
1.6	Schematisches MO-Diagramm eines binuklearen Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes.	7
1.7	Darstellung von des Kupferzentrums in Plastocyanin.	9
1.8	Darstellung des Kupferzentrums in der Galactose-Oxidase.	10
1.9	Darstellung des Kupferzentrums in der oxy-Form der Tyrosinase.	11
1.10	Darstellung des grundlegenden Aufbaus von Typ-4-Kupferproteinen.	11
1.11	Darstellung des Aufbaus des Kupferzentrums in der Distickstoffmonoxid- Reduktase.	12
1.12	Cu _B -Zentrum in der Cytochrom- <i>c</i> -Oxidase.	13
1.13	Cu _Z -Zentrum in der Distickstoffmonoxid-Reduktase.	14
1.14	Darstellung eines Typ-0 Kupferzentrums.	15
1.15	Deoxy- und oxy-Form in Typ-3-Kupferproteinen.	15
1.16	Kupfer Typ-3-Zentrum des Hämocyanins von <i>Limulus polyphemus</i>	16
1.17	Kupfer Typ-3-Zentrum der Catechol-Oxidase von <i>Ipomoea batatas</i>	17
1.18	Reaktionen der Tyrosinase und Catechol-Oxidase zu <i>ortho</i> -DOPACHINON	18
1.19	Kupfer Typ-3-Zentrum der <i>Streptomyces castaneoglobisporus</i> - Tyrosinase	19
1.20	Anordnungen der Aminosäurereste in Tyrosinasen	21
1.21	Schematische Darstellung des Katalysezyklus von Catechol-Oxidase und Tyrosinase im Kupferprotein	22
1.22	Ausschnitt aus der Grundstruktur von Eumelanin und Phäomelanin	24
1.23	Biosynthese von Eumelanin und Phäomelanin	25
1.24	Modellsystem von Karlin	27
1.25	MeAN -Modellsystem von Karlin und Solomon	28
1.26	Das Bulkowski-System	29
1.27	Das Réglie-System	29
1.28	Das DBED -System von Stack	30
1.29	Katalyse mit dem DBED -System nach Lumb	31
1.30	Das Modellsystem von Herres-Pawlis	32
1.31	Das Modellsystem L_{py}1 von Tuczek	34

1.32	Modellsysteme L_{bzm}1 , L_{hpz}1 und L_{hpz}2	35
1.33	Modellsystem L_{py}2	35
1.34	Ligandendesigns ausgehend vom Grundsystem L_{py}1 von Tuzek <i>et al.</i>	36
2.1	Zielliganden für die Synthese mononuklearer Kupfer(I)-Komplexe	38
2.2	Zielliganden für die Synthese binuklearer Kupfer(I)-Komplexe	39
3.1	PMP -Liganden und Komplexe	41
3.2	Darstellung der bidentaten PMP -Liganden und deren Komplexe	42
3.3	Grundlegende Bedingungen für die katalytischen Oxygenierungen.	42
3.4	Katalytische Oxygenierung von 2,4-DTBP-H	44
3.5	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem PMP und dmPMP	46
3.6	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem PMP	47
3.7	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem PMP	48
3.8	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem dmPMP	49
3.9	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem dmPMP	49
3.10	Katalytische Oxygenierung von 3-TBP-H	50
3.11	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem PMP und dmPMP	51
3.12	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem PMP	52
3.13	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem PMP	53
3.14	Katalytische Oxygenierung von 4-MeOP-H	54
3.15	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem PMP und dmPMP	55
3.16	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem PMP nach 1 h.	56
3.17	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem PMP nach 3 h.	57
3.18	Entstehung des homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes mit dem PMP -Liganden .	60
3.19	Entstehung des homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes mit dem dmPMP -Liganden	61
3.20	Kristallstruktur der homoleptischen Kupfer(I)-Komplexe mit PMP und dmPMP -Liganden	61
3.21	Entstehung des homoleptischen Kupfer(II)-Komplexes mit dem dmPMP -Liganden	62

3.22	Kristallstruktur des homoleptischen Kupfer(II)-Komplexes mit dmPMP -Liganden	63
3.23	Gleichgewicht zwischen hetero- und homoleptischen Komplexen für die PMP -Liganden	64
3.24	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem homoleptischen Kupfer(I)-Komplex mit PMP -Liganden	64
3.25	Berechnetes Reaktionsprofil zum Gleichgewicht zwischen hetero- und homoleptischen PMP -Komplexen	67
3.26	Zusammenfassung der Reaktionsschritte des Reaktionsprofils zum Gleichgewicht zwischen hetero- und homoleptischen PMP -Komplexen	68
3.27	Vorgeschlagener Mechanismus des Katalysezyklus für die auf PMP -basierenden Modellsysteme für die Tyrosinase-Reaktion	69
3.28	Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxomessung für den heteroleptischen PMP -Komplex	70
3.29	Kristallstruktur des binuklearen Kupfer(II)-Komplexes mit dmPMP -Liganden	72
3.30	Darstellung eines Peroxo-Komplexes mit DBED	73
3.31	Tiefemperatur-UV/vis-Spektrum mit DBED	74
3.32	Darstellung eines Peroxo-Komplexes mit PMP	75
3.33	Tiefemperatur-UV/vis-Spektrum mit PMP	76
3.34	Tiefemperatur-UV/vis-Spektrum mit PMP - Zugabe NaDTBP	77
3.35	UV/vis-Spektren mit PMP , Triethylamin und 2,4-DTBP-H	78
3.36	Erste Schritte aus dem Mechanismus des PMP -Systems	79
3.37	NMR-Spektrum zu cmpd 1.5	79
3.38	Schematische Darstellung der kupferkatalysierten Azid-Alkin Cycloaddition für die TMP -Liganden	82
3.39	Ligandensynthese für die TMP -Liganden	83
3.40	Komplexsynthese für die TMP -Liganden	84
3.41	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP1	85
3.42	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP1	86
3.43	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP1	87
3.44	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP1	88
3.45	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP1	89
3.46	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP mit dem Modellsystem TMP1	90

3.47	Bildung des Peroxo-Intermediats für die TMP -Komplexe.	92
3.48	Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxo-Messung für den TMP1 -Komplex.	93
3.49	Darstellung der Reihe DPM, PMP, TMP3	94
3.50	Darstellung der pzma -Liganden und deren Kupfer(I)-Komplexe.	96
3.51	Synthesestrategie der pzma -Liganden und deren Kupfer(I)-Komplexe.	98
3.52	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma PF ₆	99
3.53	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem pzma PF ₆	100
3.54	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma PF ₆	101
3.55	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem pzma PF ₆	102
3.56	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma PF ₆	103
3.57	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem pzma PF ₆	104
3.58	Kristallisation des Bis-Acetonitril Kupfer(I)-Komplexes mit pzma als Ligand. . .	105
3.59	Kristallstruktur des heteroleptischen Bis-acetonitril Kupfer(I)-Komplexes pzma -Liganden und PF ₆	105
3.60	Kristallisation des homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes mit pzma als Ligand. .	106
3.61	Kristallstruktur des homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes mit pzma -Liganden und ClO ₄	107
3.62	Kristallisation des Kupfer(II)-Komplexes mit pzma als Ligand in Methanol. . .	108
3.63	Kristallstruktur des Kupfer(II)-Komplexes mit pzma -Liganden.	108
3.64	Kristallisation des Kupfer(II)-Komplexes mit pzma und dmpzma als Ligand in MeCN.	109
3.65	Kristallstruktur des Kupfer(II)-Komplexes mit pzma -Liganden aus MeCN. . . .	110
3.66	Kristallstruktur des Kupfer(II)-Komplexes mit dmpzma -Liganden.	111
3.67	Kristallisation des Kupfer(II)-Komplexes mit pzma und dmpzma als Ligand in MeCN mit CuCl ₂ x 2 H ₂ O.	112
3.68	Kristallstruktur des Kupfer(II)chlorid-Komplexes mit pzma -Liganden aus MeCN.	112
3.69	Kristallstruktur des Kupfer(II)chlorid-Komplexes mit dmpzma -Liganden aus MeCN - Polymorph I.	113
3.70	Kristallstruktur des Kupfer(II)chlorid-Komplexes mit dmpzma -Liganden - Polymorph II.	114

3.71 Zwei Verfahrensweisen zum Erhalt eines Peroxo-Komplexes mit den pzma -Systemen.	117
3.72 Tieftemperatur-UV/vis-Messung des dmpzma -Systems in Aceton.	118
3.73 Geometrieoptimierung für das O ₂ -Addukt eines modifizierten pzma -Systems.	119
3.74 Geometrieoptimierung für das O ₂ -Addukt mit dem dmpzma -System.	119
3.75 Darstellung der pzea -Liganden und Komplexe.	120
3.76 Geometrieoptimierung für den Peroxo-Komplex mit dem dmpzea -System.	121
3.77 Synthesestrategie für die Darstellung der pzea -Systeme.	121
3.78 UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem dmpzea	122
3.79 Tieftemperatur-UV/vis-Messung des dmpzea -Systems in Aceton.	123
4.1 Übersicht der wichtigen binuklearen Tyrosinase Modellsysteme.	125
4.2 Ursprung des L_{py}2 -Designs.	126
4.3 Alternative Synthesestrategie für die Darstellung des L_{py}2 -Liganden.	127
4.4 Synthesestrategie für die Darstellung des verkürzten L_{py}2 -Liganden.	128
4.5 Komplexierung des MMO1 -Liganden.	129
4.6 Übersicht einiger binuklearer Kupfer-Komplexe mit hexadentatem Ligandendesign.	130
4.7 Tridentates Ligandendesign.	131
4.8 Intermolekulare Komplexbildung von bis(bident)-Liganden.	132
4.9 Auswahl möglicher Spacer.	133
4.10 DFT-Rechnungen zum mononuklearen Kupfer-Komplex mit Ethin- und <i>para</i> -Xylen-Spacer.	133
4.11 DFT-Rechnungen zum den Peroxo-Kupfer(II)-Komplexen.	134
4.12 Erstes starres System - L_{ethin}0	135
4.13 Synthesestrategie - L_{py}3^{sym}	136
4.14 Synthesestrategie - L_{ethin}0	138
4.15 Acetyl-Schützungsreaktionen mit 2-Pyridylethylamin.	140
4.16 Acetyl-Entschützungsreaktionen.	140
4.17 Zweites starres System - L_{ethin}1	141
4.18 DFT-Rechnungen zum L_{ethin}1 -System.	142
4.19 Synthesestrategie - L_{ethin}1	143
4.20 Kristallstruktur des Liganden L_{ethin}1	144
4.21 Kristallstruktur des Liganden L_{ethin}1.1	145
4.22 Synthese des Kupfer(I)-Komplexes des L_{ethin}1 -Liganden.	146
4.23 Massespektrum (ESI-MS) des Kupfer(I)-Komplexes mit L_{ethin}1 als Ligand.	147
4.24 Binukleare Kupfer(II)-Kristallstruktur mit dem L_{ethin}1 -Liganden I.	148
4.25 Binukleare Kupfer(II)-Kristallstruktur mit dem L_{ethin}1 -Liganden II.	149

4.26 UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Kupfer(I)- L_{ethin}1 -Komplex.	151
4.27 UV/vis-Spektrum des Kupfer(I)- L_{ethin}1 -Komplexes.	152
4.28 Bildung eines möglichen Peroxo-Komplexes mit L_{ethin}1	152
4.29 Peroxo-Messung für den Kupfer(I)- L_{ethin}1 -Komplex.	153
4.30 Differenz-Spektrum der Peroxo-Messung für den Kupfer(I)- L_{ethin}1 -Komplex.	154
4.31 Flexibles Bis(tridentates) Ligandendesign - bpzma -Designs.	155
4.32 Synthese der bpzma -Liganden.	156
4.33 Komplexierung der bpzma -Liganden.	157
4.34 Trinukleare Kupfer(I)-Kristallstruktur.	157
4.35 UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Kupfer(I)- bpzma -Komplex.	159
4.36 Bildung eines möglichen bpzma -Peroxo-Komplexes.	160
4.37 Differenz-Spektrum der Peroxo-Messung für den Kupfer(I)- bpzma -Komplex.	160
4.38 DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit bpzma -Ligandendesign.	161
4.39 DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit methyliertem pzma -Ligandendesign.	162
4.40 DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit methyliertem pzea -Ligandendesign.	163
4.41 DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit des pzea -Ligandendesign mit Butylkette.	164
4.42 DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit des pzea -Ligandendesign mit Propylkette.	164
4.43 Synthesestrategie zur Verbrückung zweier pzea/dmpzea -Teilstücke.	165
4.44 Retrosynthetische Analyse zur Synthese des bpzea -Systems.	167
4.45 Testreaktion zum Erhalt eines substituierten pzea -System.	167
4.46 Synthesestrategie zum Erhalt des bpzea -Systems.	168
4.47 Komplexierung der bpzea -Liganden.	169
4.48 Massenpeaks der Komplexe mit bpzea -Ligandendesign.	170
4.49 Koordination des bpzea -Liganden mit Kupfer(II).	171
4.50 Binukleare Kupfer(II)-Kristallstruktur mit bpzea -Liganden.	171
4.51 UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Kupfer(I)- bpzea -Komplex.	173
4.52 Tieftemperatur-UV/vis-Spektren mit dem Kupfer(I)- bpzea -Komplex.	174
4.53 Tieftemperatur-UV/vis-Spektren mit dem Kupfer(I)- bdmpzea -Komplex.	175
4.54 Ligandendesigns von Herres-Pawlis und Kodera.	177
4.55 L_{ethin}3N -Ligandendesign.	178
4.56 DFT-Rechnungen zum L_{ethin}3N -System.	179

4.57	Synthese des 3N-Teilstücks für ein L_{ethin}3N -System aus dem PMP -System.	180
4.58	Kristallstruktur des tridentaten PMP -Liganden.	181
4.59	Synthesestrategie zum Erhalt des L_{ethin}3N -Systems.	182
4.60	Aufteilung der Eintopfsynthese für den ersten Schritt zur Synthese von Py₃Br	183
4.61	Aufteilung der Eintopfsynthese für den zweiten Schritt zur Synthese von Py₃Br	183
4.62	Kristallstruktur 2,2'-(1-(6-Ethynylpyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dipyridin.	184
4.63	Nebenprodukt aus der zweiten Sonogashira-Kupplung.	185
4.64	Kupferfreie Sonogashira-Kreuzkupplung.	186
4.65	Optimierte Synthesestrategie zum Erhalt des L_{ethin}3N -Systems.	186
4.66	Komplexsynthese mit dem L_{ethin}3N -Liganden.	187
4.67	Binukleare Kupfer(I)-Kristallstruktur mit dem L_{ethin}3N -Liganden.	188
4.68	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Kupfer(I)- L_{ethin}3N -Komplex.	189
4.69	Tieftemperatur-UV/vis-Spektren mit dem Kupfer(I)- L_{ethin}3N -Komplex.	191
4.70	Erzeugung eines Peroxo-Komplexes - Methode 3.	192
4.71	Erzeugung eines Peroxo-Komplexes - Methode 4.	193
4.72	L_{ethinbenz}3N -Ligandendesign.	195
4.73	DFT-Rechnungen zum L_{ethinbenz}3N -System.	196
4.74	Synthesestrategie I zum Erhalt des L_{ethinbenz}3N -Systems.	198
4.75	Synthesestrategie II zum Erhalt des L_{ethinbenz}3N -Systems.	200
4.76	Zuordnungen im ¹ H-NMR für den Liganden L_{ethinbenz}3N	201
6.1	Funktionalisierung am L_{ethinbenz}3N -System	210
6.2	Funktionalisiertes L_{ethinbenz}3N -System als stationäre Phase	211
8.1	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem dmPMP	295
8.2	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem dmPMP	295
8.3	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem PMP nach 1 h.	296
8.4	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem PMP nach 3 h.	296
8.5	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem dmPMP	297
8.6	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem dmPMP nach 1 h.	297
8.7	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem dmPMP	298

8.8	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem dmPMP nach 3 h.	298
8.9	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem homoleptischen Kupfer(I)-Komplex mit dmPMP -Liganden.	299
8.10	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Präkursor CuP	299
8.11	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem homoleptischen PMP -Komplex und CuP	300
8.12	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem homoleptischen dmPMP -Komplex und CuP	300
8.13	Berechnetes Reaktionsprofil zum Gleichgewicht zwischen hetero- und homoleptischen dmPMP -Komplexen.	301
8.14	Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxomessung für den heteroleptischen dmPMP -Komplex.	301
8.15	NMR-Spektrum zum heteroleptischen Kupfer(I)-Komplex mit PMP -Liganden in CDCl_3	302
8.16	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP2	302
8.17	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP3	303
8.18	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP1 nach 1 h.	303
8.19	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP2	304
8.20	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP2 nach 1 h.	304
8.21	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP3	305
8.22	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem TMP3 nach 1 h.	305
8.23	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP2	306
8.24	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP3	306
8.25	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP1 nach 1 h.	307
8.26	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP2	307

8.27	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP2 nach 1 h.	308
8.28	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP3	308
8.29	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem TMP3 nach 1 h.	309
8.30	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP2	309
8.31	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP3	310
8.32	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP1 nach 1 h.	310
8.33	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP1 nach 3 h.	311
8.34	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP1 nach 3 h.	311
8.35	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP2 nach 1 h.	312
8.36	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP2 nach 1 h.	312
8.37	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP2 nach 3 h.	313
8.38	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP2 nach 3 h.	313
8.39	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP3 nach 1 h.	314
8.40	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP3 nach 1 h.	314
8.41	^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP3 nach 3 h.	315
8.42	^{13}C -NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem TMP3 nach 3 h.	315
8.43	Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxo-Messung für den TMP2 -Komplex.	316
8.44	Experimentelles und theoretisch berechnetes UV/vis-Spektrum für die Peroxo-Messung für den TMP3 -Komplex.	316
8.45	Theoretisch berechnetes IR-Spektrum des CO-Komplexes mit PMP als Liganden.	317

8.46	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) dmpzma PF ₆	318
8.47	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma ClO ₄	318
8.48	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma PF ₆ nach 1 h.	319
8.49	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem dmpzma PF ₆	319
8.50	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) dmpzma PF ₆ nach 1 h.	320
8.51	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem pzma ClO ₄	320
8.52	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma ClO ₄ nach 1 h.	321
8.53	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) dmpzma PF ₆	321
8.54	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma ClO ₄	322
8.55	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma PF ₆ nach 1 h.	322
8.56	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem dmpzma PF ₆	323
8.57	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) dmpzma PF ₆ nach 1 h.	323
8.58	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem pzma ClO ₄	324
8.59	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma ClO ₄ nach 1 h.	324
8.60	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem dmpzma	325
8.61	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem pzma ClO ₄	325
8.62	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma PF ₆ nach 1 h.	326
8.63	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem pzma PF ₆ nach 3 h.	326
8.64	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzma PF ₆ nach 3 h.	327

8.65	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem dmpzmaPF₆ nach 1 h.	327
8.66	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) dmpzmaPF₆ nach 1 h.	328
8.67	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem dmpzmaPF₆ nach 3 h.	328
8.68	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) dmpzmaPF₆ nach 3 h.	329
8.69	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem pzmaClO₄ nach 1 h.	329
8.70	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzmaClO₄ nach 1 h.	330
8.71	¹ H-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem pzmaClO₄ nach 3 h.	330
8.72	¹³ C-NMR-Spektrum der katalytischen Oxygenierung von 4-MeOP-H mit dem Modellsystem Cu(MeCN) pzmaClO₄ nach 3 h.	331
8.73	DFT-Rechnung für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit des pzea -Ligandendesign mit Propylkette - 1 <i>H</i> -Pyrazol.	331
8.74	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 2,4-DTBP-H mit dem Kupfer(I)- bdmpzea -Komplex.	332
8.75	Tieftemperatur-UV/vis-Spektren mit dem Kupfer(I)- bdmpzea -Komplex.	332
8.76	DFT-Rechnungen zum unmethylierten L_{ethin}3N -System.	333
8.77	DFT-Rechnungen zum L_{ethin}3N -System mit einem Pyrazol-N-Donor.	333
8.78	UV/vis-Spektren der katalytischen Oxygenierung von 3-TBP-H mit dem Kupfer(I)- L_{ethin}3N -Komplex.	334
8.79	Tieftemperatur-UV/vis-Spektren Kupfer(I)- L_{ethin}3N -Komplex nach Methode 3.	334
8.80	Tieftemperatur-UV/vis-Spektren Kupfer(I)- L_{ethin}3N -Komplex nach Methode 4.	335
8.81	¹³ C-NMR für den Liganden L_{ethin}benz3N	335
8.82	HR-ESI-Massenspektrum für den Liganden L_{ethin}benz3N ; Gesamtspektrum.	336
8.83	HR-ESI-Massenspektrum für den Liganden L_{ethin}benz3N ; Peak 1.	336
8.84	HR-ESI-Massenspektrum für den Liganden L_{ethin}benz3N ; Peak 2.	337

10 Publikationsliste, Tagungsbeiträge, Lebenslauf und Sonstiges

10.1 Publikationen

1. J. Schottenheim, C. Gernert, B. Herzigkeit, J. Krahmer, F. Tuczek
„Catalytic Models of Tyrosinase: Reactivity Differences between Systems Based on Mono- and Binucleating Ligands“
Eur. J. Inorg. Chem. **2015**, *21*, 3501–3511, DOI: 10.1002/ejic.201500029.
2. J. N. Hamann, B. Herzigkeit, R. Jurgeleit, F. Tuczek
„Small-molecule models of tyrosinase: From ligand hydroxylation to catalytic monooxygenation of external substrates“
Coord. Chem. Rev. **2017**, *334*, 54-66, DOI: 10.1016/j.ccr.2016.07.009.
3. B. Herzigkeit, B. M. Flöser, T. A. Engesser, C. Näther, F. Tuczek
„Tyrosinase model systems supported by pyrazolylmethylpyridine ligands: electronic and steric factors influencing the catalytic activity and impact of complex equilibria in solution“
Eur. J. Inorg. Chem. **2018**, *26*, 3058-3069, DOI: 10.1002/ejic.201800319.
4. B. Herzigkeit, B. M. Flöser, N. E. Meißner, T. A. Engesser, F. Tuczek
„Click. Coordinate. Catalyze. Using CuAAC Click Ligands in Small-Molecule Model Chemistry of Tyrosinase“
ChemCatChem **2018**, *10*, 5402-5405, DOI: 10.1002/cctc.201801606.
5. B. Herzigkeit, R. Jurgeleit, B. M. Flöser, N. E. Meißner, T. E. Engesser, C. Näther, F. Tuczek
„Employing linear tridentate ligands with pyrazole endgroups in catalytic tyrosinase model chemistry: Does hemilability matter?“
Eur. J. Inorg. Chem. **2019**, *17*, 2258-2266, DOI: 10.1002/ejic.201900242.

10.2 Tagungsbeiträge

1. GDCh-Wissenschaftsforum 2015, Poster

„Biomimetic *N*-donor Chelate Ligands for Catalytic Tyrosinase Model Systems “
Dresden, 2015.

2. 12. Koordinationschemie-Treffen 2016, Poster

„Biomimetic *N*-donor Chelate Ligands for Catalytic Tyrosinase Model Systems “
Kiel, 2016.

3. 18. Wöhler-Tagung 2016, Poster

„Mono- and binuclear Model Systems of Tyrosinase and Catechol Oxidase: Synthetic and Spectroscopic Studies with various *N*-Donor Ligands “
Berlin, 2016.

4. Bioanorganisches Symposium 2016, Aachen, Poster

„Mono- and binuclear Model Systems of Tyrosinase and Catechol Oxidase: Synthetic and Spectroscopic Studies with various *N*-Donor Ligands “
Aachen, 2016.

5. GDCh-Wissenschaftsforum 2017, Poster

„Small-molecule Model Systems of Tyrosinase and Catechol Oxidase: Synthetic and Spectroscopic Studies with various *N*-Donor Ligands“
Berlin, 2017.

6. AC-Kolloquium des Anorganischen Instituts der CAU Kiel, Vortrag

„Modellsysteme der Tyrosinase: Von mono- zu binuklearen Kupfer(I)-Komplexen“
Kiel, 2018.

7. International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018), Poster

„Small-molecule Model Systems of Tyrosinase: Synthetic and Spectroscopic Studies with various *N*-Donor Ligands“
Sendai, 2018.

8. 15. Koordinationschemie-Treffen 2019, Vortrag

„Small-molecule Model Systems of Tyrosinase: Synthetic and Spectroscopic Studies with various *N*-Donor Ligands“
München, 2019.

10.2.1 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Benjamin Herzigkeit
Geburtsdatum: 06.05.1989
Geburtsort: Brunsbüttel
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1995-1999: Grundschule Neufeld
1999-2008: Gymnasium Marne
2008-2009: Freies Soziales Jahr bei der Arbeiterwohlfahrt in Heide

Hochschulstudium

10/2009-10/2012: Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tuczek
am Institut für Anorganische Chemie mit dem Thema:
„Funktionalisierte salten-Liganden und deren Eisen(III)-Komplexe für die Oberflächenfixierung“

10/2012-08/2014: Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Masterarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tuczek
am Institut für Anorganische Chemie mit dem Thema:
„Katalytische Modellkomplexe der Tyrosinase: Synthetische und spektroskopische Studien“

Promotion

09/2014-03/2019: Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Tuczek
am Institut für Anorganische Chemie mit dem Thema:
Katalytische Modellsysteme der Tyrosinase: Synthetische und spektroskopische Studien an mono- und binuklearen Kupfer(I)-Komplexen

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Benjamin Herzigkeit, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Katalytische Modellsysteme für die Tyrosinase: Synthetische und spektroskopische Studien an mono- und binuklearen Kupfer(I)-Komplexen“ ohne unzulässige Hilfe Dritter und unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten, Konzepte und Aussagen sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen, und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Tagungsbeiträgen vorgestellt bzw. veröffentlicht. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den

M. Sc. Benjamin Herzigkeit

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den letzten Jahren bei meiner Promotion unterstützt haben.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tuczek für die Möglichkeit an einem herausfordernden und interessanten Thema zu forschen. Vielen Dank für die vielen fachlichen Ratschläge, Anregungen und das Vertrauen in mich.

Ich möchte mich ebenso ausdrücklich bei Herrn Prof. Dr. Christian Näther für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die Auswertung zahlreicher Einkristallstrukturdaten bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich auch nachdrücklich bei Herrn Dr. Tobias A. Engesser bedanken für die lehrreichen fachlichen Diskussionen über die Kupferchemie und die Ratschläge beim Schreiben der Veröffentlichungen.

Bei Herrn Dr. Jan Kraemer möchte ich mich für die Aufnahme dutzender NMR-Spektren bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Frau Stephanie Pehlke, Frau Jaqueline Pick und Frau Helga Ofterdinger aus der spektroskopischen Abteilung der Anorganischen Chemie für zahlreiche Messungen bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Inke Jeß für die Einkristallstrukturmessungen bedanken.

Für die Aufnahme von zahlreichen NMR- und MS-Messungen möchte ich mich bei Frau Marion Höftmann, Herrn Holger Franzen, Frau Gitta Kohlmeyer-Yilmaz, Herrn Dirk Meyer, Frau Silke Rühl und Herrn Rolf Schmied aus der spektroskopischen Abteilung aus der Organischen Chemie bedanken.

Für die tolle Zeit im Labor und die hervorragende Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei meinen Kolleginnen Dr. Franziska Wendt, Dr. Jessica N. Hamann, Ramona E. Jurgeleit und Rebecca S. Schneider bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die konstruktiven wissenschaftlichen Diskussionen.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Bachelorstudent Jannik Junge und Bachelorstudentin Nadja E. Meißner sowie meinen Praktikantinnen Anna Wolf und Karolina-Theresa Neumann für die Zusammenarbeit danken.

Ausdrücklich möchte ich mich noch bei Benedikt M. Flöser für die zahlreichen DFT-Rechnungen bedanken.

Für die tolle Zeit in Japan möchte ich mich bei Dr. Nadja Stucke bedanken.

Für das Korrekturlesen möchte ich mich bei Ellen Fast, Ramona E. Jurgeleit und Rebecca S. Schneider bedanken.

Ein besonderes Dankeschön gilt Ellen Fast und meiner Familie für die Unterstützung während der gesamten Zeit meines Studiums und meiner Promotion.