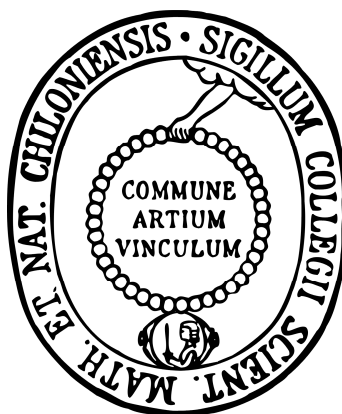


Synthetische Modellierung
kupferkatalysierter Enzym-Reaktionen
und
Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-
Spektrometers mit schwingungsentkoppeltem,
drehbarem Pulse-Tube Kryostaten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel



vorgelegt von

Malte Rolff

Kiel, 2010

Referent: Prof. Dr. F. Tucek
Korreferent: Prof. Dr. W. Bensch
Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2010
Zum Druck genehmigt: 06.12.2010

Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Felix, qui quod amat defendere fortiter audet.

(Publius Ovidius Naso, Amores)

Kurzdarstellung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung mehrzähliger *N*-Donorliganden und derer Kupferkomplexe, die als biomimetische Systeme zum besseren Verständnis der Reaktivität von kupferhaltigen Enzymen (speziell: Tyrosinase) dienen.

Die Tyrosinase katalysiert in zwei Schritten die Umwandlung von Phenolen über Catechole (aromatische Hydroxylierung) zu den entsprechenden *o*-Chinonen (Zweielektrorenoxidation). Mit Hilfe von geeigneten Modellsystemen wurden hauptsächlich drei Aspekte untersucht:

- 1) Lässt sich die aromatische Hydroxylierung durch *o*-Hydroxylierung eines Chelatliganden, der zusätzlich eine phenolische Funktion als potentiell Substrat enthält, nachahmen?
- 2) Wie lässt sich bei Tyrosinase-Modellsystemen die (als unerwünschte Nebenreaktion) auftretende benzyliche Hydroxylierung unterdrücken?
- 3) Wie muss ein System beschaffen sein, damit es katalytisch externe phenolische Substrate in die entsprechende *o*-Chinone überführt wie das Enzym?

Vor allem die Untersuchung eines katalytischen Modellsystems ist für die Aufklärung der Tyrosinase-Reaktion essentiell. In dieser Arbeit konnten u.a. verschiedene katalytische Systeme dargestellt und studiert werden. Insbesondere wurden sterische und elektronische Faktoren definiert, die ein Tyrosinase-Modell zu katalytischer Aktivität befähigen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau eines schwingungskoppelten, drehbaren Vakuum-Tiefemperatur-FT-IR-Spektrometer, das eine wichtige Ergänzung zur Tiefemperatur-Raman-Spektroskopie darstellt. Zu diesem Zweck wurden ein Bruker IFS 66/v Vakuum-FT-IR-Spektrometer und ein Helium-gekühlter closed-cycle Kryostat der Firma Cryovac mit einander verbunden. Beide Komponenten wurden zur Schwingungsdämpfung auf separaten Edeltischten gelagert. Die Verbindung erfolgte zwecks Erhalt des Gerätevakuum über einen Membranbalg, dem ein baugleiches, mit dem Kryostaten verbundenes Exemplar gegenüber gesetzt wurde, um zu verhindern, dass sich Kryostat und Spektrometer unter Vakuum einander annähern. Um sowohl FIR- als auch MIR-Messungen durchführen zu können, wurde der Kryostat in einen Drehteller eingebettet.

Abstract

The first part of this thesis deals with the synthesis and characterisation of *N*-donor chelate ligands and their corresponding copper complexes. The latter are biomimetic systems enabling a better understanding of copper enzymes, especially tyrosinase.

Tyrosinases catalyze the two step conversion of phenols via catechols (aromatic *o*-hydroxylation) into the corresponding *o*-quinones (subsequent two electron oxidation). By means of appropriate model compounds mainly three aspects were investigated:

- 1) Can the aromatic hydroxylation be mimicked by *o*-hydroxylation of a chelate ligand carrying an additional phenolic function as a potential substrate?
- 2) How can the benzylic hydroxylation – as an undesired side-reaction – be inhibited in tyrosinase model systems?
- 3) Which constitution of a model complex is necessary for the catalytic conversion of external phenolic substrates into the analogous *o*-quinones?

Particularly the last issue, the investigation of a catalytic model system, is an essential precondition for the understanding of the tyrosinase reactions. In this dissertation different catalytic systems were synthesised and studied. Especially sterical and electronic factors determining the catalytic activity of tyrosinase models were defined.

The second part of this thesis presents the construction of a vibration decoupled, rotatable vacuum-low temperature-FT-IR spectrometer representing an important complement to low temperature Raman spectroscopy. For that purpose a Bruker IFS 66/v vacuum-FT-IR spectrometer was combined with a helium cooled closed-cycle cryostat manufactured by Cryovac. Both components were arranged on separate custom-built tables made of high-grade steel. The junction of cryostat and spectrometer under reduced pressure was facilitated via a diaphragm bellow. Another structurally identical diaphragm bellow was employed opposite to the first one and joined to the cryostat to prevent the spectrometer from lifting up towards the cryostat under reduced pressure. Furthermore, the cryostat was embedded into a rotary table to enable both FIR- and MIR-measurements.

I TEIL A – SYNTHETISCHE MODELLIERUNG KUPFERKATALYSierter ENZYM-REAKTIONEN	1
I.1 EINLEITUNG	1
I.1.1 FUNKTIONEN UND EINTEILUNG KUPFERHALTIGER ENZYME	1
I.1.2 MONONUKLEARE KUPFERENZYME	5
I.1.2.1 Dopamin- β -monooxygenase und Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase	5
I.1.2.2 Galactoseoxidase	7
I.1.3 BINUKLEARE KUPFERENZYME TYP 3	9
I.1.3.1 Hämocyanin	9
I.1.3.2 Catecholoxidase	11
I.1.3.3 Tyrosinase	13
I.1.3.4 Katalytischer Zyklus der Tyrosinase	15
I.1.3.5 Biosynthese des Melanins	17
I.1.4 KUPFERMODELLKOMPLEXE	19
I.1.5 ZIELE DIESER ARBEITEN	20
I.2 EXPERIMENTELLE SEKTION UND SYNTHESSEN	23
I.2.1 GERÄTE UND METHODEN	23
I.2.1.1 Chemikalien und Probenvorbereitung	23
I.2.1.2 Elementaranalytik	23
I.2.1.3 NMR-Spektroskopie	24
I.2.1.4 MIR-Spektroskopie	24
I.2.1.5 Raman-Spektroskopie	24
I.2.1.6 UV/VIS-Spektroskopie	25
I.2.1.7 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	25
I.2.1.8 Kristallstrukturanalytik	26
I.2.1.9 Massenspektrometrie	26
I.2.1.10 ESR-Spektroskopie	26
I.2.2 SYNTHESSEN	27
I.2.2.1 Synthese von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)perchlorat ^[70]	27
I.2.2.2 Synthese von <i>m</i> -(Brommethyl)phenol ^[71]	28
I.2.2.3 Synthese von Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]hydroxylamin ^[72]	29
I.2.2.4 Synthese von Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin Hemihydrat ^[72]	30
I.2.2.5 Synthese von <i>N</i> -(3-Hydroxyphenyl)methyl-bis-(2-picoly)amin (L4-H)	31
I.2.2.6 Synthese von <i>N</i> -(3-Hydroxyphenyl)methyl-bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin (L5-H)	33
I.2.2.7 Synthese von <i>m</i> -Methoxybenzoesäure- <i>N,N</i> -Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amid	34
I.2.2.8 Synthese von <i>N</i> -[<i>m</i> -Methoxy-(1-dideuterobenzyl)]- <i>N,N</i> -Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]-amin	36
I.2.2.9 Synthese von <i>N</i> -(2-Hydroxyphenyl)methyl-bis-(2-picoly)amin (L6-H) ^[73]	37
I.2.2.10 Synthese von (<i>N</i> -Benzyl)-bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin (L7)	39
I.2.2.11 Synthese von (<i>N</i> -Benzyl)-bis-(2-picoly)amin (L8)	40
I.2.2.12 Synthese von 2,2'-Diformylbiphenyl ^[74]	42
I.2.2.13 Synthese von (<i>N</i> -Brombenzyl)-[(2-pyrid-2-yl)ethyl]imin ^[75]	43
I.2.2.14 Synthese von 2,2'-Bis[2-(pyrid-2-yl)ethyl]iminobiphenyl (BiPh(impy) ₂)	44
I.2.2.15 Synthese von 2-[(<i>tert</i> -Butyl)iminoethylen]-(pyrid-2-in) (L1)	46
I.2.2.16 Synthese von 1,3-Di(<i>tert</i> -butylimino)propan (L2)	47
I.2.2.17 Synthese von Di(pyrid-2-yl)methan (L3) ^[68]	48
I.2.2.18 Synthese von Adipinaldehyd ^[77]	49
I.2.2.19 Synthese von 1,6-[Bis-(2-(pyrid-2-yl)ethyl)imino]hexan (BPIH)	50
I.2.2.20 Synthese von Natrium-2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolat	52
I.2.2.21 Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -chinon	53
I.2.2.22 Synthese von [Cu(L4-H)]ClO ₄	54
I.2.2.23 Synthese von [Cu(I)(L5-H)]ClO ₄	56
I.2.2.24 Synthese von [Cu(I)(L6-H)]ClO ₄	57

Inhaltsverzeichnis

I.2.2.25	Synthese von [Cu(I)(L6-H)]PF ₆	58
I.2.2.26	Synthese von [Cu(I)(L7)]ClO ₄	59
I.2.2.27	Synthese von [Cu(I)(L8)(CH ₃ CN)]ClO ₄	60
I.2.2.28	Synthese von [Cu(I)(BiPh(impy) ₂)]PF ₆	61
I.2.2.29	Synthese von [Cu(I)L1(CH ₃ CN) ₂]PF ₆	63
I.2.2.30	Synthese von [Cu(I)L2(CH ₃ CN) ₂]PF ₆	64
I.2.2.31	Synthese von [Cu(I)L3(CH ₃ CN) ₂]PF ₆	65
I.2.2.32	Synthese von [Cu(I) ₂ (BPIH)(CH ₃ CN) ₄](PF ₆) ₂	66
I.2.2.33	Synthese von [Cu(II)(L4-H)(ClO ₄)(H ₂ O)](ClO ₄)	67
I.2.2.34	Synthese von [Cu(II)(L5-H)(ClO ₄) ₂]	68
I.2.2.35	Synthese von [Cu(II)(L6-H)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂	69
I.2.2.36	Synthese von [Cu(II)L7(ClO ₄) ₂]	70
I.2.2.37	Synthese von [Cu(II)L8(ClO ₄)(H ₂ O)](ClO ₄)	71
I.3	DAS L4-H-SYSTEM	72
I.3.1	EINFÜHRUNG	72
I.3.2	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	75
I.3.3	DFT-RECHNUNGEN	79
I.3.4	SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE	84
I.3.5	ISOLIERUNG DER ORGANISCHEN PHASE	87
I.3.6	FAZIT	88
I.4	DAS L5-H-SYSTEM	90
I.4.1	EINFÜHRUNG	90
I.4.2	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	95
I.4.3	NACHWEIS VON <i>m</i> -HYDROXYBENZALDEHYD	97
I.4.4	DERIVATISIERUNG VON <i>m</i> -HYDROXYBENZALDEHYD	98
I.4.5	DFT-RECHNUNGEN	101
I.4.6	SYNTHESEVERSUCH DES ZWEIFACH DEUTERIERTEN LIGANDEN d₂-L5-H	103
I.4.7	KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II) ₂ (L7) ₂ -BIS-μ-(MEO)](ClO ₄) ₂	104
I.4.8	FAZIT	106
I.5	DAS L6-H-SYSTEM	107
I.5.1	EINFÜHRUNG	107
I.5.2	KRISTALLSTRUKTUR	110
I.5.3	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	111
I.5.4	ERZEUGUNG EINES CU(II)-PHENOXYLRADIKALKOMPLEXES	113
I.5.5	FAZIT	118
I.6	SYNTHESEVERSUCH EINKERNIGER HYDROPEROXO-KUPFER(II)KOMPLEXE	119
I.6.1	EINFÜHRUNG	119
I.6.2	KRISTALLSTRUKTUREN	120
I.6.3	UMSETZUNG DER CU(II)-KOMPLEXE MIT NEt ₃ /H ₂ O ₂	125
I.6.4	FAZIT	127
I.7	KATALYTISCHE TYROSINASE-MODELLSYSTEME	129
I.7.1	EINFÜHRUNG	129
I.7.2	DAS CU(I) ₂ BiPh(impy) ₂ -SYSTEM	136
I.7.2.1	Synthesen	136
I.7.2.2	Untersuchung der katalytischen Tyrosinase-Reaktivität	137
I.7.3	DIE SYSTEME CU(I)L1, CU(I)L2 UND CU(I)L3	139
I.7.3.1	Synthesen	139
I.7.3.2	Untersuchung der katalytischen Tyrosinase-Reaktivität	139
I.7.3.3	Stöchiometrische Oxygenierung von DTBP-H in Gegenwart von Cu(I)L1 und NEt ₃	145
I.7.3.4	Titration von 4 mit DTBP-H und NEt ₃	152
I.7.3.5	Isolierung und Charakterisierung von Verbindung 4'	153
I.7.3.6	Kinetik des Hydroxylierungs-Schrittes	158
I.7.4	DAS CU(I) ₂ BPIH-SYSTEM	162
I.7.5	FAZIT	163

Inhaltsverzeichnis

II TEIL B - AUFBAU EINES TIEFTEMPERATUR-FT-IR-SPEKTROMETERS MIT SCHWINGUNGSENTKOPPELTEM, DREHBAREM PULSE-TUBE KRYOSTATEN	166
II.1 EINLEITUNG	166
II.1.1 INFRAROTSPEKTROSKOPIE IN DER BIOANORGANIK	166
II.1.2 FOURIER-TRANSFORM TECHNIK	168
II.1.3 KONZEPTION DES AUFBAUS	171
II.2 KONSTRUKTION DER BAUGRUPPEN	172
II.2.1 KONSTRUKTION DES SPEKTROMETERDECKELS	175
II.2.2 KONSTRUKTION DES UNTEREN TISCHES FÜR DAS IR-SPEKTROMETER	176
II.2.3 KONSTRUKTION DES OBEREN TISCHES FÜR DEN KRYOSTATEN	178
II.2.4 OBERE MEMBRANBALGKONSTRUKTION	180
II.2.5 UNTERE MEMBRANBALGKONSTRUKTION	181
II.3 PROBLEME BEIM KÜHLVORGANG	183
II.4 FAZIT	185
III LITERATUR	186
IV ANHANG	191
IV.1 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)(ClO₄)(L4-H)(H₂O)]ClO₄	191
IV.2 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)(L6-H)(CH₃CN)](ClO₄)₂	200
IV.3 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)(L6)Cl]	206
IV.4 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)₂(L6)₂](PF₆)₂	210
IV.5 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)(L7)](ClO₄)₂	214
IV.6 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)₂(L7)₂-BIS-μ-(MEO)](ClO₄)₂	220
IV.7 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)(L8)(H₂O)](ClO₄)₂	225
IV.8 KRISTALLSTRUKTUR VON [Cu(II)(L8)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂	230
IV.9 TECHNISCHE ZEICHNUNGEN FÜR DAS TIEFTEMPERATUR-IR-SPEKTROMETER	239
IV.9.1 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DEN SPEKTROMETERDECKEL	239
IV.9.2 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE GROßEN BETONSOCKEL	240
IV.9.3 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE FLANSCHPLATTEN	241
IV.9.4 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE FLANSCHPLATTEN MIT GEWINDE	242
IV.9.5 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DAS ROHRGESTELL DES GROßEN TISCHES	243
IV.9.6 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE GROßE TISCHPLATTE	244
IV.9.7 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DEN DREHTELLER	245
IV.9.8 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DEN MESSING-LAGERTELLER	246
IV.9.9 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE KLEINEN BETONSOCKEL	247
IV.9.10 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DAS ROHRGESTELL DES KLEINEN TISCHES	248
IV.9.11 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE KLEINE TISCHPLATTE	249
IV.9.12 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DEN OBEREN MEMBRANBALG	250
IV.9.13 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE BAUGRUPPE UNTERE MEMBRANEINHEIT	251
IV.9.14 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DEN BODEN DES UNTEREN BALGES	253
IV.9.15 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE STANGEN DER UNTEREN MEMBRANEINHEIT	254
IV.9.16 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DEN STÜTZTELLER DER UNTEREN MEMBRANEINHEIT	255
IV.9.17 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE FLASCHPLATTE DES UNTEREN BALGES	256
IV.9.18 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DEN FLANSCH DES UNTEREN BALGES	257
IV.9.19 TECHNISCHE ZEICHNUNG FÜR DIE POLYETHYLEN-FENSTER	258

I Teil A – Synthetische Modellierung kupferkatalysierter Enzym-Reaktionen

I.1 Einleitung

I.1.1 Funktionen und Einteilung kupferhaltiger Enzyme

Die Bioanorganik beschäftigt sich als interdisziplinäre Wissenschaft mit Naturstoffen, für deren physiologische Funktion anorganische Elemente eine wichtige Rolle spielen. Eine wichtige Klasse dieser Verbindungen sind die Metalloenzyme, die für die Biokatalyse der verschiedensten biochemischen Prozesse Metallkationen als häufig unabdingbaren Bestandteil ihrer aktiven Zentren benötigen.^[1]

Auch das Kupfer ist mit einem Gehalt von 80 – 120 mg / 70 kg Körpergewicht im menschlichen Organismus ein essentielles Spurenelement, da es als Cofaktor in verschiedenen Enzymen hauptsächlich Redoxprozesse katalysiert (siehe Abbildung I.1.1).^[2, 3]

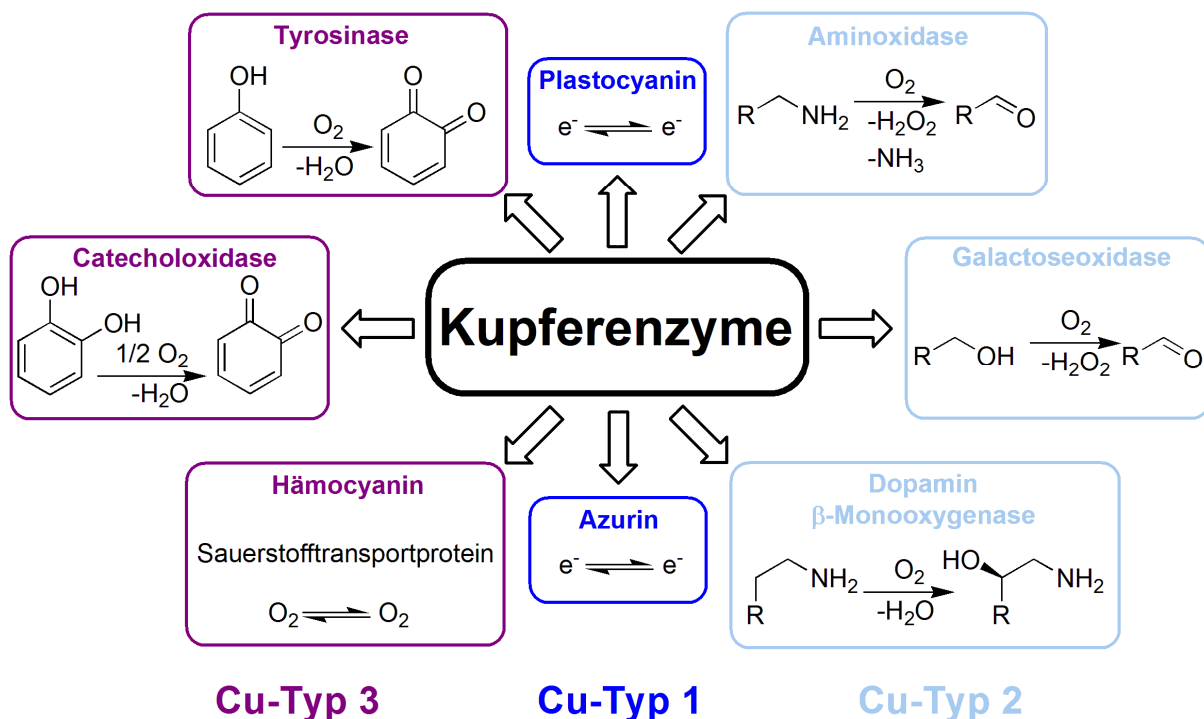


Abbildung I.1.1: Die Funktionen verschiedener Kupferenzyme, unvollständige Auswahl.^[3]

Auffällig ist hierbei, dass proteingebundenes Kupfer hauptsächlich Reaktionen im Metabolismus von Sauerstoff und N/O-Verbindungen (Nitrit und Distickstoffmonoxid) kataly-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

siert und dabei häufig mit anorganischen und organischen Radikalen wie Superoxid-Ionen, Nitrosyl- und Tyrosyl-Radikalen sowie Semichinonen assoziiert ist.^[4] Des Weiteren zeigt sich, dass viele Kupferproteine vergleichbare Funktionalitäten wie korrespondierende Eisenproteine besitzen (siehe Tabelle I.1.1).^[1, 5]

Funktion	Eisen-Protein (h: Häm-System) (nh: nicht-Häm-System)	Kupfer-Protein
Oxygenierung	Cytochrom P-450 (h)	Tyrosinase
Elektronenübertragung	Cytochrome (h)	Cu-Typ1 Proteine, z.B. Plastocyanin
O ₂ -Transport	Hämoglobin (h) Hämerythrin (nh)	Hämocyanin
Oxidase-Aktivität	Peroxidasen (h)	Amin-Oxidasen
Antioxidationsfunktion	Peroxidasen (h)	(Cu, Zn)-Superoxid-Dismutase
Nitrit-Reduktion	Hämhaltige Nitritreduktase (h)	Cu-haltige Nitritreduktase

Tabelle I.1.1: Ausgewählte Beispiele für die Korrespondenz von Eisen- und Kupferproteinen.^[1]

Da im Meerwasser Cu²⁺-Ionen deutlich besser löslich sind als Cu⁺-Ionen, wurde das Kupfer erst mit steigender biogener Sauerstoffproduktion im Laufe der Erdgeschichte bioverfügbar, wohingegen beim Eisen die niedervalenten Fe²⁺-Ionen besser in Salzwasser löslich sind als die Fe³⁺-Ionen und somit evolutionsgeschichtlich früher für bioanorganische Verbindungen zur Verfügung standen.^[6] Somit lässt sich Kupfer oftmals extrazellulär, Eisen hingegen überwiegend intrazellulär finden.^[1]

Aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften in der oxidierten Form (Cu²⁺, d⁹-Konfiguration) wurden die Kupferzentren klassischerweise in drei verschiedene Typen unterteilt, jedoch unterscheidet man heute bis zu sieben verschiedene Arten von Kupferzentren.^[7, 8]

1. „Blaue“ Kupferproteine (Typ 1): Diese Enzyme verdanken ihre tief blaue Farbe in der oxidierten Form einer intensiven Absorption ($\epsilon \approx 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei ca. 600 – 630 nm, hervorgerufen durch einen starken Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) vom Schwefelatom eines Thiolat-Liganden zum Cu(II)-Zentralatom.^[9] Zwei Vertreter der Cu-Typ 1 Proteine, die hauptsächlich reversible Elektronentransfer-Prozesse vermitteln, sind das Plastocyanin, das als Elektronenüberträger zwischen Cytochrom b/f-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Komplex und Photosystem I fungiert, und das Azurin (Arsenat-Reduktase), das in vielen Bakterien vorkommt.^[10-12]

2. „Normale“ Kupferproteine (Typ 2): Cu-Typ 2 Enzyme sind in ihrer oxidierten Form schwach blau gefärbt, da sie im Gegensatz zu den Cu-Typ 1 Vertretern keine LMCT, sondern nur schwache Laporte-verbotene d-d-Übergänge aufweisen. Der Name „normales Kupfer“ liegt in den ESR-Eigenschaften begründet, die denen von niedermolekularen Cu(II)-Komplexen mit O- und N-Atom-Donoren ähneln. Diese Zentren katalysieren die verschiedensten Redoxprozesse und kommen in Cu,Zn-Superoxid-Dismutasen, Monooxygenasen (mit je zwei ungekoppelten Cu-Typ 2 Zentren, z.B. Dopamin- β -monooxygenase) und Oxidasen/Reduktasen (z.B. Galactoseoxidase) vor.^[13-15]
3. Gekoppelte, binukleare Kupferproteine (Typ 3): Diese Proteine binden jeweils zwei Kupferionen, die in der *oxy*-Form über ein Peroxid in μ - η^2 : η^2 -Geometrie verbrückend koordiniert werden. Im Gegensatz zu den Typ 2 Monooxygenasen, die über zwei ungekoppelte, einkernige Kupferzentren verfügen, sind die zwei Kupferionen von Cu-Typ 3 Proteinen stark antiferromagnetisch gekoppelt.^[7] Somit weisen sie einen Spin von $S = 0$ und kein Signal im ESR-Spektrum auf.^[8] Stattdessen zeigen sie ein signifikantes UV-Spektrum mit einer starken Absorption bei knapp 350 nm ($\epsilon = 6500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die einem $\text{O}_2^{2-} (\pi^*_o) \rightarrow \text{Cu(II)}$ LMCT zugeordnet wird, und einer weiteren schwächeren Absorption bei ca. 580 nm ($\epsilon = 450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), welche einem $\text{O}_2^{2-} (\pi^*_v) \rightarrow \text{Cu(II)}$ LMCT entspricht.^[16] Die Funktionen der drei wichtigsten Vertreter dieser Klasse von Enzymen sind Sauerstofftransport (Hämocyanin), Oxidaseaktivität (Catecholoxidase und Tyrosinase) und Oxygenaseaktivität (Tyrosinase).^[17]
4. Cu-Typ 4: In der Regel bestehen diese Zentren aus je einem Typ 2 und Typ 3 Zentrum, die zusammen einen dreieckig angeordneten Cluster aus den drei Kupferionen bilden. In manchen Fällen können diese Proteine zusätzlich noch ein oder mehrere Cu-Typ 1 Zentren enthalten. Beispiele für Enzyme mit Typ 4 Zentrum sind die Laccase, die Ascorbat-Oxidase und das Caeruloplasmin.^[8]
5. Gemischt-valente Kupferzentren (Cu_A): Bei dieser Klasse von Kupferzentren werden zwei Kupferionen mit einer durchschnittlichen Oxidationszahl von 1.5 in der oxidier-

ten Form über zwei Cystein-Thiolate verbrückt. Das sehr charakteristische ESR-Spektrum dieser purpurfarbenen Enzyme zeigt ein Siebenlinien-Muster. Cu_A Zentren, die sich beispielsweise in der Cytochrom *c*-Oxidase und in der Distickstoffmonoxid-Reduktase befinden, ermöglichen weitreichende Elektronentransferprozesse.^[18-20]

6. Gekoppelte Eisen-Kupfer-Zentren (Cu_B): In diesem Zentrum der Cytochrom *c*-Oxidase, das die Vier-Elektronen-Reduktion von O_2 zu Wasser vermittelt, wird ein mononukleares Kupferion von drei Histidin-Stickstoffdonoratomen trigonal-pyramidal koordiniert. Die freie vierte Koordinationsstelle ist auf die freie Koordinationsstelle eines Häm-Eisenzentrums gerichtet, so dass die beiden Metalle im oxidierten Zustand stark antiferromagnetisch mit einander koppeln. Man vermutet, dass die Kopplung über eine verbrückende Sauerstoffspezies ermöglicht wird.^[18, 19]
7. Tetranukleare Kupferzentren (Cu_Z): Dieses Zentrum wurde ebenso wie Cu_A in der Distickstoffmonoxid-Reduktase gefunden und ist an der Reduktion von N_2O zu N_2 beteiligt. Drei der vier Kupferzentren sind von je zwei Histidinen koordiniert, das vierte Kupferzentrum als potentielle Substratbindungsstelle nur von einem Histidin. Die vier Kupferionen werden über ein Schwefelatom verbrückt. Da das Vierlinien-Muster im ESR-Spektrum sowohl durch einen $\text{Cu(I)}_3\text{Cu(II)}$ - als auch einen Cu(I)Cu(II)_3 -Oxidationszustand zu erklären sein könnte, gelten die Valenzen der Kupferionen als bislang ungeklärt.^[20]

Obwohl diese Einteilung auf spektroskopischen Eigenschaften basiert, spiegelt sich darin auch eine klar erkennbare Aufgabenverteilung der verschiedenen Kupferzentren in der Natur wider.^[7] An dieser Stelle sei erwähnt, dass es z.B. mit der partikulären Methanmonooxygenase (pMMO) kupferhaltige Proteine gibt, die bislang aufgrund mangelnder struktureller Informationen noch nicht klassifiziert werden konnten.^[21-23] In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Rosenzweig und Mitarbeitern konnte allerdings gezeigt werden, dass es sich bei dem aktiven Zentrum der pMMO um ein Kupferzentrum handelt.^[24]

In den nächsten beiden Kapiteln wird zunächst (exemplarisch für mononukleare Kupferenzyme) näher auf Cu-Typ 2 Proteine, anschließend (exemplarisch für mehrkernige Kupferenzyme) detailliert auf die Cu-Typ 3 Proteine eingegangen.

I.1.2 Mononukleare Kupferenzyme

I.1.2.1 Dopamin- β -monooxygenase und Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase

Die beiden bekanntesten Vertreter der mononuklearen Monooxygenasen sind die Dopamin- β -monooxygenase (D β M) und die Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM).^[14] Das erste Enzym ist ein Tetramer, dessen Untereinheiten eine Molmasse von 70 kDa und jeweils zwei Cu-Typ 2 Zentren aufweisen. Das zweite Protein ist die intensiver untersuchte der zwei Untereinheiten des übergeordneten Enzyms Peptidylglycin- α -amidierende Monooxygenase (PAM) und besitzt ebenfalls zwei Cu-Typ 2 Zentren.^[25]

Im Gegensatz zu den Cu-Typ 3 Enzymen sind die beiden Kupferionen räumlich weit voneinander entfernt und ungekoppelt. Sowohl PHM, die Peptide posttranslational modifiziert, als auch D β M, die Dopamin in der Adrenalinbiosynthese zu Noradrenalin umwandelt, katalysieren aliphatische Hydroxylierungen externer Substrate (siehe Abbildung I.1.2).^[7]

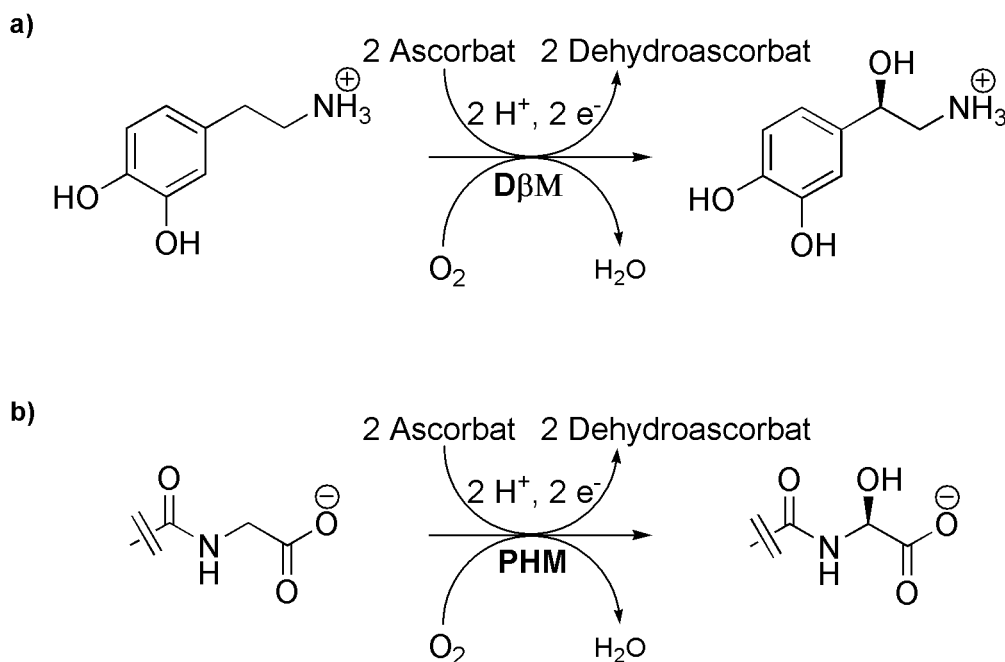


Abbildung I.1.2: Substratumsetzungen von a) D β M und b) PHM.^[7]

Einen großen Beitrag zum mechanistischen Verständnis dieser beiden Enzyme lieferte die Bestimmung einer Kristallstruktur einer sauerstoffgebundenen Form von PHM mit koordiniertem Substrat (siehe Abbildung I.1.3).^[25]

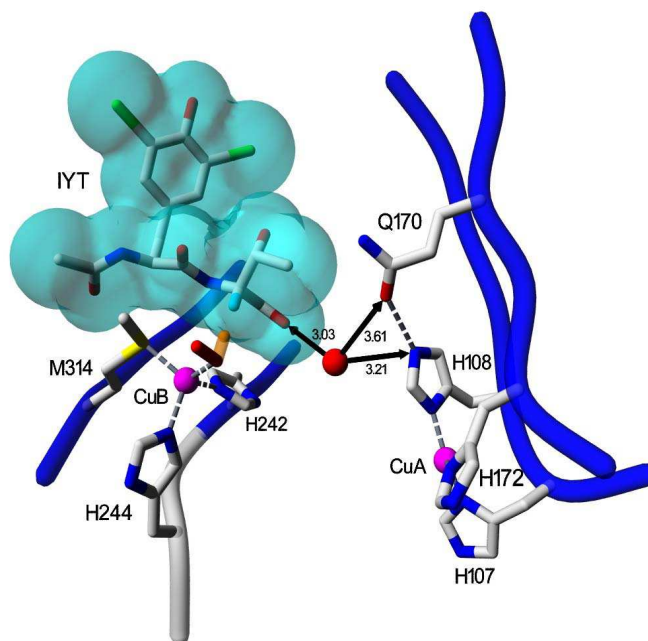


Abbildung I.1.3: Aktives Zentrum von PHM mit den zwei Kupferatomen (violett) und einem gebundenen Substratanalogon (IYT, cyan). Disauerstoff (roter Balken) ist end-on terminal (η^1) als Superoxid an Cu_B koordiniert und kann prinzipiell auf ein H-Atom des IYT (hellblau) hin rotieren (orange), um eine H-Abstraktion zu verursachen (s. Text). Stickstoffatome blau, Schwefel gelb, Iod grün, Sauerstoff rot.^[7, 26]

Diese zeigt, dass der Disauerstoff in einer end-on (η^1) Geometrie an das Kupferzentrum koordiniert, die auf ein radikalisches Superoxid-Anion als reaktive Sauerstoffspezies schließen lässt (vergleiche hierzu die verschiedenen mononuklearen Cu-O_2 -Addukte in Abbildung I.1.4).

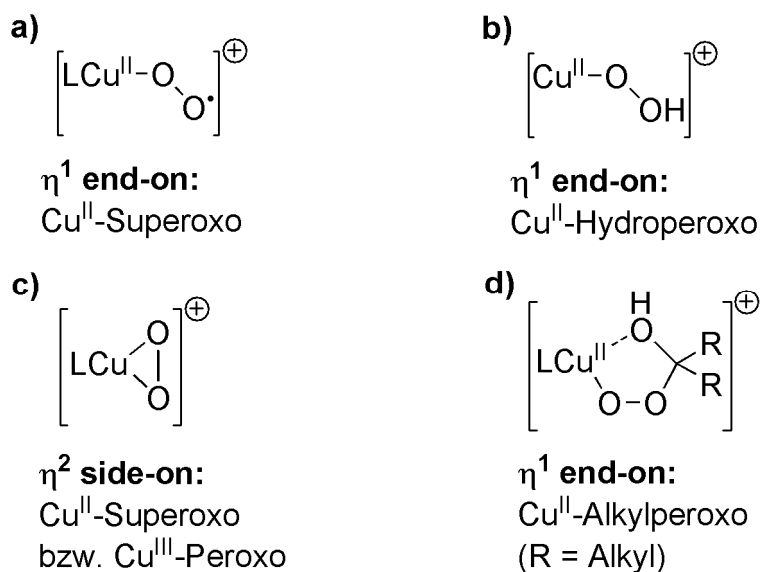


Abbildung I.1.4: Verschiedene Cu-O_2 -Intermediate a) – d).^[7]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Aufgrund dieser Kristallstruktur postulierten die Autoren einen Mechanismus, den sie jedoch zwei Jahre später – basierend auf DFT-Rechnungen – wieder modifizierten (siehe Abbildung I.1.5).^[27] Als erster Schritt wurde die zeitgleiche Übertragung von einem Elektron und einem Proton formuliert, so dass sich eine Cu(II)-Hydroperoxo-Spezies ausbildet.

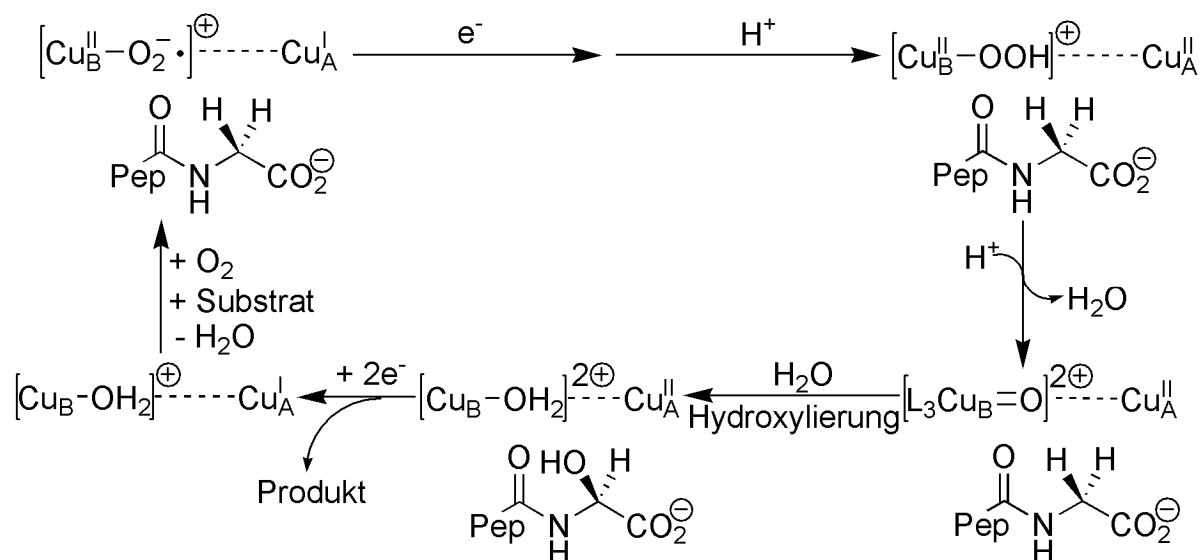


Abbildung I.1.5: Von Amzel *et al.* postulierter (überarbeiteter) Mechanismus für die benzyliche Hydroxylierung durch PHM.^[27]

Der Hydroperoxoligand spaltet sich dann heterolytisch unter Ausbildung von Wasser (unter Aufnahme eines Protons) und einer hochvalenten Kupfer-Sauerstoff-Spezies, welche als $[\text{L}_3\cdot^+\text{Cu}(\text{II})-\text{O}\cdot]^{2+}$ formuliert wurde (L = Liganden). Diese reaktive Spezies hydroxyliert dann das Substrat analog zur sogenannten „compound 1“ aus dem Häm-Protein Cytochrom P-450.^[28-30] Nach Reduktion der beiden Kupferzentren und Abspaltung des Substrats ist der Katalysezyklus wieder geschlossen.

Es gibt noch einige andere mögliche mechanistische Szenarien für diesen Katalysezyklus, die sich jedoch nur geringfügig von dem Mechanismus von Amzel *et al.* unterscheiden.^[31-33]

I.1.2.2 Galactoseoxidase

Die Galactoseoxidase ist eine Cu-Typ 2 Oxidase mit einer Molmasse von 68.5 kDa, die die Oxidation von Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden (insbesondere im

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Galactose-Metabolismus) in Pilzen katalysiert.^[1, 34] Hierbei wird ein O-Atom aus Disauerstoff in das Substrat eingebaut, das andere O-Atom zu Wasserstoffperoxid reduziert (siehe Abbildung I.1.6).

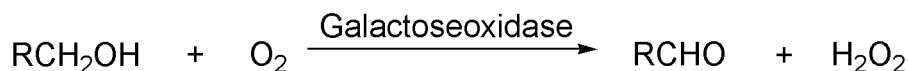


Abbildung I.1.6: Durch Galactoseoxidase katalysierte Oxidation von Alkoholen.

Es handelt sich also um ein einkerniges Kupferenzym, das eine Zweielektronenübertragung vollführen kann. Diese Reaktivität ist überwiegend bei den zweikernigen Cu-Typ 3 Enzymen bekannt, wohingegen die meisten Cu-Typ 2 Proteine wie z.B. die Superoxid-Dismutase nur Einelektronen-Prozesse katalysieren.^[35] Die Fragestellung, wie das Enzym das zweite Elektronenäquivalent übertragen kann, war lange Zeit Auslöser kontroverser Diskussionen.

Ein Durchbruch in den Forschungen zu diesem Enzym konnte 1991 durch die Bestimmung einer Kristallstruktur der Galactoseoxidase in einer Auflösung von 1.7 Å erzielt werden.^[15] Diese zeigte ein Kupfer(II)-Zentrum in quadratisch-pyramidaler Koffiguration, das als Liganden neben zwei äquatorialen Histidinen, einem schwach gebundenen axialen Tyrosin und der Substratbindungsstelle in äquatorialer Position ein ungewöhnliches Tyrosin/Tyrosylradikal-System (Tyr272) aufweist (siehe Abbildung I.1.7).^[36]

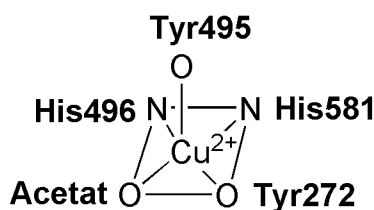


Abbildung I.1.7: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums von Galactoseoxidase bei pH = 4.5.^[15]

Dieses Tyr272 ist in *o*-Position zur Hydroxygruppe kovalent mit dem Schwefelatom eines Cysteinrestes (Cys228) verknüpft. Somit besitzt die Galactoseoxidase neben dem Kupferzentrum mit Tyr272 noch ein zweites Redoxzentrum, das für die Übertragung des zweiten Elektrons verantwortlich ist. Hieraus ergeben sich drei mögliche Oxidationszustände des aktiven Zentrums:^[35] als höchster Oxidationszustand und reaktive Spezies des aktiven Zentrums Cu(II) mit Tyrosin-Radikal, als mittlerer Oxidationszustand Cu(II) mit Tyrosin (im Gleichgewicht mit Cu(I) + Tyrosinradikal) und als niedrigste Oxidationsstufe Cu(I) plus Tyrosin.

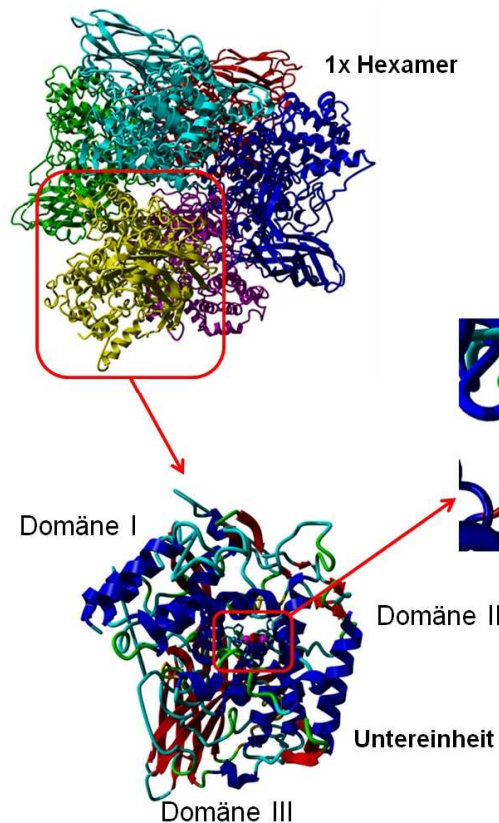
I.1.3 Binukleare Kupferenzyme Typ 3

I.1.3.1 Hämocyanin

Das Hämocyanin fungiert als Sauerstoff-Transportprotein in einigen Arten der Mollusken (auch Weichtiere genannt, z.B. Schnecken, Muscheln, Kopffüßer) und Arthropoden (Stamm der Gliederfüßer wie Spinnen und Krebse). Somit übernimmt es die gleiche Funktion wie das Nicht-häm-Eisenprotein Hämerythrin und das Häm-Eisenprotein Hämoglobin, das überwiegend in Wirbeltieren vorkommt. Niedere Organismen verwenden für die O₂-Koordination also hauptsächlich zweikernige Metallzentren, wohingegen die höheren atmen-den Lebewesen für diese Aufgabe mononukleare Eisenkomplexe des Protoporphyrins IX nutzen.^[1]

Die Hämocyanine von Arthropoden und Mollusken zeigen signifikante Unterschiede in ihrer Struktur (siehe Abbildung I.1.8).^[37, 38]

Arthropoden Hämocyanin



Mollusken Hämocyanin

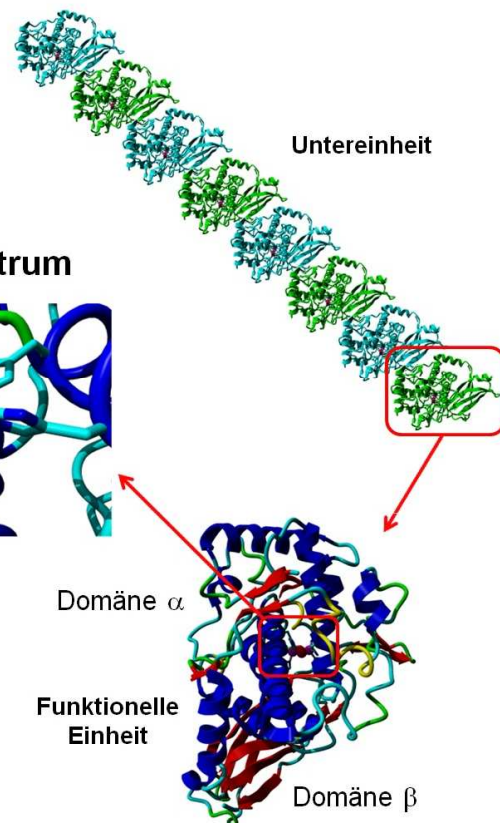


Abbildung I.1.8: Aufbau von Arthropoden und Mollusken Hämocyanin.^[37, 39]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Arthropoden-Hämocyanin kommt sowohl als einzelnes Hexamer vor als auch als Vielfaches von Hexameren (2, 4, 6 oder 8 Hexamere). Jede Untereinheit dieser Hexamere faltet mit einer Molmasse von jeweils 72 kDa in drei verschiedene Domänen mit unterschiedlichen Faltungsmustern. In der Domäne II (siehe Abbildung I.1.8) befindet sich das aktive Zentrum.

Mollusken-Hämocyanin hingegen ist aus zylindrischen Decameren, Di- oder Polydecameren aufgebaut, deren Polypeptid-Untereinheiten eine Molmasse von jeweils 350 – 400 kDa aufweisen. Diese falten in eine Kette aus 7 – 8 funktionellen Einheiten, die wiederum zwei verschiedene Domänen aufweisen. Domäne α (siehe Abbildung I.1.8) enthält das aktive Zentrum.^[39]

Im aktiven Zentrum von Hämocyanin, das in zwei Formen vorliegen kann, befinden sich zwei Kupferionen. In der *oxy*-Form wird Sauerstoff als μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Ligand gebunden und beide Kupferionen liegen in der Oxidationsstufe +II vor. In der *deoxy*-Form befindet sich das Kupfer jeweils in der Oxidationsstufe +I.

Für das Hämocyanin des Pfeilschwanzkrebses *Limulus polyphemus* konnte die Kristallstruktur sowohl für die sauerstoffgebundene *oxy*-Form als auch für die *deoxy*-Form bestimmt werden.^[40] Dabei verkürzt sich der Cu-Cu-Abstand von 4.6 Å in der *deoxy*-Form auf 3.6 Å in der *oxy*-Form. Die Cu-Cu-Abstände variieren aber bei verschiedenen Arten von Hämocyanin.^[41]

Obwohl das aktive Zentrum des Hämocyanins den aktiven Zentren der beiden anderen Cu-Typ 3 Proteine Tyrosinase und Catecholoxidase stark ähnelt, zeigt es mit dem Sauerstofftransport eine völlig andere Funktion als die beiden anderen Enzyme. Dieses liegt in den unterschiedlichen Quartärstrukturen begründet.^[17] In Hämocyaninen sorgt jeweils eine Domäne der Proteinumgebung für eine Abschirmung des aktiven Zentrums, so dass potentielle Substrate dieses nicht erreichen können. Durch gewisse Modifikationen von Hämocyanin kann jedoch diese Abschirmung aufgehoben werden, so dass auch dieses Typ 3 Protein Catecholoxidase-/Tyrosinase-Aktivität zeigen kann.^[38, 41-43] Deshalb wurden diese modifizierten Hämocyanine aufgrund ihrer großen strukturellen Ähnlichkeit lange Zeit als Modellsysteme für die Catecholoxidase und die Tyrosinase, deren Kristallstrukturen bis 2006 noch nicht gelöst waren, genutzt, um auf die Substratbindung und den Mechanismus dieser beiden Enzyme schließen zu können.

I.1.3.2 Catecholoxidase

Die Catecholoxidase kommt in Pflanzenblättern sowie einigen Insekten und Krustentieren vor. Sie katalysiert die Zweielektronenoxidation einer Vielzahl von *o*-Diphenolen (Catechole) zu den entsprechenden *o*-Chinonen und wird deshalb auch als *o*-Diphenoloxidase bezeichnet.^[38] Je nach Herkunft der Catecholoxidase schwankt die Molmasse des Enzyms zwischen 38 – 45 kDa bzw. 55 – 60 kDa.^[8]

Die Catecholoxidase in Pflanzen kann sowohl an die Thylakoidmembran gebunden vorkommen, als auch in gelöster Form im Stroma.^[44] Während die Thylakoidmembran-gebundene Form hauptsächlich an der Photosynthese beteiligt ist, ist die Catecholoxidase im Cytosol für den Zellschutz mitverantwortlich.^[45, 46] Wird die Zelle verletzt, so löst sich die Membran auf und das im Plasma gelöste Enzym kommt mit dem Substrat in Berührung. Die so entstehenden *o*-Chinone autopolymerisieren anschließend zum dunklen Pigment Melanin, das Pathogene und Insekten abwehren soll.^[8, 47]

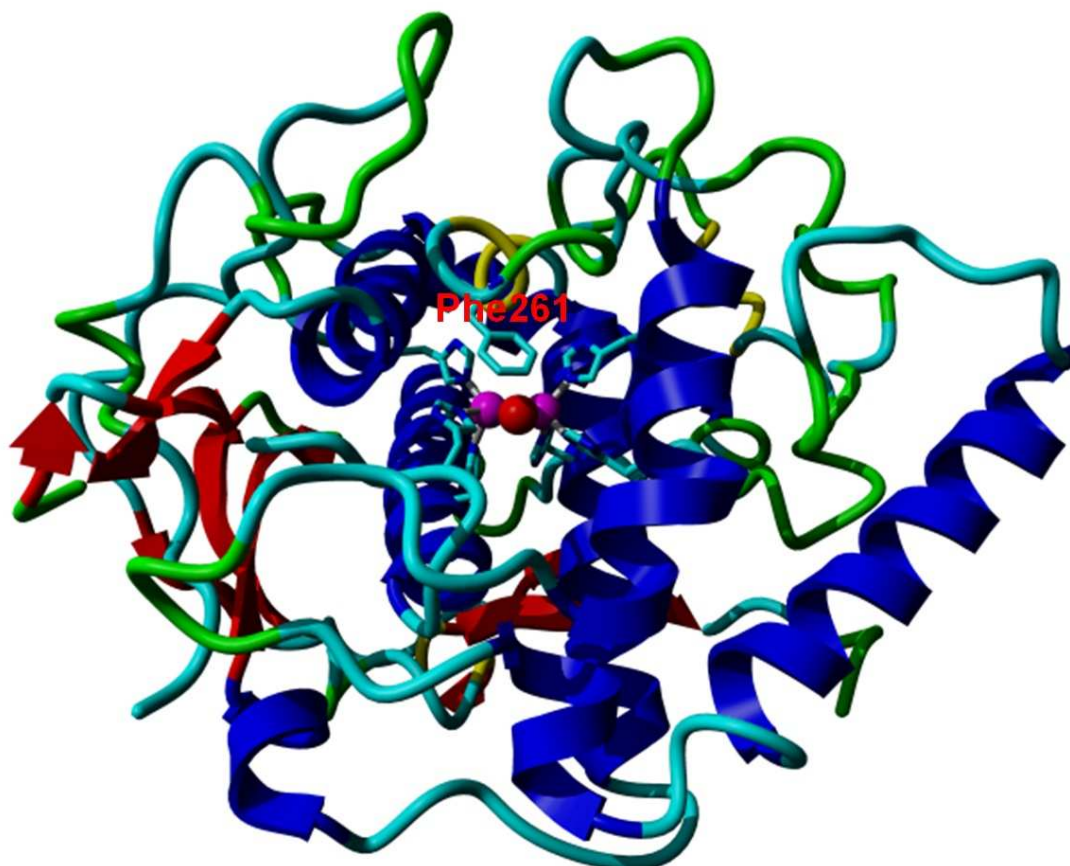


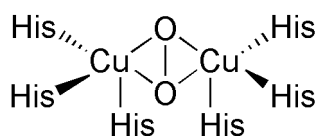
Abbildung I.1.9: Aktives Zentrum und Sekundärstruktur der *met*-Form von Catecholoxidase aus der Süßkartoffel *Ipomoea batatas* (ibCO).^[48]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Im Jahre 1998 konnten von Krebs *et al.* die Kristallstrukturen dreier verschiedener Stufen des katalytischen Zyklus einer Catecholoxidase aus der Süßkartoffel *Ipomoea batatas* gelöst werden:^[48] die über ein Hydroxidation verbrückte *met*-Form mit einem Cu(II)-Cu(II)-Abstand von 2.9 Å, die *deoxy*-Form mit einem Cu(I)-Cu(I)-Abstand von 4.4 Å und eine Form, die durch Phenylthioharnstoff inhibiert wurde. Das aktive Zentrum befindet sich in einer hydrophoben Tasche, und die Sekundärstruktur weist überwiegend α -Helices und nur wenig β -Faltblattregionen auf (siehe Abbildung I.1.9).^[16]

Der Zugang zum aktiven Zentrum der Catecholoxidase wird durch die Aminosäure Phenylalanin 261 (Phe261, siehe Abbildung I.1.9) blockiert. Die Kristallstruktur der Catecholoxidase mit einem koordinierten Inhibitormolekül Phenylthioharnstoff zeigte jedoch eine Rotation von Phe261 im Vergleich zur Struktur ohne Inhibitor. Hieraus lässt sich schließen, dass Phe261 als eine Art „gate“ den Zugang des Substrates zum aktiven Zentrum der Catecholoxidase reguliert.^[16] Derartig kontrollierte Erreichbarkeiten aktiver Zentren sind auch bei anderen Enzymen bekannt, wie z.B. bei der Kontrolle des Wasserzugangs zum CaMn₄-Cluster durch das Ca²⁺-Ion im Photosystem II.^[49, 50]

Aufgrund dieser neuen strukturellen Informationen wurde von den Autoren ein Mechanismus für die Catecholase-Aktivität postuliert, der dem Diphenolase-Zyklus der Tyrosinase stark ähnelt (siehe Abbildung I.1.13). Dabei werden zwei Äquivalente Catechol durch ein Äquivalent Disauerstoff, das zu zwei Wassermolekülen reduziert wird, unter Catecholoxidase-Katalyse in zwei Moleküle Chinon überführt. Beide Enzyme zeigen als reaktive Intermediate in der *oxy*-Form Cu(II)₂-(μ - η^2 : η^2)-Peroxo-Komplexe (siehe Abbildung I.1.10), die durch UV/VIS- und Resonanz-Raman-Spektroskopie charakterisiert wurden.^[51]



oxy-Form Cu-Typ 3

Abbildung I.1.10: Vereinfachtes Schema des aktiven Zentrums eines Cu-Typ 3 Enzyms in der *oxy*-Form.

Im Gegensatz zur Tyrosinase koordiniert das Catechol aber nur einzähnig. Des Weiteren ist die *oxy*-Form von Catecholoxidase deutlich instabiler als die der Tyrosinase.

I.1.3.3 Tyrosinase

Die Tyrosinase ist – zusammen mit dem Hämocyanin (siehe I.1.3.1) und der Catecholoxidase (siehe I.1.3.2) – der dritte wichtige Vertreter der Klasse von Cu-Typ 3 Proteinen. Sie ist als ubiquitäres Schlüsselenzym der Melaninsynthese in Bräunungsprozesse von Haut, Haaren und Früchten, in die Wundheilung und in die Immunantwort involviert, indem sie die ersten zwei Teilschritte der Melaninsynthese katalysiert (siehe Abbildung I.1.11).^[17]

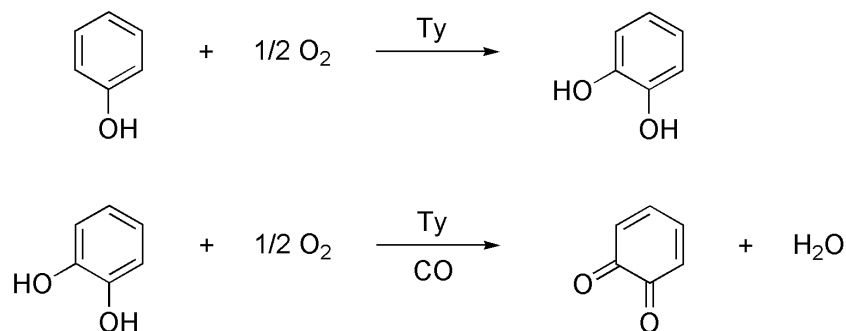


Abbildung I.1.11: Von Tyrosinase (Ty) und Catecholoxidase (CO) katalysierte Reaktionen: a) Phenolase-Aktivität, b) Catecholase-Aktivität.

Dabei werden zunächst Monophenole (z.B. Tyrosin) zu den korrespondierenden *o*-Diphenolen (z.B. DOPA) hydroxyliert (Phenolase-Aktivität) und in einer anschließenden Zweielektronenoxidation in die entsprechenden *o*-Chinone (z.B. DOPACHINON) überführt unter Bildung eines Wassermoleküls (Catecholase-Aktivität). Die so synthetisierten Chinone sind hochreaktive Verbindungen, die anschließend in einer vielstufigen, nicht-enzymatischen Reaktionskaskade zu dem Polyphenol-ähnlichen Biopolymer Melanin autopolymerisieren (siehe I.1.3.5).^[52]

Es sind mehrere Typen von Tyrosinasen mit abweichender Anzahl von verschiedenen großen Untereinheiten bekannt, deren Molmasse von 29 kDa bis 200 kDa variieren kann. Während Tyrosinasen aus Pflanzen und Bakterien nur in löslicher Form im Cytosol vorkommen, gibt es Säugetier-Tyrosinasen nicht nur gelöst, sondern auch membrangebunden.^[53] Letztere finden sich in den Melanozyten der Epidermis, also in den Pigmentzellen der obersten Hautschicht, um durch Melaninbildung die Zellen vor schädlicher UV-Strahlung zu schützen. Allerdings werden die Tyrosinasen der Epidermis auch mit Defekten wie Pigmentstörungen und Albinismus in Verbindung gebracht.^[54] In Obst, Gemüse und Pilzen ist die Tyrosinase bei längerer Lagerung oder Verletzung der Zellwände für Bräunungsprozesse durch Melaninbildung verantwortlich, die ebenfalls dem Zellschutz dient. Somit herrscht so-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

wohl in der kosmetischen Industrie als auch in der Landwirtschaft und der Medizin reges Interesse an einem besseren Verständnis des Enzyms und einer möglichen Kontrolle der Tyrosinaseaktivität.

Wesentlich beigetragen zum besseren Verständnis der Tyrosinase hat die Bestimmung der Kristallstrukturen mehrerer Formen einer Tyrosinase des grampositiven Actinobakteriums *Streptomyces castaneoglobisporus* im Jahre 2006 mit Auflösungen von bis zu 1.2 Å (Struktur der *oxy*-Form siehe Abbildung I.1.12).^[55] Die Kristallisation eines membrangebundenen hydrophoben Proteins stellt eine große Herausforderung dar, wurde jedoch durch die Anbindung des „Caddie-Proteins“ ORF 378 (ORF = open reading frame) an die Tyrosinase erreicht.

In einem Highlight-Paper von Decker, Schweikardt und Tucek desselben Jahres wurde die Veröffentlichung der Kristallstrukturen um wichtige Erkenntnisse erweitert und korrigiert.^[17] Auffällig ist, dass das Histidin 54 (His54), eines der sechs Histidine, die die beiden Kupferionen koordinieren, schwächer an Cu_A gebunden wird als die anderen fünf Histidine. Durch diese Flexibilität resultiert eine Asymmetrie des aktiven Zentrums (vergleiche Abbildung I.1.12), die von wichtiger Bedeutung für die katalytische Wirkung der Tyrosinase zu sein scheint.^[56]

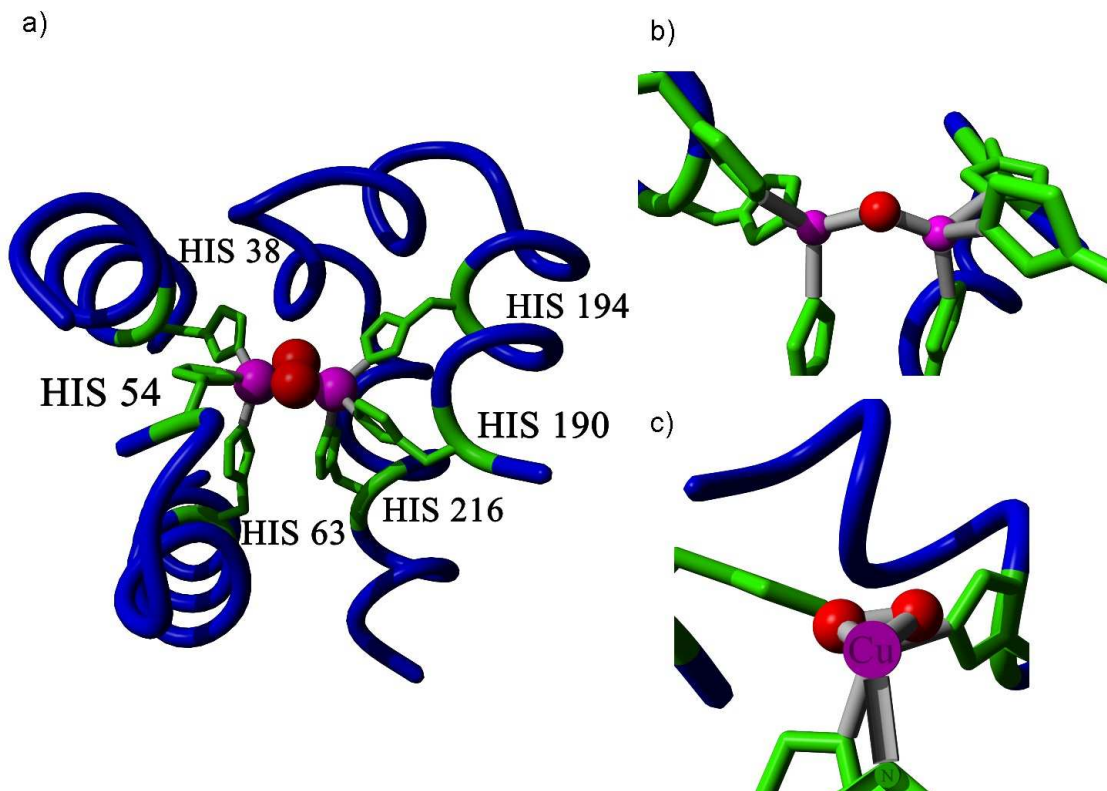


Abbildung I.1.12: Kristallstruktur des aktiven Zentrums von *oxy*-Tyrosinase (*Streptomyces castaneoglobisporus*): a) Gesamtüberblick; b) Blick entlang O-O-Bindung; c) Blick entlang Cu-Cu-Bindung.^[57]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass sich hier eine potentielle Substratbindungsstelle am Cu_A befindet und His54 durch die Anbindung eines Phenolats die Position verändert, um die Umsetzung des Substrats zum *o*-Chinon zu ermöglichen. Unterstützt wird diese Vermutung durch ein Tyrosin (Tyr98) vom Caddie-Protein, das wie ein potentielles Substrat in die Tasche des aktiven Zentrums ragt. Zwar wird Tyr98 aufgrund seines zu großen Abstandes von 3.4 \AA zu der Cu(II)_2 -Peroxo-Einheit nicht hydroxyliert, jedoch ist die C-O-Bindung des Tyrosins stärker auf Cu_A als auf Cu_B ausgerichtet.^[17]

I.1.3.4 Katalytischer Zyklus der Tyrosinase

Für die Tyrosinasereaktion werden zwei Katalysezyklen angenommen (siehe Abbildung I.1.13): der Monophenolase- (bzw. Cresolasezyklus) und der Diphenolasezyklus (bzw. Catecholasezyklus).^[58]

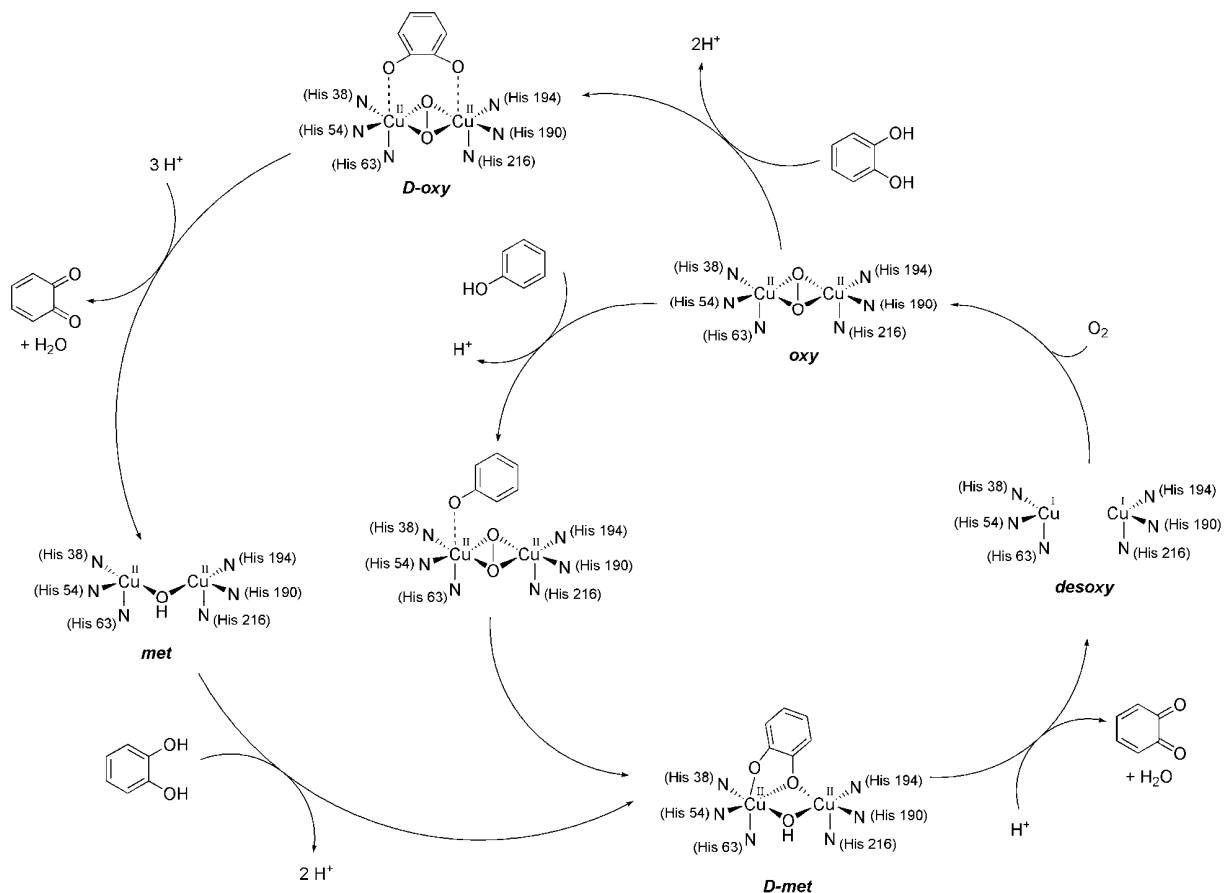


Abbildung I.1.13: Katalytische Zyklen der Tyrosinase.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Innerhalb dieser beiden Zyklen durchläuft das aktive Zentrum der Tyrosinase drei verschiedene Formen: die *deoxy*-Form, die *met*-Form und die *oxy*-Form.^[2] In der *deoxy*-Form liegen beide Kupferkationen in der Oxidationsstufe +I vor. Durch Anlagerung eines Moleküls Disauerstoff entsteht die *oxy*-Form mit zwei Kupfer(II)ionen und einem Peroxo-Liganden in μ - η^2 : η^2 -Geometrie, der durch Zweielektronenreduktion aus Sauerstoff gebildet wird.

Im Monophenolasezyklus wird nun nach Anlagerung eines Phenolats dieses unter Spaltung der O-O-Bindung in *o*-Position zum Catechol hydroxyliert, so dass die *D-met*-Form mit koordiniertem Catechol und einem μ -Hydroxoliganden entsteht. Anschließend reduziert das Catechol die beiden Kupferzentren unter Abspaltung des entsprechenden *o*-Chinons und einem Äquivalent Wasser, so dass die *deoxy*-Form zurückgebildet wird.

Im Diphenolasezyklus lagert sich ein Catechol an die *oxy*-Form der Tyrosinase an, so dass die *D-oxy*-Form entsteht. Unter reduktiver Spaltung der Peroxo-Brücke und Freisetzung je eines Moleküls *o*-Chinon und Wasser bildet sich die *met*-Form der Tyrosinase, an die wieder ein Catechol binden kann. Aus dieser *D-met*-Form wird unter Reduktion der beiden Kupferionen wieder *o*-Chinon und Wasser freigesetzt, so dass sich der Katalysezyklus mit der Rückbildung der *deoxy*-Form schließt.

Die erste Reaktion des Monophenolasezyklus ist mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 10^3 \text{ s}^{-1}$ deutlich langsamer als die anschließende Zweielektronenoxidation ($k = 10^7 \text{ s}^{-1}$).^[58] Die *o*-Hydroxylierung von Monophenolen zu Catecholen stellt also den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, da für die Hydroxylierung eine komplizierte Geometrie und somit eine auf das Substrat gerichtete Rotation der Peroxo-O-O-Achse notwendig ist. Das eingebaute O-Atom stammt aus molekularem Sauerstoff; die beiden Elektronen, die zur Reduktion des zweiten O-Atoms des Disauerstoffmoleküls zu Wasser nötig sind, werden von dem Substrat geliefert (durch Reduktion vom Catechol zum Chinon).

Die so erzeugten Chinone dienen als Ausgangsstoffe für die Melanin-Biosynthese, die im nächsten Kapitel erläutert wird.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

I.1.3.5 Biosynthese des Melanins

Man unterscheidet grundsätzlich zwei verschiedene Varianten des Pigments Melanin: das überwiegend stickstoffhaltige braun-schwarze Eumelanin und das schwefelhaltige gelb-rote Phäomelanin.^[59] Das Mischungsverhältnis dieser beiden Melanine ist zu einem großen Teil mitverantwortlich für die Haar- und Hautfarbe von Säugetieren.^[52]

Der Ablauf der Melaninsynthese wurde erstmalig von Raper beschrieben und später von Mason bestätigt und erweitert.^[60-62] Demnach gliedert sich die Melanogenese in zwei Phasen: die proximale und die sich daran anschließende distale Phase.^[52]

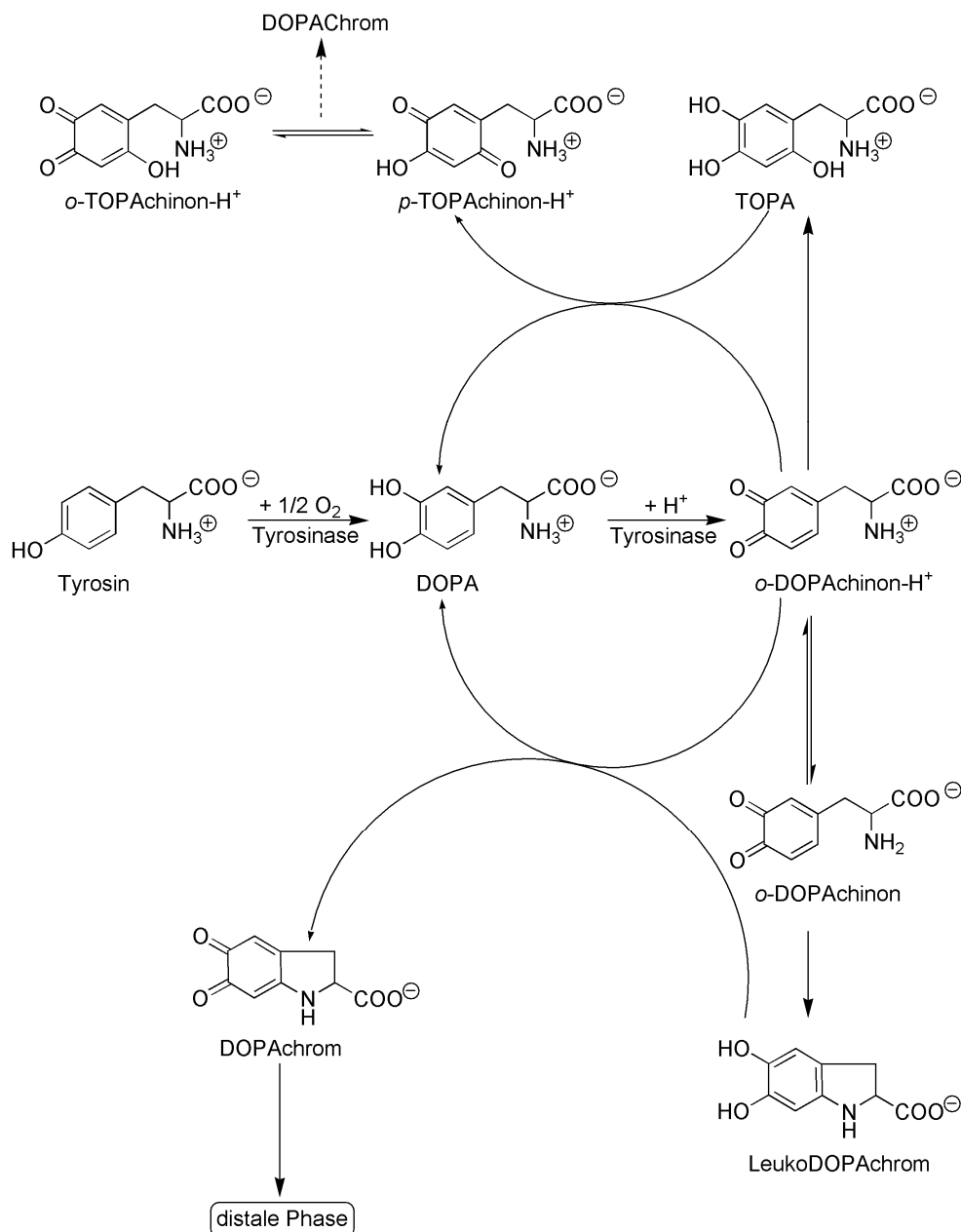


Abbildung I.1.14: Melaninsynthese, proximale Phase.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Die proximale Phase (siehe Abbildung I.1.14) beginnt mit der bereits beschriebenen (siehe I.1.3.3) Tyrosinase-katalysierten Oxidation eines Monophenols (Tyrosin) und/oder eines *o*-Diphenols (DOPA) zu dem korrespondierenden *o*-Chinon (DOPACHINON). Das naszierende Chinon kann dann zwei verschiedene Reaktionen eingehen: zum einen eine intramolekulare 1,4-Addition unter Zyklierung zu LeukoDOPACHROM, zum anderen die Addition eines Wassermoleküls zum Triphenol TOPA. Im ersten Falle wird das LeukoDOPACHROM schnell mit einem weiteren Molekül DOPACHINON zum DOPACHROM, der Endstufe der proximalen Phase, oxidiert, wobei das DOPACHINON zum DOPA reduziert wird. Auch im zweiten Falle wird ein Molekül DOPACHINON zum DOPA reduziert, um das TOPA in das *p*-TOPACHINON zu überführen. Dieses reagiert dann in einer langsamen Reaktionsfolge wiederum zum DOPACHROM.

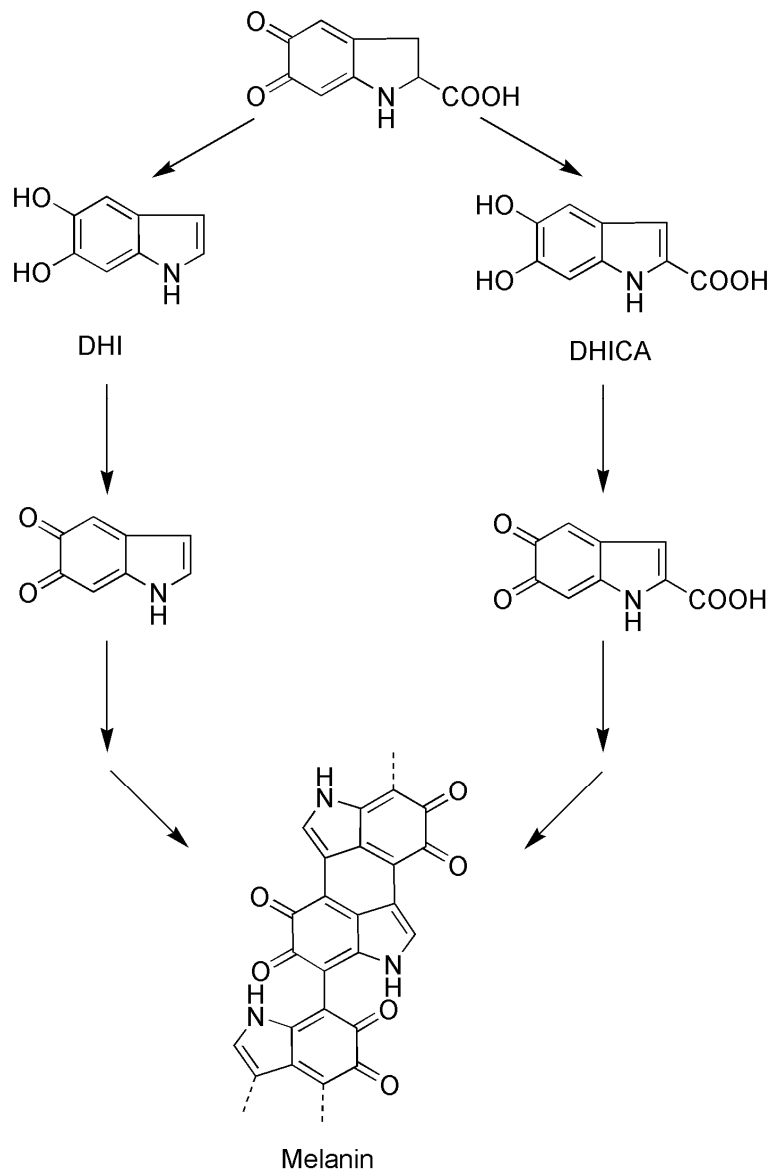


Abbildung I.1.15: Melaninsynthese, distale Phase.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Den weiteren Reaktionsweg vom DOPAchrom hin zum Eumelanin bezeichnet man als distale Phase (siehe Abbildung I.1.15). Auch diese Reaktionsfolge gliedert sich in zwei verschiedene Reaktionspfade: Zum einen kann DOPAchrom durch langsame Decarboxylierung in 5,6-Dihydroxyindol (DHI) überführt werden, welches anschließend sofort entweder durch Tyrosinase oder durch die Reduktion von DOPAchinson zu DOPA zum 5,6-Indolchinon oxidiert wird, das dann zum Eumelanin polymerisiert. Alternativ kann DOPAchrom enzymatisch in 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure (DHICA) überführt werden. DHICA wird wiederum mit DOPAchinson zum entsprechenden Indol-2-carboxyl-5,6-chinon (ICAC) oxidiert, welches ebenfalls zum Eumelanin polymerisieren kann. Aus dem potentiell mutagenen DHI abgeleitete Eumelanine sind flockig-schwarz, die aus DHICA abgeleiteten Eumelanine fein-dispersiv und gelb-braun.

Für die Bildung des helleren Phäomelanins wird die beschriebene Synthese modifiziert. Das DOPAchinson reagiert dann mit Cystein oder Glutathion zu cysteinylDOPA oder glutathionylDOPA. Nach Oxidation zu den analogen Chinonen erfolgt eine intramolekulare Zyklisierung. Über ein Benzothiazin-Intermediat erfolgt dann abschließend die Polymerisation zum Phäomelanin.

I.1.4 Kupfermodellkomplexe

Ein Enzym zu untersuchen, ist häufig aufwendig und Grenzen unterworfen. Bereits die Isolierung aus dem Organismus ist in vielen Fällen ein hochkompliziertes Verfahren und führt oft nur zu geringen Ausbeuten. Des Weiteren sind Enzyme oftmals nur unter definierten äußeren Bedingungen (pH-Wert, Temperatur, Konzentration etc.) katalytisch aktiv und als Proteine anfällig für Denaturierungsprozesse. Chemische Reaktionen mit Enzymen durchzuführen, ist demnach nur eingeschränkt möglich. Außerdem ist das aktive Zentrum eines Enzyms analytisch schwer zugänglich, da stets die Eiweißumgebung mitbetrachtet wird. Deshalb sind niedermolekulare Kupfermodellkomplexe ein probates Mittel, um biomimetische Studien mit Relevanz zum aktiven Zentrum eines Enzyms durchzuführen.

Die bereits literaturbekannten Modellsysteme der kupferhaltigen Enzyme Tyrosinase, PHM, D β M und Galactoseoxidase werden in den Kapiteln I.3.1, I.4.1, I.5.1 und I.7.1 vorgestellt und diskutiert.

I.1.5 Ziele dieser Arbeiten

Die Arbeiten zur Kupfermodellchemie lassen sich in zwei verschiedene Forschungsschwerpunkte einteilen:

1. Es sollten ein Set von *N*-Donorliganden mit koordiniertem Phenolrest (**L4-H** – **L6-H**; **L1** – **L3** siehe unten) sowie dieselben Liganden ohne aromatische Hydroxygruppe (**L7**, **L8**) synthetisiert werden (siehe Abbildung I.1.16). Die Kupfer(I)komplexe der beiden Liganden **L4-H** und **L5-H** mit einer Hydroxygruppe in *meta*-Position wurden als vielversprechende Tyrosinase-Modelle in Betracht gezogen. Sie sollten daraufhin untersucht werden, ob eine aromatische *o*-Hydroxylierung des Phenols während der Oxygenierung der Kupfer(I)komplexe stattfindet. Möglich erschien für **L5-H** auch eine benzyliche Hydroxylierung, da dieser Ligand dem PhCH₂Py₂-System von Karlin *et al.* (siehe Abbildung I.4.2, in dieser Arbeit mit **L7** benannt) mit *m*-Phenolfunktion entspricht.^[63] Sollte sich dieses bewahrheiten, würde ein interessantes Modellsystem zur Verfügung stehen, um zu untersuchen, wie sich die benzyliche Hydroxylierung zugunsten einer aromatischen Hydroxylierung vermeiden lässt, die der Tyrosinasefunktion entspricht.

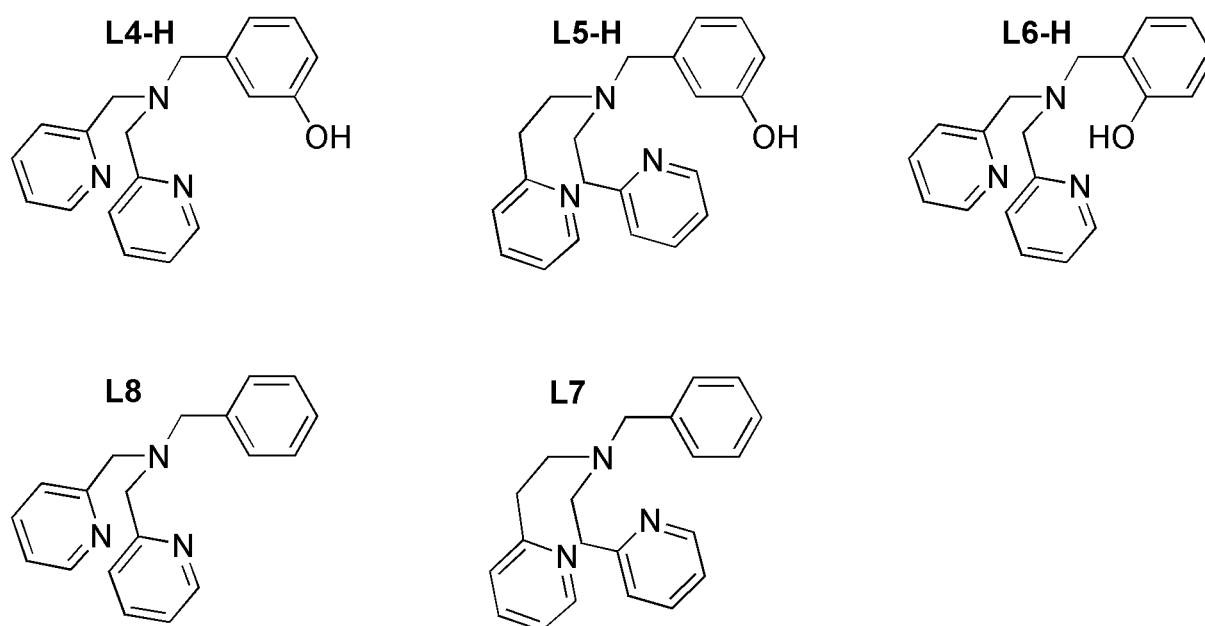


Abbildung I.1.16: Ligandenset **L4-H** – **L8** für biomimetische kupferkatalysierte Reaktionen.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Der Ligand **L6-H** hingegen sollte auf seine Eignung als Galactoseoxidasemodell untersucht werden, da dieser bereits zweimal in der Literatur als Kupfer(II)komplex kristallisiert und als vielversprechendes Galactoseoxidasemodell beschrieben wurde, nachfolgende Umsetzungen mit externen Substraten jedoch bislang ausblieben.^[64, 65] Die literaturbekannten Liganden **L7** und **L8** ohne Hydroxylfunktion wurden als Vergleichssysteme synthetisiert.^[63, 66]

Hauptuntersuchungsmethoden all dieser Reaktionen sind die UV/VIS-, IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie sowie DFT-Rechnungen.

Des Weiteren wurde untersucht, ob sich aus den Kupfer(II)komplexen dieses Liganden-Sets monomere Hydroperoxokomplexe als Modellsysteme für Cu-Typ 2 Enzyme erzeugen lassen, die anschließend auf Monooxygenaseaktivität gegenüber externen Substraten untersucht werden könnten. Hierfür wurden zunächst die Kupfer(II)komplexe der Liganden **L4-H** – **L8** synthetisiert und spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert. Anschließend wurden diese bei tiefen Temperaturen mit Triethylamin und Wasserstoffperoxid umgesetzt. Diese Reaktion wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgt.

- Der zweite Forschungsschwerpunkt dieser Arbeiten beschäftigt sich mit der Fragestellung, wie ein Tyrosinase-Modellsystem beschaffen sein muss, damit es katalytisch externe Phenole in die korrespondierenden *o*-Chinone überführt.

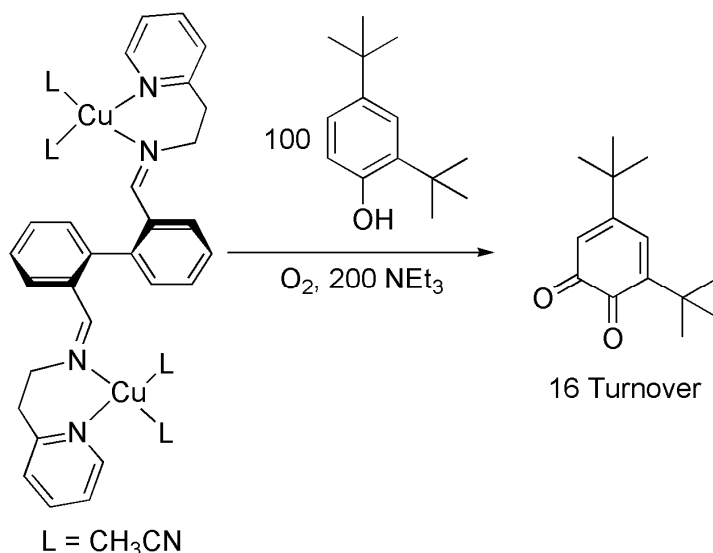


Abbildung I.1.17: Reaktivität des BiPh(impy)₂-Systems von Réglie *et al.*^[67]

Als erster Ansatz dient hierfür das literaturbekannte System von Réglie *et al.* (siehe Abbildung I.1.17 und Abschnitt I.7.2), das durch Oxygenierung mit einer Turnover-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.1 Einleitung

Zahl von 16 ein im Überschuss eingesetztes Phenolat in Gegenwart von 100 Äquivalenten Triethylamin in das entsprechende *o*-Chinon überführt, jedoch nach 1 h katalytisch inaktiv ist.^[67] An diesem System sollen Untersuchungen angestellt werden, die den Effekt des verdrehten Biphenyl-Spacers und den Einfluss verschiedener funktioneller Gruppen (z.B. Pyridine und Imine) in der Seitenkette des Liganden auf die Katalyse aufklären.

Hierfür wurden zunächst das Réglie-System selber sowie die Kupfer(I)komplexe verschiedener zweizähliger Liganden mit unterschiedlichen Kombinationen der koordinierenden funktionellen Gruppen (**L1**: je einmal Imin und Pyridin; **L2**: zweimal Imin; **L3**: zweimal Pyridin) synthetisiert (siehe Abbildung I.1.18).^[68]

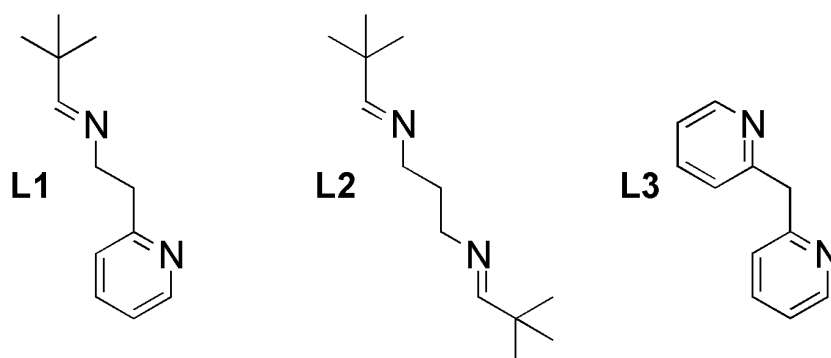


Abbildung I.1.18: Übersicht über die Liganden **L1** – **L3**, die auf katalytische Tyrosinaseaktivität hin untersucht wurden.

Die verschiedenen Systeme wurden mittels *in situ* UV/VIS-Spektroskopie auf ihre Phenolase- und Catecholase-Aktivität hin untersucht. Nach der Bestimmung der katalytisch aktivsten Kombination der funktionellen Gruppen sollten zwei dieser Seitenketten über einen Alkyl-Spacer verbrückt werden, um dieses System mit dem Réglie-System vergleichen zu können. Außerdem sollte durch Tieftemperaturoxygenierung der Systeme in An- und Abwesenheit von Triethylamin ein reaktives Intermediat und gegebenenfalls nach Zugabe einer superstöchiometrischen Menge eines Phenolats ein ternäres Intermediat charakterisiert werden. Bei den Systemen mit guter Katalyseaktivität wurden die Konzentrationen von Substrat und Triethylamin systematisch verändert, um die Turnover-Zahl zu optimieren.

Anschließend wurden der reaktive Zyklus in einem stöchiometrischen Modus schrittweise durchlaufen und zwei Intermediate isoliert und charakterisiert, um Hinweise auf den Mechanismus zu erlangen. Die stöchiometrische Hydroxylierung wurde außerdem kinetisch untersucht.

I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

I.2.1 Geräte und Methoden

I.2.1.1 Chemikalien und Probenvorbereitung

Alle Synthesen, bei denen die Abwesenheit von Sauerstoff und/oder Wasser erforderlich war, wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6) mit Hilfe von Standard-Schlenk-Arbeitstechniken durchgeführt. Die dafür genutzten Lösungsmittel wurden im Reinheitsgrad *pro analysi* verwendet und zuvor über einem geeigneten Trockenmittel unter Argonatmosphäre destilliert:

- Methanol, Acetonitril und Dichlormethan über Calciumhydrid
- Aceton über Calciumsulfat mit CoCl_2 -Indikator („Drierite“)
- Diethylether über Lithiumaluminiumhydrid
- Toluol über Natrium

Alle anderen Chemikalien wurden – wie vom Hersteller (Sigma-Aldrich Germany, Alfa Aesar oder Acros Organics) bezogen – ohne weitere Aufreinigung in handelsüblicher Qualität eingesetzt.

I.2.1.2 Elementaranalytik

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-/Stickstoff-/Wasserstoff-/Schwefel-Gehaltes wurden mit einem CHNS-O-Elementaranalysator der Serie Euro EA 3000 der Firma Euro Vector durchgeführt. Dafür wurden die Proben in Zinntöpfchen eingewogen und im Sauerstoffstrom verbrannt. Der Gehalt der Substanzen an Chlorid, Bromid und Fluorid wurde durch einen klassischen Aufschluss nach Schöniger mit anschließender potentiometrischer Titration mit 0.01 M Silbernitratlösung bestimmt.^[69] Die Potentiogramme wurden mit einem Potentiographen E536 der Firma Metrohm, Herisau aufgezeichnet. Als Messelektrode wurde eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet, als Referenzelektrode diente eine Quecksilbersulfat-Elektrode.

I.2.1.3 NMR-Spektroskopie

Die Messung der NMR-Proben erfolgte mit einem AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer der Firma Bruker bei einer ^1H -Frequenz von 400.13 MHz und einer ^{13}C -Frequenz von 100.62 MHz. Die Referenzierung wurde mit TMS als substitutiver Standard durchgeführt ($\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 0$ ppm).

I.2.1.4 MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an Kaliumbromid-Presslingen auf zwei verschiedenen Geräten gemessen. Entweder kam das Vakuum-Gerät IFS 66v (Auflösung 1 cm^{-1} , Messbereich $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) der Firma Bruker, Rheinstetten, zum Einsatz, oder es wurde ein druckluftgespültes Spektrometer Genesis Typ I der Firma Mattson (Auflösung 2 cm^{-1} , Messbereich $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) verwendet.

I.2.1.5 Raman-Spektroskopie

FT-Raman-Spektroskopie

FT-Raman-Spektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS (Auflösung 2 cm^{-1} , Messbereich $3300 - 20\text{ cm}^{-1}$) mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker, Rheinstetten, aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein 350 mW-NdYAG-Laser mit der Anregungswellenlänge 1064 nm der Firma Adlas, Lübeck, verwendet.

Resonanz-Raman-Spektroskopie

Resonanz-Raman-Spektren wurden auf einem XY-Vielkanal-Ramanspektrometer mit Dreifachmonochromator und Dioden-Array-Detektor der Firma DILOR, Lille, gemessen. Als Strahlenquelle kam ein Ar^+/Kr^+ -Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt, mit Anregungswellenlängen von 454.5 – 647.1 nm zum Einsatz. In Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ergab sich eine Auflösung von $2.5 - 0.8\text{ cm}^{-1}$.

I.2.1.6 UV/VIS-Spektroskopie

Die Aufnahme von UV/VIS-Spektren erfolgte auf zwei verschiedenen Geräten. Zum einen wurden die Messungen auf einem UV/VIS Spektralphotometer Specord 100 der Firma Analytik Jena im Bereich 190 – 1020 nm durchgeführt. Im Bereich von 270 – 650 nm betrug die Abweichung +/- 1 nm, bei allen anderen Wellenlängen +/- 2 nm. Die Wellenlängen-Reproduzierbarkeit lag bei +/- 0.05 nm.

Zum Anderen wurde ein Cary 5000 NIR-UV/VIS-Spektrometer der Firma Varian Deutschland, Darmstadt, mit einem Wellenlängenbereich von 175 – 3300 nm verwendet. Abweichung und Wellenlängenreproduzierbarkeit lagen bei +/- 0.01 nm

Der Reaktionsverlauf von Oxygenierungsreaktionen in Lösung konnte auf beiden Geräten mithilfe einer Tieftemperaturtauchsonde (Schichtdicke 0.5 cm) oder einer Minitauchsonde (Schichtdicke 0.1 cm) verfolgt werden. Beide Tauchsonden wurden von der HELMA GmbH und Co. KG, Müllheim, gefertigt.

I.2.1.7 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Analytische HPLC

Die analytische HPLC an Substanzgemischen wurde mithilfe einer HPLC-Apparatur der Firma Agilent (Serie 1100/1200) mit Vakuumlaufmittelentgaser, quaternärer Pumpe, manuellem Injektor und Dioden-Array-Detektor durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden im Reinheitsgrad „HPLC – gradient grade“ verwendet. Als stationäre Phase diente eine C18-Trennsäule der Firma MZ-Analysentechnik (Kromasil 100, 10 µm, 250 x 4 mm) mit 20 x 4 mm Vorsäule.

Präparative HPLC

Auch für die präparative HPLC zur Aufreinigung von Substanzgemischen wurde ein HPLC-Aufbau der Firma Agilent eingesetzt. Dieser war mit der Masterpumpe M305 und einer Elutionspumpe M306 jeweils mit Pumpenkopf 50 SC und UV-Detektor 117 mit präparativer Durchflusszelle (Zellvolumen 1.6 µL, Lichtweg 0.05 mm) ausgestattet. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril im Reinheitsgrad „HPLC – gradient grade“ und als stationäre

Phase eine C18-Trennsäule der Firma MZ-Analysentechnik (Kromasil 100, 10 μm , 250 x 4 mm) mit 20 x 4 mm Vorsäule verwendet.

I.2.1.8 Kristallstrukturanalytik

Die Kristallstrukturdaten wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden mit SHELXS-97, die Strukturverfeinerung wurde mit full matrix least-square gegen F2 durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome (abgesehen von fehlgeordneten) wurden anisotropisch verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mithilfe des Reitermodelles verfeinert. Den Methyl- und Hydroxyl-Wasserstoffatomen wurde erlaubt zu rotieren, nicht jedoch zu kippen. Fehlgeordnete Atome wurden mit einem Split-Modell verfeinert.

Die Kristalldaten, Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel der gemessenen Strukturen befinden sich im Anhang.

I.2.1.9 Massenspektrometrie

Hochaufgelöste MALDI-TOF-Spektren wurden auf einem Bruker Biflex III Spektrometer der Firma Bruker-Daltonics gemessen. Die Beschleunigungsspannung betrug 19 kV und die Wellenlänge des Stickstoff-Ionisationslasers 337 nm.

EI/CI-Spektren wurden mit einem Finnigan MAT 8200 bzw. einem Finnigan MAT 8230 Spektrometer aufgenommen.

I.2.1.10 ESR-Spektroskopie

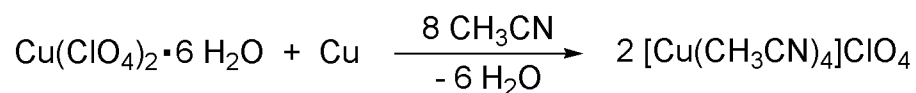
Die ESR-Spektren unter Kühlung mit flüssigem Helium wurden auf einem Bruker EMXplus Spektrometer mit Oxford-900 Kryostat und ITC-4 Temperatur-Kontrolleinheit gemessen. Es wurde eine Bruker ER 049X ESR Kammer benutzt. Die Analyse der Spektren erfolgte mit dem Bruker Software-Paket Xenon 1.0.

I.2.2 Synthesen

Auch wenn alle in dieser Sektion beschriebenen Substanzen stabil gegenüber Hitze und Schock zu sein schienen, sollte folgender Sicherheitshinweis unbedingt beachtet werden:

Vorsicht im Umgang mit konz. Perchlorsäure und Perchloraten! Gefahr der spontanen explosionsartigen Zersetzung bei Erhitzen über 80 °C!

I.2.2.1 Synthese von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)perchlorat^[70]



Unter Schlenkbedingungen wurden zu einer Lösung von 9.26 g (25.0 mmol) Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat in 50 mL Acetonitril 6.53 g (100 mmol) Kupferspäne gegeben. Der Ansatz wurde 2 h lang unter Rückfluss erhitzt, bis sich die blaue Lösung entfärbt hatte. Es wurde heiß filtriert und das Filtrat auf 0 °C abgekühlt. Die ausgefallenen weißen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet.

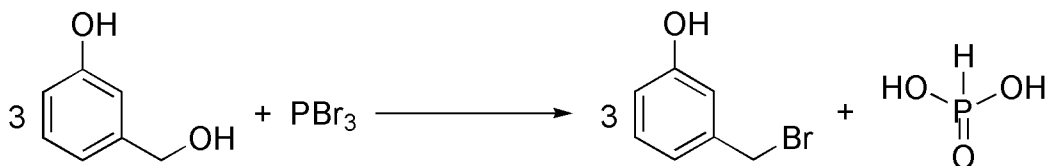
Man erhielt 6.22 g eines weißen kristallinen Feststoffes.

Ausbeute: 76 % (Lit.:^[70] keine Angabe)

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
berechnet	29.37	17.12	3.70	10.84
gefunden	29.74	16.86	3.83	10.81

I.2.2.2 Synthese von *m*-(Brommethyl)phenol^[71]



Zu einer Suspension von 2.22 g (17.8 mmol) *m*-Hydroxybenzylalkohol in 10 mL Chloroform wurde bei 0 °C eine Lösung von 2.42 g (8.90 mmol) Phosphortribromid in 10 mL Chloroform über 25 min hinzugegeben. Der Ansatz wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Die resultierende goldgelbe Lösung wurde auf 25 g Eis gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase zweimal mit je 25 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vollständig eingedunstet.

Man erhielt 2.96 g eines braunen klaren Öls, das bei Lagerung im Kühlschrank fest wurde.

Da die NMR-Spektren und Elementaranalysen zeigten, dass das Rohprodukt noch stark verunreinigt war, wurde – abweichend von der Vorschrift von Przybilla *et al.*, die auf eine weitere Aufreinigung verzichteten – eine Säulenchromatographie durchgeführt; R_f = 0.55 (Kieselgel 0.04 – 0.063, Dichlormethan).

Man erhielt 1.90 g eines gelbbraunen Öls, das nach Lagerung bei 4 °C fest wurde.

Ausbeute: 57 % (Lit.:^[71] 96 % ohne Aufreinigung)

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	44.94	0.00	3.75	42.75
gefunden	46.12	0.00	4.29	37.16

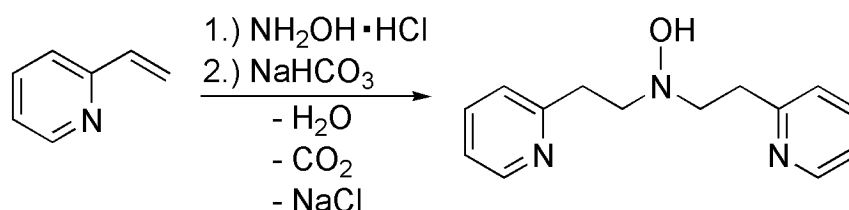
Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6/TMS): $\delta = 7.14$ (t, 1H, Aryl H^3), 6.91 – 6.87 (m, 2H, Aryl $\text{H}^2 + \text{H}^6$), 6.77 – 6.74 (m, 1H, Aryl H^4), 4.52 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, Aceton- d_6/TMS): $\delta = 157.44$ (Aryl C^1), 139.61 (Aryl C^5), 129.70 (Aryl C^3), 120.22 (Aryl C^4), 115.89 (Aryl C^2), 115.32 (Aryl C^6), 33.54 ($-\text{CH}_2\text{Br}$) ppm.

MIR (KBr): $\tilde{\nu} = 3259$ (br s, OH), 1749 (vw), 1589 (m), 1479 (w, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1271 (m), 1208 (m), 1155 (m), 954 (w), 787 (w, aromat. C-H in 1,3-Substitution) 696 (m), 561 (w) cm^{-1} .

I.2.2.3 Synthese von Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]hydroxylamin^[72]



Eine Lösung von 20 mL 2-Vinylpyridin in Dichlormethan wurde säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.5$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Dichlormethan). Man erhielt 12.3 g (117 mmol) eines gelben Öls, das portionsweise unter Rühren mit 6.05 g (87.1 mmol) Hydroxylamin Hydrochlorid versetzt wurde. Nach 15 min wurde der Ansatz zu zähflüssig, um weiter gerührt zu werden und über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und die Mischung dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vollständig eingeeengt. Das zurückgebliebene Öl wurde aus Dichlormethan/*n*-Hexan im Verhältnis von 1:3 umkristallisiert.

Man erhielt 10.60 g eines gelben kristallinen Feststoffes, der sich bei Raumtemperatur an der Luft nach einigen Wochen dunkel verfärbte.

Ausbeute: 50 % (Lit.:^[72] 60 %)

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Elementaranalyse:

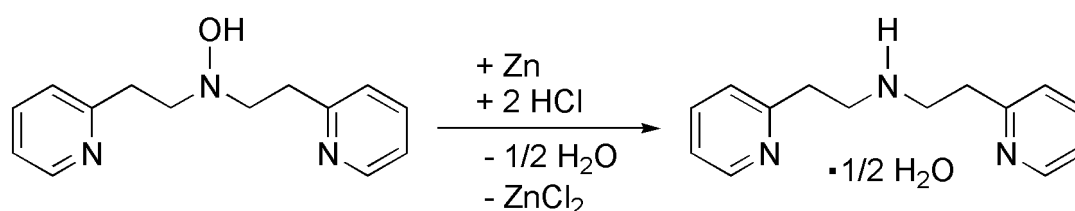
	C / %	N / %	H / %
berechnet	69.11	17.27	7.04
gefunden	68.33	17.36	7.16

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.41 (dd, 2H, Py H⁶), 7.50 (pseudo-td, 2H, Py H⁴), 7.09 (d, 2H, Py H³), 7.04 (ddd, 2H, Py H⁵), 3.08 (s, 8H, -CH₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 160.29 (Py C²), 148.77 (Py C⁶), 136.46 (Py C⁴), 123.39/121.15 (Py C³ + Py C⁵), 59.91 (-CH₂NOH), 35.85 (-CH₂Py) ppm.

MIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3177 (br m, OH), 2824 (m, aliphatic C-H), 1568 (s, C=N), 1432 (s, ν (C=C)), 1352 (m), 1087 (m), 1006 (m), 769 (m, aromatic C-H), 535 (w), 496 (m) cm⁻¹.

I.2.2.4 Synthese von Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin Hemihydrat^[72]



Zu einer Lösung von 4.40 g (18.1 mmol) Bis-[2(pyrid-2-yl)ethyl]hydroxylamin in 23.0 mL (46.0 mmol) 2 M Salzsäure wurden 5.94 g (88.3 mmol) Zinkstaub hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 1 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der pH-Wert mit konz. Ammoniak auf 10 eingestellt. Die resultierende Mischung wurde zweimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingeeengt.

Man erhielt 3.53 g eines hellgelben Öls.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Ausbeute: 80 % (Lit.:^[72] 90 %)

Elementaranalyse:

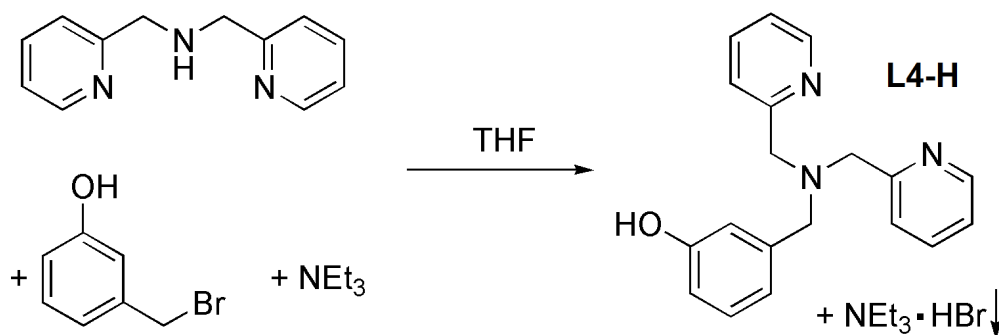
	C / %	N / %	H / %
berechnet	71.16	17.78	7.68
gefunden	70.84	17.47	7.79

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.44 (d, 2H, Py H⁶), 7.52 (pseudo-td, 2H, Py H⁴), 7.09 (d, 2H, Py H³), 7.04 (ddd, 2H, Py H⁵), 3.03 – 2.91 (m, 8H, -CH₂), 1.96 (br s, 1H, ½ H₂O) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 160.22 (Py C²), 149.30 (Py C⁶), 136.31 (Py C⁴), 123.27/121.19 (Py C³ + Py C⁵), 49.22 (-CH₂-NH), 38.29 (-CH₂-Py) ppm.

MIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3402 (br s, H₂O), 2832 (m, aliph. C-H), 1593 (s, C=N), 1568 (m, C=N), 1477 (s, ν (C=C)), 1438 (s, ν (C=C)), 1352 (m), 1002 (w), 764 (m, aromat. C-H) cm⁻¹.

I.2.2.5 Synthese von *N*-(3-Hydroxyphenyl)methyl-bis-(2-picolyl)amin (**L4-H**)



Zu einer Lösung von 0.94 g (5.0 mmol) *m*-(Bromomethyl)phenol in 20 mL Tetrahydrofuran wurde langsam eine Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) Di-(2-picolyl)amin und

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

0.41 g (5.0 mmol) Triethylamin in 20 mL Tetrahydrofuran hinzugegeben. Der Ansatz wurde über 3 d gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt und verworfen, das Filtrat wurde vollständig eingedunstet. Das so erhaltene gelbe Öl wurde säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.6$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Dichlormethan : Methanol = 8:1).

Man erhielt 1.2 g eines gelben Öls, das nach wenigen Tagen weiß auskristallisierte.

Ausbeute: 79 %

Elementaranalyse:

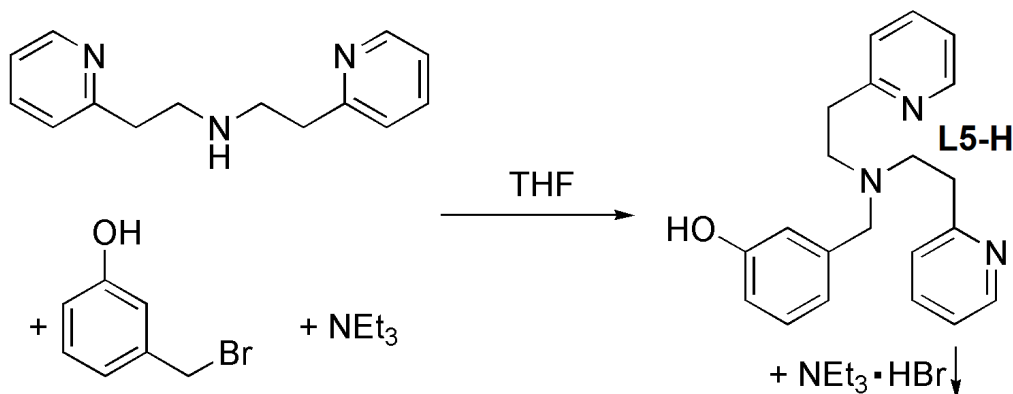
	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	74.75	13.77	6.23	0
gefunden	73.30	13.53	6.74	0

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 8.46 - 8.44$ (m, 2H, Py H⁶), $7.63 - 7.55$ (m, 4H, Py H³ + Py H⁴), $7.13 - 7.08$ (m, 3H, Py H⁵ + Phenol H³), $6.89 - 6.86$ (m, 2H, Phenol H² + Phenol H⁶), $6.72 - 6.69$ (m, 1H, Phenol H⁴), 3.75 (s, 4H, -CH₂-Py), 3.53 (s, 2H, -CH₂-Phenol) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 159.55$ (Py C²), 157.16 (Phenol C¹), 148.52 (Py C⁶), 140.22 (Phenol C⁵), 136.91 (Py C⁴), 129.53 (Phenol C³), 123.25 (Py C³), 122.35 (Py C⁵), 119.97 (Phenol C⁴), 116.02 (Phenol C⁶), 114.57 (Phenol C²), 59.70 (-CH₂-Py), 58.54 (-CH₂-Phenol) ppm.

MIR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435$ (br m, OH), 2925 und 2810 (beide w, aliph. C-H), 1597 (s, C=N), 1456 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1361 (w), 1282 (m), 1008 (w), 791 (m, arom. C-H in 1,3-Substitution), 695 (w) cm⁻¹.

I.2.2.6 Synthese von *N*-(3-Hydroxyphenyl)methyl-bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin (**L5-H**)



Zu einer Lösung von 350 mg (1.86 mmol) *m*-(Brommethyl)phenol in 10 mL Tetrahydrofuran wurde langsam eine Lösung von 440 mg (1.86 mmol) Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin Hemihydrat und 150 mg (1.86 mmol) Triethylamin in 10 mL Tetrahydrofuran hinzuge tropft. Der Ansatz wurde über 4 d gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt und verworfen, das Filtrat wurde vollständig eingengt. Das so erhaltene gelbe Öl wurde säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.45$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Dichlormethan : Methanol = 8:1).

Man erhielt 320 mg eines gelben Öls.

Ausbeute: 52 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	75.65	12.60	6.95	0
gefunden	71.25	12.48	7.00	0

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 8.41$ (d, 2H, Py H⁶), 7.51 (td, 2H, Py H⁴), 7.07 – 7.02 (m, 5H, Py H³ + Py H⁵ + Phenol H³), 6.76 – 6.75 (m, 1H, Phenol H⁴), 6.68 – 6.62 (m, 2H, Phenol H² + Phenol H⁶), 3.60 (s, 2H, -CH₂-Phenol), 2.91 – 2.87 (m, 8H, -CH₂-CH₂) ppm.

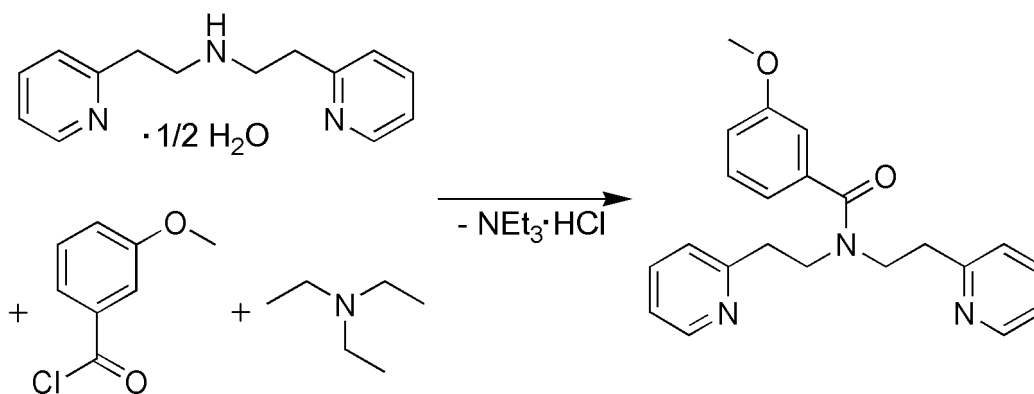
Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 160.32$ (Py C^2), 157.09 (Phenol C^1), 148.69 (Py C^6), 140.37 (Phenol C^5), 136.65 (Py C^4), 129.23 (Phenol C^3), 123.69 (Py C^3), 121.31 (Py C^5), 120.01 (Phenol C^4), 115.94 (Phenol C^6), 114.33 (Phenol C^2), 58.04 ($-\text{CH}_2\text{-Phenol}$), 53.75 ($-\text{CH}_2\text{-N}$), 35.52 ($-\text{CH}_2\text{-Py}$) ppm.

MS (EI/CI, 70 eV, Isobutylchlorid): m/z (%) = 334.1 (100) $[\text{M}+\text{H}^+]$; M berechnet: 333.4.

Da der Kohlenstoffwert der Elementaranalyse eine deutliche Abweichung vom Sollwert aufwies, wurde ein Massenspektrum (EI/CI) aufgenommen, das das $[\text{M}+\text{H}^+]$ -Signal mit einer Intensität von 100 % zeigte.

I.2.2.7 Synthese von *m*-Methoxybenzoesäure-*N,N*-Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amid



Zu einer Lösung von 2.76 g (12.1 mmol) Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin Hemihydrat und 3.86 mL (27.9 mmol) Triethylamin in 100 mL Dichlormethan wurde unter Rühren eine Lösung von 2.05 g (12.0 mmol) *m*-Methoxybenzoylchlorid in 100 mL Dichlormethan getropft. Der Ansatz wurde 7 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend tropfenweise mit 100 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde separiert und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene braune Öl wurde säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.61$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Methanol).

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Man erhielt 1.53 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 56 %

Elementaranalyse:

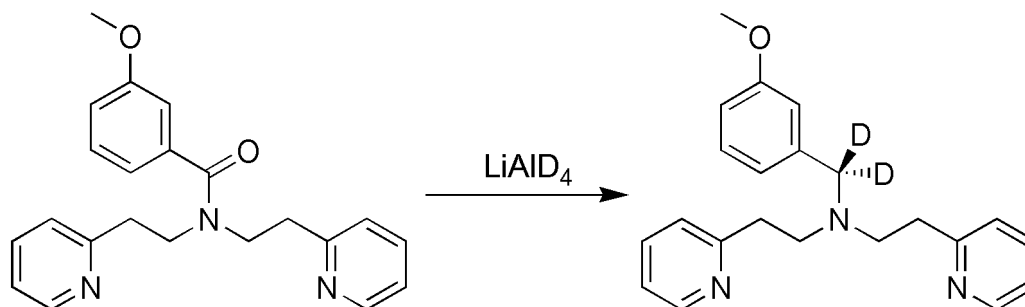
	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	73.11	11.63	6.41	0
gefunden	72.64	11.87	6.58	0

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.44 (d, 2H, Py H⁶), 7.54 (d, 2H, Py H³), 7.18 (dd, 2H, Py H⁵), 7.08 (d, 2H, Py H⁴), 6.89 (s, 1H, Bz H²), 6.84 (dd, 1H, Bz H⁵), 6.66 (dd, 1H, Bz H⁶), 6.63 (dd, 1H, Bz H⁴), 3.88 (s, 2H, -CH₂-N), 3.74 (s, 3H, -CH₃), 3.53 (s, 2H, -CH₂-N), 3.18 (s, 2H, -CH₂-Py), 2.87 (s, 2H, -CH₂-Py) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 171.73 (C=O), 159.44 (Bz C¹), 159.11 (Py C²), 157.98 (Py C^{2*}), 149.30 (Py C⁶), 137.84 (Bz C³), 136.58 (Py C⁴), 129.46 (Bz C⁵), 123.84 (Py C³), 123.38 (Py C^{3*}), 121.64 (Py C⁵), 118.56 (Bz C⁴), 115.17 (Bz C⁶), 111.92 (Bz C²), 55.28 (-CH₃), 50.51 (-CH₂-N), 49.53 (-CH₂-N), 37.27 (-CH₂-Py), 35.90 (-CH₂-Py) ppm.

In den NMR-Spektren erfolgt eine Aufspaltung der Protonen- und Kohlenstoff-Verschiebungen für die Ethylenbrücken, im ¹³C-Spektrum zusätzlich auch für zwei Pyridin-Kohlenstoffatome. Es handelt sich also durch die Amidbindung um ein chirales Molekül.

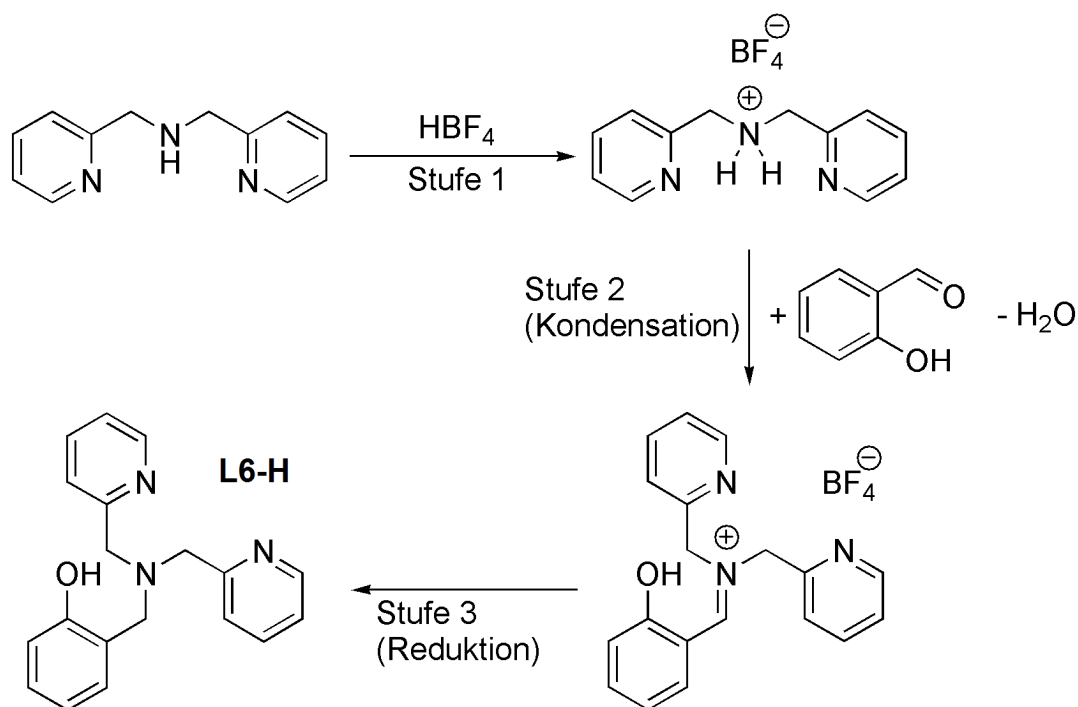
I.2.2.8 Synthese von *N*-[*m*-Methoxy-(1-dideuterobenzyl)]-*N,N*-Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]-amin



Zu einer Lösung von 450 mg (10.7 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid in 20 mL Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von 1.41 g (3.90 mmol) *m*-Methoxybenzoesäure-*N,N*-Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amid in 20 mL Tetrahydrofuran getropft. Der Ansatz wurde 3 d zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 25 mL Wasser hinzugegeben, der entstandene Niederschlag abgesaugt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 300 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit 50 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.56, 0.42, 0.30$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Methanol).

Es wurden drei Fraktionen erhalten, die nicht das gewünschte Produkt, sondern Zerstellungsprodukte der eingesetzten Vorstufe enthielten.

I.2.2.9 Synthese von *N*-(2-Hydroxyphenyl)methyl-bis-(2-picolyl)amin (**L6-H**)^[73]



Zu einer Lösung von 3.2 mL (18 mmol) Di-(2-picolyl)amin in 10 mL Ethanol wurden langsam 3.0 mL (24 mmol) 50 %ige Tetrafluorborsäure zugetropft. Der ausgefallene weiße Niederschlag von Di-(2-picolyl)ammoniumtetrafluorborat wurde abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 5.05 g eines weißen Feststoffes (Ausbeute: 99 %), der ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde in der nächsten Stufe.

Zu einer Lösung von 2.44 g (8.50 mmol) Di-(2-picolyl)ammoniumtetrafluorborat in 50 mL Benzol wurden 1.0 mL (9.4 mmol) Salicylaldehyd gegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 2 h am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr (~0.15 mL) abgeschieden wurde. Der entstandene weiße Niederschlag von *N*-(2-Hydroxyphenyl)methyl-bis-(2-picolyl)iminiumtetrafluorborat wurde abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 2.34 g eines weißen Feststoffes (Ausbeute: 73 %), der ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde in der nächsten Stufe.

Zu einer Lösung von 2.0 g (5.3 mmol) *N*-(2-Hydroxyphenyl)methyl-bis-(2-picolyl)iminiumtetrafluorborat in 100 mL Methanol wurden portionsweise bei 0 °C 349 mg (9.23 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 15 min zum Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde auf 10 mL ein-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

geengt und mit 30 mL Wasser versetzt. Die resultierende Lösung wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt 1.01 g eines hellgelben Öls, das nach einigen Tagen auskristallisierte.

Ausbeute: 39 % (Lit.:^[73] 51 %)

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	74.75	13.77	6.23	0
gefunden	69.86	13.26	6.56	0

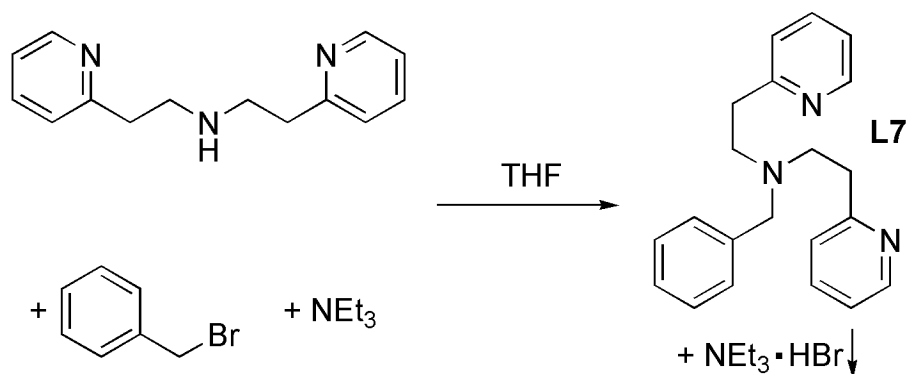
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.53 – 8.52 (m, 2H, Py H⁶), 7.59 (td, 2H, Py H⁴), 7.32 – 7.30 (m, 2H, Py H³), 7.16 – 7.11 (m, 3H, Py H⁵ + Phenol H²), 7.02 (dd, 1H, Phenol H⁴), 6.87 (dd, 1H, Phenol H¹), 6.73 (td, 1H, Phenol H³), 3.85 (s, 4H, -CH₂-Py), 3.76 (s, 2H, -CH₂-Phenol) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 158.13 (Py C²), 157.53 (Phenol C⁶), 148.78 (Py C⁶), 136.93 (Py C⁴), 130.19 (Phenol C⁴), 129.10 (Phenol C²), 123.31 (Py C³), 122.73 (Phenol C⁵), 122.30 (Py C⁵), 118.92 (Phenol C³), 116.55 (Phenol C¹), 59.00 (-CH₂-Py), 56.95 (-CH₂-Phenol) ppm.

MS (EI/CI, 70 eV, Isobutylchlorid): m/z (%) = 306.2 (100) [M+H⁺]; M berechnet: 305.4.

Da der Kohlenstoffwert der Elementaranalyse eine deutliche Abweichung vom Sollwert aufwies, wurde ein Massenspektrum (EI/CI) aufgenommen, das das [M+H⁺]-Signal mit einer Intensität von 100 % zeigte.

I.2.2.10 Synthese von (*N*-Benzyl)-bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin (**L7**)



Zu einer Lösung von 3.42 g (20.0 mmol) Benzylbromid in 80 mL Tetrahydrofuran wurde langsam eine Lösung von 4.74 g (20.0 mmol) Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin Hemihydrat und 2.02 mg (20.0 mmol) Triethylamin in 80 mL Tetrahydrofuran hinzuge tropft. Der Ansatz wurde über 4 d gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt und verworfen, das Filtrat wurde vollständig eingeeengt. Das so erhaltene gelbe Öl wurde säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.50$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Dichlormethan : Methanol = 9:2).

Man erhielt 3.75 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 59 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	79.46	13.24	7.30	0
gefunden	77.18	13.36	7.94	0

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 8.45$ (dq, 2H, Py H⁶), 7.49 (td, 2H, Py H⁴), $7.22 - 7.13$ (m, 5H, Benzyl H¹⁻⁴ + Benzyl H⁶), $7.06 - 7.03$ (qd, Py H⁵), 7.00 (dt, 2H, Py H³), 3.68 (s, 2H, -CH₂-Benzyl), 2.91 (s, 8H, -CH₂-CH₂-) ppm.

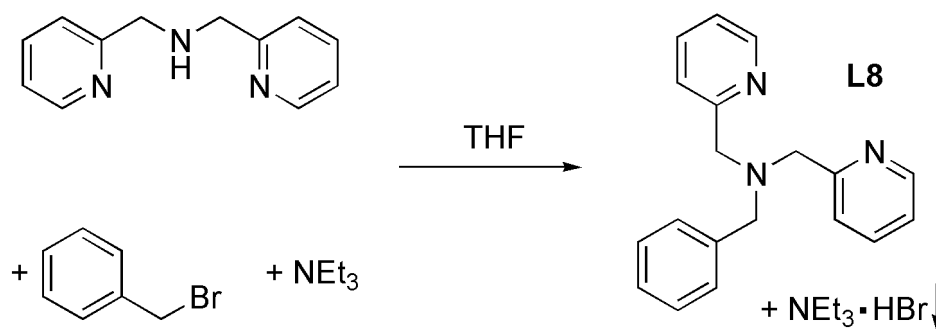
Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 160.73$ (Py C^2), 149.14 (Py C^6), 139.69 (Benzyl C^5), 136.04 (Py C^4), 128.66 und 128.10 (Benzyl $\text{C}^{1/3} + \text{C}^{4/6}$), 126.70 (Benzyl C^2), 123.36 (Py C^3), 120.97 (Py C^5), 58.54 ($-\text{CH}_2\text{-Benzyl}$), 53.82 ($-\text{CH}_2\text{-Amin}$), 36.06 ($-\text{CH}_2\text{-Py}$) ppm.

MS (EI/CI, 70 eV, Isobutylchlorid): m/z (%) = 318.2 (100) $[\text{M}+\text{H}^+]$; M berechnet: 317.4.

Da der Kohlenstoffwert der Elementaranalyse eine deutliche Abweichung vom Sollwert aufwies, wurde ein Massenspektrum (EI/CI) aufgenommen, das das $[\text{M}+\text{H}^+]$ -Signal mit einer Intensität von 100 % zeigte.

I.2.2.11 Synthese von (*N*-Benzyl)-bis-(2-picolyl)amin (**L8**)



Zu einer Lösung von 2.14 g (12.5 mmol) Benzylbromid in 50 mL Tetrahydrofuran wurde langsam eine Lösung von 2.50 g (12.5 mmol) Di-(2-picolyl)amin und 1.27 g (12.5 mmol) Triethylamin in 50 mL Tetrahydrofuran hinzugegeben. Der Ansatz wurde über 4 d gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abgesaugt und verworfen, das Filtrat wurde vollständig eingedunstet. Das so erhaltene gelbe Öl wurde säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.46$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Dichlormethan : Methanol = 5:1).

Man erhielt 2.5 g eines braunen Öls.

Ausbeute: 69 %

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	78.86	14.52	6.62	0
gefunden	76.78	14.22	6.78	0

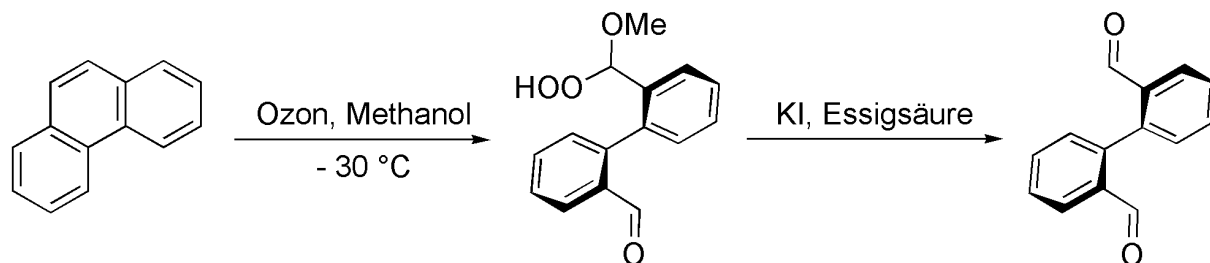
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.48 (dq, 2H, Py H⁶), 7.62 (td, 2H, Py H⁴), 7.57 – 7.55 (m, 2H, Py H³), 7.39 – 7.37 (m, 2H, Benzyl H²), 7.30 – 7.26 (m, 2H, Py H⁵), 7.21 – 7.18 (m, 1H, Benzyl H⁴), 7.11 – 7.08 (m, 2H, Benzyl H³), 3.79 (s, 4H, -CH₂-Py), 3.67 (s, 2H, -CH₂-Benzyl) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 159.70 (Py C²), 148.95 (Py C⁶), 138.87 (Benzyl C⁵), 136.45 (Py C⁴), 128.88 und 128.32 (Benzyl C^{1/3} + Benzyl C^{4/6}), 127.09 (Benzyl C²), 122.82 und 121.97 (Py C³ + Py C⁵), 59.96 (-CH₂-Py), 58.53 (-CH₂-Benzyl) ppm.

MS (EI/CI, 70 eV, Isobutylchlorid): m/z (%) = 290.1 (100) [M+H⁺]; M berechnet: 289.4.

Da der Kohlenstoffwert der Elementaranalyse eine deutliche Abweichung vom Sollwert aufwies, wurde ein Massenspektrum (EI/CI) aufgenommen, das das [M+H⁺]-Signal mit einer Intensität von 100 % zeigte.

I.2.2.12 Synthese von 2,2'-Diformylbiphenyl^[74]



Unter Erhitzen wurden 10.0 g (56.0 mmol) Phenantren in 200 mL Methanol gelöst und anschließend auf 0 °C abgekühlt. In die so entstandene Suspension wurde bei -30 °C für 4.5 h Ozon eingeleitet, bis der Feststoff vollständig in Lösung gegangen war. Anschließend wurden bei -30 °C portionsweise 30.0 g (181 mmol) Kaliumiodid und 30 mL (524 mmol) Eisessig hinzugegeben und die entstehende gelbe Lösung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 mL (100 mmol) 1 M Natriumthiosulfatlösung trat eine milchig-weiße Trübung auf. Der Ansatz wurde eingengt, bis kein Methanol mehr enthalten war und mit 250 mL Wasser versetzt. Der entstandene gelb-braune Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Das so vorgereinigte Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt; $R_f = 0.21$ (Kieselgel 0.04 – 0.063, Cyclohexan : Essigester = 6:1).

Man erhielt 4.6 g eines weißen kristallinen Feststoffes.

Ausbeute: 39 % (Lit.:^[74] 78 % ohne säulenchromatographische Aufreinigung)

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %
berechnet	79.98	0	4.79
gefunden	79.02	0	4.92

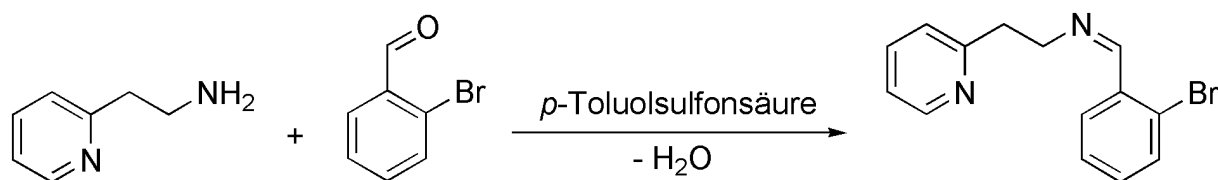
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 9.81$ (d, 2H, -CHO), 8.04 (dd, 2H, Ar H²), 7.64 (td, 2H, Ar H⁴), 7.57 (tq, 2H, Ar H³), 7.33 (dd, 2H, Ar H⁵) ppm.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 191.02$ (-CHO), 141.24 (Ar C^1), 134.62 (Ar C^6), 133.43 (Ar C^4), 131.72 (Ar C^2), 128.84 und 128.59 (Ar $\text{C}^3 + \text{Ar C}^5$) ppm.

MIR (KBr): $\tilde{\nu} = 2834, 2749, 2728$ (alle w, Aldehyd-C-H-Valenzschwingung und 1. Oberschwingung der H-C=O-Deformationsschwingung), 1693 (s, Aryl-CHO), 1594 (m), 1198 (m), 766 (m) cm^{-1} .

I.2.2.13 Synthese von (*N*-Brombenzyl)-[(2-pyrid-2-yl)ethyl]imin^[75]



Zu einer Lösung von 3.5 mL (30 mmol) 2-Brombenzaldehyd und 3.6 mL (30 mmol) 2-(Pyrid-2-yl)ethylamin in 100 mL Toluol wurde eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 3 d am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Anschließend wurde die Lösung vom Katalysator, der sich ölig am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, abdekantiert und bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt 8.50 g eines gelben Öls.

Ausbeute: 98 % (Lit.:^[75] keine Angabe)

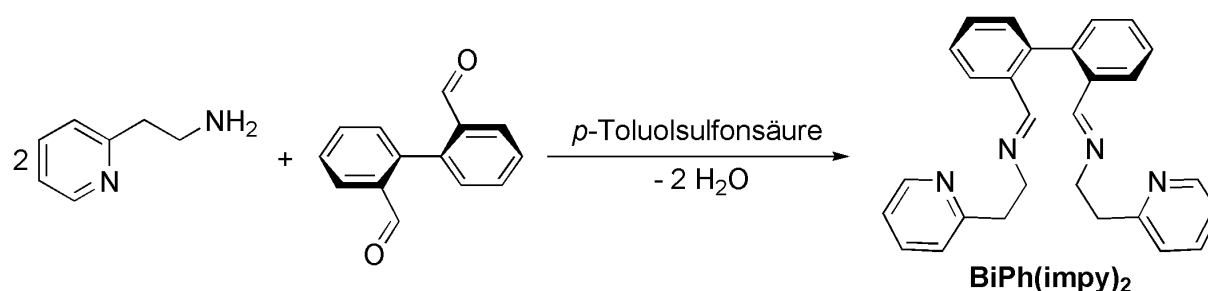
	C / %	N / %	H / %	Br ⁻ / %
berechnet	58.15	9.69	4.53	27.63
gefunden	57.57	8.14	4.61	31.01

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 8.53 - 8.52$ (m, 2H, Imin H, Py H^6), 7.92 (dd, 2H, Bz H^3), 7.54 (td, 1H, Py H^4), 7.49 (dt, 1H, Bz H^6), 7.29 – 7.26 (m, 1H, Bz H^4), 7.20 (td, 1H, Bz H^5), 7.15 (d, 1H, Py H^3), 7.09 – 7.06 (m, 1H, Py H^5), 4.04 (td, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Imin}$), 3.17 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Py}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 160.83$ (Imin C), 159.66 (Py C^2), 149.41 (Py C^6), 136.25 (Py C^4), 134.66 (Bz C^2), 132.96 (Bz C^6), 131.66 (Bz C^5), 128.71 (Bz C^3), 127.54 (Bz C^4), 124.91 (Bz C^1), 123.70 (Py C^3), 121.32 (Py C^5), 61.05 ($-\text{CH}_2\text{-Imin}$), 39.51 ($-\text{CH}_2\text{-Py}$) ppm.

I.2.2.14 Synthese von 2,2'-Bis[2-(pyrid-2-yl)ethyl]iminobiphenyl (**BiPh(impy) $_2$**)



Zu einer Lösung von 1.00 g (4.80 mmol) 2,2'-Diformylbiphenyl und 1.22 g (10.0 mmol) 2-(Pyrid-2-yl)ethylamin in 50 mL Toluol wurde eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 5 d am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Anschließend wurde die Lösung vom Katalysator, der sich ölig am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, abdekantiert und bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt 2.0 g eines braunen Öls.

Ausbeute: 100 %

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	S / %
berechnet	80.35	13.39	6.26	0
gefunden	78.29	13.19	6.41	0

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.43 (dq, 2H, Py H⁶), 8.05 (dd, 2H, Ph H⁶), 7.87 (s, 2H, Imin H), 7.50 (td, 2H, Py H⁴), 7.40 – 7.33 (m, 4H, Ph H³ + Ph H⁴), 7.09 (d, 2H, Py H³), 7.05 – 7.02 (m, 4H, Py H⁵ + Ph H⁵), 3.86 – 3.71 (m, 4H, -CH₂-Imin), 3.05 (t, 4H, -CH₂-Py) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 160.05 (Imin C), 159.75 (Py C²), 149.27 (Py C⁶), 140.05 (Ph C¹), 136.12 (Py C⁴), 134.43 (Ph C²), 130.76 (Ph C⁵), 129.80 (Ph C⁴), 128.05 (Ph C³), 126.58 (Ph C⁶), 123.59 (Py C³), 121.19 (Py C⁵), 61.06 (-CH₂-Imin), 39.56 (-CH₂-Py) ppm.

Diese Synthese gelang nur wie beschrieben mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure. Die Darstellung mittels Kondensation ohne diesen Katalysator gemäß Réglie *et al.* führte stets zu einer Mischung aus dem Edukt 2,2'-Diformylbiphenyl, dem gewünschten Produkt und dem Monoimin.^[67] Auch nach mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen (in Benzol oder Chloroform, verschiedene Reaktionstemperaturen etc.) gelang es auf diesem Wege nicht, das Bisimin sauber darzustellen. Die Aufreinigung des Gemisches mittels Säulenchromatographie oder präparativer HPLC scheiterte ebenfalls, da die Iminfunktion auf der Säule noch hydrolyseempfindlicher ist und somit stets eine beginnende Zersetzung zeigte. Somit wurde auch nach Einsatz verschiedener Chromatographiemethoden immer eine Mischung aus Produkt, Edukt und Monoimin erhalten.

Des Weiteren wurde versucht, die Zielverbindung mittels Ullmann-Kupplung zu synthetisieren:^[76]

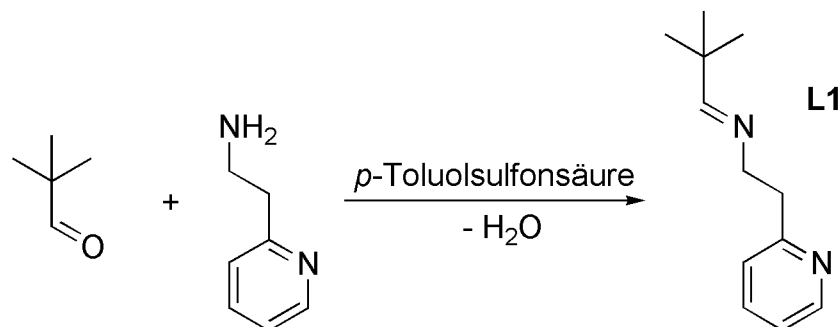
Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 234 mg (810 μ mol) *N*-(Brombenzyl)-[(2-pyrid-2-yl)ethyl]imin und 521 mg (8.20 mmol) Kupferpulver in 3 mL Dimethylsulfoxid

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

mit einer Lösung von 94 mg (81 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 3 mL Dimethylsulfoxid versetzt. Der Ansatz wurde 1 d auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 30 mL Dichlormethan zugegeben und die Suspension durch Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde mit 50 mL Essigester versetzt und nochmals durch Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt jedoch nicht das gewünschte Produkt, es konnten nur die Edukte isoliert werden. Entweder hat keine Reaktion stattgefunden, oder das Produkt hat sich durch die Filtration über Kieselgur zersetzt, die jedoch zwingend notwendig ist, um überschüssiges Kupfer und Palladium zu entfernen.

I.2.2.15 Synthese von 2-[(*tert*-Butyl)iminoethylen]-(pyrid-2-in) (**L1**)



Zu einer Lösung von 1.02 g (11.9 mmol) Trimethylacetaldehyd und 1.22 g (10.0 mmol) 2-(Pyrid-2-yl)ethylamin in 50 mL Chloroform wurde eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 3 d am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Anschließend wurde die Lösung vom Katalysator, der sich ölig am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, abdekantiert und bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt 1.9 g eines braunen Öls.

Ausbeute: 100 %

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

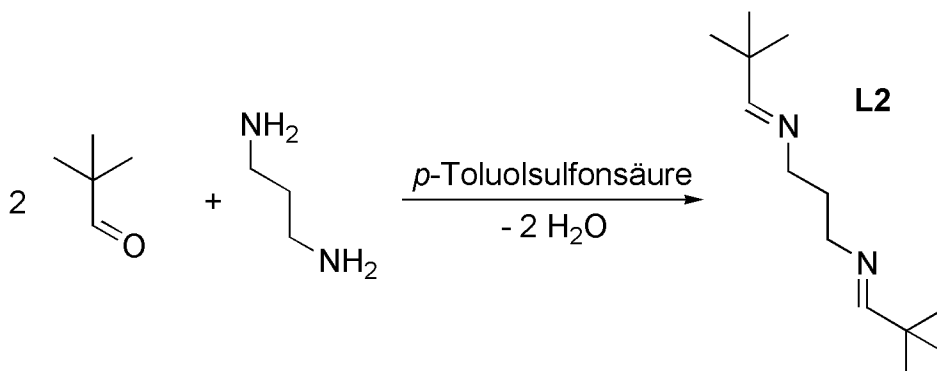
Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	S / %
berechnet	75.74	14.72	9.53	0
gefunden	74.93	14.91	9.98	0

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 8.49$ (dq, 1H, Py H^6), 7.51 (td, 1H, Py H^4), 7.28 (t, 1H, Imin H), 7.08 – 7.03 (m, 2H, Py H^3 + Py H^5), 3.71 (td, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Imin}$), 3.03 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Py}$), 0.91 (s, 9H, $-\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 173.07$ (Imin C), 159.86 (Py C^2), 149.25 (Py C^6), 135.96 (Py C^4), 124.04 (Py C^3), 121.12 (Py C^5), 60.75 ($-\text{CH}_2\text{-Imin}$), 39.47 ($-\text{CH}_2\text{-Py}$), 35.85 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.75 ($-\text{CH}_3$) ppm.

I.2.2.16 Synthese von 1,3-Di(*tert*-butylimino)propan (**L2**)



Zu einer Lösung von 2.06 mL (19.0 mmol) Trimethylacetaldehyd und 0.80 mL (9.5 mmol) 1,3-Diaminopropan in 60 mL Chloroform wurde eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 5 d am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Anschließend wurde die Lösung vom Katalysator, der sich ölig am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, abdekantiert und bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt 1.87 g eines braunen Öls.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Ausbeute: 100 %

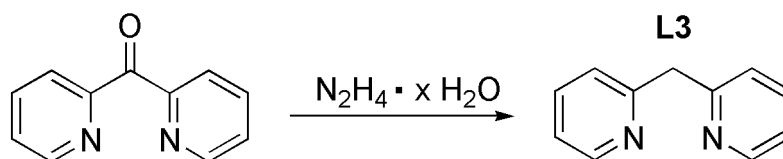
Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	S / %
Berechnet	73.41	14.27	12.32	0
Gefunden	72.98	14.40	12.18	0

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.49 (dq, 1H, Py H⁶), 7.51 (td, 1H, Py H⁴), 7.28 (t, 1H, Imin H), 7.08 – 7.03 (m, 2H, Py H³ + H⁵), 3.71 (td, 2H, -CH₂-Imin), 3.03 (t, 2H, -CH₂-Py), 0.91 (s, 9H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 173.07 (Imin C), 159.86 (Py C²), 149.25 (Py C⁶), 135.96 (Py C⁴), 124.04 (Py C³), 121.12 (Py C⁵), 60.75 (-CH₂-Imin), 39.47 (-CH₂-Py), 35.85 (quart. C), 26.75 (-CH₃) ppm.

I.2.2.17 Synthese von Di(pyrid-2-yl)methan (**L3**)^[68]



5.0 g (27 mmol) Bis(pyrid-2-yl)keton wurden zu einer Lösung von 3.1 g (56 mmol) Kaliumhydroxid in 100 mL Diethylenglycol gegeben. Zu der resultierenden Lösung wurden 3.0 mL (62 mmol) Hydrazin Hydrat gegeben, so dass die Lösung siedete. Der Ansatz wurde weitere 7 h bis zur klaren orangen Färbung zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden bei 0 °C 100 mL Wasser hinzugegeben und sechsmal mit je 30 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und i. Vak. destilliert. Die erste Fraktion (82 °C, 0.2 mbar) enthielt das gewünschte Produkt.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Man erhielt 3.1 g eines gelben Öls. Aufgrund guter NMR-Spektren und CHN-Analytik wurde auf eine weitere Aufreinigung, wie in der Vorschrift von Minchin *et al.* beschrieben, verzichtet.^[68]

Ausbeute: 67 % (Lit.:^[68] 50 % nach weiteren Aufreinigungsschritten)

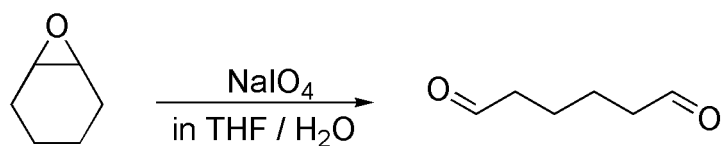
Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %
berechnet	77.62	16.46	5.92
gefunden	76.61	16.03	6.67

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.41 (dq, 2H, Py H⁶), 7.52 (td, 2H, Py H⁴), 7.16 (dt, 2H, Py H³), 7.04 (qd, 2H, Py H⁵), 4.20 (s, 2H, -CH₂-) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 158.92 (Py C²), 148.54 (Py C⁶), 135.60 (Py C⁴), 122.73 (Py C³), 120.61 (Py C⁵), 46.37 (-CH₂-) ppm.

I.2.2.18 Synthese von Adipinaldehyd^[77]



Eine Suspension von 2.2 mL (44 mmol) Cyclohexenoxid und 9.37 g (87.6 mmol) Natriumperiodat in einer Mischung von 26 mL Tetrahydrofuran und 125 mL Wasser wurde bei Raumtemperatur 3 d rühren gelassen. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wurde vollständig eingengt und der weiße Rückstand

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt 855 mg eines farblosen Öls.

Ausbeute: 17 % (Lit.:^[77] 67 %)

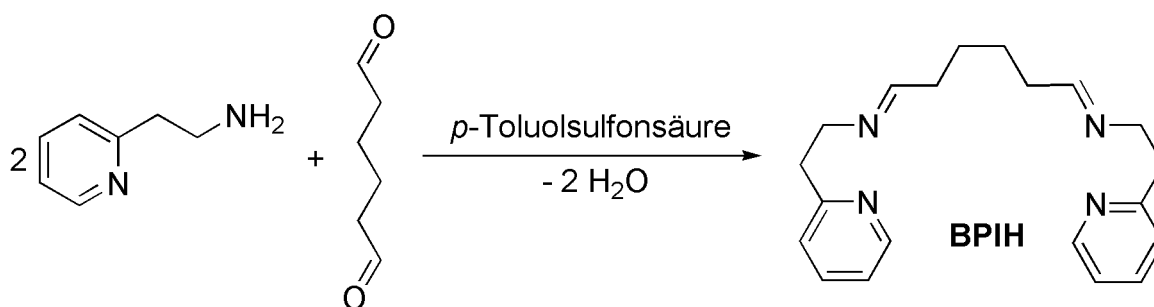
Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %
Berechnet	63.14	0	8.83
Gefunden	62.87	0	9.01

¹H-NMR (400 MHz, CD₃Cl/TMS): δ = 9.73 (s, 2H, -CHO), 2.46 – 2.42 (m, 4H, C^{2/5}), 1.65 – 1.61 (m, 4H, C^{3/4}) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃Cl/TMS): δ = 201.96 (-CHO), 43.53 (C^{2/5}), 21.46 (C^{3/4}) ppm.

I.2.2.19 Synthese von 1,6-[Bis-(2-(pyrid-2-yl)ethyl)imino]hexan (**BPIH**)



Zu einer Lösung von 755 mg (10.0 mmol) Adipinaldehyd und 1.6 mL (20 mmol) 2-(Pyrid-2-yl)ethylamin in 60 mL Toluol wurde eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 3 d am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Anschließend wurde die Lösung vom Katalysator,

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

der sich ölig am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden hatte, abdekantiert und bis zur Trockene eingedampft.

Man erhielt 3.20 g eines braunen Öls.

Ausbeute: 100 %

Elementaranalyse:

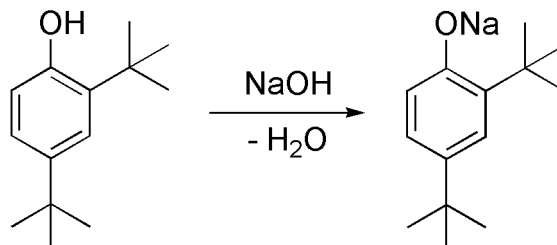
	C / %	N / %	H / %	S / %
berechnet	74.50	17.38	8.13	0
gefunden	76.11	16.41	7.47	0

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): nicht auswertbar.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): nicht auswertbar.

Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum fanden sich zu viele Signale, die sich überlagerten und eine Auswertung unmöglich machten. Dennoch wurde versucht, das erhaltene Öl mit einem Kupfer(I)salz zu einem Komplex umzusetzen (siehe I.2.2.32).

I.2.2.20 Synthese von Natrium-2,4-di-*tert*-butylphenolat



Zu einer Lösung von 353 mg (584 μmol) 2,4-Di-*tert*-butylphenol in 10 mL Ethanol wurde eine Lösung von 23.0 mg (584 μmol) Natriumhydroxid in 2 mL Wasser gegeben. Nach dreimaliger azeotroper Entfernung des Lösungsmittels (jeweils nach Zugabe von 5 mL Ethanol) wurde der Rückstand getrocknet.

Man erhielt 133 mg eines hellgelben Feststoffes.

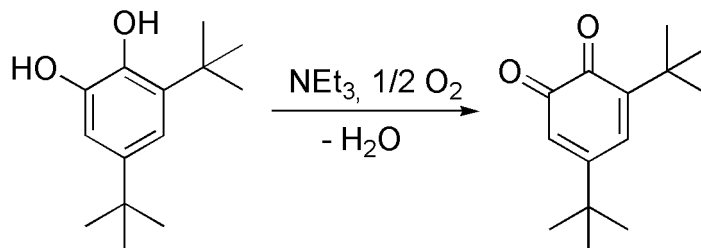
Ausbeute: 100 %

Elementaranalyse:

	C / %	H / %
berechnet	73.65	9.27
gefunden	74.64	10.83

Analog dieser Synthesevorschrift wurde auch Kalium-2,4-di-*tert*-butylphenolat dargestellt, indem Kaliumhydroxid anstelle von Natriumhydroxid verwendet wurde.

I.2.2.21 Synthese von 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinon



Zu einer Lösung von 111 mg (500 μmol) 3,5-Di-*tert*-butylcatechol in 25 mL Aceton wurden 56.0 mg (500 μmol) Triethylamin gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand getrocknet.

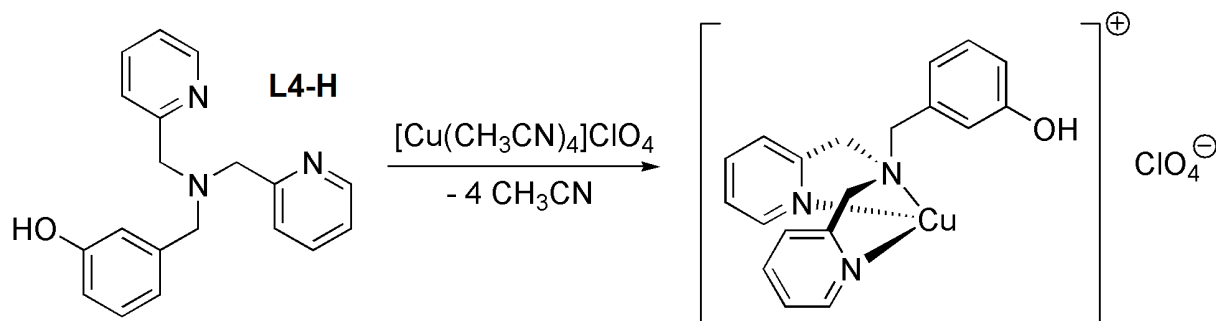
Man erhielt 110 mg eines dunkelroten Feststoffes.

Ausbeute: 100 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %
berechnet	76.33	0	9.15
gefunden	78.35	0	10.34

I.2.2.22 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$



Zu einer Lösung von 76.3 mg (250 μmol) **L4-H** in 5 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen langsam eine Lösung von 73.6 mg (225 μmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)perchlorat in 8 mL Acetonitril hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingedunstet und anschließend mit 80 mL Diethylether versetzt, so dass ein hellgelber Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 86.4 mg eines hellgelben Feststoffes.

Ausbeute: 82 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
Berechnet	48.72	8.97	4.09	7.57
Gefunden	52.78	9.71	5.20	9.54

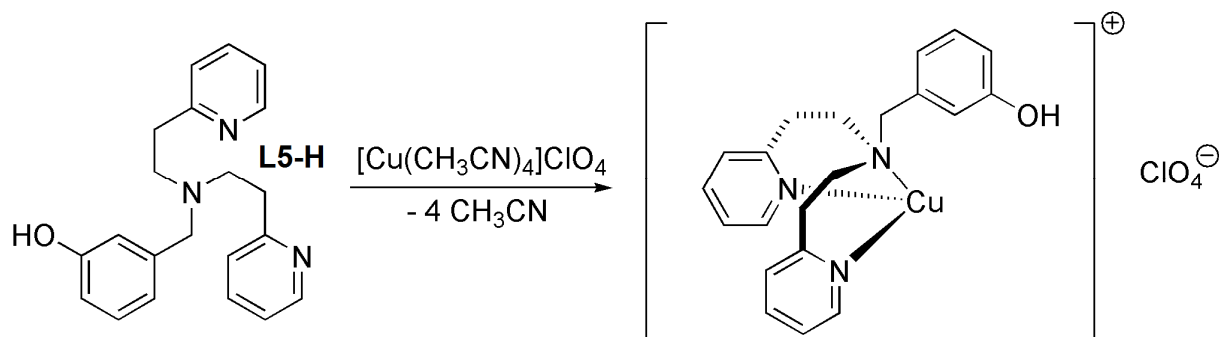
Es wurde mehrfach versucht, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu messen, jedoch zeigten die Spektren eine starke Verbreiterung der Verschiebungen durch paramagnetische Verunreinigungen. Bei manchen Signalen konnte deshalb keine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD/TMS): $\delta = 8.47$ (s, 2H, Py H⁶), 7.83 (s, 2H, Py H⁴), 7.45 – 7.34 (m, 4H, nicht zuzuordnen), 6.99 (s, 1H, nicht zuzuordnen), 6.73 – 6.58 (m, 3H, nicht zuzuordnen), 3.82 (s, 4H, -CH₂-Py), 3.68 (s, 2H, -CH₂-Phenol) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃OD/TMS): $\delta = 157.45$ (Py C²), 157.24 (Phenol C¹), 148.98 (Py C⁶), 137.83 (Phenol C⁵), 136.87 (Py C⁴), 129.05 (Phenol C³), 124.00 (Py C³), 121.08 (Py C⁵), 116.93 (Phenol C⁴), 116.44 (Phenol C⁶), 114.64 (Phenol C²), 59.55 (-CH₂-Phenol), 58.66 (-CH₂-Py) ppm.

I.2.2.23 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L5-H})]\text{ClO}_4$



Zu einer Lösung von 83.4 mg (250 μmol) **L5-H** in 5 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen langsam eine Lösung von 73.6 mg (225 μmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)perchlorat in 8 mL Acetonitril hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingedunstet und anschließend mit 80 mL Diethylether versetzt, so dass ein hellgelber Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 90.8 mg eines hellgelben Feststoffes.

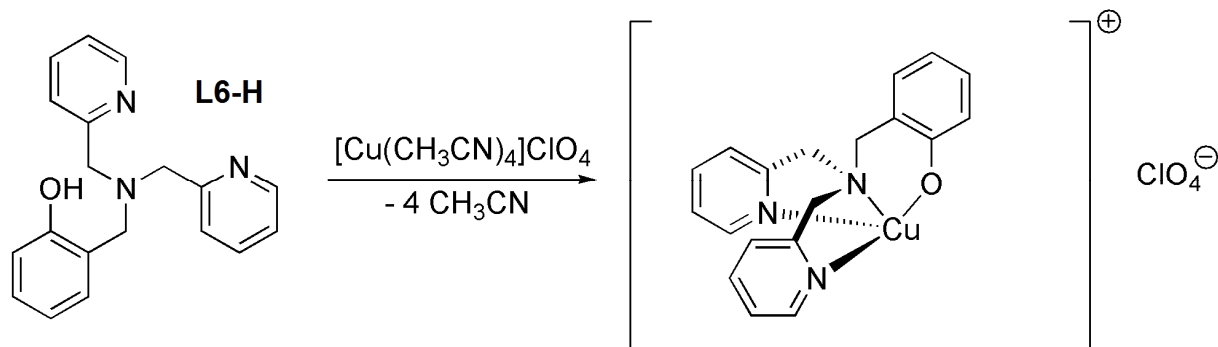
Ausbeute: 81 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl ⁻ / %
Berechnet	50.81	8.46	4.67	7.14
Gefunden	50.87	8.14	4.82	7.08

Es wurde mehrfach versucht, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu messen, jedoch disproportionierte die Verbindung bereits 5 min nach dem Lösen zu $\text{Cu}(\text{II})$ und $\text{Cu}(0)$, so dass eine NMR-Messung unmöglich war. Dieses Problem konnte auch durch die Verwendung von Young-Tubes oder zweifach gedichteten Hochdruck-NMR-Röhrchen nicht gelöst werden.

I.2.2.24 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L6-H})]\text{ClO}_4$



Zu einer Lösung von 76.3 mg (250 μmol) **L6-H** in 5 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen langsam eine Lösung von 73.6 mg (225 μmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)perchlorat in 8 mL Acetonitril hinzuge tropft. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingengt und anschließend mit 80 mL Diethylether versetzt, so dass ein hellgelber Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 85.3 mg eines hellgelben Feststoffes.

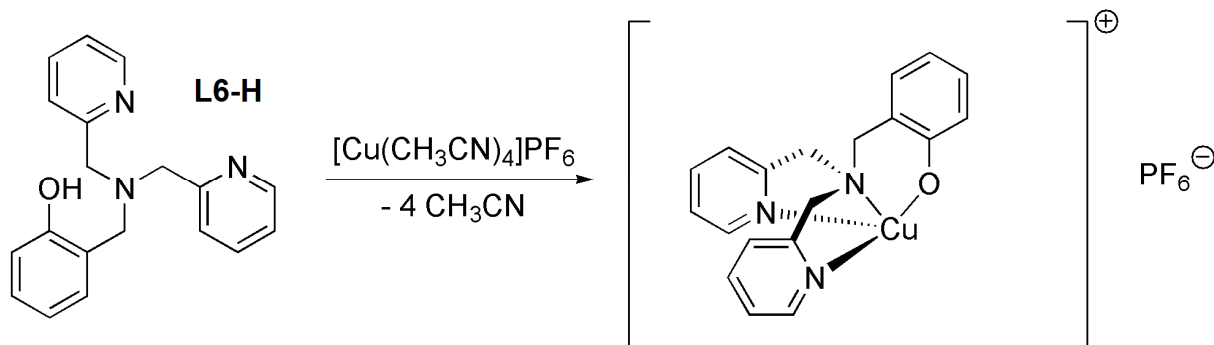
Ausbeute: 81 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl ⁻ / %
Berechnet	48.72	8.97	4.09	7.57
Gefunden	52.54	8.95	4.73	7.30

Es wurde mehrfach versucht, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu messen, jedoch disproportionierte die Verbindung bereits 5 min nach dem Lösen zu $\text{Cu}(\text{II})$ und $\text{Cu}(0)$, so dass eine NMR-Messung unmöglich war. Dieses Problem konnte auch durch die Verwendung von Young-Tubes oder zweifach gedichteten Hochdruck-NMR-Röhrchen nicht gelöst werden.

I.2.2.25 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L6-H})]\text{PF}_6$



Zu einer Lösung von 229 mg (751 μmol) **L6-H** in 3 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen langsam eine Lösung von 280 mg (752 μmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)hexafluorophosphat in 5 mL Acetonitril hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde bis zur Trockene eingedunstet.

Man erhielt 400 mg eines hellgelben Feststoffes.

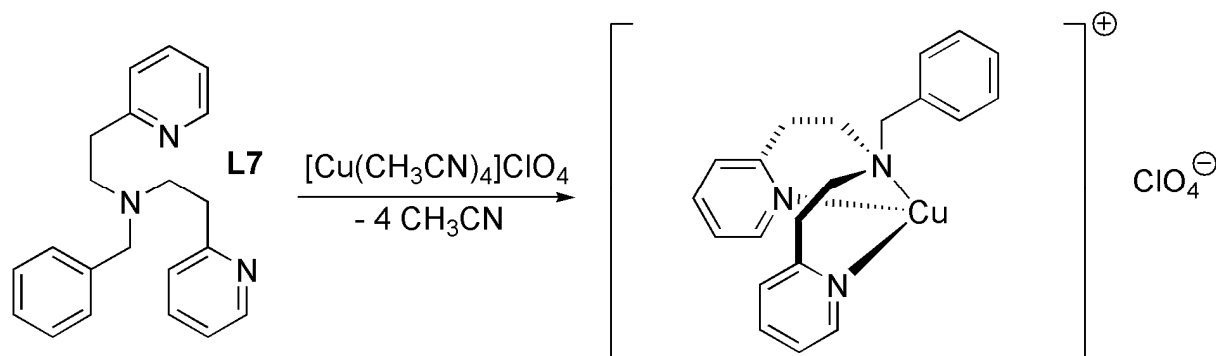
Ausbeute: 67 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	F / %
Berechnet	46.52	11.75	4.23	19.13
Gefunden	46.35	11.02	4.24	15.80

Es wurde mehrfach versucht, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu messen, jedoch disproportionierte die Verbindung bereits 5 min nach dem Lösen zu $\text{Cu}(\text{II})$ und $\text{Cu}(0)$, so dass eine NMR-Messung unmöglich war. Dieses Problem konnte auch durch die Verwendung von Young-Tubes oder zweifach gedichteten Hochdruck-NMR-Röhrchen nicht gelöst werden.

I.2.2.26 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L7})]\text{ClO}_4$



Zu einer Lösung von 79.4 mg (250 μmol) **L7** in 5 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen langsam eine Lösung von 73.6 mg (225 μmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)perchlorat in 8 mL Acetonitril hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingedunstet und anschließend mit 80 mL Diethylether versetzt, so dass ein hellgelber Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 92.8 mg eines hellgelben Feststoffes.

Ausbeute: 86 %

Elementaranalyse:

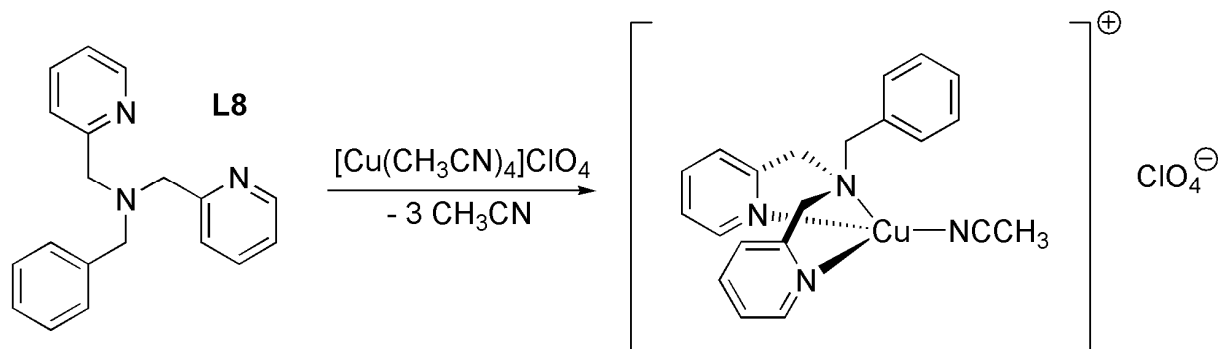
	C / %	N / %	H / %	Cl / %
Berechnet	52.50	8.75	4.83	7.38
Gefunden	50.83	8.89	4.82	7.42

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD/TMS}$): $\delta = 8.56$ (dq, 2H, Py H^6), 7.87 (td, 2H, Py H^4), 7.43 – 7.41 (m, 2H, Py H^3), 7.36 (qd, 2H, Py H^5), 7.32 – 7.29 (m, 2H, Bz $\text{H}^{3/5}$), 7.23 – 7.17 (m, 3H, Bz $\text{H}^2 + \text{Bz H}^{4/6}$), 3.79 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Benzyl}$), 3.10 (dt, 8H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{CD}_3\text{OD/TMS}$): $\delta = 160.89$ (Py C^2), 150.30 (Py C^6), 138.78 (Benzyl C^5), 135.65 (Py C^4), 129.58 und 128.29 (Benzyl $\text{C}^{1/3}$ und $\text{C}^{4/6}$), 127.74 (Benzyl C^2), 125.27 (Py C^3), 122.82 (Py C^5), 59.01 ($-\text{CH}_2\text{-Benzyl}$), 54.18 ($-\text{CH}_2\text{-Py}$), 34.45 ($-\text{CH}_2\text{-Amin}$) ppm.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

I.2.2.27 Synthese von $[\text{Cu(I)(L8)(CH}_3\text{CN)}]\text{ClO}_4$



Zu einer Lösung von 72.3 mg (250 μmol) **L8** in 5 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen langsam eine Lösung von 73.6 mg (225 μmol) Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)perchlorat in 8 mL Acetonitril hinzuge tropft. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingengt und anschließend mit 80 mL Diethylether versetzt, so dass ein hellgelber Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 74.6 mg eines hellgelben Feststoffes.

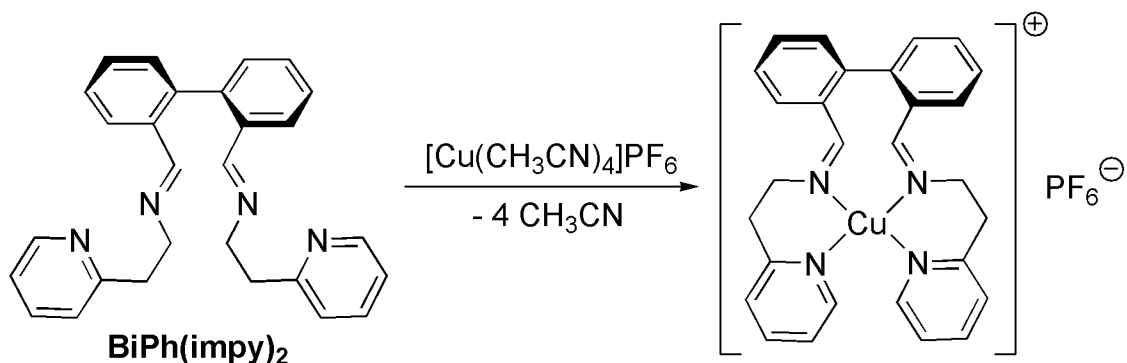
Ausbeute: 67 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
Berechnet	51.12	11.35	4.49	7.19
Gefunden	51.63	10.96	4.82	7.18

Es wurde mehrfach versucht, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu messen, jedoch disproportionierte die Verbindung bereits 5 min nach dem Lösen zu Cu(II) und Cu(0) , so dass eine NMR-Messung unmöglich war. Dieses Problem konnte auch durch die Verwendung von Young-Tubes oder zweifach gedichteten Hochdruck-NMR-Röhrchen nicht gelöst werden.

I.2.2.28 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{BiPh}(\text{impy})_2)]\text{PF}_6$



Zu einer Lösung von 419 mg (1.00 mmol) **BiPh(impy)₂** in 4 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen eine Lösung von 365 mg (980 μmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat in 6 mL Acetonitril langsam zugetropft. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingengt und mit 100 mL Diethylether versetzt, so dass ein gelb-oranger Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, dreimal mit je 15 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 325 mg eines gelb-orangen Feststoffes.

Ausbeute: 39 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
Berechnet	53.63	8.93	4.18	18.18
Gefunden	56.48	9.49	4.69	18.62

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆/TMS): δ = 8.85 (s, 2H, Imin H), 8.13 (d, 2H, Py H⁶), 7.74 (td, 2H, Py H⁴), 7.38 – 7.34 (m, 2H, Ph H⁶), 7.27 – 7.16 (m, 10H, Py H³ + Py H⁵ + Ph H³ + Ph H⁴ + Ph H⁵), 4.18 (t, 2H, -CH₂-Imin), 3.74 – 3.69 (m, 2H, -CH₂-Imin), 3.05 (ddd, 2H, -CH₂-Py), 2.32 – 2.27 (m, 2H, -CH₂-Py) ppm.

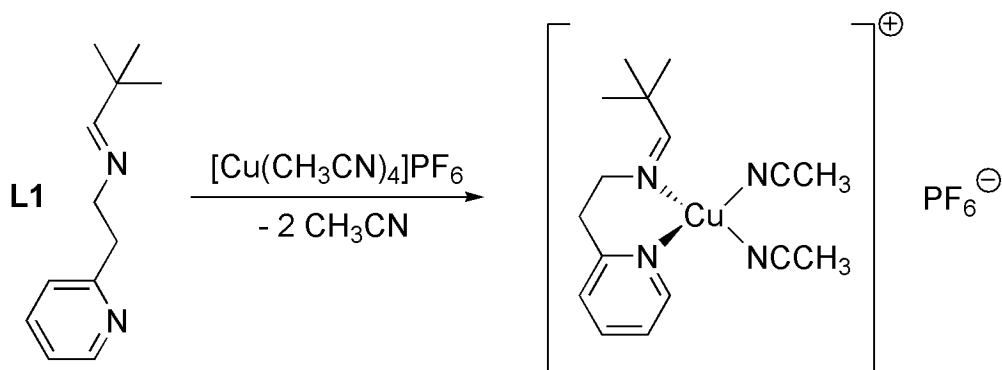
¹³C-NMR (100.6 MHz, Aceton-d₆/TMS): δ = 165.06 (Imin C), 160.14 (Py C²), 149.20 (Py C⁶), 140.42 (Ph C¹), 137.56 (Py C⁴), 136.72 (Ph C²), 131.07 (Ph C⁵), 128.79 (Ph C⁴), 127.14 (Ph C³), 126.78 (Ph C⁶), 124.66 (Py C³), 122.79 (Py C⁵), 58.63 (-CH₂-Imin), 36.59 (-CH₂-Py) ppm.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine Aufspaltung der acht Ethylenprotonen in vier Signale zu beobachten. Das liegt vermutlich daran, dass sich durch die Koordination ans Kupfer zwei Ringe ausbilden und sich die Ethylenprotonen – analog zum Cyclohexan – in äquatoriale und axiale Protonen unterscheiden lassen.

Die Synthese des zweikernigen Kupfer(I)komplexes analog zu Réglie *et al.* durch Zugabe von zwei Äquivalenten Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat war nicht erfolgreich.^[67] Sowohl die eindimensionalen als auch die zweidimensionalen NMR-Spektren des Reaktionsproduktes waren nahezu identisch mit den Spektren des mononuklearen Kupfer(I)komplexes. Die Spektren unterscheiden sich nur durch die zwölf zusätzlichen Protonen des an Kupfer(I) koordinierten Acetonitrils. Somit wurde vermutlich eine 1:1-Mischung aus dem einkernigen Kupfer(I)komplex und dem als Edukt eingesetzten Kupfer(I)salz erhalten. Auch nach Variation der Reaktionsbedingungen (Erhitzen/Kühlen, verschiedene Lösungsmittel etc.) konnte kein Produkt isoliert werden, dessen NMR-Spektren sich von denen des mononuklearen Komplexes unterschieden.

I.2.2.29 Synthese von $[\text{Cu(I)L1}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$



Zu einer Lösung von 190 mg (1.00 mmol) **L1** in 4 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen eine Lösung von 372 mg (1.00 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat in 6 mL Acetonitril langsam zugetropft. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingengt und mit 100 mL Diethylether versetzt, so dass ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, dreimal mit je 15 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 195 mg eines gelben Feststoffes.

Ausbeute: 41 %

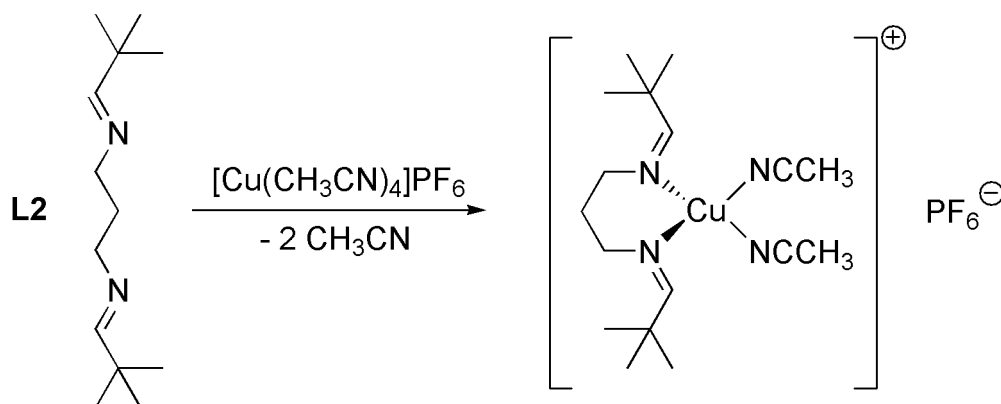
Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	F / %
Berechnet	39.96	11.65	5.03	23.70
Gefunden	39.61	11.59	4.89	23.21

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6 /TMS): $\delta = 8.60$ (d, 1H, Py H^6), 7.98 (td, 2H, Py H^4), 7.95 (s, 1H, Imin H), 7.55 (d, 1H, Py H^3), $7.51 - 7.47$ (m, 1H, Py H^5), 4.06 (t, 2H, $-\text{CH}_2$ -Imin), 3.33 (t, 2H, $-\text{CH}_2$ -Py), 2.27 (s, 6H, CH_3CN), 1.25 (s, 9H, $-\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, Aceton- d_6 /TMS): $\delta = 181.19$ (Imin C), 160.32 (Py C^2), 149.70 (Py C^6), 139.32 (Py C^4), 125.31 (Py C^3), 123.33 (Py C^5), 117.68 (Acetonitril CN), 61.18 ($-\text{CH}_2$ -Imin), 35.82 ($-\text{CH}_2$ -Py), 26.48 ($-\text{CH}_3$), 22.70 ($-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 0.85 (Acetonitril $-\text{CH}_3$) ppm.

I.2.2.30 Synthese von $[\text{Cu}(\text{I})\text{L2}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$



Zu einer Lösung von 210 mg (1 mmol) **L2** in 4 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen eine Lösung von 376 mg (1 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat in 6 mL Acetonitril langsam zutropft. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingengt und mit 100 mL Diethylether versetzt, so dass ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, dreimal mit je 15 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 211 mg eines gelben Feststoffes.

Ausbeute: 44 %

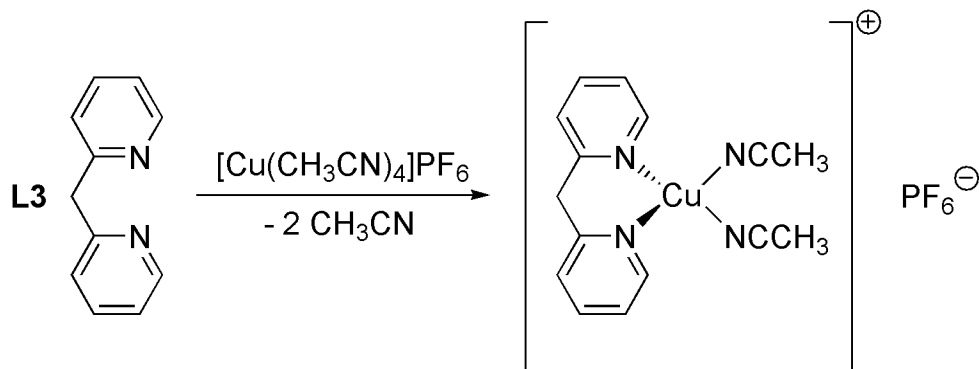
Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	F ⁻ / %
Berechnet	36.32	12.10	6.53	24.62
Gefunden	36.95	11.90	6.17	24.06

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.82 (s, 2H, Imin H), 3.94 (t, 4H, -CH₂-N), 3.72 (d, 2H, C-CH₂-C), 2.26 (s, 6H, CH₃CN), 1.24 (d, 18H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 209.15 (Imin C), 117.32 (Acetonitril CN), 35.73 (-CH₂-N), 32.71 (-CH₂-), 26.33 (-CH₃), 22.70 (-C-(CH₃)₃), 0.74 (Acetonitril -CH₃) ppm.

I.2.2.31 Synthese von $[\text{Cu(I)L3}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$



Zu einer Lösung von 199 mg (1.17 mmol) L3 in 4 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen eine Lösung von 437 mg (1.17 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat in 6 mL Acetonitril langsam zugetropft. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingengt und mit 100 mL Diethylether versetzt, so dass ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, dreimal mit je 15 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 203 mg eines gelben Feststoffes.

Ausbeute: 38 %

Elementaranalyse:

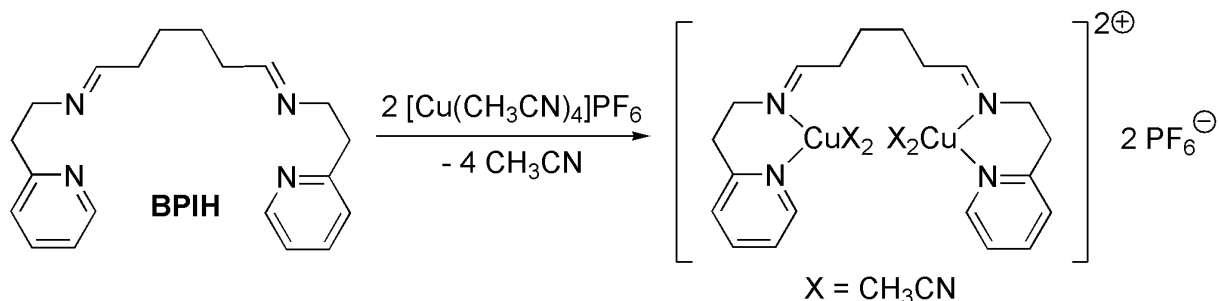
	C / %	N / %	H / %	F / %
Berechnet	39.10	12.16	3.50	24.74
Gefunden	39.51	11.92	3.64	24.15

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6 /TMS): $\delta = 8.59$ (dq, 2H, Py H^6), 7.97 (td, 2H, Py H^4), 7.75 (d, 2H, Py H^3), 7.46 (ddd, 2H, Py H^5), 4.43 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.26 (s, 6H, CH_3CN) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, Aceton- d_6 /TMS): $\delta = 156.38$ (Py C^2), 149.72 (Py C^6), 139.15 (Py C^4), 125.42 (Py C^3), 123.58 (Py C^5), 117.27 (Acetonitril CN), 44.48 ($-\text{CH}_2-$), 0.83 (Acetonitril $-\text{CH}_3$) ppm.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.2 Experimentelle Sektion und Synthesen

I.2.2.32 Synthese von $[\text{Cu(I)}_2(\text{BPIH})(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)_2$



Zu einer Lösung von 322 mg (1.00 mmol) **BPIH** in 4 mL Acetonitril wurde unter Schlenkbedingungen eine Lösung von 373 mg (2.00 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat in 6 mL Acetonitril langsam zugetropft. Die gelbe Lösung wurde auf 3 mL eingengt und mit 100 mL Diethylether versetzt, so dass ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, dreimal mit je 15 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 708 mg eines gelben Feststoffes.

Ausbeute: 78 %

Elementaranalyse:

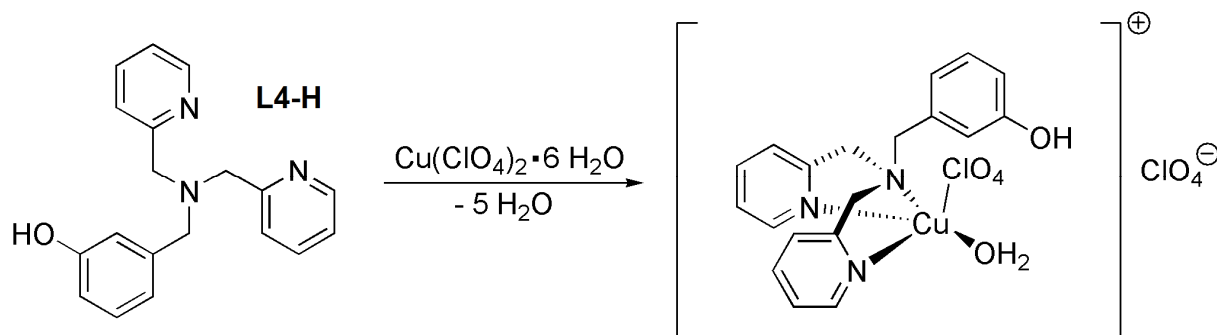
	C / %	N / %	H / %	F / %
Berechnet	37.22	12.40	4.24	25.23
Gefunden	38.47	15.79	4.02	23.09

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): nicht auswertbar.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): nicht auswertbar.

Analog zu den NMR-Spektren des eingesetzten Liganden **BPIH** fanden sich sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes zu viele Signale, die sich überlagerten und eine Auswertung unmöglich machten.

I.2.2.33 Synthese von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L4-H})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$



Zu einer Lösung von 153 mg (500 μmol) **L4-H** in 15 mL Aceton wurde langsam eine Lösung von 196 mg (500 μmol) Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat in 15 mL Aceton hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde auf 10 mL eingedunstet und anschließend mit 200 mL Diethylether versetzt, so dass ein blauer Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

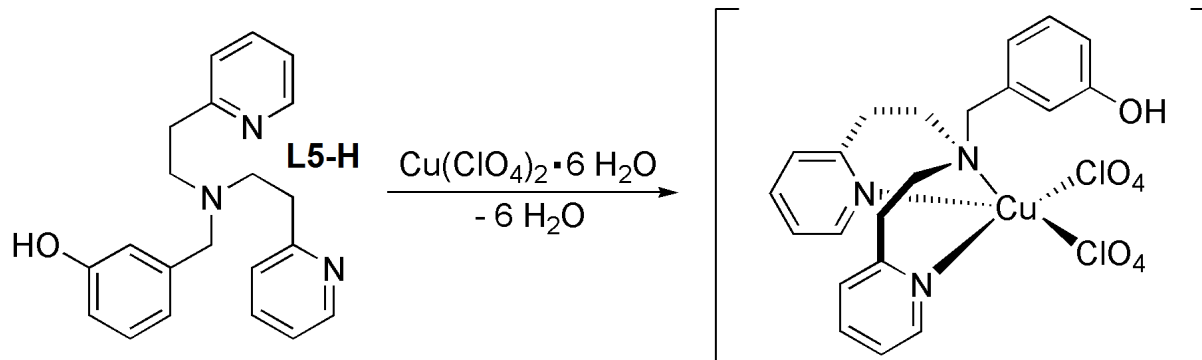
Man erhielt 223 mg eines blauen Feststoffes. Dreifaches Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether führte zu Kristallen, die für die Einkristallstrukturanalytik geeignet waren (siehe Anhang IV.1).

Ausbeute: 74 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
Berechnet	38.95	7.17	3.61	12.10
Gefunden	38.16	7.83	3.56	11.43

I.2.2.34 Synthese von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L5-H})(\text{ClO}_4)_2]$



Zu einer Lösung von 167 mg (500 μmol) **L5-H** in 15 mL Aceton wurde langsam eine Lösung von 196 mg (500 μmol) Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat in 15 mL Aceton hinzugegeben. Die blau-grüne Lösung wurde auf 10 mL eingengt und anschließend mit 200 mL Diethylether versetzt, so dass ein blau-grüner Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

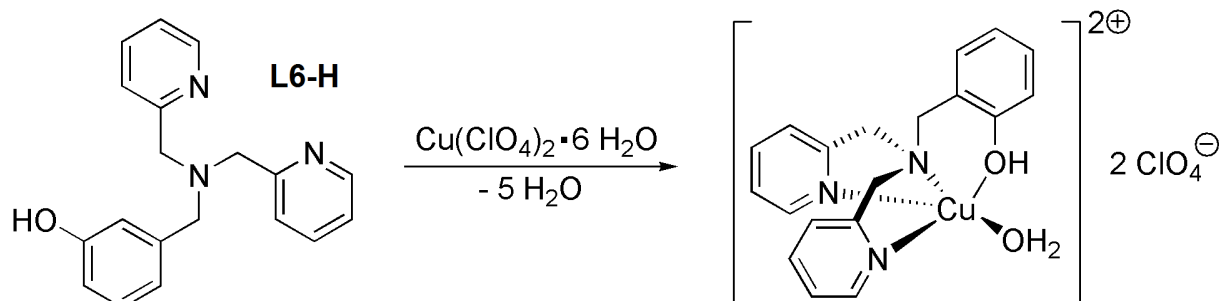
Man erhielt 219 mg eines blau-grünen Feststoffes. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether oder Acetonitril/Diethylether konnten keine Kristalle isoliert werden, die für die Einkristallstrukturanalytik geeignet waren.

Ausbeute: 74 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl ⁻ / %
Berechnet	42.33	7.05	3.89	11.90
Gefunden	42.67	7.12	3.81	12.02

I.2.2.35 Synthese von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6-H})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$



Zu einer Lösung von 153 mg (500 μmol) **L6-H** in 15 mL Aceton wurde langsam eine Lösung von 196 mg (500 μmol) Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat in 15 mL Aceton hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde auf 10 mL eingedunstet und anschließend mit 200 mL Diethylether versetzt, so dass ein blauer Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

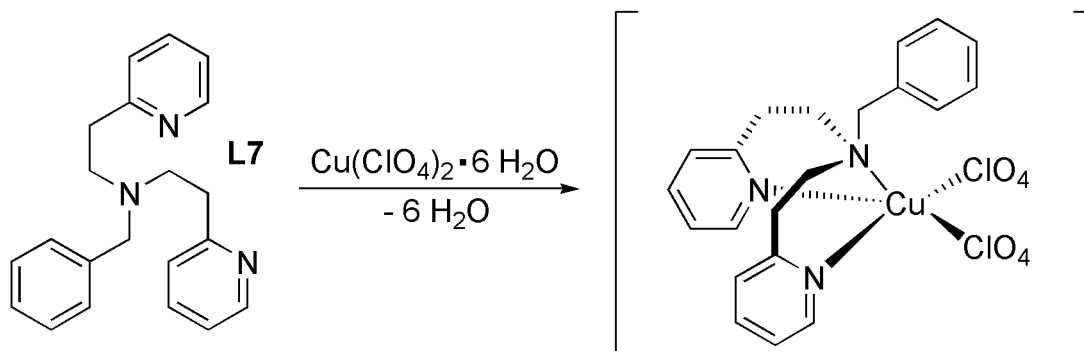
Man erhielt 225 mg eines blau-grünen Feststoffes. Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether führte zu Kristallen, die für die Einkristallstrukturanalytik geeignet waren (siehe Anhang IV.2).

Ausbeute: 77 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
Berechnet	38.95	7.17	3.61	12.10
Gefunden	38.28	7.41	4.15	10.86

I.2.2.36 Synthese von $[\text{Cu(II)L7}(\text{ClO}_4)_2]$



Zu einer Lösung von 159 mg (500 μmol) **L7** in 15 mL Aceton wurde langsam eine Lösung von 196 mg (500 μmol) Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat in 15 mL Aceton hinzugegeben. Die blau-grüne Lösung wurde auf 10 mL eingedampft und anschließend mit 200 mL Diethylether versetzt, so dass ein blau-grüner Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

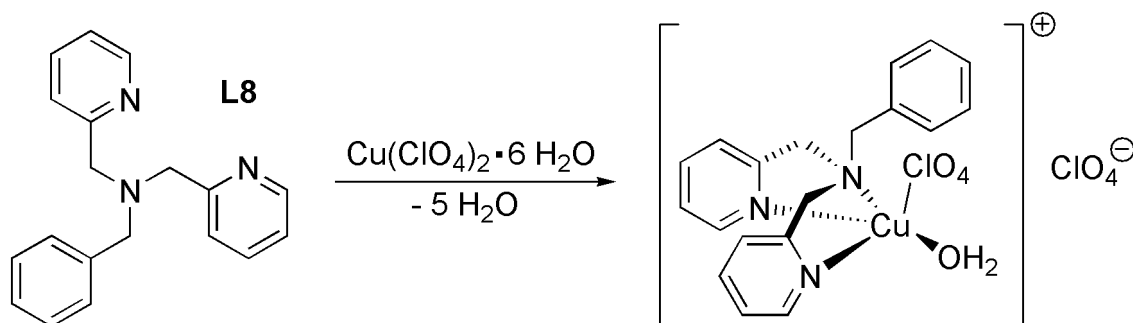
Man erhielt 219 mg eines blau-grünen Feststoffes. Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether führte zu Kristallen, die für die Einkristallstrukturanalytik geeignet waren (siehe Anhang IV.3).

Ausbeute: 74 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl ⁻ / %
Berechnet	42.33	7.05	3.89	11.90
Gefunden	42.67	7.12	3.81	12.02

I.2.2.37 Synthese von $[\text{Cu}(\text{II})\text{L8}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$



Zu einer Lösung von 145 mg (500 μmol) **L8** in 15 mL Aceton wurde langsam eine Lösung von 196 mg (500 μmol) Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat in 15 mL Aceton hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde auf 10 mL eingedunstet und anschließend mit 200 mL Diethylether versetzt, so dass ein blauer Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether gewaschen und getrocknet.

Man erhielt 206 mg eines blauen Feststoffes. Dreifaches Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether führte zu Kristallen, die für die Einkristallstrukturanalytik geeignet waren (siehe Anhang IV.7). Umkristallisation aus Acetonitril/Diethylether führte zu Kristallen mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{II})\text{L8}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$, die für die Einkristallstrukturanalytik geeignet waren (siehe Anhang IV.8).

Ausbeute: 72 %

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
Berechnet	40.05	7.37	3.71	12.44
Gefunden	40.38	7.15	3.74	12.18

I.3 Das L4-H-System

I.3.1 Einführung

Eines der ersten Modellsysteme für die Untersuchung der aromatischen Hydroxylierung durch Cu-Typ 3 Zentren wurde 1984 von Karlin *et al.* synthetisiert und untersucht. Hierbei handelt es sich um den zweikernigen Kupfer(I)komplex eines *m*-Xylen-verbrückten Liganden (XYL) mit sechs Stickstoff-Donoratomen (siehe Abbildung I.3.1).^[78] Durch Oxygenierung bei tiefen Temperaturen wurde der Xylen-Spacer dieses Liganden in einer definierten Position aromatisch hydroxyliert. Diese Reaktion wurde anschließend intensiv spektroskopisch untersucht, um Informationen über das mechanistische Szenario zu erhalten. In diesem Modell wurden hauptsächlich drei Reaktionsschritte postuliert: Zunächst wird Disauerstoff als Peroxid in μ - $\eta^2:\eta^2$ -Geometrie zwischen den beiden Kupferzentren koordiniert. Dann erfolgt ein elektrophiler Angriff des Peroxids auf den Arenring unter Ausbildung eines σ -Komplexes. Dieser wird schlussendlich durch Protonentransfer in den analogen μ -Phenolato- μ -Hydroxo-Komplex überführt.

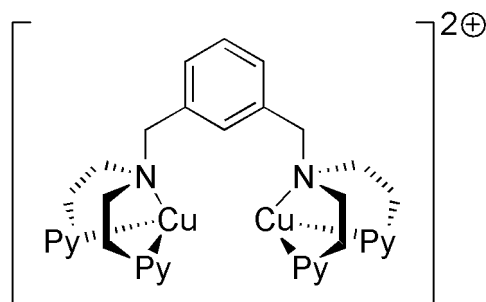


Abbildung I.3.1: XYL-System von Karlin *et al.* aus dem Jahre 1984 ohne Gegenionen.

Eine zentrale, kontrovers diskutierte Fragestellung bei der Untersuchung dieser Systeme war, ob die Hydroxylierung über das μ - $\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Intermediat erfolgt, oder ob sich dieses vorab zu einem Cu(III)_2 -bis- μ -oxo-Komplex umlagert.^[79, 80] Diese beiden Formen liegen in einem Gleichgewicht vor, jedoch begründeten Solomon und Mitarbeiter mit der Grenzorbitaltheorie, dass in Xylen-verbrückten Systemen der Angriff auf den Aromaten durch ein μ - $\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Komplex erfolgt.^[81] Auch nach Karlins XYL-System wurden etliche Liganden entwickelt und untersucht, deren Kupfer(I)komplexe nach Umsetzung mit Sauerstoff Ligandhydroxylierungsreaktionen zeigten.^[82, 83] Jedoch wurde bei keinem literaturbe-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

kannten System bislang eine aromatische Ligandhydroxylierung in *o*-Position zu einer bereits vorhandenen Phenolfunktion beobachtet, in Analogie zur Tyrosinasereaktion.

Diese Lücke sollte mit dem Liganden **L4-H** (*N*-(3-Hydroxyphenyl)methyl-bis-(2-picolyl)amin) geschlossen werden, bei dem es sich um einen dreizähligen *N*-Donorliganden (zwei Pyridine und ein tertiäres Amin) handelt, der zusätzlich eine *m*-Phenolfunktion enthält. Die Konzeption dieses Systems ist es, durch Tieftemperaturoxygenierung des Kupfer(I)komplexes dieses Liganden ein reaktives Intermediat (z.B. einen Cu(II)₂-(μ-η²:η²)-Peroxo-komplex) zu generieren, das anschließend in einer elektrophilen Substitutionsreaktion eine aromatische Hydroxylierung des Liganden vermittelt. Der Angriff auf den aromatischen Ring erfolgt in *o*-Position zu der bereits vorhandenen *m*-Hydroxygruppe, die vermutlich durch koordinative Wechselwirkung mit einem Kupferion eine Vororientierung des Substrates für die Hydroxylierung bewirkt (siehe Abbildung I.3.2).

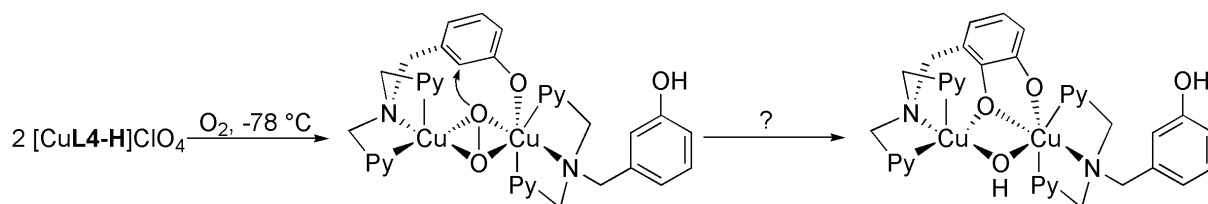


Abbildung I.3.2: Hydroxylierungshypothese des Liganden **L4-H**.

Sollte sich diese Hydroxylierungshypothese bestätigen, würde das erste Tyrosinase-Modell zur Verfügung stehen, das eine Ligandhydroxylierung in *o*-Position eines Phenols vollführt. Dieses Szenario wäre analog zur Tyrosinasereaktion, bei der externe Phenole *o*-hydroxyliert werden mit anschließender Zweielektronenoxidation. Mit diesem System ließen sich wertvolle Informationen über die für die Hydroxylierung notwendige Orientierung des Substrats und den Mechanismus dieser Reaktion gewinnen.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen der Tieftemperaturoxygenierung von **L4-H**, der daran beteiligten Intermediate und der Produkte präsentiert. Das Ziel dieser Untersuchungen ist zu zeigen, dass tatsächlich eine *o*-Hydroxylierung der *m*-Phenolfunktion von **L4-H** mit anschließender Zweielektronenoxidation zum *o*-Chinon stattgefunden hat. Zu diesem Zweck wurde die Reaktion von **L4-H** mit molekularem Sauerstoff bei tiefen Temperaturen *in situ* mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie verfolgt.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

Um einen weiteren Beleg für die Ausbildung des Chinons zu erhalten, wurde das Oxygenierungsprodukt mit MBTH (3-Methyl-2-benzothiazolinon Hydrazon) Hydrochlorid Monohydrat derivatisiert, da die MBTH-Addukte der Chinone sehr intensive, charakteristische Absorptionsbanden aufweisen.^[84] Es wurden außerdem Schwingungsspektren von Edukt und Produkt aufgenommen und mit einander und mit berechneten Spektren verglichen. Des Weiteren wurde die Oxygenierung mit $^{18}\text{O}_2$ durchgeführt, um die Isotopenshifts in den Schwingungsspektren zu bestimmen und zu analysieren. Ebenfalls wurde versucht, die organische Phase der Reaktion aufzuarbeiten, aufzureinigen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen, um Hinweise auf die Reaktionsprodukte zu erhalten. Als Referenzsubstanz wurden auch das literaturbekannte System **L8** (wie **L4-H** aber ohne Hydroxygruppe) und dessen Kupfer(I)komplex synthetisiert und untersucht, um den Einfluss der OH-Gruppe auf die Reaktion zu untersuchen.^[66]

Sämtliche Befunde werden zur Klärung der Fragestellung, ob eine biomimetische *o*-Hydroxylierung des Phenols stattgefunden hat, herangezogen und im Kontext zum Enzym Tyrosinase diskutiert.

I.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Das UV/VIS-Spektrum einer 1.25 mM Lösung von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ in Aceton vor und nach einer Oxygenierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 d und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur ist in Abbildung I.3.3 dargestellt.

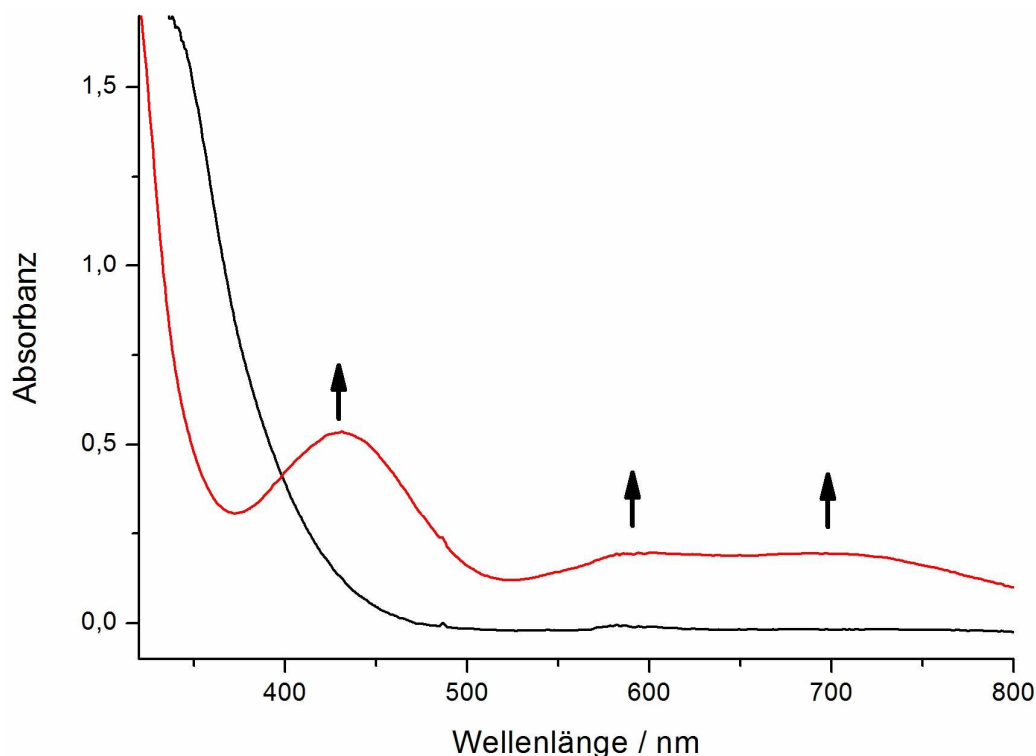


Abbildung I.3.3: UV/VIS-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ in Aceton (1.25 mM) vor (schwarz) und nach Oxygenierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 d und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur (rot); $l = 1\text{ cm}$.

Während der Kupfer(I)komplex nur eine intensive $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ Ligand-to-Metal Charge Transfer Bande (LMCT) bei unter 350 nm zeigt, haben sich nach der Tieftemperaturoxygenierung und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur zwei neue Absorptionsbanden bei 431 nm ($\epsilon = 440\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 672 nm (bestehend aus zwei sich überlagernden breiten Banden; $\epsilon = 150\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ausgebildet. Da die Konzentration und Struktur des zugehörigen Produktes nicht bekannt ist, wurde bei der Berechnung der ϵ -Werte die Konzentration des mononuklearen Edukts eingesetzt. Somit ergibt sich für die Bande bei 431 nm mit einer Absorbanz von 0.55, einer Schichtlänge von 1 cm und der Eduktkonzentration von 1.25 mM :

$$\epsilon = \frac{0.55}{1.25 \cdot 10^{-3} \cdot 1} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 440 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Wenn der Mechanismus über ein binukleares Intermediat verläuft, ist der Extinktionskoeffizient doppelt so hoch, in diesem Falle $880\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

Das UV/VIS-Spektrum des Oxygenierungsproduktes ähnelt sehr stark den Spektren von bekannten *o*-Chinonen. Diese zeigen auch eine stärkere Bande im Bereich 400 – 450 nm und eine schwächere im Bereich 600 – 700 nm. Letztere Bande überlagert sich vermutlich mit einer d-d-Bande von Kupfer(II), so dass in diesem Bereich die Zweiband-Struktur entsteht. Die Literaturwerte für die molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten dieser *o*-Chinone liegen jedoch im Bereich von knapp $2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für die stärkere der beiden Banden.^[67] Vermutlich entsteht das *o*-Chinon bei der Tieftemperaturoxygenierung von $[\text{Cu(I)(L4-H)}]\text{ClO}_4$ somit nur in einer Ausbeute von ungefähr 25 % (bzw. 50 % pro Dikupfereinheit) in Aceton. Dieselbe Reaktion in Dichlormethan lieferte ein ähnliches Spektrum (siehe Abbildung I.3.4), jedoch mit niedrigeren Absorptionskoeffizienten von $160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 425 \text{ nm}$) bzw. $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 632 \text{ nm}$), was einer geschätzten Ausbeute von 9 % (bzw. 18 % pro Dikupfereinheit) entspricht, und nur einer Absorptionsbande im d-d-Bereich. Für die Bande bei 425 nm beispielsweise wurde mit einer Absorbanz von 0.20, einer Schichtlänge von 1 cm und der Eduktkonzentration von 1.25 mM gerechnet:

$$\varepsilon = \frac{0.20}{1.25 \cdot 10^{-3} \cdot 1} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

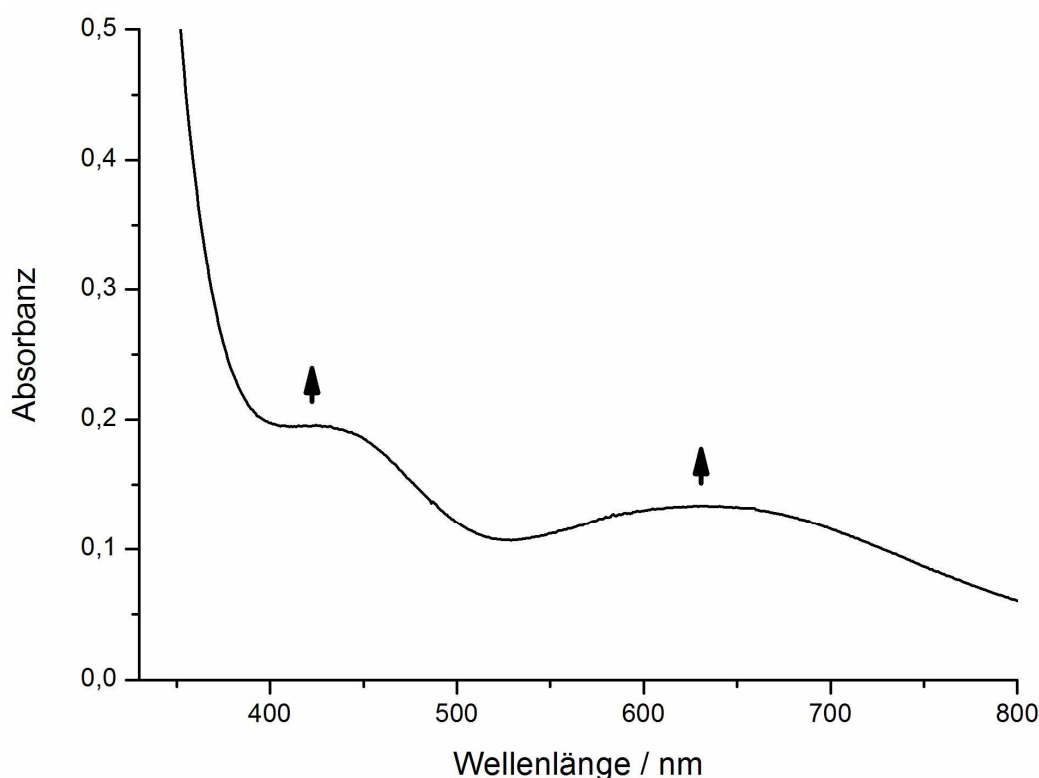


Abbildung I.3.4: UV/VIS-Spektrum von $[\text{Cu(I)(L4-H)}]\text{ClO}_4$ in Dichlormethan (1.25 mM) nach Oxygenierung bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 d und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur; $l = 1 \text{ cm}$.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

Das Lösungsmittel hat also einen Einfluss auf die Ausbeute an gebildetem *o*-Chinon während der Tieftemperaturoxygenierung. Aceton koordiniert aufgrund seiner höheren Polarität an das Kupfer, so dass die elektronische Struktur des Systems in diesem Lösungsmittel anders als im nicht-koordinierenden Dichlormethan ist. In Aceton ist die Hydroxylierung also ca. 2,5 mal so effektiv wie in Dichlormethan.

Um ein weiteres Indiz für die Bildung des *o*-Chinons zu erhalten, wurde das Oxygenierungsprodukt mit MBTH (3-Methyl-2-benzothiazolinon Hydrazon) Hydrochlorid Monohydrat derivatisiert (siehe Abbildung I.3.5), da die MBTH-Addukte der Chinone deutlich höhere Extinktionskoeffizienten als die entsprechenden Chinone aufweisen (je nach genauer Konstitution des *o*-Chinons variierten die Extinktionskoeffizienten der MBTH-Addukte zwischen $\epsilon = 14200$ und $\epsilon = 26600$ bei maximalen Wellenlängen im Bereich $\lambda_{\max} = 440 - 475$ nm).^[84-86] Da sich das MBTH-Salz in Aceton und Dichlormethan nicht gut löste, wurde die Oxygenierung in Ethanol wiederholt.

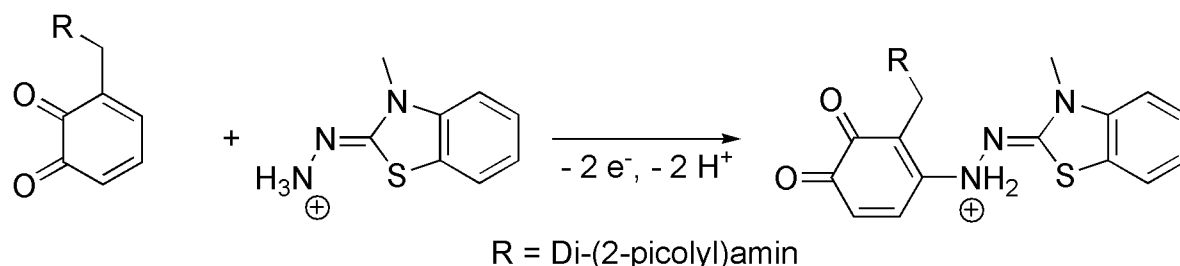


Abbildung I.3.5: Derivatisierung von L4-H mit MBTH.

Hierfür wurde eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ in Ethanol (1 mM) bei -78 °C oxygeniert. Nach 45 min wurden 3 mL der Lösung abgenommen und ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde die entnommene Probelösung mit 0.1 mL Dimethylformamid und einer Spatelspitze MBTH Hydrochlorid Monohydrat versetzt, für 10 min rühren gelassen und ein UV/VIS-Spektrum gegen eine gleichbehandelte Referenz aufgenommen.

Die beiden Spektren sind in Abbildung I.3.6 gezeigt. Während nach der Oxygenierung der 1 mM Eduktlösung und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur nur eine schwache Absorption bei ~ 460 nm zu beobachten war, zeigte sich nach dem Umsatz mit DMF und MBTH eine neue Bande bei 479 nm mit einer Absorbanz von 0.85, so dass sich mit einer Schichtdicke von 1 cm ein ϵ von $850 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ergibt:

$$\varepsilon = \frac{0.85}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1} M^{-1} cm^{-1} = 850 M^{-1} cm^{-1}$$

Diese Absorption wird einem MBTH-Addukt gemäß Abbildung I.3.5 zugeordnet. Da die literaturbekannten Extinktionskoeffizienten für Chinon-MBTH-Addukte stark variieren (siehe oben), kann die Ausbeute nur recht ungenau bestimmt werden und liegt im Bereich von 3 – 6 % (bzw. 6 – 12 % pro Dikupfereinheit). Die Derivatisierung wurde jedoch bereits nach 45 min der Oxygenierung durchgeführt.

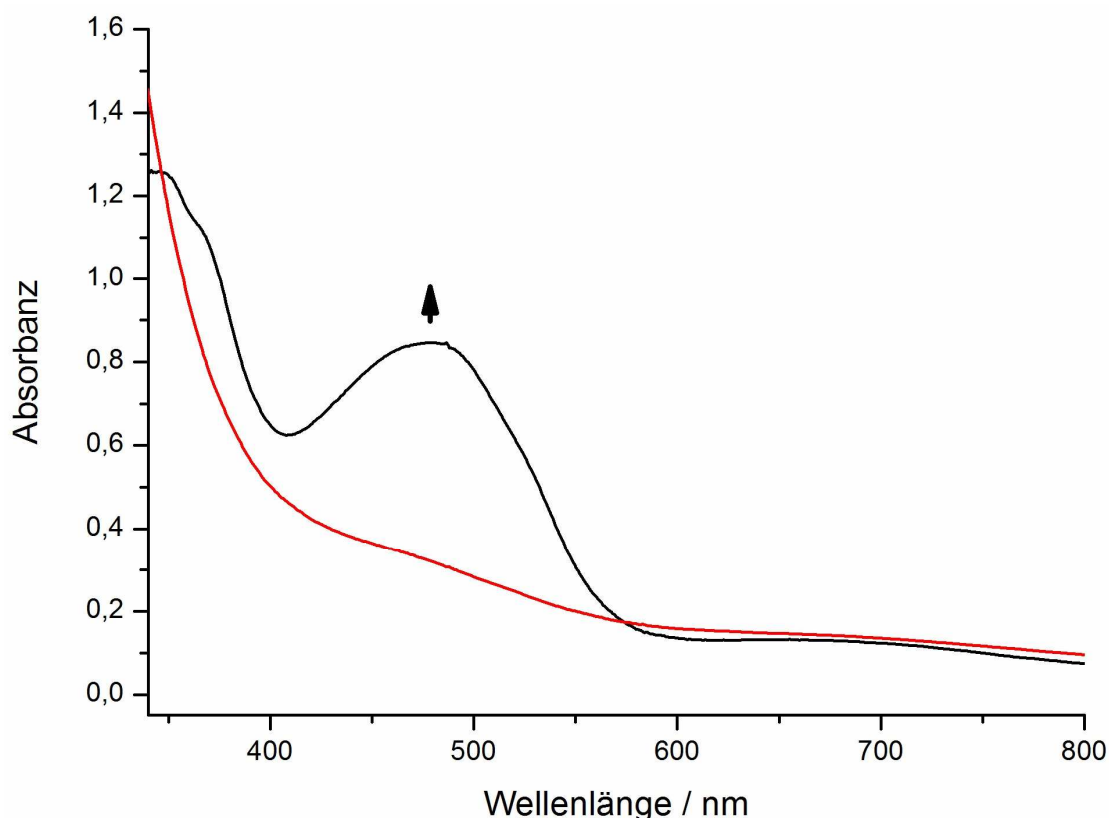


Abbildung I.3.6: Tieftemperaturoxygenierungsprodukt von $[Cu(I)(L4-H)]ClO_4$ (1 mM) in Ethanol (rot) und dessen Derivat nach Umsatz mit 0.1 mL DMF und einer Spatelspitze MBTH Hydrochlorid Monohydrat (schwarz); $l = 1$ cm.

Um sicherzustellen, dass es sich wirklich um ein Ligand-MBTH-Addukt handelt und nicht um an Cu(II) koordiniertes MBTH, wurde eine 1 mM Lösung von $Cu(II)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in Ethanol hergestellt und ebenfalls mit 0.1 mL DMF und einer Spatelspitze MBTH Hydrochlorid Monohydrat versetzt. Diese Lösung zeigte keine Absorptionsbande bei 479 nm, die somit einem Ligand-MBTH-Addukt zugeordnet werden kann.

Des Weiteren ist dem Spektrum der Oxygenierung in Ethanol zu entnehmen, dass die Hydroxylierung in diesem protischen, polaren Lösungsmittel schlechter abläuft als im aprotischen Aceton. Die genauen mechanistischen Ursachen für diese Lösungsmittelleffekte müssten durch ausführliche quantenchemische Studien untersucht werden.

Das Referenzsystem $[\text{Cu(I)L8}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$ (siehe I.2.2.27) zeigte wie erwartet weder während der Tieftemperaturoxygenierung noch nach anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur eine Bande im sichtbaren Bereich, die einem Chinon zugeordnet werden könnte. Auch die Umsetzung mit MBTH analog zum **L4-H**-System führte mit dem Oxygenierungsprodukt von **L8** zu keiner Absorptionsbande im sichtbaren Bereich.

I.3.3 DFT-Rechnungen

Um die Veränderungen in den Schwingungsspektren durch die Oxygenierung interpretieren zu können, wurden die Strukturen von **L4-H**, des *o*-Chinons dieses Liganden (**L4Chinon**) und des Cu(I)L4-H -Komplexes (unter Vernachlässigung des Gegenions) mit Hilfe des Programmes Gaussian 03 optimiert.^[87] Es wurde mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz LanL2DZ gerechnet.^[88-91] Anschließend wurden theoretische IR- und Raman-Spektren dieser Verbindungen berechnet, um diese mit den experimentell gemessenen Spektren des Oxygenierungsproduktes zu vergleichen. Diese Rechnungen wurden sowohl für bei der Hydroxylierung inkorporiertes ^{18}O als auch für inkorporiertes ^{16}O durchgeführt.

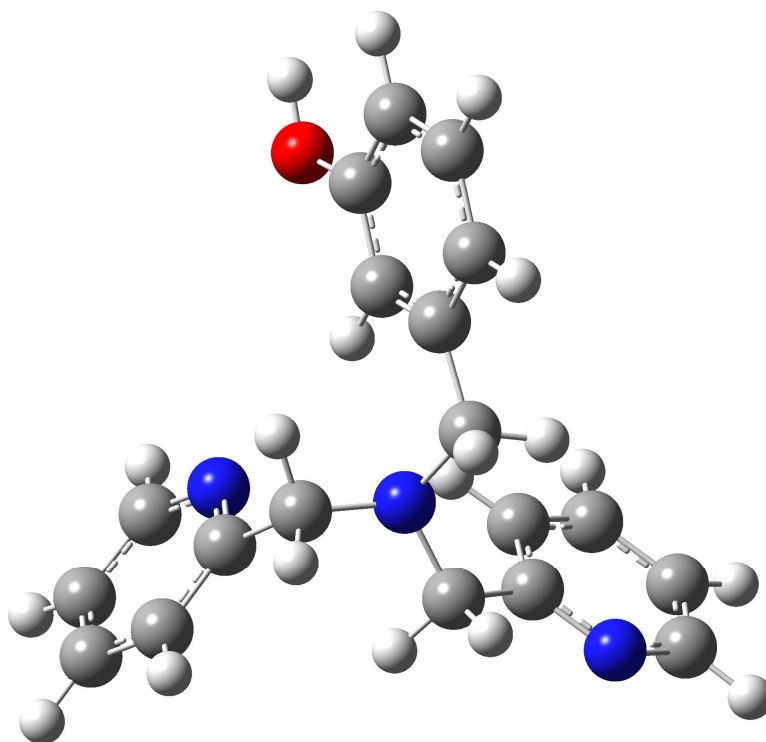


Abbildung I.3.7: Optimierte Struktur von **L4-H**, $S = 1$.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

Die optimierten Strukturen von **L4-H** und **L4Chinon** sind in Abbildung I.3.7 und Abbildung I.3.8 dargestellt. Mit Hilfe dieser beiden Strukturen stehen zwei vereinfachte Systeme zur Verfügung, um die theoretische Veränderung in den Schwingungsspektren vorherzusagen für die Umsetzung vom phenolischen Liganden **L4-H** zum entsprechenden *o*-Chinon **L4Chinon**.

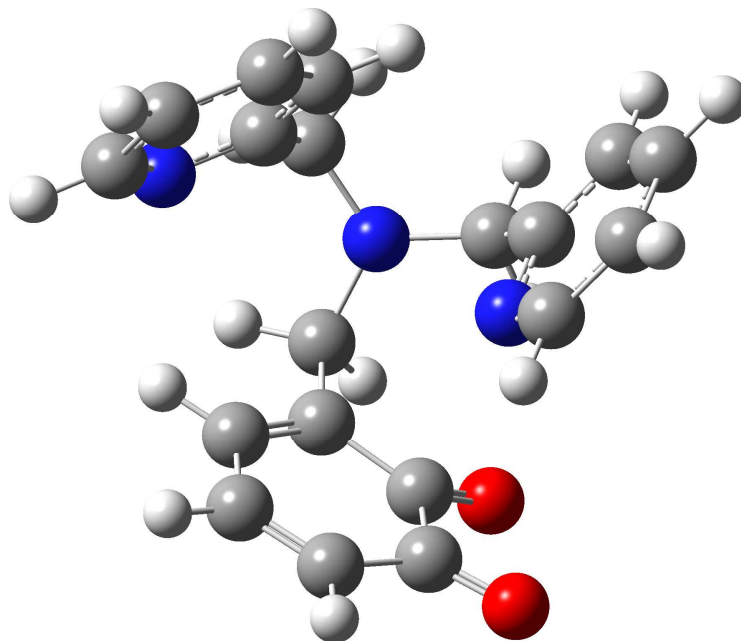


Abbildung I.3.8: Optimierte Struktur von **L4Chinon**, $S = 1$.

Die theoretischen IR-Spektren von **L4-H** und **L4Chinon** mit inkorporiertem ^{16}O sind in Abbildung I.3.9 dargestellt. Eine auffällige Veränderung tritt im Bereich zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} auf. Im eingesetzten Liganden **L4-H** finden sich zwei Banden mittlerer Intensität bei 1627 und 1668 cm^{-1} für zwei aromatische Gerüstschwingungen des Phenols mit C-O-H-Biegeschwungsanteil. Für das analoge *o*-Chinon hingegen gibt es eine schwache Bande bei 1689 cm^{-1} der antisymmetrischen C-O-Streckschwingung und eine starke Bande bei 1615 cm^{-1} , die von der symmetrischen C-O-Streckschwingung stammt. Dieses ist auf die stärkere Änderung des Dipolmomentes während der symmetrischen Streckschwingung zurückzuführen. Des Weiteren zeigt sich im theoretischen IR-Spektrum von **L4-H** bei 1174 cm^{-1} eine aromatische Deformationsschwingung mit starkem C-O-H-Biegeschwungsanteil des Phenols, die im theoretischen Spektrum von **L4Chinon** nicht mehr auftritt.

Die Entstehung von **L4Chinon** sollte also nach der Oxygenierung mit $^{16}\text{O}_2$ anhand des Infrarot-Spektrums durch eine schwache Bande bei knapp 1700 cm^{-1} und eine intensive Bande bei etwas über 1600 cm^{-1} gut nachvollziehbar sein.

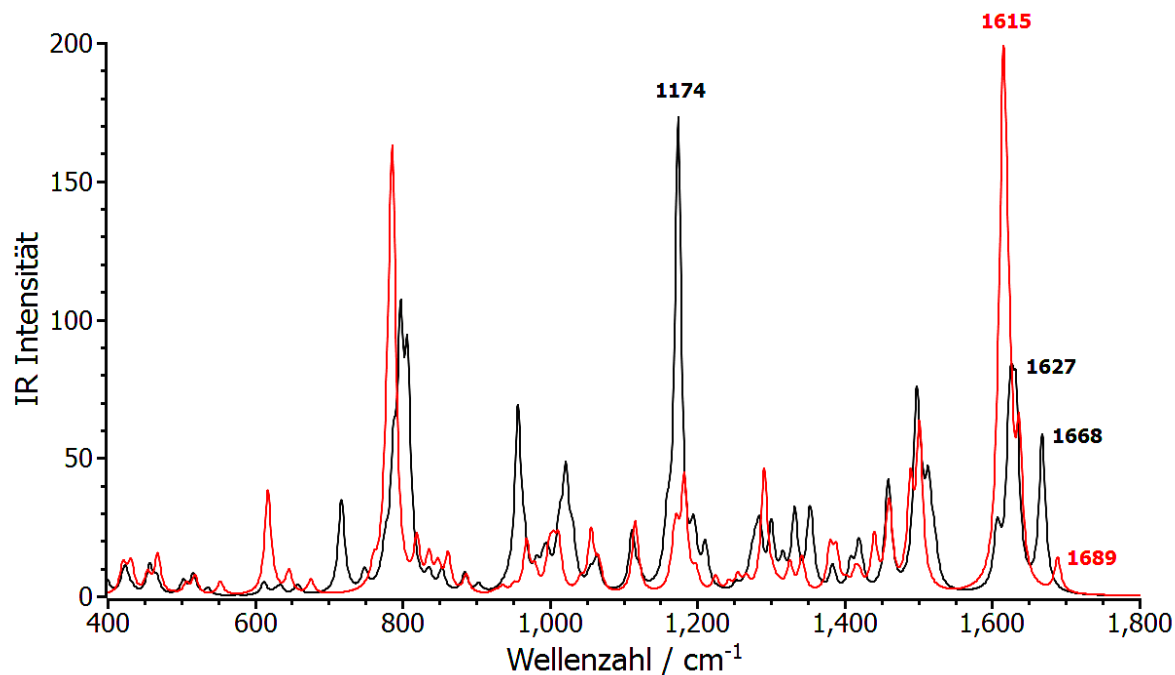


Abbildung I.3.9: Berechnete IR-Spektren für **L4-H** (schwarz) und **L4Chinon ¹⁶O** (rot).

Abbildung I.3.10 zeigt die theoretischen Raman-Spektren für **L4-H** und **L4Chinon**. In diesen Spektren sticht ein Unterschied sofort ins Auge, nämlich das Auftreten einer starken Bande bei 1619 cm⁻¹ für **L4Chinon**, die durch eine aromatische Gerüstschwingung mit starkem C=O-Streckschwingungsanteil verursacht wird und im Spektrum von **L4-H** nicht auftritt. Verglichen mit den berechneten IR-Spektren sind die Raman-Spektren deutlich übersichtlicher.

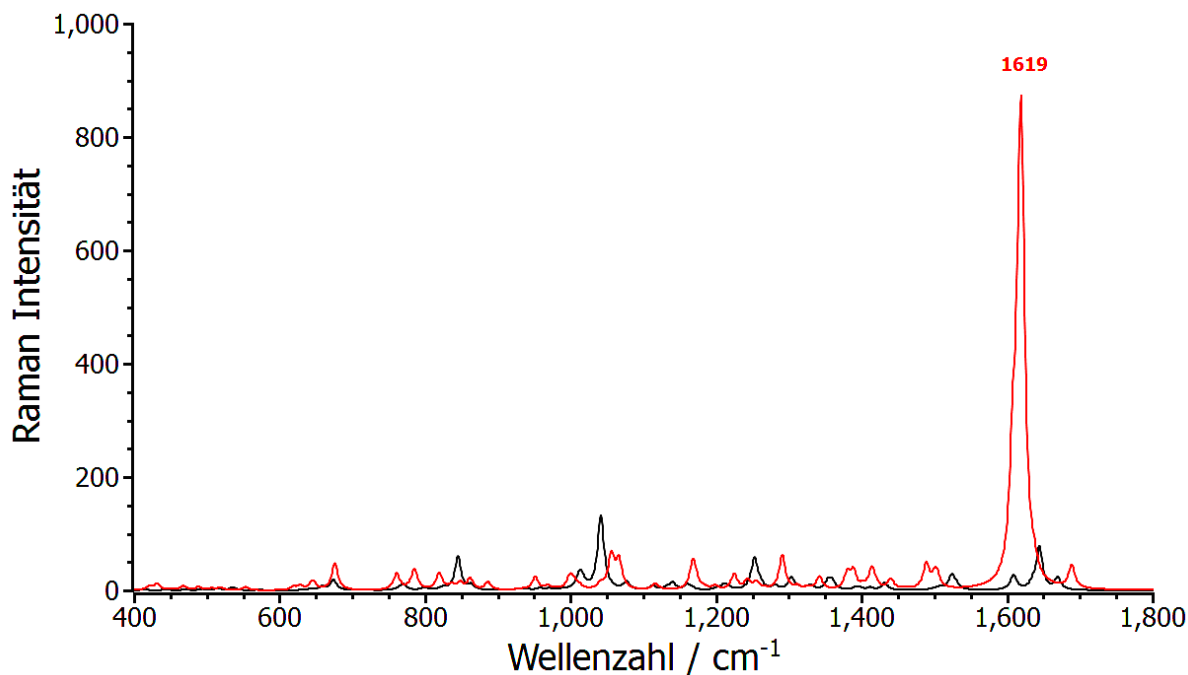


Abbildung I.3.10: Berechnete Raman-Spektren für **L4-H** (schwarz) und **L4Chinon ¹⁶O** (rot).

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

Auch der Isotopeneffekt des während der Hydroxylierung inkorporierten Sauerstoffs auf die IR-Spektren wurde berechnet. Vergleicht man die IR-Spektren von **L4Chinon** ^{16}O und **L4Chinon** ^{18}O , so sehen die Spektren nahezu identisch aus abgesehen von einer Änderung, die wieder im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} auftritt (Abbildung I.3.11). Während die antisymmetrische Streckschwingung in beiden Spektren mit identischer Intensität bei 1689 cm^{-1} vorhergesagt wird, liegt die Bande der symmetrischen Streckschwingung von **L4Chinon** ^{18}O aufgrund der höheren reduzierten Masse bei um 24 cm^{-1} niedrigerer Energie als die von **L4Chinon** ^{16}O . Die Intensität hat ebenfalls abgenommen auf etwas mehr als die Hälfte. Dafür wird während der Oxygenierung mit $^{18}\text{O}_2$ die Entstehung einer neuen Bande bei 1620 cm^{-1} prognostiziert, die der C-O-Streckschwingung des aus **L4-H** stammenden ^{16}O -Atoms in Kombination mit aromatischer Gerüstschwingung zugeordnet werden kann.

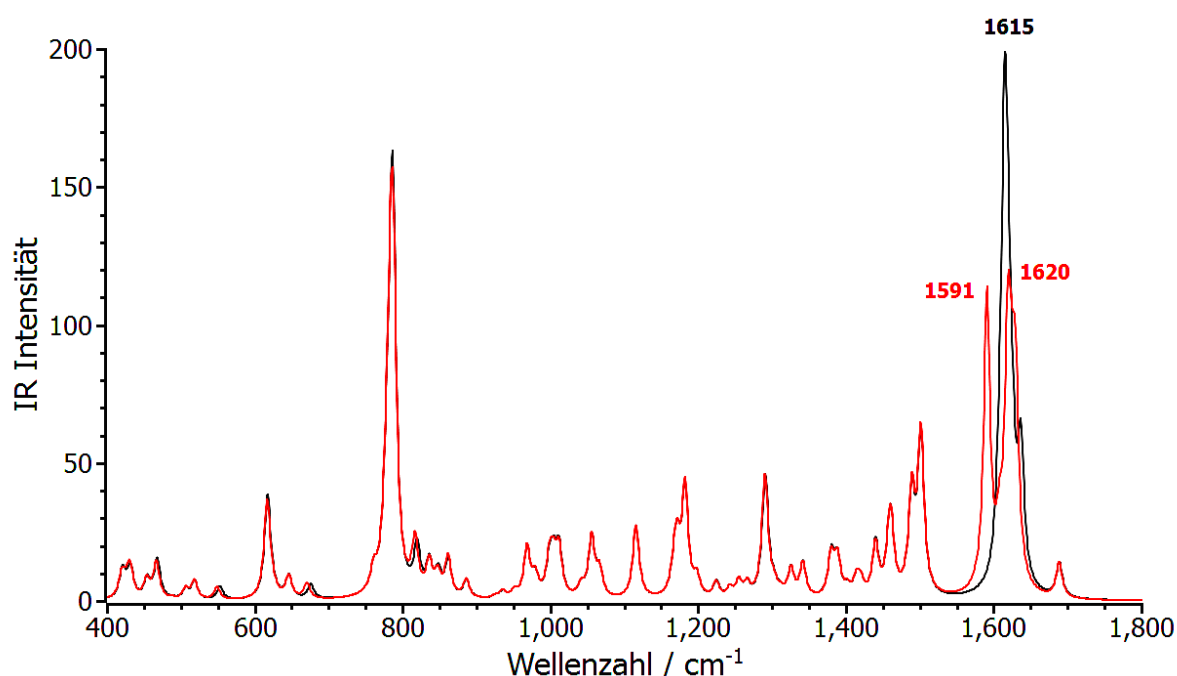


Abbildung I.3.11: Berechnete IR-Spektren für **L4Chinon** ^{16}O (schwarz) und **L4Chinon** ^{18}O (rot).

Die Veränderung in den Raman-Spektren durch die Oxygenierung mit $^{18}\text{O}_2$ ist hingegen vergleichsweise gering (Abbildung I.3.12). Lediglich eine neue Bande schwacher Intensität entsteht im $^{18}\text{O}_2$ -Oxygenierungsprodukt bei 1591 cm^{-1} . Davon abgesehen ist der Isotopeneffekt in den theoretischen Raman-Spektren nicht zu beobachten.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Durchführung eines $^{18}\text{O}_2$ -Oxygenierungsexperiments mit anschließendem Vergleich der Produkt-Schwingungsspektren aufgrund der DFT-Rechnungen als zusätzlicher Beleg für die Entstehung des *o*-Chinons während der Oxygenierung geeignet zu sein scheint.

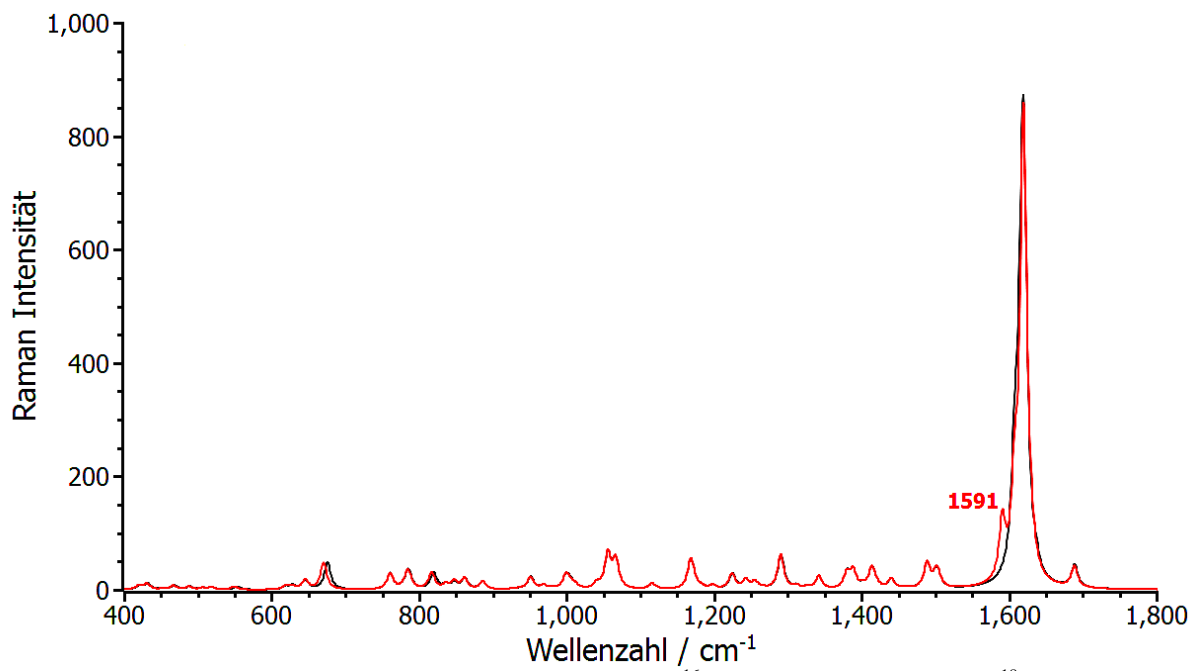


Abbildung I.3.12: Berechnete Raman-Spektren für L4Chinon ¹⁶O (schwarz) und L4Chinon ¹⁸O (rot).

I.3.4 Schwingungsspektroskopie

Zur Überprüfung der theoretischen Befunde wurden zunächst 2,4-Di-*tert*-butylcatechol und 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinon (siehe I.2.2.21) als einfache Referenzsubstanzen schwingungsspektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind in Abbildung I.3.13 dargestellt. Wie in den Rechnungen für **L4-H** vorhergesagt, tritt auch im *o*-Chinon der Vergleichssubstanz eine neue Bande schwacher Intensität bei 1689 cm^{-1} auf. Leider konnten für 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinon keine auswertbaren Raman-Spektren erhalten werden, weder durch FT-Raman-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm , noch durch Resonanz-Ramanmessungen mit Anregungswellenlängen im Bereich von $454.5 - 647.1\text{ nm}$.

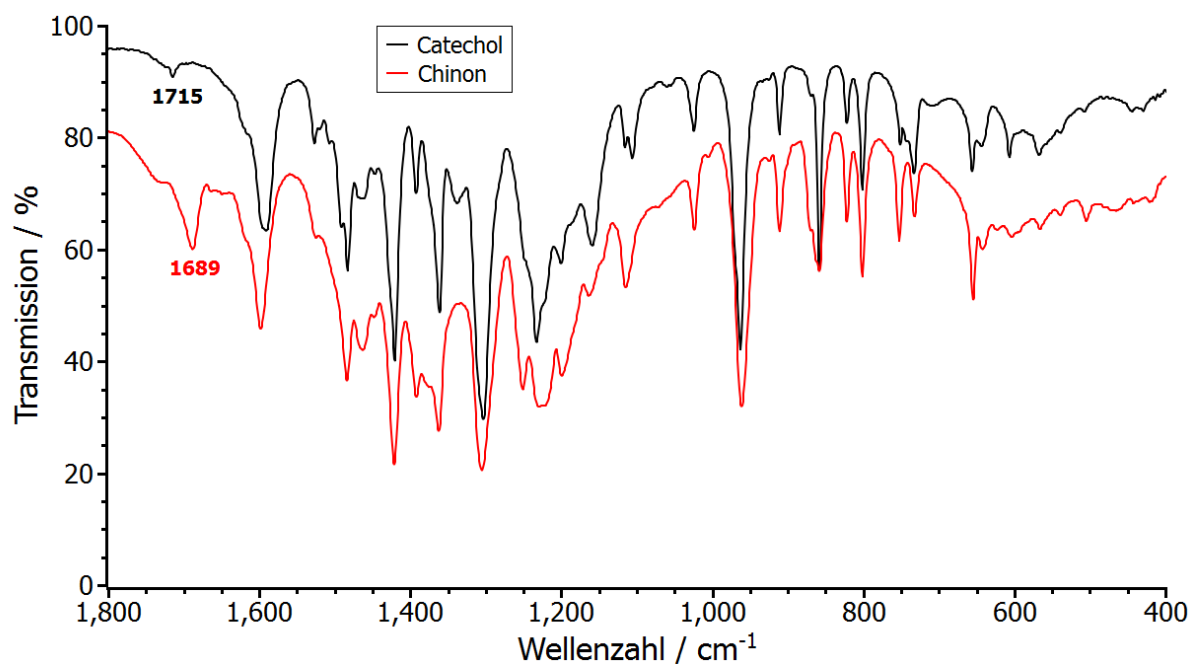


Abbildung I.3.13: IR-Spektren von 2,4-Di-*tert*-butylcatechol (schwarz) und 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-chinon (rot) in KBr.

Anschließend wurden die Schwingungsspektren der Produkte der beschriebenen Oxygenierungen mit $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ gemessen. Die IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ vor und nach der $^{16}\text{O}_2$ -Oxygenierung sind in Abbildung I.3.14 dargestellt. In guter Übereinstimmung mit den vereinfachten Rechnungen aus I.3.3 sind beide Spektren nahezu identisch, jedoch tritt bei 1701 cm^{-1} eine neue Bande auf, die der antisymmetrischen C-O-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Die Abweichung zu der theoretischen Bandenlage beträgt 12 cm^{-1} , was einer sehr guten Näherung entspricht.

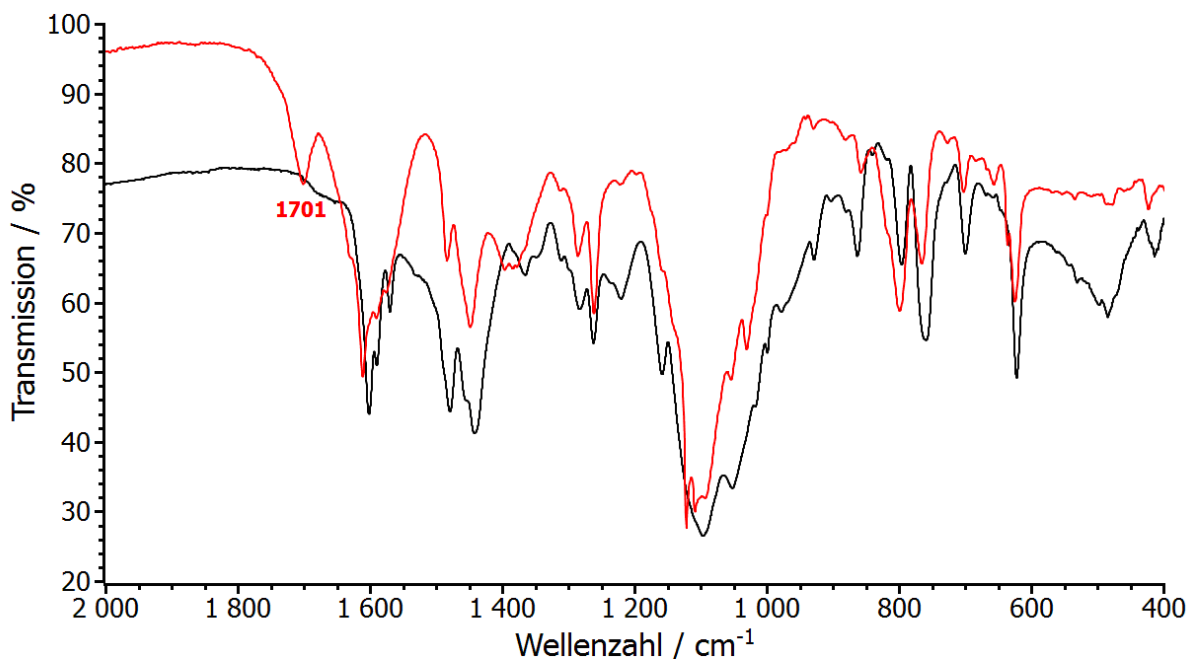


Abbildung I.3.14: IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ vor (schwarz) und nach (rot) der Oxygenierung mit $^{16}\text{O}_2$ in KBr.

Die Übereinstimmung des IR-Spektrums des ^{18}O -Oxygenierungsproduktes mit der Rechnung ist jedoch nicht eindeutig. In Abbildung I.3.15 sind die IR-Spektren der Oxygenierungsprodukte von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ mit $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ dargestellt.

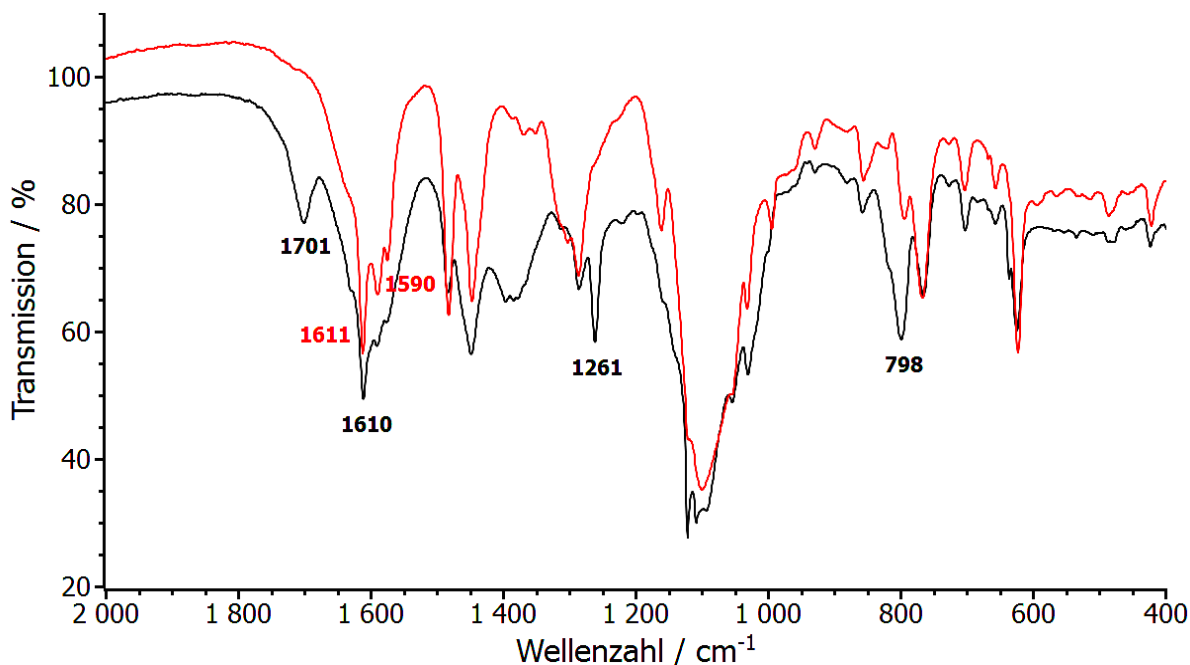


Abbildung I.3.15: IR-Spektren der Oxygenierungsprodukte von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ mit $^{16}\text{O}_2$ (schwarz) und $^{18}\text{O}_2$ (rot) in KBr.

Als einziger Unterschied zwischen den beiden Spektren wurde von den Rechnungen die Aufspaltung der starken Bande der symmetrischen Streckschwingung bei ca. 1615 cm^{-1} in

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

zwei Banden mittlerer Intensität bei 1620 cm^{-1} und 1591 cm^{-1} vorhergesagt. Tatsächlich ist im Spektrum des ^{18}O -substituierten Chinons eine Bande bei 1590 cm^{-1} aufgetreten, die im ^{16}O -substituierten Chinon nur äußerst schwach angedeutet ist. Allerdings ist die Bande der symmetrischen Streckschwingung bei 1610 cm^{-1} kaum verschoben oder abgeschwächt. Es treten jedoch drei signifikante Änderungen auf durch den Isotopeneffekt, die durch die Rechnungen nicht vorhergesagt wurden. Die zwei Banden bei 1701 cm^{-1} (antisymmetrische C-O-Streckschwingung) und 1261 cm^{-1} (aromatische Gerüstschwingung mit C-O-Biegeschwingsanteil) des $^{16}\text{O}_2$ -Oxygenierungsproduktes treten im $^{18}\text{O}_2$ -Produkt nicht mehr auf. Außerdem ist in der letzteren Verbindung die Schwingung bei 798 cm^{-1} (aromatische Deformationsschwingung mit C-O-Biegeschwingsanteil) merklich abgeschwächt.

Die Abweichungen im IR-Spektrum des ^{18}O -substituierten Chinons von den Rechnungen sind zum einen durch unzureichende Oxygenierung zu erklären (Bei der Oxygenierung mit $^{16}\text{O}_2$ wurde stetig Sauerstoff eingeleitet, bei der Reaktion mit $^{18}\text{O}_2$ hingegen aus Kostengründen nur der Sauerstoff einmalig in den vorher evakuierten Kolben eingelassen.), zum anderen dadurch, dass die Rechnungen nur mit L4Chinon durchgeführt wurden unter Vernachlässigung des Kupfers und möglicher anderer Coliganden.

Leider konnten auch für die beiden Oxygenierungsprodukte keine auswertbaren Raman-Spektren erhalten werden, weder durch FT-Raman-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm , noch durch Resonanz-Ramanmessungen mit Anregungswellenlängen im Bereich von $454.5 - 647.1\text{ nm}$.

I.3.5 Isolierung der organischen Phase

Eine gute Methode, um die Hydroxylierung des Liganden mit anschließender Zweielektronenoxidation zum Chinon nachzuweisen, ist die Isolierung der organischen Phase aus der Reaktion, die anschließend NMR-spektroskopisch untersucht werden kann. Dieses wurde auf zwei verschiedene Arten versucht:

- Zum einen wurde die Reaktionslösung nach der Oxygenierung und Erwärmen auf Raumtemperatur auf 3 mL eingengt und mit 200 mL gesättigter, wässriger EDTA-Lösung versetzt und ausgeschüttelt, um das Kupfer zu maskieren. Diese Lösung wurde anschließend dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft.
- Zum anderen wurde die Reaktionslösung auf 10 mL eingedampft und mit 10 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde wiederum dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingedampft.

In beiden Fällen gelang es, das Kupfer, das in der Oxidationsstufe +II vorlag und somit störend auf eine NMR-Messung gewirkt hätte, quantitativ von der organischen Phase abzutrennen, so dass von dem Rückstand NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Diese zeigten, dass der Rückstand quantitativ aus sauberem **L4-H** bestand und somit der direkte Nachweis eines Chinons durch diese zwei Methoden nicht möglich ist.

Dieses ist jedoch aber auch nicht unerwartet, da die Zugabe von Wasser auch zum Verschwinden der Chinon-Bande im UV/VIS-Spektrum führte. Plausibel ist dies zu erklären mit einer Reaktivität in Analogie zur Wasseraddition an DOPACHINON in der proximalen Phase der Melaninsynthese (siehe Abbildung I.1.14), die zur Bildung des Triphenols TOPA führt.^[52] Auch bei **L4**Chinon wäre die Entstehung eines Triphenols nach Zugabe von Wasser wahrscheinlich, das dann ähnlich wie TOPA in der proximalen Phase der Melaninsynthese zu schwerlöslichen Verbindungen polymerisieren würde. Aufgrund der Schwerlöslichkeit dieser Polymere in Dichlormethan wären diese bei der Extraktion vermutlich nicht in die organische Phase übergegangen und somit im NMR-Spektrum nicht sichtbar gewesen.

I.3.6 Fazit

Die Synthese des noch nicht literaturbekannten Liganden **L4-H** gelang in guter Reinheit und Ausbeute durch nukleophile Substitution von *m*-Hydroxybenzylbromid und Bis-[2-(pyrid-2-yl)ethyl]amin in THF und Gegenwart von Triethylamin. Die Triebkraft der Reaktion ist, dass das entstehende HBr vom Triethylamin abgefangen wird und in THF unlöslich ausfällt als Triethylamin Hydrobromid. Diese Synthesemethode wurde modifiziert auch für die Synthese von **L5-H**, **L7** und **L8** verwendet. Der Kupfer(I)komplex von **L4-H** wurde ebenfalls erfolgreich mit Perchlorat als Gegenion synthetisiert und charakterisiert. Somit stand der Precursor für die zu untersuchende Oxygenierungsreaktion zur Verfügung.

Die Tieftemperaturoxygenierung von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L4-H})]\text{ClO}_4$ in Aceton und Dichlormethan führte zur Ausbildung des korrespondierenden *o*-Chinons **L4Chinon**, jedoch nicht in quantitativer Ausbeute. Der Nachweis gelang durch UV/VIS-Spektroskopie in Lösung und IR-Spektroskopie an den getrockneten $^{16}\text{O}_2$ - und $^{18}\text{O}_2$ -Oxygenierungsprodukten. Das IR-Spektrum des ^{16}O -Produktes war in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum, das Spektrum des mit ^{18}O -oxygenierten Produktes jedoch nicht. Dafür können eine unzureichende Zufuhr mit $^{18}\text{O}_2$ während der Reaktion und die starke Vereinfachung des Systems bei den Rechnungen verantwortlich sein. Es sind also intensivere quantenchemische Studien notwendig.

Leider gelang es bislang nicht, auswertbare Raman-Spektren durch FT-Raman- (Anregungswellenlänge 1064 nm) und Resonanz-Raman-Spektroskopie (Anregungswellenlängen 454.5 – 647.1 nm) zu erhalten. Die Inbetriebnahme einer anderen Resonanz-Raman-Apparatur, mit der auch niedrigere Wellenlängen für die Anregung zur Verfügung stehen, stellt eine Lösung dieses Problems dar.

Das MBTH-Addukt von **L4Chinon** wurde erfolgreich nachgewiesen mittels UV/VIS-Spektroskopie. Der direkte NMR-spektroskopische Nachweis des Chinons war jedoch nicht möglich, da das Produkt sich nach Zugabe von Wasser zersetzte, vermutlich zum korrespondierenden Triphenol mit anschließender Polymerisation.

Eine Lösung dieses Problems besteht in der Einführung von sperrigen Alkylresten (z.B. *tert*-Butylgruppen) in das phenolische Substrat des Liganden (Konzept **3-^tBut-L4-H**, siehe Abbildung I.3.16). Diese sterisch anspruchsvollen Gruppen verhindern eine Polymerisation des gebildeten Chinons und erhöhen zusätzlich die Elektronendichte des aromatischen Systems, wodurch eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion wie die

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.3 Das L4-H-System

Hydroxylierung begünstigt wird. Die Synthese von **3-^tBut-L4-H** ist jedoch aufwendig, da das für die nukleophile Substitution benötigte entsprechende 3,5-substituierte Benzylbromid nur schwer zu synthetisieren ist, da sowohl Alkylgruppen als auch Hydroxygruppen in *o*- und *p*-Stellung dirigieren.

Zum Abgabezeitpunkt dieser Arbeit konnte dieser synthetisch anspruchsvolle Ligand noch nicht dargestellt werden, stellt aber eine interessante Perspektive für ein zukünftiges Tyrosinase-Modellsystem dar.

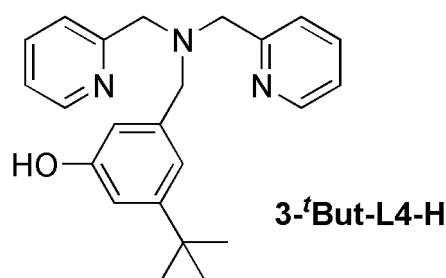


Abbildung I.3.16: Konzept für den Liganden **3-^tBut-L4-H**.

Die Synthesen des Liganden **3-^tBut-L4-H** und ähnlich substituierter Liganden sind Bestandteil der Bachelorarbeit von cand. Chem. Jessica Nadine Hamann, deren Anfertigung im Rahmen dieser Promotion betreut wurde. Die Abgabe dieser Bachelorarbeit erfolgte im September 2010. Des Weiteren waren detailliertere Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels, der Temperatur und des Gegenions auf die Hydroxylierung Bestandteil dieser Studie.

Eine weitere Möglichkeit, das Chinon zu stabilisieren, besteht darin, das Oxygenierungsprodukt mit *o*-Phenylendiamin zum korrespondierenden Phenazin zu derivatisieren (siehe Abbildung I.3.17) und diese Reaktion mit Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zu verfolgen.^[92]

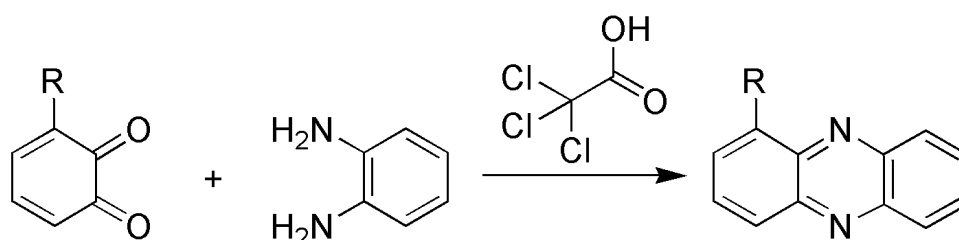


Abbildung I.3.17: Derivatisierung eines *o*-Chinons mit *o*-Phenylendiamin zum entsprechenden Phenazin.^[92]

I.4 Das L5-H-System

I.4.1 Einführung

Die benzyliche Hydroxylierung wird in der Natur an einkernigen Kupferzentren durchgeführt.^[7] Wie in I.1.2.1 beschrieben, wird in diesen Cu-Typ 2 Monooxygenasen Disauerstoff als Superoxid in η^1 -Geometrie koordiniert. Dieses Superoxid wird dann in die reaktive Spezies, ein end-on gebundenes Hydroperoxid, überführt.

Somit war der erste notwendige Schritt in der Modellchemie der einkernigen Monooxygenasen die Synthese und Charakterisierung einkerniger Kupfer-Sauerstoff-Addukte, was lange Zeit eine synthetische Herausforderung war, da diese Verbindungen die Neigung haben, zu O₂-verbrückten zweikernigen Komplexen zu dimerisieren.^[7] Deshalb wurden verschiedene sterisch anspruchsvolle Liganden entwickelt, die die einkernigen Kupfer-O₂-Komplexe vor der Dimerisierung schützen sollten.

Ein früher Vertreter dieser einkernigen Cu-O₂-Addukte ist der side-on Superoxokomplex von Kitajima *et al.*, der durch Tieftemperaturoxygenierung des Kupfer(I)komplexes generiert wurde (Abbildung I.4.1 a).^[93] Wie bereits erwähnt, lag der Schlüssel zur erfolgreichen Synthese dieses Systems in der sterischen Weiterentwicklung eines bereits bekannten Liganden, der die Bildung eines Cu(II)₂-(μ - η^2 : η^2 -Peroxo)-Komplexes begünstigt.

Auch in der Arbeitsgruppe um Tolman *et al.* wurden diverse Kupfer- η^2 -O₂-Addukte durch Oxygenierung verschiedener β -Diketiminato- oder Anilido-Amin-Kupfer(I)komplexe bei tiefen Temperaturen synthetisiert.^[94-96] Des Weiteren wurden in derselben Arbeitsgruppe mit der gleichen Methode Kupfer- η^1 -O₂-Addukte von 2-Pyridincarbaldehydimin-Liganden mit verschieden substituierten Arenen in der 6-Position hergestellt (Abbildung I.4.1 b). Als Co-Ligand koordiniert ein α -Ketocarboxylat. Zwei dieser Systeme zeigten nach Erwärmen eine aromatische Ligandhydroxylierung, die vermutlich über eine hochvalente [Cu=O]⁺-Spezies vermittelt wird.^[97]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.4 Das L5-H-System

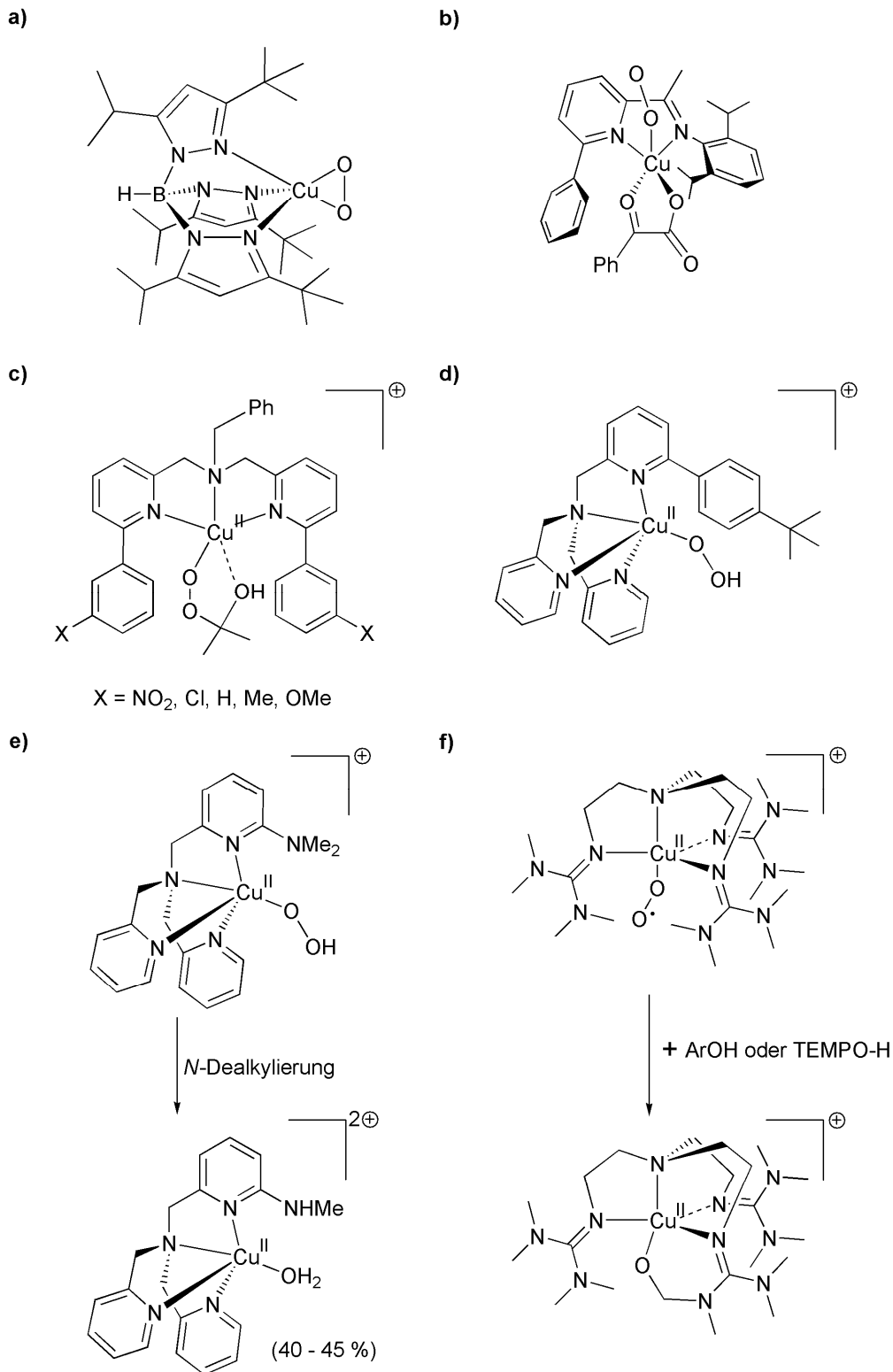


Abbildung I.4.1:^[7] Cu-O₂ Modellsysteme für D β M und PHM: a) side-on Cu^{II}-Superoxokomplex von Kitajima; b) end-on Cu-O₂-Komplex mit einem substituierten 2-Pyridincarbaldehydimin- und einem α -Ketocarboxylat-Liganden von Tolman; c) Cu^{II}-Alkylperoxokomplex mit verschiedenen substituierten *N,N*-Bis[(6-phenyl-2-pyridyl)methyl]benzylamin-Liganden von Itoh; d) Cu^{II}-Hydroperoxokomplex mit 6BP-Ligand von Karlin; e) Cu^{II}-Hydroperoxokomplex mit NMe₂-TPMA-Ligand und anschließender *N*-Dealkylierung von Karlin; f) Cu^{II}-Superoxokomplex mit TMG₃tren-Ligand und anschließender aliphatischer Hydroxylierung initiiert durch einen H-Atom-Donor von Karlin *et al.*

Itoh *et al.* synthetisierten einkernige Cu(II)-Hydroperoxokomplexe durch Umsetzung einkerniger Kupfer(II)komplexe sperriger tridentater Liganden mit einem Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Triethylamin bei tiefen Temperaturen.^[98, 99] Auf der Basis kinetischer Messungen postulierten die Autoren ein vorgelagertes Deprotonierungsgleichgewicht von Wasserstoffperoxid durch die Base Triethylamin mit anschließender Koordination des Hydroperoxidions an das Kupferzentrum. Auch das Lösungsmittel spielt eine große Rolle während der Synthese. So wurde in Aceton bei der Umsetzung eines einkernigen Kupfer(II)komplexes mit NEt_3 und H_2O_2 bei tiefen Temperaturen kein Hydroperoxo-, sondern ein Alkylperoxokomplex formuliert (Abbildung I.4.1 c).^[100] Dieser führte analog zum Tolman-System nach Erwärmen auf Raumtemperatur zu einer aromatischen Ligandhydroxylierung und zur Ausbildung des entsprechenden Phenolato-Komplexes. Die gleiche Reaktion in Propionitril hingegen führte zur Bildung eines Hydroperoxokomplexes, der nach Erwärmen keine Ligandhydroxylierung vollführte.

Auch Karlin *et al.* gelang es, eine aromatische Ligandhydroxylierung durch einen einkernigen Kupfer(II)komplex des Liganden 6tBP durch Umsetzung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NEt}_3$ in Aceton bei tiefen Temperaturen nachzuweisen. Im Gegensatz zu Itoh wurde als reaktives Intermediat jedoch ein end-on Hydroperoxokomplex postuliert (Abbildung I.4.1 d).^[100] Eine weitere Reaktivität einkerniger Kupfer- O_2 -Addukte, die von Karlin *et al.* beobachtet werden konnte, ist die *N*-Dealkylierung des NMe_2TMPA -Liganden durch ein Hydroperoxointermediat (Abbildung I.4.1 e).^[101]

In keinem dieser Fälle wurde jedoch eine aliphatische Hydroxylierung beobachtet, wie sie durch mononukleare Monooxygenasen katalysiert wird. Diese Lücke wurde 2008 durch Karlin *et al.* geschlossen, die bei einem einkernigen Cu(II)- O_2 -Komplex die Hydroxylierung einer Methylgruppe des superbasischen TMG_3tren -Liganden nachweisen konnten (Abbildung I.4.1 f).^[102] Bei diesem System handelt es sich um einen bei tiefen Temperaturen stabilen Cu(II)- η^1 -Superoxokomplex, dessen Kristallstruktur in der Arbeitsgruppe von Sundermeyer gelöst wurde.^[103] Dieser Superoxokomplex reagierte mit einer Reihe von Mono- und Diphenolen in bekannter Art und Weise zu diversen Oxygenierungs- und Oxidationsprodukten, wobei auch Phenoxyradikale und C-C-Kupplungsprodukte beobachtet wurden. Interessanter war jedoch die Beobachtung, dass bei diesen Reaktionen der Ligand selbst hydroxyliert wurde, was einer den Enzymen ähnlichen aliphatischen Hydroxylierungsreaktion entspricht. Die Autoren schlossen aus ihren Beobachtungen, dass der Anfangsschritt der Reaktion eine H-Atom-Abstraktion vom Phenol ist. Die Fragestellung, ob das Hydroperoxointermediat

selbst die Hydroxylierung durchführt oder vorab eine O-O-Bindungsspaltung erfolgt zu einer $[\text{Cu}=\text{O}]^{2+}$ -Spezies, konnte jedoch nicht geklärt werden. Außerdem weisen die Liganden des superbasischen TMG_3tren -Systems mit einem Amin und drei Iminen große Unterschiede zu den Liganden im Enzym (zwei Histidine und ein Methionin) auf.

Im Gegensatz zur Natur, die mit der Einteilung der Kupferzentren in die verschiedenen Typen eine klare Aufgabenverteilung bei der Hydroxylierung externer Substrate verbindet (Cu-Typ 2: benzyliche Hydroxylierungen, Cu-Typ 3: aromatische Hydroxylierungen; aromatische Hydroxylierungen durch einkernige Kupferenzyme, wie sie beim TOPAchinon-Cofaktor der Aminoxidase beobachtet werden, wurden bislang nur für stark vororientierte, interne Substrate belegt), gibt es in der niedermolekularen Modellchemie auch zweikernige Kupferkomplexe, die eine benzyliche Hydroxylierung zeigen.^[104] Ein Beispiel ist das von Karlin und Mitarbeitern untersuchte PhCH_2Py_2 -System (= **L7**) (siehe Abbildung I.4.2).^[63]

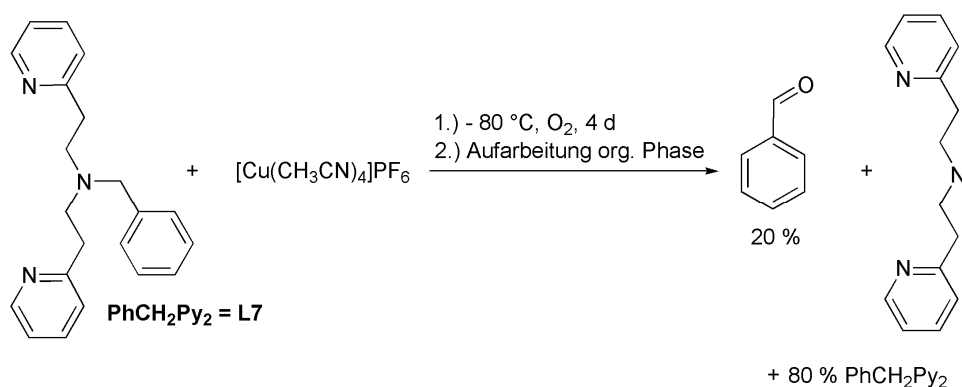


Abbildung I.4.2: Benzyliche Hydroxylierung am Liganden PhCH_2Py_2 in 20 % Ausbeute.^[63]

Nach Tieftemperaturoxygenierung des Kupfer(I)komplexes und Rühren für mehrere Tage zeigte dieses System eine benzyliche Hydroxylierung mit anschließender *N*-Dealkylierung, die zur Bildung von Benzaldehyd in 20 % Ausbeute führte. Als reaktives Intermediat wurde von den Autoren ein $\text{Cu}(\text{II})_2$ - $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2)$ -Peroxo-Komplex identifiziert, also ein zweikerniger Kupferkomplex. Diese beobachtete Reaktivität ist nicht nur (vom physiologischen Standpunkt aus betrachtet) ungewöhnlich für zweikernige Kupferzentren, sondern stellt auch bei der Untersuchung der Cu-Typ 3 Modellsysteme als Konkurrenzreaktion zur aromatischen Hydroxylierung ein Problem dar.

Der Ligand **L5-H** entspricht dem Liganden **L4-H** (siehe I.3), jedoch sind die Pyridineinheiten über Ethylenbrücken und nicht über Methylenebrücken an das tertiäre Amin gebunden. Dadurch erhält der Ligand eine größere Flexibilität, wenn er an Kupfer koordiniert. Im **L4-H**-System konnte kein reaktives Cu-O_2 -Intermediat nachgewiesen werden während der

Tieftemperaturoxygenierung des Kupfer(I)komplexes, dafür jedoch die Ausbildung eines *o*-Chinons nach Erwärmen der Oxygenierungslösung. Hier steht im Vordergrund, wie sich die erhöhte Flexibilität von **L5-H** auf die Ausbildung eines Cu-O₂-Intermediats und die Reaktivität während der Tieftemperaturoxygenierung von [Cu(I)(**L5-H**)]ClO₄ auswirkt (siehe Abbildung I.4.3).

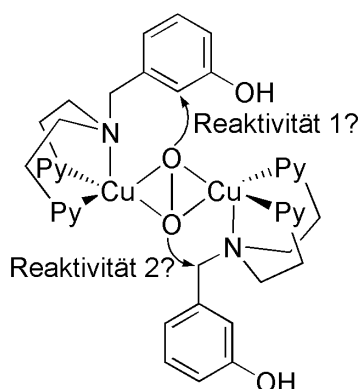


Abbildung I.4.3: Mögliche Reaktivitäten des **L5-H**-Systems nach Tieftemperaturoxygenierung von [Cu(I)(**L5-H**)]ClO₄.

Plausibel erscheinen zwei Reaktivitäten: zum einen die aromatische Hydroxylierung mit anschließender Zweielektronenoxidation zum *o*-Chinon (Reaktivität 1), zum anderen die aliphatische Hydroxylierung in Benzylposition analog zum PhCH₂Py₂-System (in diesen Arbeiten als **L7** bezeichnet, siehe I.2.2.26) von Karlin und Mitarbeitern (siehe Abbildung I.4.2), von dem bekannt ist, dass es während der Tieftemperaturoxygenierung über ein Cu(II)₂-μ-η²:η²-Peroxointermediat eine benzyliche Hydroxylierung mit anschließender *N*-Dealkylierung vollführt (s. o.). **L7** entspricht dem Liganden **L5-H**, weist jedoch keine *m*-Hydroxygruppe auf. Somit wurde der Einfluss der Phenolfunktion auf die Reaktivität untersucht.

Nach erfolgreicher Synthese des noch nicht literaturbekannten Liganden **L5-H** und seines Kupfer(I)komplexes wurde zunächst die Tieftemperaturoxygenierung von [Cu(I)(**L5-H**)]ClO₄ *in situ* mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgt, um ein reaktives Cu-O₂-Intermediat charakterisieren zu können. Anschließend wurde das Oxygenierungsprodukt zum einen mittels MBTH-Derivatisierung auf die Ausbildung eines *o*-Chinons untersucht, das durch eine aromatische Hydroxylierung entstehen würde, zum anderen durch Aufarbeitung der organischen Phase auf die Ausbildung von *m*-Hydroxybenzaldehyd, das durch eine benzyliche Hydroxylierung mit anschließender *N*-Dealkylierung erzeugt werden würde.

I.4.2 UV/VIS-Spektroskopie

Der Verlauf der Oxygenierung von $[\text{Cu(I)(L5-H)}]\text{ClO}_4$ in Aceton bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung I.4.4 dargestellt. Während der Tieftemperatur-oxygenierung konnte ein $\text{Cu(II)}_2(\text{L5-H})_2\text{-}\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxointermediat}$ detektiert werden. Dieses zeigt eine starke Absorptionsbande bei 361 nm ($\epsilon = 14000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), eine schwache Bande bei 425 nm ($\epsilon = 4000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und eine sehr schwache Absorption bei 625 nm ($\epsilon = 1500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Das Auftreten der Bande bei 425 nm , die bekanntermaßen bei sogenannten bent-Peroxointermediaten (=durchgebogen) auftritt, lässt auf eine leichte Spannung des Intermediats schließen. Nach 5 min erreicht die Absorbanz der drei Banden ihr Maximum, anschließend beginnt eine Zersetzung des Intermediats. Im Gegensatz zum Karlin-System ist das Peroxointermediat somit auch bei tiefen Temperaturen nicht stabil, was den Beginn einer Reaktion indiziert und die vergleichsweise niedrigeren Werte der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten erklärt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur ist keine dieser Banden mehr detektierbar, es ist dann nur noch der Beginn der Stickstoff \rightarrow Cu(II)-LMCT-Bande zu sehen, die allerdings durch die Totalabsorption des Lösungsmittels Aceton bei Wellenlängen unter 340 nm abgeschnitten ist.

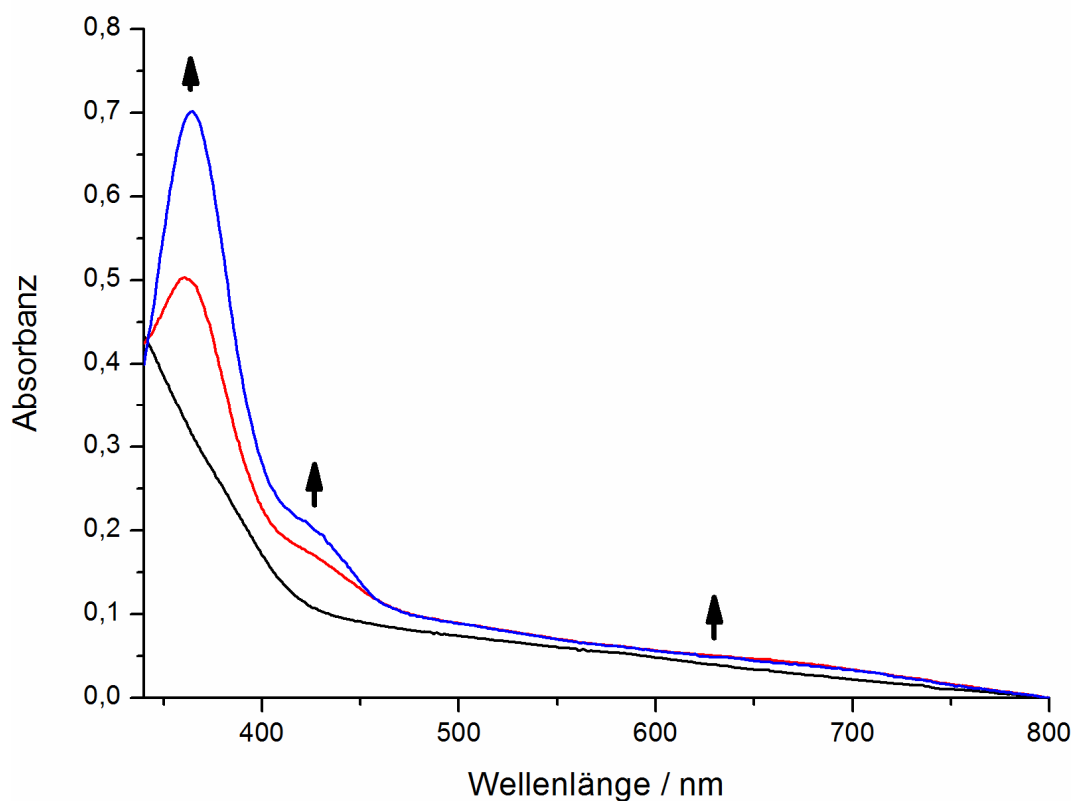


Abbildung I.4.4: UV/VIS-Spektrum einer 1 mM Lösung von $[\text{Cu(I)(L5-H)}]\text{ClO}_4$ in Aceton bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz); nach Oxygenierung für $t = 3\text{ min}$ (rot) und $t = 5\text{ min}$ (blau); $l = 0,5\text{ cm}$.

Bei der Ausbildung des Peroxointermediats handelt es sich um einen irreversiblen Prozess. Ein erneutes Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Einleiten von Sauerstoff führen nicht zur erneuten Ausbildung der zugehörigen Banden im UV/VIS-Spektrum. Dies ist ein Indiz dafür, dass es bei der Reaktivität des Peroxokomplexes zu einer Ligandhydroxylierung/-zersetzung gekommen sein könnte.

Die Detektion des reaktiven Peroxointermediats gelang jedoch nur in Aceton. In Dichlormethan, Methanol, Ethanol und Acetonitril konnte kein solcher Komplex unter denselben Bedingungen nachgewiesen werden mittels UV/VIS-Spektroskopie.

Die Produkte, die nach Erwärmen des Peroxointermediats in Aceton entstehen, sind ebenfalls nicht UV/VIS-detektierbar. Die Entstehung eines *o*-Chinons durch aromatische Hydroxylierung mit anschließender Zweielektronenoxidation in Analogie zur Tyrosinasereaktion und zum **L4-H**-System kann also ausgeschlossen werden. Deshalb wurde anschließend daraufhin untersucht, ob es nach Erwärmen zu einer benzyliischen Hydroxylierung des Liganden **L5-H** kommt wie im PhCH_2Py_2 -System von Karlin *et al.* unter Entstehung von *m*-Hydroxybenzaldehyd. Dieser Nachweis gelang mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und wird im nächsten Kapitel beschrieben.

I.4.3 Nachweis von *m*-Hydroxybenzaldehyd

Bei einer benzyllischen Hydroxylierung von **L5-H** mit anschließender *N*-Dealkylierung würde aus dem Liganden zum einen Bis-[(pyrid-2-yl)ethyl]amin, zum anderen *m*-Hydroxybenzaldehyd entstehen. Das sekundäre Amin würde dann genau wie der nicht hydroxylierte Ligand als Chelatligand weiterhin an das Kupfer koordinieren, wohingegen *m*-Hydroxybenzaldehyd als deutlich schwächerer Ligand in Lösung gehen würde.

Ausgehend von dieser Überlegung wurde die Lösung der Oxygenierung in Aceton auf 2 mL eingeengt und mit 75 mL Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und mit dreimal 25 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten Etherextrakte wurden dreimal mit 25 mL gesättigter wässriger EDTA-Lösung ausgeschüttelt, um eine vollständige Entfernung der paramagnetischen Kupfer(II)ionen sicherzustellen, und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die Lösung vollständig eingeengt und getrocknet.

Man erhielt einen farblosen kristallinen Feststoff, der mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als reiner *m*-Hydroxybenzaldehyd identifiziert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 9.93$ (s, 1H, -CHO), 7.44 – 7.38 (m, 2H, Ar H⁴ + Ar H⁵), 7.32 (qd, 1H, Ar H²), 7.10 (ddd, 1H, Ar H⁶), 1.98 (s, 1H, -OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 192.03$ (-CHO), 156.33 (C-OH), 137.96 (C-CHO), 130.37 (Ar C⁵), 123.33 (Ar C⁴), 121.88 (Ar C⁶), 114.78 (Ar C²) ppm.

Auch nach der Hydroxylierung in Dichlormethan konnte auf dieselbe Methode *m*-Hydroxybenzaldehyd nachgewiesen werden.

Die benzyllische Hydroxylierung mit anschließender *N*-Dealkylierung konnte also eindeutig nachgewiesen werden, jedoch sind nach dieser relativ aufwendigen Aufarbeitungsmethode hohe Ausbeuteverluste zu erwarten, so dass die Bestimmung des prozentualen Anteils an *m*-Hydroxybenzaldehyd auf diesem Wege nur sehr ungenau möglich ist. Außerdem kann mit dieser Methode der zeitliche Reaktionsverlauf nicht verfolgt werden.

Deshalb wurde als nächstes eine Derivatisierungsmethode ausgearbeitet, mit deren Hilfe der Aldehyd in eine UV/VIS-detektierbare Verbindung überführt wurde, so dass die Reaktion *in situ* verfolgt werden konnte.

I.4.4 Derivatisierung von *m*-Hydroxybenzaldehyd

Um den Verlauf der Entstehung des Produktes der benzylichen Hydroxylierung mittels UV/VIS-Spektroskopie nachvollziehen zu können, wurde eine Derivatisierung von *m*-Hydroxybenzaldehyd zu 1,3-Bis-(*m*-hydroxybenzyliden)aceton ausgearbeitet.^[105] Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Aldolreaktion, die gleichzeitig den Vorteil bietet, dass als zweites Reagenz neben Natronlauge Aceton eingesetzt wird, das gleichzeitig als Lösungsmittel für die Oxygenierung verwendet wurde (siehe Abbildung I.4.5).

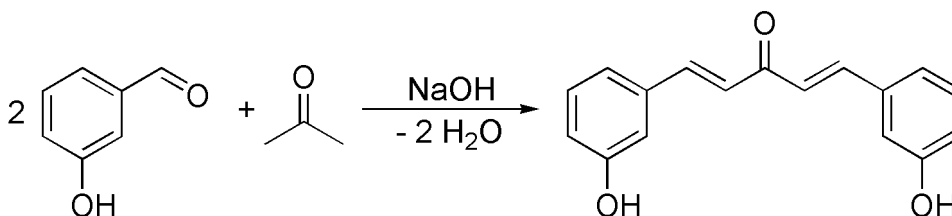


Abbildung I.4.5: Derivatisierung von *m*-Hydroxybenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge.

Für die Entwicklung einer Standardprozedur wurde zunächst die Derivatisierung an einer $5 \cdot 10^{-4}$ M wässrigen Maßlösung des Aldehyds nachvollzogen. Vier verschiedene Ansätze mit jeweils 1, 2, 3 und 4 mL der Maßlösung wurden mit Wasser auf 5 mL aufgefüllt. Anschließend wurden diese Gemische mit 3 mL Aceton und 2 mL einer 2 M frisch bereiteten Natronlauge versetzt und für 15 min gerührt. Die Lösungen wurden dann gegen eine gleichbehandelte Referenzlösung UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Die so erhaltenen Spektren sind in Abbildung I.4.6 dargestellt. Die Entstehung des Derivatisierungsproduktes ist durch eine Absorptionsbande bei 372 nm gekennzeichnet. Aus allen vier Messungen gemittelt wurde der dekadische molare Extinktionskoeffizient zu $3400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Anschließend wurde aus diesen Messungen eine Kalibriergerade erstellt, um die quantitative Bestimmung von unbekanntem Konzentrationen an *m*-Hydroxybenzaldehyd zu ermöglichen. Dafür wurden die Absorbanz über der Stoffmenge aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt (siehe Abbildung I.4.7). Über die Regressionsgleichung kann nun nach der Derivatisierung einer Lösung von *m*-Hydroxybenzaldehyd aus der Absorbanz auf die Stoffmenge zurückgerechnet werden.

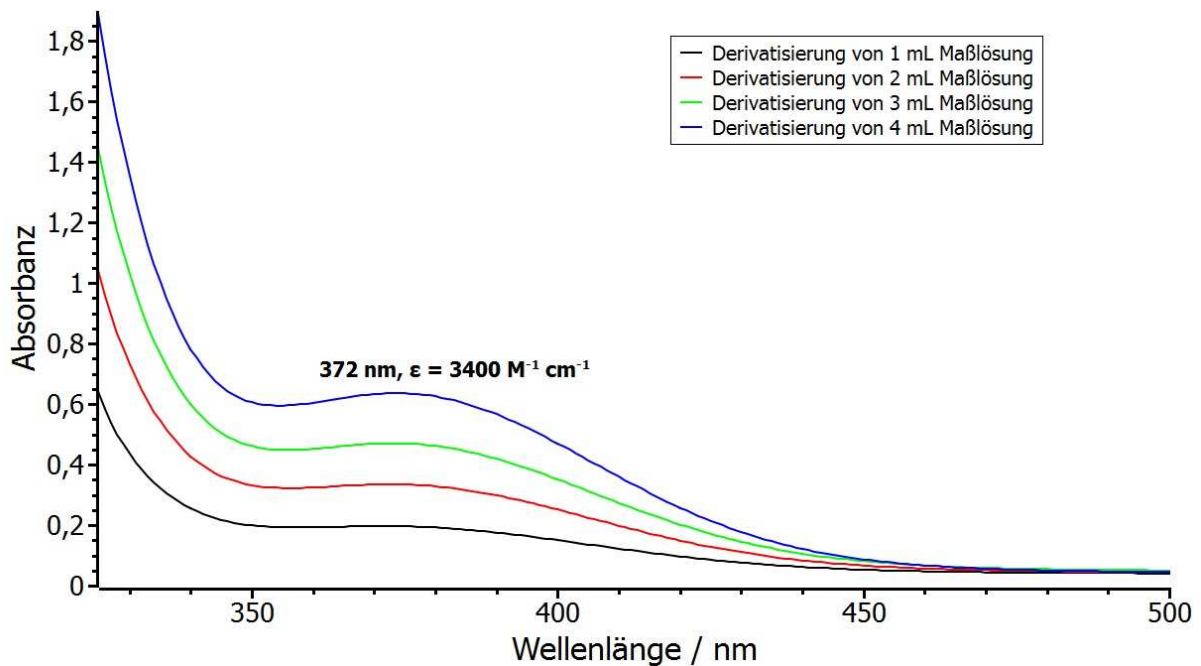


Abbildung I.4.6: UV/VIS-Spektren der Derivatisierung von *m*-Hydroxybenzaldehyd in verschiedenen Konzentrationen; $l = 1 \text{ cm}$.

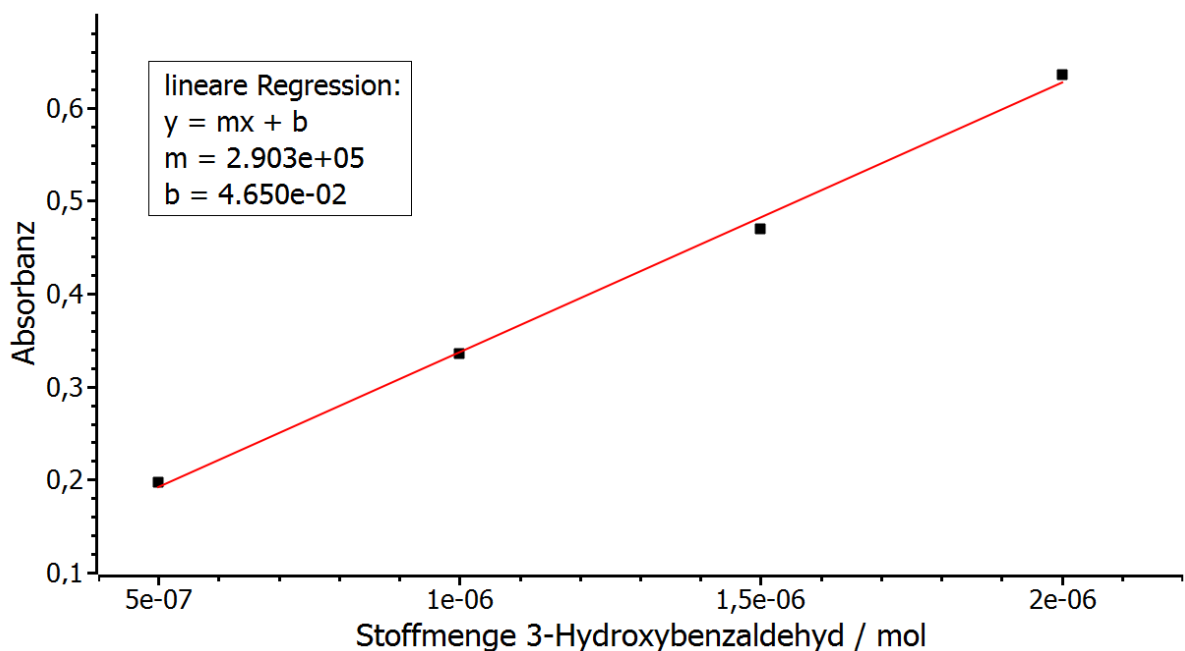


Abbildung I.4.7: Kalibriergerade für die quantitative Bestimmung von *m*-Hydroxybenzaldehyd als 1,3-Bis-(*m*-hydroxybenzyliden)acetone.

Nach der erfolgreichen Ausarbeitung der Derivatisierungsmethode von reinem *m*-Hydroxybenzaldehyd wurde nun versucht, mit derselben Methode den Aldehyd aus der Oxygenierungslösung des L5-H-Systems nachzuweisen. Dafür wurde 1 mL der Lösung in

Aceton abgenommen und mit 5 mL Wasser, 2 mL Aceton und 2 mL der 2 M Natronlauge versetzt und für 15 min gerührt. Die so erhaltene Mischung wurde gegen eine gleich behandelte Referenzlösung gemessen. Die Beobachtung der Bande bei 372 nm war jedoch nicht möglich, da diese von der starken LMCT-Bande des Kupferkomplexes überlagert wurde (vergleiche Abbildung I.4.4). Deshalb wurde analog zu der Methode in I.4.3 1 mL der Lösung abgenommen und mit 25 mL Diethylether versetzt. Der entstandene grüne Niederschlag wurde abgesaugt und mit dreimal 10 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten Etherextrakte wurden bis zur Trockene einrotiert und in 5 mL Wasser aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wurde dann wieder mit 3 mL Aceton und 2 mL 2 M Natronlauge versetzt und für 15 min gerührt. Die gegen die entsprechende Referenz gemessenen Spektren zeigten nun wieder die Absorptionsbande bei 372 nm, aus deren Absorbanz auf die Konzentration des Aldehyds zurückgerechnet werden konnte.

Auf diese Weise wurde nach 1 d der Oxygenierung von 25 mL einer 1 mM Lösung von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L5-H})]\text{ClO}_4$ in Aceton bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Aufwärmen auf Raumtemperatur die Stoffmenge an *m*-Hydroxybenzaldehyd zu $4.98\text{ }\mu\text{mol}$ bestimmt, was einer Ausbeute von 20 % (bzw. 40 % pro Dikupfereinheit) entspricht. Die gleiche Stoffmenge wurde analog für die Oxygenierung in Dichlormethan bestimmt.

Somit wurde für das **L5-H-System** bereits nach 1 d der Tieftemperaturoxygenierung die gleiche Ausbeute der benzylichen Hydroxylierung erreicht, die bei dem **L7-System** laut Karlin *et al.* erst nach 4 d erzielt wurde, obwohl beide Systeme von einem $\text{Cu}(\text{II})_2\text{-}\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ Peroxointermediat ausgehen. Die zusätzliche Hydroxygruppe des **L5-H-Systems** übt einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit verbunden möglicherweise auch auf den Mechanismus der benzylichen Hydroxylierung aus. Die Hydroxygruppe kann während der Reaktion entweder als H-Atom- oder als Protonen-Donor fungieren. In beiden Fällen ist es wahrscheinlich, dass die Reaktion zumindestens teilweise radikalisch abläuft.

Um den möglichen Mechanismus genau zu explorieren, ist eine umfassende quantenmechanische Studie nötig.

I.4.5 DFT-Rechnungen

Ein möglicher Mechanismus für die benzyliche Hydroxylierung von **L5-H**, der die gegenüber dem **L7**-System beschleunigte Reaktion erklärt, ist in Abbildung I.4.8 dargestellt.

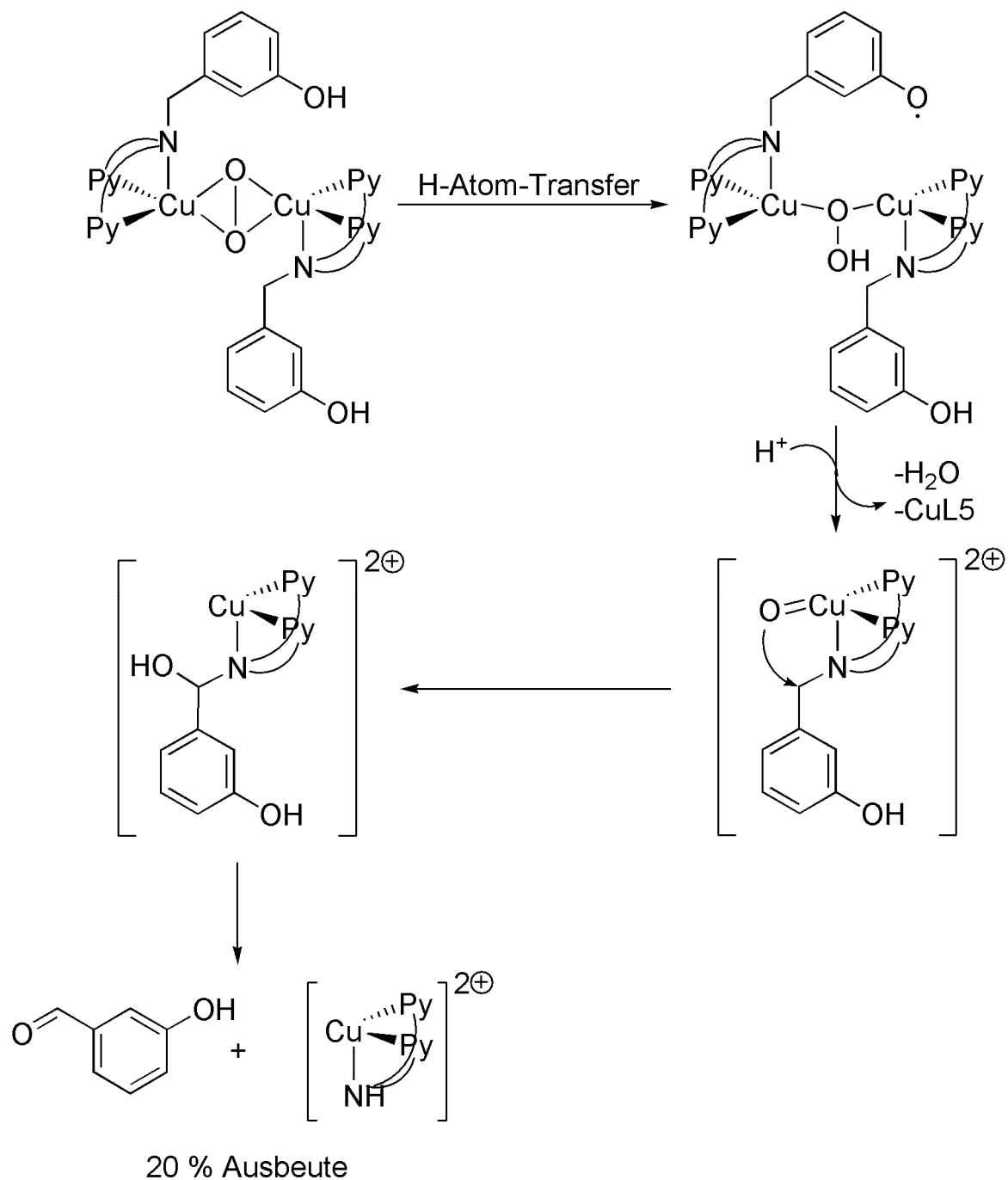


Abbildung I.4.8: Postulierter Mechanismus für die benzyliche Hydroxylierung von **L5-H** ohne Gegenionen.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.4 Das L5-H-System

In diesem Szenario erfolgt ausgehend vom $\text{Cu(II)}_2\text{-}\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxointermediat}$ zunächst ein H-Atomtransfer von der Phenolfunktion auf das Peroxid. So entsteht eine gemischtvalente $\text{Cu(I)-Cu(II)-}\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Hydroperoxospezies}$, die spontan eine heterolytische O-O-Bindungsspaltung unter Protonenaufnahme und Wasserabspaltung vollführt. So entsteht eine hochvalente einkernige $[\text{Cu=O}]^{2+}$ -Spezies, die das Substrat hydroxyliert. Die daraus resultierende instabile Spezies mit koordinierter *m*-Hydroxybenzylalkoholfunktion zerfällt unter *N*-Dealkylierung in *m*-Hydroxybenzaldehyd und Bis-[(pyrid-2-yl)ethyl]aminokupfer(II).

Um eine detaillierte DFT-Studie über diesen und mögliche weitere Reaktionspfade der benzylichen Hydroxylierung im **L5-H**-System verglichen mit dem **L7**-System zu erhalten, wurde im Juli 2008 eine Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Holthausen in Frankfurt/Main vereinbart. Die Ergebnisse dieser quantenmechanischen Studien stehen zum Abgabezeitpunkt leider noch aus.

Außerdem ist als experimenteller Beleg für das postulierte mechanistische Szenario geplant, die phenolische Funktion von **L5-H** mit Natrium- oder Kaliumhydroxid zu deprotonieren und das entsprechende Phenolat **L5⁻** für die Komplexsynthese und die anschließende Oxygenierung einzusetzen. Somit würde kein H-Atomtransfer ausgehend vom Phenol mehr stattfinden können, was eine Stabilisierung des Peroxointermediats und eine längere Reaktionszeit bewirken sollte, wenn die benzyliche Hydroxylierung tatsächlich über einen initiierenden H-Atomtransfer verläuft. Interessant wäre es dann auch zu untersuchen, ob die Verlangsamung dieser Reaktion eine aromatische Hydroxylierung des Liganden (in Analogie zu **L4-H**, siehe Abschnitt I.3) oder externer Substrate begünstigt.

I.4.6 Syntheseversuch des zweifach deuterierten Liganden d_2 -L5-H

Um in kinetischen Messungen den Deuteriumeffekt der benzylichen Hydroxylierung bestimmen zu können, wurde versucht, den Liganden L5-H in benzylicher Position zweifach deuteriert darzustellen (d_2 -L5-H). Dafür wurde eine fünfstufige Synthese ausgearbeitet (siehe Abbildung I.4.9).

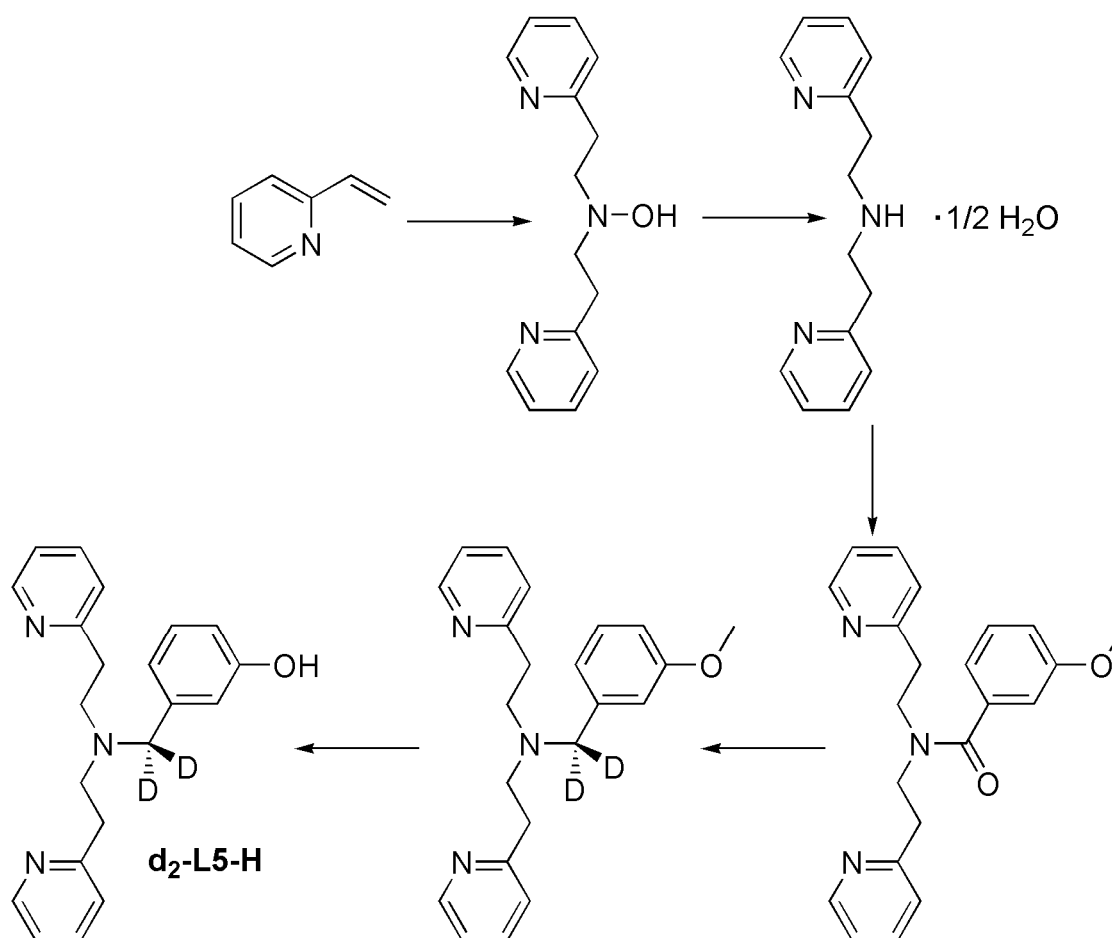


Abbildung I.4.9: Syntheseübersicht d_2 -L5-H.

Analog zu der Synthese von L5-H wird zunächst das sekundäre Amin in zwei Stufen synthetisiert und anschließend in einer nucleophilen Substitution umgesetzt, jedoch nicht mit *m*-Hydroxybenzylbromid wie bei L5-H, sondern mit 3-Methoxybenzoylchlorid, so dass eine Amidfunktion ausgebildet wird. Die Methoxyfunktion dient als Schutzgruppe, um in der nächsten Stufe eine selektive Deuterierung in Benzylstellung zu gewährleisten und die Deuterierung der *m*-Hydroxyfunktion zu verhindern. Die Amidfunktion wurde dann mit

Lithiumaluminiumdeuterid reduziert, um anschließend die Methoxyfunktion mit Phosphortribromid zum Phenol entschützen zu können.

Die Durchführungen der dritten und vierten Stufe sind in I.2.2.7 und I.2.2.8 beschrieben. Die Synthese des Amids gelang in guter Reinheit und Ausbeute. Nach der anschließenden Deuterierung mit LiAlD_4 konnte jedoch trotz verschiedener Variationen der Reaktionsbedingungen nicht die gewünschte Dideuterioverbindung isoliert werden. Als mögliche Ursachen kommen die Zersetzung des Liganden (*N*-Dealkylierung) oder eine Reaktion des Reduktionsmittels mit der Methoxygruppe in Frage.

Die Darstellung von **d₂-L5-H** war also auf dem beschriebenen Wege nicht erfolgreich. Eine mögliche Lösung wäre der Einsatz eines milderen Reduktionsmittels wie NaBD_4 .

I.4.7 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L7})_2\text{-bis-}\mu\text{-(MeO)}](\text{ClO}_4)_2$

Leider konnte das Oxygenierungsprodukt von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L5-H})](\text{ClO}_4)$ nicht kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert werden. Durch Oxygenierung einer methanolischen Lösung von $[\text{Cu}(\text{I})\text{L7}](\text{ClO}_4)$ gelang es jedoch, den korrespondierenden $\text{Cu}(\text{II})_2\text{-bis-}\mu\text{-methanolato-Komplex}$ von **L7** darzustellen. Die langsame Diffusion von Diethylether in diese methanolische Lösung des Oxygenierungsproduktes von $[\text{Cu}(\text{I})\text{L7}](\text{ClO}_4)$ führte zur Ausbildung von Einkristallen, die zur Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren

Wie erwartet bildet sich durch die Oxygenierung ein zweikerniges Typ 3 Kupferzentrum in Form eines $\text{Cu}(\text{II})_2\text{-bis-}\mu\text{-methanolato-Komplexes}$ (siehe Abbildung I.4.10).

Dieser Bis- $\mu\text{-methanolato-Komplex}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Die beiden Methanolate verbrücken die beiden Kupferionen, die einen Cu-Cu-Abstand von 3.1 Å aufweisen und jeweils verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert werden. Die N-Cu-N-Winkel der äquatorial gebundenen Stickstoffatome weichen aufgrund der Ausbildung von sechsgliedrigen Chelatringen mit 92.92 ° von einer idealen quadratisch-pyramidalen

Struktur ab. Die „härteren“ axialen Aminstickstoffe sind schwächer gebunden als die äquatorial gebundenen Pyridine.

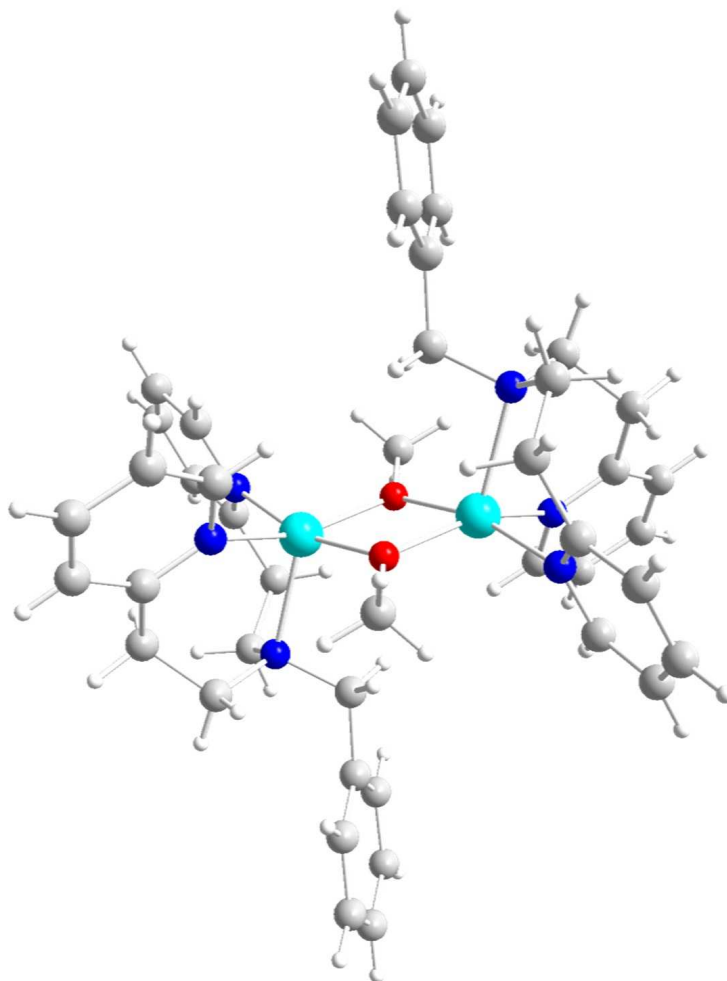


Abbildung I.4.10: Kristallstruktur von $[\text{Cu(II)}_2(\text{L7})_2\text{-bis-}\mu\text{-(MeO)}](\text{ClO}_4)_2$.

Aus der Struktur klar ersichtlich ist die Tatsache, dass die Phenylgruppen als potentielle Substrate für die aromatische Hydroxylierung sich von dem binuklearen Kupferzentrum wegorientieren, die benzyliche Position sich jedoch in deutlich geringerem Abstand zu den Sauerstoffen der Methanolate befindet (C-O-Bindungsabstand = 3.22 Å). Ein Peroxointermediat, wie es im **L7**-System durch Tieftemperaturoxygenierung erzeugt werden kann, ist also durchaus in der Lage, die benzyliche Position durch Rotation auf diese anzugreifen. Geklärt ist hierbei jedoch nicht, ob das Peroxointermediat selbst für die Hydroxylierung verantwortlich ist, oder dieses vorher in ein Bis- μ -oxo- oder Hydroperoxointermediat überführt wird.

Die Kristalldaten, Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel dieser Struktur befinden sich im Anhang IV.6.

I.4.8 Fazit

Die Synthese des noch nicht in der Literatur beschriebenen Liganden **L5-H** und seines Kupfer(I)perchloratkomplexes war erfolgreich in guter Reinheit und Ausbeute. Die anschließende Tieftemperaturoxygenierung des Kupfer(I)komplexes führte in Aceton zur Ausbildung eines Cu(II)₂-μ-η²:η²-Peroxointermediats, das nach Erwärmen auf Raumtemperatur keine Produkt-Absorptionsbande im sichtbaren Bereich aufwies, so dass die Ausbildung eines *o*-Chinons ausgeschlossen werden kann. Gleiches gilt für die Oxygenierung in Dichlormethan, für die jedoch kein reaktives Intermediat UV/VIS-spektroskopisch detektiert werden konnte. Die Tyrosinasereaktivität, wie sie im **L4-H**-System auftritt, ist somit für das **L5-H**-System nicht beobachtbar.

Anschließend wurde das System auf die Entstehung von *m*-Hydroxybenzaldehyd als mögliches Produkt einer benzyllischen Hydroxylierung mit anschließender *N*-Dealkylierung hin untersucht. Der Nachweis von *m*-Hydroxybenzaldehyd gelang NMR-spektroskopisch nach Aufarbeitung der organischen Phase. Die Ausbeute der benzyllischen Hydroxylierung nach 1 d Oxygenierungsdauer wurde durch Derivatisierung des Aldehyds mit Aceton und Natronlauge und anschließender UV/VIS-Spektroskopie über einen Vergleich der Absorbanz bei 372 nm mit einer Kalibriergeraden zu 20 % (bzw. 40 % pro Dikupfereinheit) bestimmt.

Das **L5-H**-System liefert also die gleiche Ausbeute an Hydroxylierungsprodukt wie das **L7**-System, allerdings nach nur 1 d und nicht 4 d. Um diesen signifikanten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären, wurde ein mögliches mechanistisches Szenario postuliert, das über eine Cu(I)-Cu(II)-μ-η¹:η¹-Hydroperoxospezies verläuft. Um diesen Mechanismus zu überprüfen und mit anderen möglichen Mechanismen vergleichen zu können, werden in Kooperation mit Prof. Dr. M. Holthausen in Frankfurt/Main DFT-Rechnungen durchgeführt. Geplant ist auch der Einsatz des Phenolats **L5⁻**, um weitere Erkenntnisse zu gewinnen.

Die Synthese des in Benzylstellung zweifach deuterierten Analogon von **L5-H**, **d₂-L5-H**, das für eine Bestimmung des Deuteriumeffekts auf die benzyllische Hydroxylierung notwendig wäre, gelang bislang noch nicht. Der Einsatz milderer Reduktionsmittel für die Deuterierung erscheint Erfolg versprechend, um dieses Problem zu lösen.

Des Weiteren gelang es, das Oxygenierungsprodukt von [Cu(I)**L7**](ClO₄) zu kristallisieren und röntgenographisch zu charakterisieren. Die so erhaltene Struktur eines Bis-μ-methanolato-Komplexes bestätigt die hohe Dimerisierungstendenz des Systems und dient als gute Startgeometrie für zukünftige DFT-Rechnungen.

I.5 Das L6-H-System

I.5.1 Einführung

Zusätzlich zur gelösten Kristallstruktur der Galactoseoxidase (siehe I.1.2.2) haben niedermolekulare Modellsysteme entscheidend zu einem besseren Verständnis dieses Enzyms beigetragen.^[106] Insbesondere wurden auf diesem Wege wertvolle Informationen über den elektronischen Effekt der Thioethergruppe des Cofaktors, die physikochemischen Eigenschaften der Phenoxyradikalspezies in metallgebundener und metallfreier (apo-) Form und über die katalytische Alkoholorxidation durch Cu(II)-Phenoxyradikal-Komplexe erlangt.

Unter den ersten katalytischen Galactoseoxidasemodellen waren die von Stack und Mitarbeitern.^[107, 108] Hierbei handelte es sich um einkernige Kupferkomplexe eines Ligandensets mit einem Dinaphthyl Spacer, an den zwei Seitenketten mit je einer Imino- und einer Phenol-Funktion mit verschiedenen Substituenten in 3- und 5-Position gebunden sind (siehe Abbildung I.5.1). Unter anderem handelt es sich bei den Substituenten in 3-Position um verschiedene Thioether zur Nachahmung der ungewöhnlichen Thioetherbrücke zwischen Tyr272 und Cys228 (siehe I.1.2.2). Verschiedene Alkylsubstituenten in 5-Position (z.B. *tert*-Butylgruppen) dienen der Stabilisierung der Radikalspezies. Die Dinaphthyleinheit weist eine Verdrillung um die C-C-Verbindungsachse der beiden Naphthaline auf, so dass die einkernigen Kupfer(II)komplexe, die als Galactoseoxidasemodelle dienen, in eine für Kupfer(II) eher ungewöhnliche, nicht-quadratisch-planare Koordinationsgeometrie mit zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen gezwungen werden. Die Oxygenierung von Alkoholen in Anwesenheit einer geringen Menge eines dieser Kupfer(II)komplexe führte zur katalytischen Oxidation der Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden mit Turnover-Zahlen von >1000 nach 20 h.

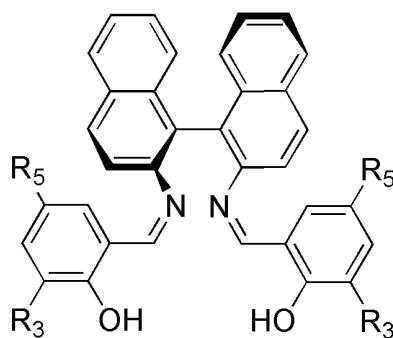


Abbildung I.5.1: Ligandenset von Stack *et al.* aus dem Jahre 1996; R₃ = diverse Thioether, R₅ = diverse Alkylsubstituenten, z.B. *tert*-Butyl.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.5 Das L⁶-H-System

Weitere katalytische und gut untersuchte Galactoseoxidasemodelle sind beispielsweise die Systeme von Wieghardt und Mitarbeitern, die ebenfalls Ende der 1990er Jahre publiziert wurden.^[109, 110] Eines dieser Systeme ist das (L⁴)⁻-System (siehe Abbildung I.5.2), dessen Kupfer(II)komplex in Gegenwart von zwei Äquivalenten Triethylamin ebenfalls bei Raumtemperatur katalytisch Alkohole zu den korrespondierenden Aldehyden oxidiert mit einer Turnover-Zahl von 5000 in 45 h unter gleichzeitiger Entstehung von Wasserstoffperoxid. Im Gegensatz zu den Stack-Systemen wird das Kupfer hier quadratisch-planar koordiniert. Die Autoren postulierten als ersten Schritt die Anbindung des Alkoholats in *cis*-Position zum Phenoxyradikal unter Ausbildung einer quadratisch-pyramidalen Struktur. Ein α -H-Atom des Alkoholats bildet dann mit der Phenoxyspezies eine Wasserstoffbrückenbindung aus, so dass ein fünfgliedriger Chelatring entsteht.

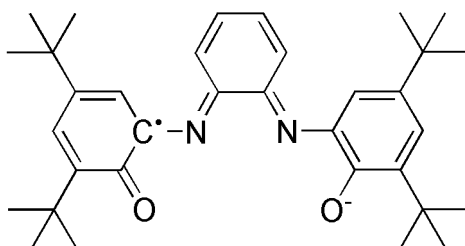


Abbildung I.5.2: (L⁴)⁻-System von Wieghardt *et al.* aus dem Jahre 1999.

Das H-Atom wird dann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auf das Phenoxyradikal übertragen, so dass sich das Radikal nun im Substrat befindet. Dieses Elektron wird anschließend schnell auf den Liganden zurück übertragen unter Abspaltung des Substrats als Aldehyd.

Beiden Systemen von Stack und Wieghardt ist gemein, dass es sich um Komplexe mit äquatorial koordiniertem Phenoxyradikal handelt. Beispielsweise Itoh *et al.* hingegen haben Galactoseoxidasemodelle mit axial koordiniertem Phenoxyradikal untersucht und intensiv die Kupfer(II)-Phenoxyradikal-Spezies charakterisiert.^[111, 112] Eines dieser Systeme ist das 1-H System (siehe Abbildung I.5.3), dessen Ligand eine phenolische Funktion mit einem Thioether in *o*-Position aufweist. Der Kupfer(II)komplex von 1-H oxidiert wie erwartet Benzylalkohol zu Benzaldehyd. Interessanter ist jedoch, dass – ausgehend vom Dikupfer(II)-bis- μ -phenolato-Komplex dieses Liganden – es den Autoren gelang, mit Hilfe des Einelektronenoxidationsmittels CAN (Cerammoniumnitrat), eine Kupfer(II)phenoxy Spezies zu erzeugen und spektroskopisch zu untersuchen. Auffallend war hierbei, dass die Thioether-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.5 Das L6-H-System

Gruppe durch Elektronenpaar-Konjugation einen stabilisierenden Effekt auf die Radikalspezies hatte.

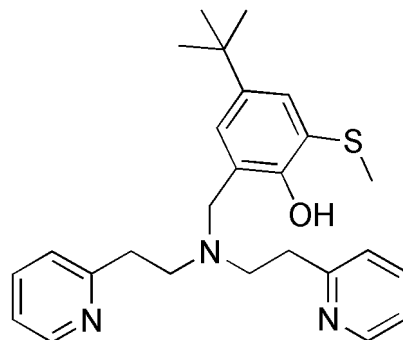


Abbildung I.5.3: 1-H System von Itoh *et al.* aus dem Jahre 1999.

Die vorgestellten Modellsysteme sind lediglich eine kleine Auswahl aus einer Vielzahl von Modellen, die wertvolle Informationen über den Mechanismus der Galactoseoxidase geliefert haben.

Der literaturbekannte Ligand **L6-H** ist ein dreizähliger *N*-Donorligand, der als vierten Donoren ein koordiniertes *o*-Phenol aufweist.^[64, 65, 73] In drei Kristallstrukturen von verschiedenen Kupfer(II)komplexen dieses Liganden zeigte sich eine quadratisch-pyramidale Koordination mit den drei Stickstoffdonoratomen in der Ebene und dem Phenol in der axialen Position. Mit diesem Koordinationsmuster ist dieses System geeignet für die Modellierung des axial gebundenen Phenols der Galactoseoxidase (siehe I.1.2.2), jedoch wurden bislang in der Literatur keine derartigen Untersuchungen an Kupferkomplexen von **L6-H** publiziert.

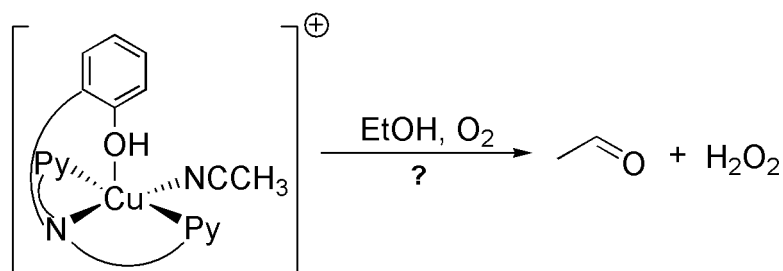


Abbildung I.5.4: Zu untersuchende Galactoseoxidase-Reaktivität von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L6-H})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ in Ethanol.

Deshalb wurden in diesen Arbeiten zunächst **L6-H** sowie die korrespondierenden Kupfer(I)- und Kupfer(II)komplexe synthetisiert und charakterisiert (siehe I.2.2.9, I.2.2.24, I.2.2.25 und I.2.2.35). Anschließend wurde die Oxygenierung von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L6-H})]\text{ClO}_4$ und $[\text{Cu}(\text{I})(\text{L6-H})]\text{PF}_6$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen mittels *in situ* UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Auch die Oxygenierung der Kupfer(I)komplexe in Ethanol

nol bei Raumtemperatur wurde durchgeführt und die Lösung mittels geeigneter Derivatisierungen und anschließender UV/VIS-Spektroskopie auf die Entstehung von Wasserstoffperoxid und Ethanal analog zur Galactoseoxidaseaktivität (siehe Abbildung I.5.4) hin untersucht. Außerdem wurde ausgehend von einem **L6**-Kupfer(II)komplex der **L6**-Kupfer(II)komplex dargestellt und mit Hilfe der UV/VIS- und ESR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert und im Bezug zum Enzym Galactoseoxidase diskutiert.

I.5.2 Kristallstruktur

Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6-H})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril gelang es, blaue Kristalle zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalytik geeignet waren. Die so gelöste Struktur zeigte einen Kupfer(II)komplex von **L6-H** mit einem Acetonitril als Coligand (siehe Abbildung I.5.5).

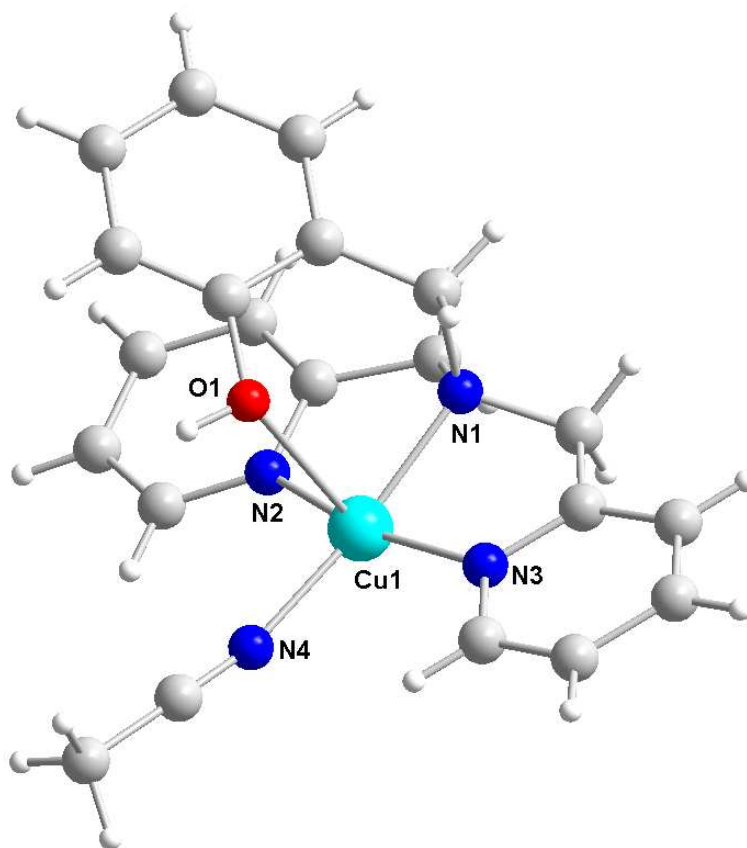


Abbildung I.5.5: Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6-H})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$.

Analog zu den literaturbekannten Kristallstrukturen von Kupfer(II)-**L6-H**-Komplexen zeigt sich eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur mit den drei N-Atomen von **L6-H** und dem N-Atom des Coliganden in der äquatorialen Ebene und der Hydroxylgruppe als axialen Liganden.

I.5.3 UV/VIS-Spektroskopie

Zunächst wurden analog zum **L4-H**-System (siehe I.3.2) die Tieftemperaturoxygenierung und die anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur von $[\text{Cu(I)(L6-H)(CH}_3\text{CN)}]\text{ClO}_4$ und $[\text{Cu(I)(L6-H)(CH}_3\text{CN)}]\text{PF}_6$ in Methanol, Dichlormethan und Aceton mit Hilfe der *in situ* UV/VIS-Spektroskopie verfolgt. Auch wurden die Oxygenierungsprodukte mit MBTH Hydrochlorid Monohydrat in Gegenwart von DMF umgesetzt.

Während der Oxygenierung bei tiefen Temperaturen konnte in allen drei Lösungsmitteln kein reaktives Cu-O₂-Intermediat detektiert werden. Erwartungsgemäß zeigte sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur keine Bande im sichtbaren Bereich von einem Chinon wie beim **L4-H**-System, weshalb auch die Umsetzung mit MBTH kein Chinon-MBTH-Addukt zeigte.

Um das **L6-H**-System auf Galactoseoxidaseaktivität hin untersuchen zu können, wurden UV-Experimente zum Nachweis der bei einer entsprechenden Katalyse entstehenden Verbindungen Acetaldehyd und Wasserstoffperoxid ausgearbeitet. Dafür wurden drei wässrige Lösungen von Acetaldehyd mit bekannten Konzentrationen im Bereich von 6.67 – 11.11 μM hergestellt. Jeweils 2.5 mL der Maßlösungen wurden mit 2.5 mL einer 0.4 %igen wässrigen Lösung von MBTH Hydrochlorid Monohydrat versetzt und für 30 min stehen gelassen. Anschließend wurden die Ansätze mit 12.5 mL einer 0.2 %igen Eisen(III)chloridlösung versetzt und nach weiteren 5 min mit Aceton auf 50 mL aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Lösungen wurden gegen eine gleich behandelte Referenzlösung UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Aus diesen Messungen wurden für beide Absorptionsmaxima bei 622 nm und 662 nm Kalibriergeraden erstellt (siehe Abbildung I.5.6 und Abbildung I.5.7).

Anschließend wurde die Oxygenierung einer 83 μM Lösung von $[\text{Cu(I)(L6-H)(CH}_3\text{CN)}]\text{PF}_6$ in Ethanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer Stunde wurden 5 mL der Lösung abgenommen, mit 2.5 mL einer 0.4 %igen wässrigen Lösung von

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.5 Das L6-H-System

MBTH Hydrochlorid Monohydrat versetzt und für 30 min stehen gelassen. Anschließend wurde die Mischung mit 12.5 mL einer 0.2 %igen Eisen(III)chloridlösung versetzt und nach weiteren 5 min mit Aceton auf 50 mL aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Lösung wurde gegen eine gleich behandelte Referenzlösung UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Die beiden über die Kalibriergeraden aus der Absorbanz bei 622 nm und 662 nm erhaltenen Stoffmengen an Acetaldehyd wurden zu 3.51 μ M gemittelt, was einer Ausbeute von 8 % entspricht.

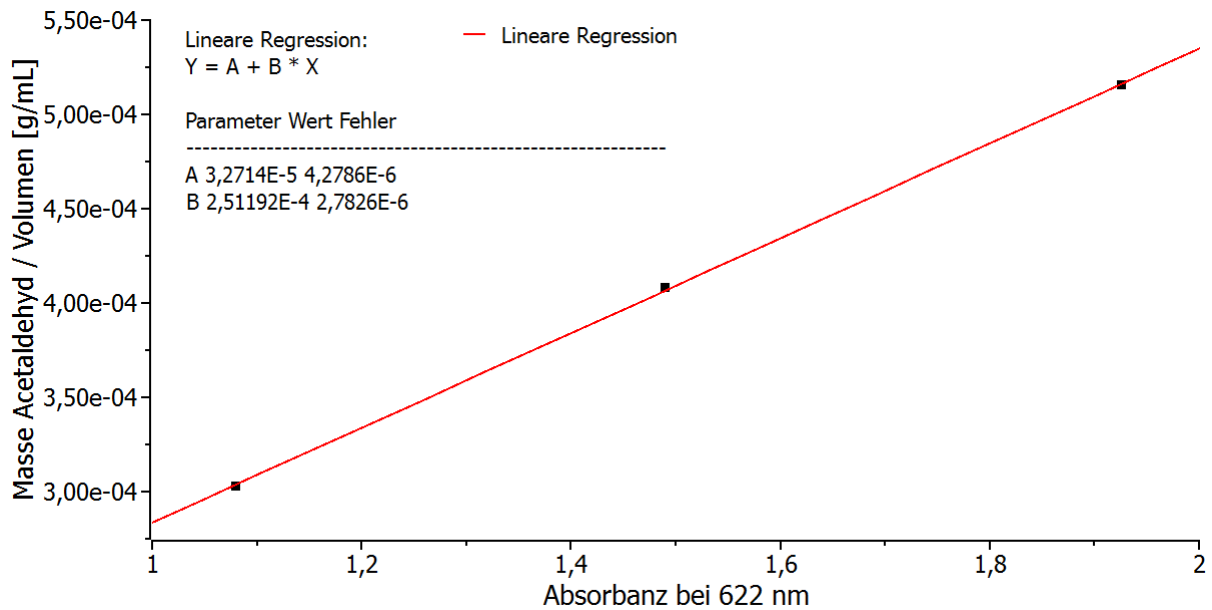


Abbildung I.5.6: Kalibriergerade der MBTH-Derivatisierung von Acetaldehyd berechnet über die Absorbanz bei $\lambda_{\max} = 622$ nm.

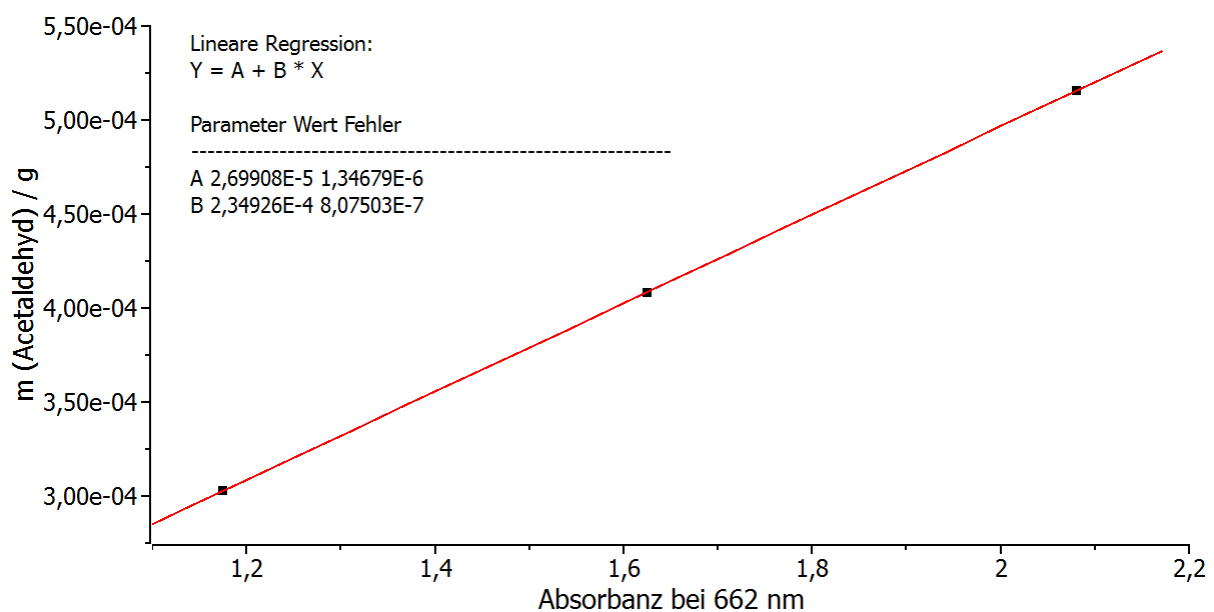


Abbildung I.5.7: Kalibriergerade der MBTH-Derivatisierung von Acetaldehyd berechnet über die Absorbanz bei $\lambda_{\max} = 662$ nm.

Anschließend wurde versucht, ein UV-Experiment zum Nachweis von Wasserstoffperoxid auszuarbeiten. In der Literatur etablierte Methoden zur Derivatisierung von H_2O_2 basieren auf der Umsetzung mit Titan(IV)-Verbindungen zu Peroxotitan(IV)komplexen.^[105] Deshalb wurden zunächst vier ethanolische Wasserstoffperoxidmaßlösungen verschiedener Konzentrationen im Bereich 0.1 – 0.4 mM hergestellt. Als Reagenz diente eine 1 mM ethanolische Titan(IV)chloridlösung.

Jeweils 1 mL der H_2O_2 -Maßlösungen wurden mit 1 mL Reagenzlösung versetzt und mit 8 mL Ethanol aufgefüllt. Der Ansatz wurde für 10 min rühren gelassen und anschließend durch UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Leider ergaben sich keine reproduzierbaren Spektren für die verschiedenen Wasserstoffperoxidlösungen, so dass keine Kalibriergerade erstellt werden konnte. Da bereits die Bestimmung von H_2O_2 -Maßlösungen bekannter Konzentrationen nicht erfolgreich war, wurde nicht versucht, mit dieser Methode H_2O_2 aus dem Oxygenierungsansatz des Cu**L6-H**-Systems nachzuweisen.

I.5.4 Erzeugung eines Cu(II)-Phenoxyradikalkomplexes

Wie in I.1.2.2 erläutert wurde, handelt es sich bei dem aktiven Zentrum der Galactoseoxidase um ein mononukleares Kupferzentrum, dessen reaktives Intermediat als Cu(II)-Phenoxyradikal angesehen wird. Deshalb wurde analog zu den Arbeiten von Itoh und Mitarbeitern zunächst der binukleare Komplex $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$ erzeugt, um aus diesem durch Zugabe des Einelektronenoxidationsmittels Cerammoniumnitrat (CAN) die mononukleare Spezies $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6}\cdot)(\text{NO}_3)]^+$ zu erzeugen.^[111, 112] Mit diesem Intermediat stünde ein Modell für das reaktive Intermediat der Galactoseoxidase zur Verfügung, aus dessen Charakterisierung sich wertvolle Erkenntnisse über die Funktion des Enzyms gewinnen ließen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt.

Zu einer Lösung von 305 mg (1.00 mmol) **L6-H** und 101 mg (1.00 mmol) Triethylamin in 10 mL Methanol wurden 134 mg (1.00 mmol) CuCl_2 gegeben. Nach Rühren für 2 h wurde in die Hälfte der Lösung Diethylether eindiffundiert, so dass grüne Einkristalle erhalten wurden, die für die Röntgenstrukturanalytik geeignet waren. Die gelöste mononukleare Struktur $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6})\text{Cl}]$ (Abbildung I.5.8; Kristalldaten siehe IV.3) wurde durch Elementaranalytik bestätigt.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.5 Das L6-H-System

	C / %	N / %	H / %	Cl / %
berechnet	56.58	10.42	4.50	8.79
Gefunden	56.11	10.53	4.23	9.08

In der Ebene der verzerrten, quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie befinden sich die drei Stickstoffatome sowie das Chloridion, wohingegen das Phenolat mit einem Cu-O-Abstand von 2.32 Å axial koordiniert.

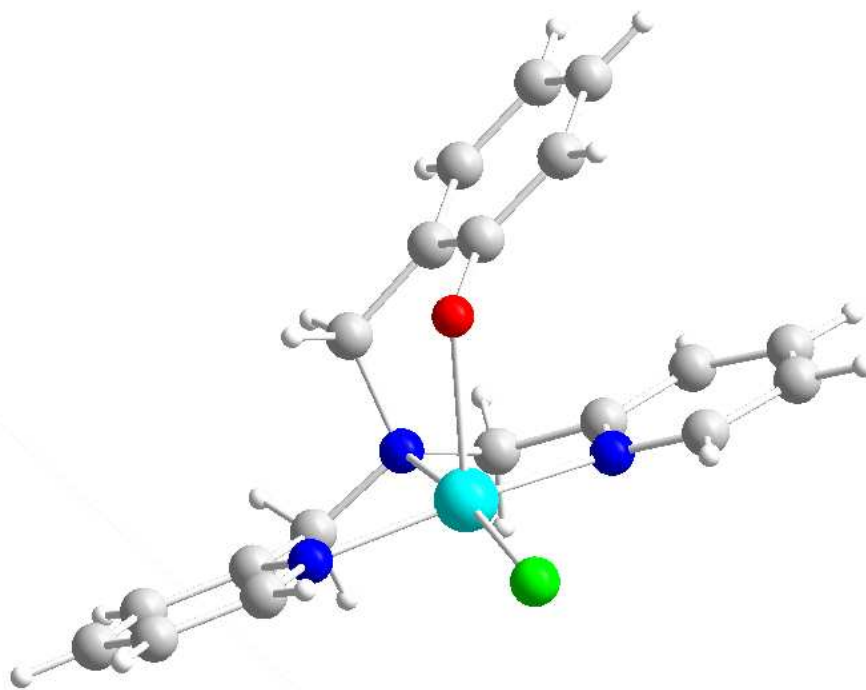


Abbildung I.5.8: Kristallstruktur von [Cu(II)(L6)Cl].

Die andere Hälfte der Lösung wurde mit 145 mg (1.00 mmol) NaPF₆ versetzt und für weitere 2 h gerührt. Die Lösung wurde anschließend in 100 mL Wasser gegeben, so dass tiefgrüne Kristalle ausfielen, die abgesaugt, dreimal mit 10 mL Diethylether gewaschen und getrocknet wurden.

Elementaranalyse:

	C / %	N / %	H / %	F / %
berechnet	44.50	8.19	3.54	22.23
gefunden	44.83	8.95	3.91	21.87

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.5 Das L6-H-System

Durch Umkristallisation aus Methanol/Diethylether wurden Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalytik geeignet waren. Die gelöste Struktur zeigte analog zum Itoh-System die binukleare Zusammensetzung $[\text{Cu(II)}_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$ (siehe Abbildung I.5.9), die durch CHN-Analyse bestätigt wurde. Die beiden Phenolatsauerstoffatome verbrücken die beiden Kupferionen, jedoch bindet jeder Sauerstoff unterschiedlich stark an beide Kupferzentren. Eine Cu-O-Bindung ist jeweils 1.94 Å lang, die andere 2.21 Å. Verglichen mit der mononuklearen Struktur des Precursorkomplexes ist der Cu-O-Abstand jedoch geringer geworden.

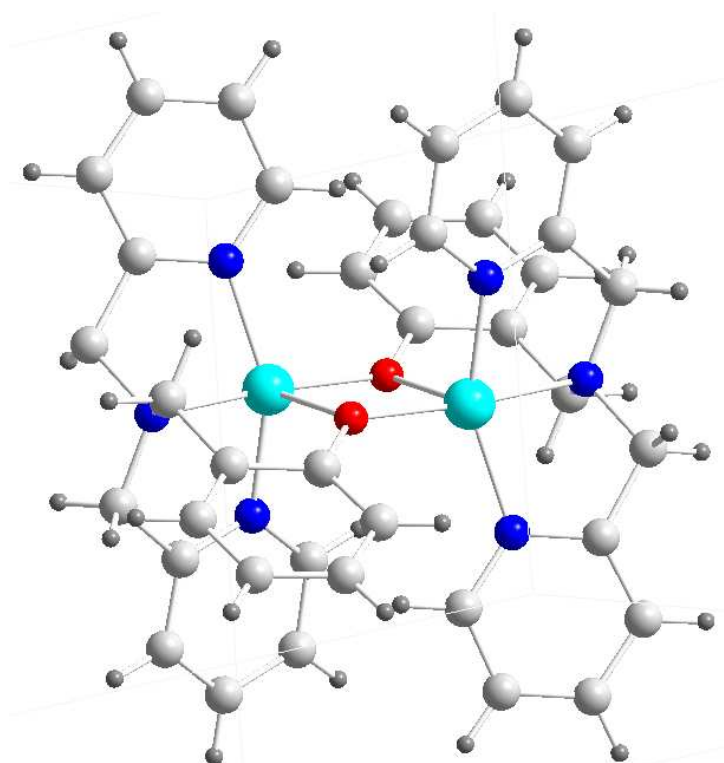
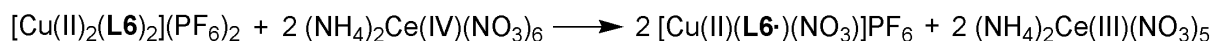


Abbildung I.5.9: Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu(II)}_2(\text{L6})_2]^{2+}$.

Somit stand in Analogie zu Itoh und Mitarbeitern eine geeignete Verbindung für die Umsetzung mit CAN zur Erzeugung einer Cu(II)-Phenoxy Spezies bereit:



Eine $2.5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von $[\text{Cu(II)}_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril wurde bei 25 °C mit einer äquimolaren Menge CAN (bezogen auf die Stoffmenge Cu^{2+}) versetzt. Die UV/VIS-Spektren dieser beiden Lösungen sind in Abbildung I.5.10 dargestellt. Der binukleare Precursorkomplex weist eine schwache Absorptionsbande bei 442 nm ($\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie bei höheren Wellenlängen den Beginn einer d-d-Bande (E_{max} bei $\lambda > 800$ nm) auf. Dieses

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.5 Das L6-H-System

Spektrum unterscheidet sich erwartungsgemäß von dem des Itoh-Systems 1-H (Absorptionsbanden bei 522 nm und 700 nm) durch die Lage und Intensität der Banden, da das 1-H-System im Gegensatz zum L6-H-System in *o*-Position des Phenolats eine Methylthioetherfunktion aufweist.^[111, 112]

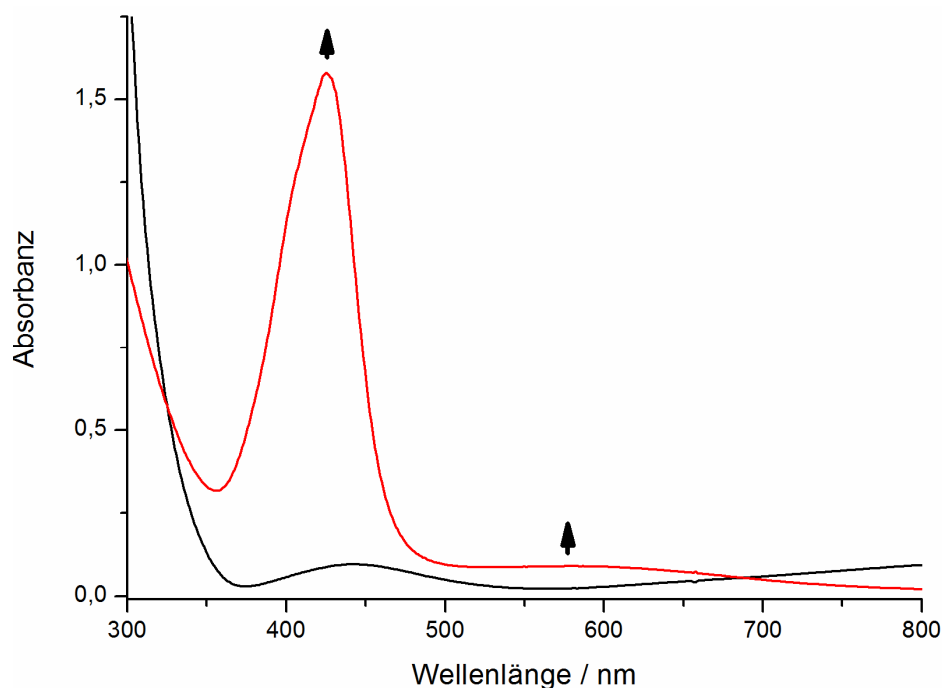


Abbildung I.5.10: UV/VIS-Spektrum einer $2.5 \cdot 10^{-4}$ mM Lösung von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril (schwarz) sowie nach Zugabe einer äquimolaren Menge CAN (rot); $l = 1$ cm.

Nach der Einelektronenoxidation zeigt sich eine intensive Absorption bei $\lambda = 425$ nm ($\epsilon = 3160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie eine schwächere Bande bei 580 nm ($\epsilon = 182 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), was ein starker Hinweis auf eine mononukleare Cu(II)-Phenoxy Spezies ist. Dieses Spektrum ähnelt dem der Cu(II)-Phenoxy Spezies des 1-H-Systems (Absorptionsbanden bei 415 nm mit $\epsilon = 1790 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und 867 nm mit $\epsilon = 550 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), jedoch ist der Absorptionskoeffizient der intensiveren Bande ca. 75 % höher als im Itoh-System. Die d-d-Bande hingegen ist im 1-H-System dreimal so intensiv und zu höheren Wellenlängen verschoben. Diese Unterschiede lassen sich wiederum durch die Thioetherfunktion des 1-H-Systems erklären.

Da das Phenoxyradikal mit dem ungepaarten d-Elektron von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6}\cdot)(\text{NO}_3)]\text{PF}_6$ antiferromagnetisch koppeln müsste ($S = 0$) und diese Verbindung somit ESR-silent sein sollte, wurden von dieser Cu(II)-Phenoxy Spezies und vom binuklearen Precursorkomplex (der ebenfalls aufgrund antiferromagnetischer Kopplung der beiden Cu(II)-Zentren über die Phenolatsauerstoffionen ESR-silent sein sollte) ESR-Spektren in Lösung bei $T = 5, 18$ und 68 K aufgenommen. Die ESR-Spektren beider Verbindungen bei 5 K sind in Abbildung I.5.11 dargestellt.

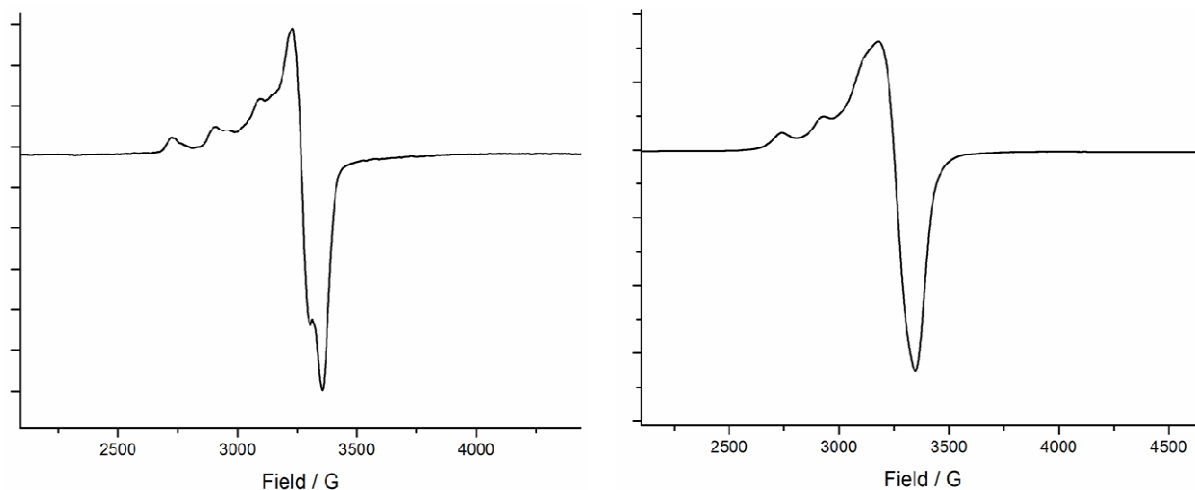


Abbildung I.5.11: ESR-Spektren einer 1 mM Lösung von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril (links) und nach Zugabe von einem Äquivalent CAN (rechts); $T = 5\text{K}$.

Der binukleare Precursorkomplex zeigt unerwartet ein typisches Vierliniensignal von mononuklearem Cu(II), was im Gegensatz zur binuklearen Kristallstruktur steht. Nach Umsetzung mit CAN verändert sich das ESR-Spektrum zu einem Dreilinienspektrum mit einer breiten Absorption bei $\sim 3000\text{ G}$. Die Verbindungen sind somit im Gegensatz zum **1-H**-System nicht ESR-silent, jedoch sind breite Absorptionen mit schwachem Halbfeldsignal in dieser Region für antiferromagnetische Dikupfer(II)systeme beobachtet worden.^[113] Somit besteht die Möglichkeit, dass sich eine antiferromagnetische Spezies ausgebildet hat, die zusätzlich noch eine paramagnetische Verbindung enthält.

Da in der binuklearen Precursorverbindung bereits mononukleares, paramagnetisches Kupfer(II) detektiert wurde, ist die wahrscheinlichste Erklärung, dass beide Verbindungen noch mit einem mononuklearen Kupfer(II)komplex verunreinigt sind. Um eine Verunreinigung mit dem mononuklearen Precursorkomplex $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6})\text{Cl}]$ auszuschließen, wurde deshalb zunächst eine Chloridbestimmung durchgeführt. Tatsächlich zeigte sich ein Chloridgehalt von 2.98 %, so dass auch der binukleare Komplex $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$ und die daraus mit CAN erzeugte Spezies noch mit dem mononuklearen Kupfer(II)komplex verunreinigt sind, womit die gemessenen ESR-Spektren zu erklären sind.

Eine genaue Bestimmung des paramagnetischen Anteils, um zu zeigen, dass der Paramagnetismus lediglich durch eine geringe Verunreinigung verursacht wird, wäre über PPMS- und Evans-NMR-Messungen möglich, die aus Zeitgründen zum Abgabezeitpunkt noch nicht gemessen werden konnten.^[114, 115]

I.5.5 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeiten gelang es, mit dem Liganden **L6-H** diverse mononukleare Kupfer(II)komplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren. Kristallstrukturen dieser Verbindungen bestätigten, dass die drei Stickstoffdonoratome äquatorial koordinieren und das Phenol als axialer Ligand fungiert. Die fünfte Koordinationsstelle, an der die Substratumsatzung stattfindet, war mit labilen Liganden (z.B. H₂O) besetzt, so dass diese Verbindungen als Galactoseoxidasemodelle geeignet schienen.

Tatsächlich konnte nachgewiesen werden, dass die Oxygenierung der Kupfer(I)komplexe in Gegenwart von Ethanol zu der substöchiometrischen Bildung von Acetaldehyd führte. Ein Nachweis von Wasserstoffperoxid gelang bis zum Abgabezeitpunkt noch nicht, da die getesteten Nachweismethoden mit Titan(IV)lösungen und H₂O₂-Maßlösungen bekannter Konzentrationen keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferten. Hier sind weitere Arbeiten nötig, um eine geeignete Methode mit verlässlichen Analytikergebnissen auszuarbeiten. Interessant wäre auch, die Oxygenierung analog zu Wieghardt und Mitarbeitern in Gegenwart von Triethylamin durchzuführen und zu testen, ob die vermittelten Reaktionen dann katalytisch verlaufen.

Die Synthese des binuklearen Cu₂-bis- μ -Phenolatokomplexes von **L6-H** war ebenfalls erfolgreich, zeigte jedoch noch Verunreinigungen des mononuklearen Eduktes. Nach Umsetzung mit dem Einelektronenoxidationsmittel CAN konnte im UV/VIS-Spektrum eine Cu(II)-Phenoxy Spezies nachgewiesen werden, jedoch war das ESR-Spektrum nicht wie erwartet ESR-silent. Angesichts der Verunreinigung mit mononuklearem Kupfer(II)komplex ist dieses Ergebnis jedoch nicht überraschend, da die ESR-Spektroskopie eine sehr empfindliche Messmethode ist. Um den genauen Anteil an Paramagnetismus zu bestimmen, sollen in der Zukunft PPMS- und Evans-NMR-Messungen durchgeführt werden.

Mit dem **L6-H**-System steht somit ein interessantes Galactoseoxidasemodell zur Verfügung, das jedoch noch weiterer Untersuchungen zur vollständigen Aufklärung bedarf.

I.6 Syntheseversuch einkerniger Hydroperoxo-Kupfer(II)komplexe

I.6.1 Einführung

Die Synthese und Untersuchung von einkernigen Kupferkomplexen, die Monooxygenaseaktivität aufweisen, haben zur Modellierung der Reaktivität von Kupfer-Typ 2 Monooxygenasen im Laufe des letzten Jahrzehnts immer mehr an Bedeutung gewonnen. Grundsätzlich sind bislang zwei Methoden bekannt, einkernige Cu-O₂-Intermediate zu erzeugen: Zum einen können Cu(II)-Superoxokomplexe durch Tieftemperaturoxygenierung von Kupfer(I)komplexen, deren Liganden durch hohen sterischen Anspruch vor einer Dimerisierung der Komplexeinheiten schützen, erzeugt werden (siehe Abbildung I.6.1).^[7]

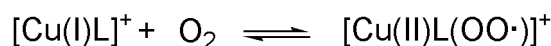


Abbildung I.6.1: Erzeugung mononuklearer Cu(II)-Superoxokomplexe durch Tieftemperaturoxygenierung von Kupfer(I)komplexen sterisch gehinderter Liganden L.

Zum anderen können η^1 -end-on-koordinierte Hydroperoxokomplexe durch Umsetzung von Kupfer(II)komplexen bei tiefen Temperaturen mit einem Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Triethylamin erzeugt werden (siehe Abbildung I.6.2).^[7] Bei dieser Methode bildet sich manchmal aber auch ein binukleares μ - η^1 : η^1 -Hydroperoxointermediat aus,^[116] in seltenen Fällen werden auch μ - η^2 : η^2 -Peroxodikupfer(II)- oder bis- μ -Oxodikupfer(III)-Intermediate beobachtet.^[98, 117]

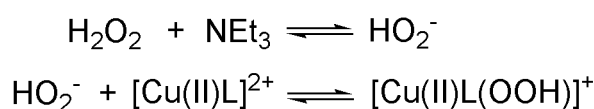


Abbildung I.6.2: Bildung der Cu(II)-Hydroperoxokomplexe mit vorgelagertem Gleichgewicht; L = Ligand.

Bislang gibt es einige Beispiele in der Literatur für mononukleare Kupfer(II)-Hydroperoxokomplexe, die anschließend aromatische bzw. aliphatische Ligandhydroxylierungen zeigen (siehe Abschnitt I.4.1).^[97, 99, 100, 118] Umsetzungen solcher Intermediate mit *externen* phenolischen Substraten wurden bislang jedoch noch nicht publiziert.

Deshalb wurde auch das Ligandenset **L4-H** – **L8** daraufhin untersucht, ob die analogen Kupfer(II)komplexe geeignete Precursor-Moleküle für die Erzeugung von Cu(II)- η^1 -Hydroperoxokomplexen sind. Sollten sich solche Intermediate stabilisieren und

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.6 Einkernige Hydroperoxo-Cu(II)-Komplexe

charakterisieren lassen, wäre der nächste Schritt die Umsetzung der Hydroperoxokomplexe mit externen Substraten.

Dafür wurden zunächst die korrespondierenden Kupfer(II)komplexe der fünf Liganden als Perchlorate dargestellt und charakterisiert (siehe I.2.2.33 – I.2.2.37). Von vier der synthetisierten Cu(II)-Komplexe konnten Einkristalle gezüchtet werden, die für eine Röntgenstrukturanalytik geeignet waren (Kristalldaten der Komplexe siehe IV.1 – IV.3 und IV.7) und somit wertvolle strukturelle Informationen über die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen lieferten. Anschließend wurden diese Precursor-Komplexe bei tiefen Temperaturen in verschiedenen Lösungsmitteln mit einem Gemisch von Wasserstoffperoxid und Triethylamin umgesetzt. Diese Reaktionen wurden mit Hilfe der *in situ* UV/VIS-Spektroskopie verfolgt. Für ein System wurde dieselbe Reaktion außerdem in Gegenwart eines phenolischen Substrates durchgeführt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt und im Bezug zu den Kupfer-Typ 2 Monooxygenasen diskutiert.

I.6.2 Kristallstrukturen

Nach der erfolgreichen Synthese der Kupfer(II)komplexe des Ligandensets **L4-H** – **L8** wurde versucht, von all diesen Precursor-Verbindungen Einkristalle zu züchten. Für alle Verbindungen außer Cu(II)**L5-H** wurden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalytik geeignet waren.

Die Kristallstruktur von Cu(II)**L4-H** nach Umkristallisation aus Aceton/Diethylether ist in Abbildung I.6.3 dargestellt (Kristalldaten siehe IV.1). Das Kupfer wird in einer verzerrten quadratischen Struktur von den drei Stickstoffdonoratomen und einem Wassermolekül koordiniert. Interessanterweise koordiniert die fehlgeordnete *m*-Hydroxygruppe im Gegensatz zur *o*-Hydroxygruppe des Cu(II)**L6-H**-Systems (Abbildung I.6.4, Kristalldaten siehe IV.2; vergleiche auch Kapitel I.5) nicht an das Kupferzentrum. Die beiden Kupfer(II)komplexe der Liganden **L4-H** und **L6-H** besitzen somit unterschiedliche Koordinationsumgebungen und damit verbunden verschiedene elektronische Strukturen, die sich auf die Ausbildung von Hydroperoxointermediaten auswirken können.

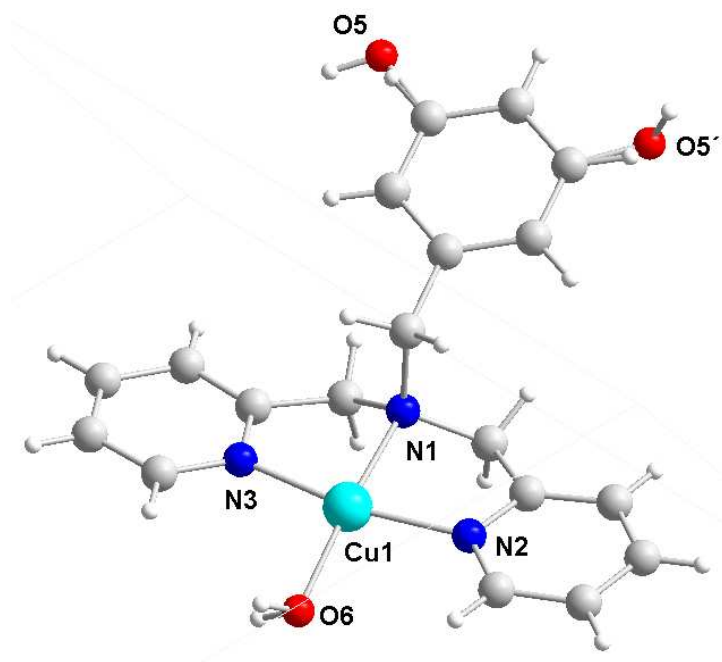


Abbildung I.6.3: Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L4-H})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ nach Rekristallisation aus Aceton/Diethylether.

Die in Abbildung I.6.4 gezeigte Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{II})\text{L6-H}$ zeigt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination des Kupfers. Analog zu $\text{Cu}(\text{II})\text{L4-H}$ befinden sich die drei Stickstoffdonoratome des Liganden äquatorial in der verzerrt-quadratischen Ebene, jedoch wird die vierte Koordinationsstelle aufgrund der Rekristallisation aus Acetonitril/Diethylether durch ein Acetonitrilmolekül besetzt.

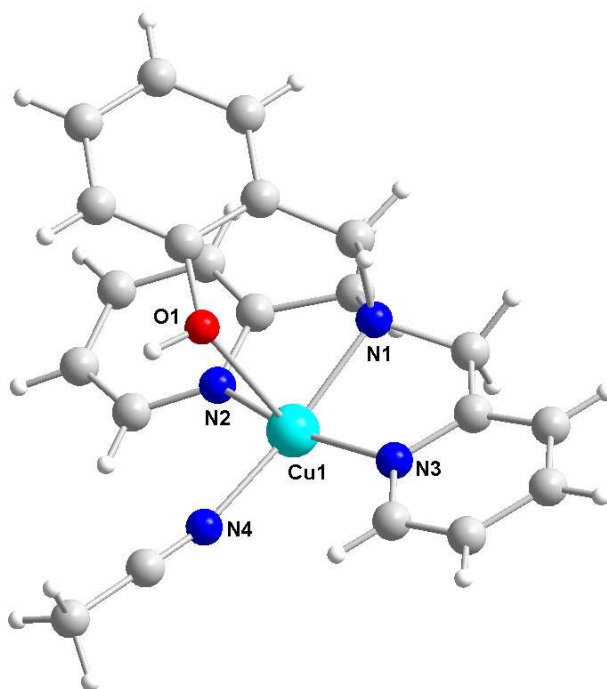


Abbildung I.6.4: Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6-H})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ nach Rekristallisation aus Acetonitril/Diethylether.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.6 Einkernige Hydroperoxo-Cu(II)-Komplexe

Wie bereits erwähnt bindet die *o*-Hydroxygruppe axial an das Kupfer, weshalb dieses System auf seine Fähigkeiten als Galactoseoxidasemodell untersucht wurde (vergleiche Abschnitt I.5). Daraus resultiert auch eine völlig verschiedene Orientierung der aromatischen Gerüste der Phenole im **L4-H**- und **L6-H**-System. Im **L6-H**-System befindet sich das phenolische Substrat oberhalb der verzerrt-quadratischen Koordinationsebene, die somit in eine Richtung abgeschirmt wird. Dem **L4-H**-System fehlt diese Abschirmung, da das Phenol sich von dem Kupferion wegorientiert. Damit einhergehend befindet sich die Hydroxygruppe, die je nach Bedingungen als Protonen- oder H-Atom-Donor fungieren kann, in beiden Systemen auch in unterschiedlicher Distanz zu der vierten äquatorialen Koordinationsstelle, so dass ein Hydroperoxid möglicherweise unterschiedlich gut koordiniert in den beiden Systemen.

Drei gelöste Kristallstrukturen der Referenzsysteme **L7** und **L8** ohne Hydroxygruppen befinden sich in Abbildung I.6.5 – Abbildung I.6.7. Allen drei Strukturen ist gemein, dass sich der aromatische Ring der Benzylgruppe analog zum Cu(II)**L4-H**-System von dem Zentralatom wegorientiert und keine Abschirmung der äquatorialen Position bewirkt.

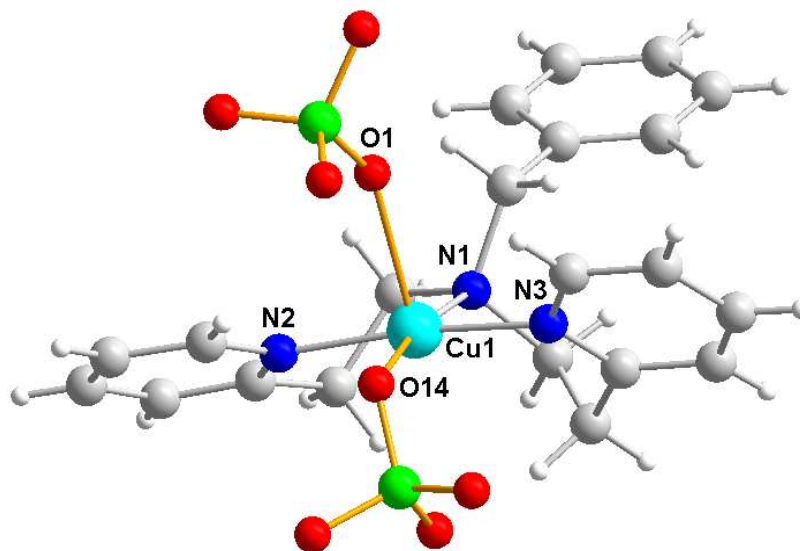


Abbildung I.6.5: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})\text{L7}(\text{ClO}_4)_2]$ nach Rekristallisation aus Aceton/Diethylether.

Das Cu(II)**L7** und das Cu(II)**L8** System unterscheiden sich jedoch dadurch, dass das **L7**-System mit ethylenverbrückten Pyridinuntereinheiten deutlich flexibler ist als der Komplex des Liganden **L8** mit methylenverbrückten Pyridinen. Im **L7**-System beträgt der $\text{N}^{\text{Py}}\text{-Cu-N}^{\text{Py}}$ -Winkel 172.93° , im **L8**-System jedoch nur 166.00° bei Rekristallisation aus Aceton bzw. 165.12° nach Umkristallisation aus Acetonitril. Auch die beiden $\text{N}^{\text{Py}}\text{-Cu-N}^{\text{Amin}}$ -Winkel sind im flexibleren System mit 96.62° bzw. 87.89° signifikant größer als die entsprechenden

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.6 Einkernige Hydroperoxo-Cu(II)-Komplexe

Winkel in den beiden Cu(II)L8-Komplexen (82.89° und 83.12° bei Verwendung von Aceton bzw. 82.53° und 82.59° bei Verwendung von Acetonitril).

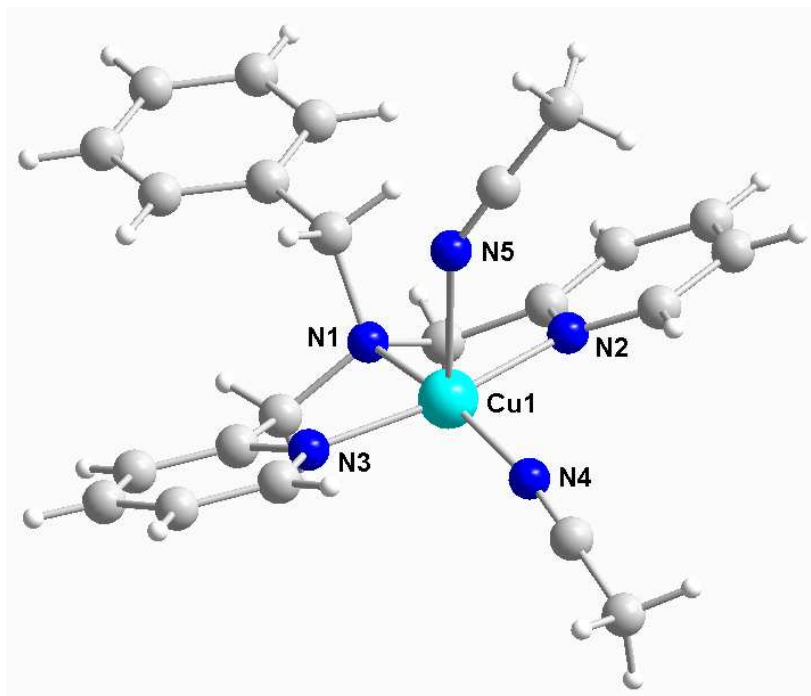


Abbildung I.6.6: Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{II})\text{L}8(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ nach Rekristallisation aus Acetonitril/Diethylether.

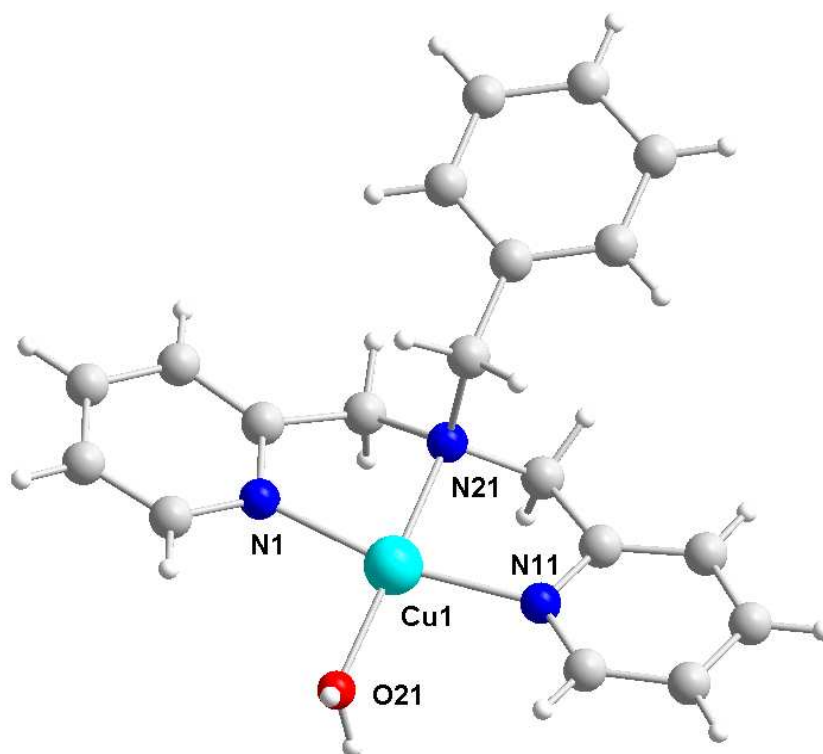


Abbildung I.6.7: Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{II})\text{L}8(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ nach Rekristallisation aus Aceton/Diethylether ohne Gegenionen.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.6 Einkernige Hydroperoxo-Cu(II)-Komplexe

Auffällig ist allerdings auch, dass das **L7**-System durch die höhere Flexibilität eine stärkere Verzerrung der quadratischen Koordinationsebene bewirkt als der gespannte Ligand **L8**. Die vierte äquatoriale Koordinationsstelle im **L8**-System ist je nach verwendetem Lösungsmittel mit Wasser oder Acetonitril besetzt, wohingegen das **L7**-System kein Solvensmolekül in dieser Position bindet, sondern ein Perchloratgegenion (Cu-O-Abstand = 2.11 Å). Auch die axiale Bindungsstelle des flexibleren Systems ist mit einem Perchlorat besetzt (Cu-O-Abstand = 2.35 Å), so dass das **L7**-System die einzige Modellverbindung ist, in der die Koordinationseinheit nur aus einem Kupfer(II)ion, Ligand und Gegenionen besteht.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass durch die Kristallstrukturen der Kupfer(II)komplexe wertvolle Informationen über die genaue Zusammensetzung und Bindungsverhältnisse der Verbindungen gesammelt werden konnten. Des Weiteren steht mit diesen Koordinationsverbindungen ein Set an Precursor-Verbindungen für die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid/Triethylamin bereit, mit dessen Hilfe der Einfluss der strukturellen Unterschiede auf das Bindungsvermögen von Hydroperoxoliganden systematisch untersucht werden kann. Von besonderem Interesse sind die folgenden Fragestellungen:

Wie wirkt sich eine gebundene bzw. freie Hydroxygruppe, die als Protonen- oder H-Atom-Donor wirken kann, auf die Bildung der Hydroperoxokomplexe aus? Was bewirkt die Koordination eines vierten Chelatdonoratoms in Form einer *o*-Hydroxygruppe des Liganden **L6-H** an das Kupfer, dessen äquatoriale Position durch den aromatischen Ring des Phenols zugleich abgeschirmt wird, im Vergleich zu den dreizähligen Liganden **L4-H**, **L5-H**, **L7** und **L8**? Welchen Einfluss hat die flexiblere, aber unsymmetrischere Verbrückung der Pyridinuntereinheiten mit Ethylengruppen in **L5-H** und **L7** verglichen mit der gespannteren, symmetrischeren Methylenverbrückung in **L4-H**, **L6-H** und **L8**? Wie unterscheiden sich die Reaktionen mit Hydroperoxiden von Komplexen, die in der vierten äquatorialen Position ein Wasser, ein Acetonitril oder ein Perchlorat koordinieren?

Um diesen Fragestellungen nachzugehen, wurden alle synthetisierten Kupfer(II)komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln mit einem Gemisch aus Triethylamin und Wasserstoffperoxid bei tiefen Temperaturen umgesetzt und diese Reaktionen mit Hilfe der *in situ* UV/VIS-Spektroskopie verfolgt.

Die Ergebnisse dieser Experimente werden im folgenden Kapitel präsentiert.

I.6.3 Umsetzung der Cu(II)-Komplexe mit $\text{NEt}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Den Prozeduren von Itoh und Mitarbeitern bzw. Karlin und Mitarbeitern mit Variationen folgend, wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1 mM Lösungen der Kupfer(II)komplexe der Liganden **L4-H** – **L8** in Methanol, Acetonitril bzw. Aceton mit einer Mischung aus 1 Äq Triethylamin und 1 Äq 30 % Wasserstoffperoxid versetzt.^[99, 101, 118] Exemplarisch für diese Reaktionen ist in Abbildung I.6.8 das UV/VIS-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Cu(II)L8}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ in Methanol mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NEt}_3$ dargestellt.

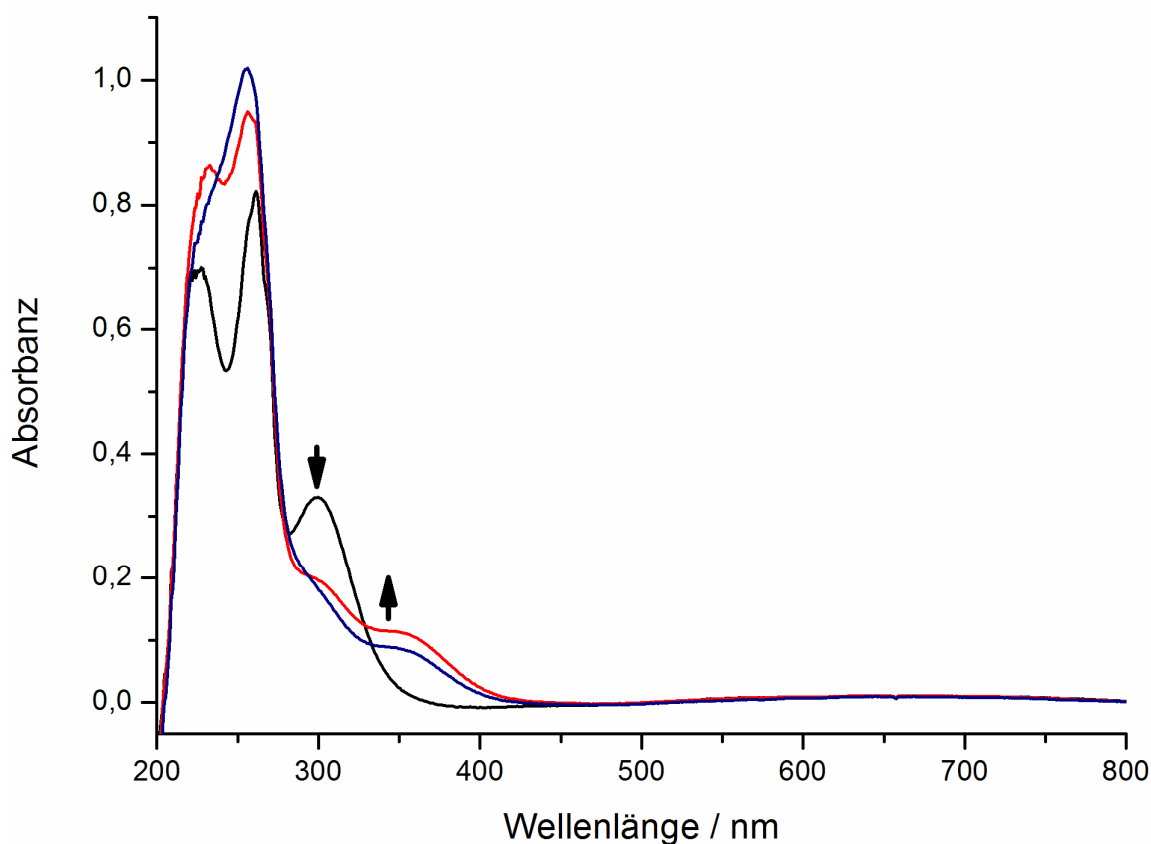


Abbildung I.6.8: UV/VIS-Spektrum einer 1 mM Lösung von Cu(II)**L8** in Methanol (schwarz), nach Zugabe von 1 Äq NEt_3 und 1 Äq H_2O_2 und 1 min rühren (rot), nach 5 min rühren (blau); $l = 0,1\text{ cm}$.

Der gelöste Komplex zeigt eine LMCT-Bande bei 300 nm ($\epsilon = 3300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie eine breite d-d-Bande bei 660 nm ($\epsilon = 150\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Nach Zugabe einer 1:1-Mischung aus Triethylamin und 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung und 1 min rühren verringerte sich die Absorbanz der LMCT-Bande unter Ausbildung einer neuen Absorption bei $\sim 350\text{ nm}$ ($\epsilon = 1150\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Nach 5 min war die LMCT-Bande nahezu nicht mehr detektierbar, womit eine gleichzeitige Abnahme des Überganges bei 345 nm verbunden war. Sowohl durch Rüh-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.6 Einkernige Hydroperoxo-Cu(II)-Komplexe

ren für weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ als auch durch unmittelbares Erwärmen auf Raumtemperatur verschwanden beide Absorptionen bei 300 nm und 345 nm vollends.

Vergleiche mit den literaturbekannten Systemen $\mathbf{H}^{\text{H}}\cdot\text{S}$ ($\lambda_{\text{max}} = 345\text{ nm}$, $\varepsilon = \sim 5000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und $\mathbf{H}^{\text{Ph}}\cdot\text{S}$ ($\lambda_{\text{max}} = 350\text{ nm}$, $\varepsilon = \sim 3450\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) von Itoh und Mitarbeitern lassen darauf schließen, dass die Bande bei 345 nm einem Cu(II)-Hydroperoxointermediat zugeordnet werden kann.^[99] Der Zerfall binnen 30 min und der geringe molare dekadische Absorptionskoeffizient lassen aber darauf schließen, dass dieses Intermediat äußerst instabil ist und sich von vornherein nicht quantitativ ausbildet.

Dieses Problem konnte auch durch Verwendung der Lösungsmittel Aceton und Acetonitril oder des Komplexes Cu(II)**L7** mit ethylenverbrückten Pyridineinheiten nicht gelöst werden, da stets analoge Spektren und Zerfallszeiten des Intermediates erhalten wurden. Das Lösungsmittel und die Flexibilität der Koordinationseinheit haben folglich keinen messbaren Einfluss auf die Ausbildung der Hydroperoxointermediate.

Deshalb wurden als nächstes die Kupfer(II)komplexe der phenolischen Liganden **L4-H**, **L5-H** und **L6-H** derselben Umsetzung unterzogen. Allen drei Systemen war gemein, dass die Ausbildung eines Hydroperoxointermediates kaum noch zu beobachten war ($\varepsilon = 150 - 170\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dieses Resultat lässt sich dadurch erklären, dass die saure Phenolfunktion die Deprotonierung des Wasserstoffperoxids mit Triethylamin zum Hydroperoxid stört. Dabei hatte es keinen Einfluss, ob sich die Hydroxygruppe in *o*- oder *m*-Position befand.

Alle Proben wurden nach Erwärmen auf Raumtemperatur über eine Kieselgelsäule filtriert, um die organische Phase zu isolieren. NMR-Spektren zeigten, dass auf diesem Wege stets der reine Ligand zurückgewonnen wurde und keine Ligandhydroxylierung stattgefunden hatte, was eine wichtige Voraussetzung für die Umsetzung der Hydroperoxointermediate mit externen phenolischen Substraten ist.

Deshalb wurde im nächsten Schritt, obwohl die Probleme mit der Stabilisierung der Intermediate nicht gelöst werden konnten, die Umsetzung des Cu(II)**L8**-Systems mit einem externen Phenol untersucht. Hierfür wurde 1 min nach Erzeugung der Hydroperoxospezies ein Äquivalent 2,4-Di-*tert*-butylphenol zugegeben und der Ansatz eine weitere Minute bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im UV/VIS-Spektrum war keine 345 nm Absorption mehr zu beobachten, und es entstand keine neue Produktbande. Eine Aufarbeitung der organischen Phase zeigte, dass neben dem Liganden nur nicht-umgesetztes Phenol zurückerhalten wurde und keine Hydroxylierungsprodukte.

I.6.4 Fazit

Die Synthese der Kupfer(II)perchlorate der Liganden **L4-H** – **L8** gelang in guter Reinheit und Ausbeute. Von allen Systemen außer dem Cu(II)**L5-H**-System konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalytik geeignet waren. Aus den so gelösten Kristallstrukturen wurden wertvolle Informationen über die Geometrien und Bindungsverhältnisse in den Komplexen erhalten. Somit stand ein interessantes Set von Precursor-Komplexen unterschiedlicher Struktur zur Verfügung, um die Umsetzung mit H₂O₂/NEt₃ zu den korrespondierenden Cu(II)-Hydroperoxointermediaten in Abhängigkeit der verschiedenen strukturellen Charakteristika der Ausgangsverbindungen zu untersuchen.

Tatsächlich konnte die Ausbildung von Hydroperoxointermediaten beobachtet werden, jedoch gelang deren Stabilisierung unabhängig vom Lösungsmittel auch bei tiefen Temperaturen nicht. Möglicherweise könnte die Verwendung anderer Gegenionen das Problem der mangelnden Beständigkeit der Intermediate beseitigen. Ob eine Stabilisierung der Hydroperoxokomplexe von dreizähligen *N*-Donor-Liganden wie **L4-H** – **L8** aber überhaupt möglich ist, erscheint zumindestens fragwürdig, da deren Kupfer(II)zentren – verglichen mit den literaturbekannten stabilen Hydroperoxointermediaten, die überwiegend vierzählige *N*-Donor-Liganden als Grundgerüst aufweisen – relativ elektronenarm sind. Für das literaturbekannte System **L8** wurden jedoch 2008 Studien von Itoh und Mitarbeitern veröffentlicht, in denen die Reaktivität eines analogen Kupfer(II)komplexes mit H₂O₂ untersucht wurde.^[66] Die Autoren konstatierten einen starken Einfluss des Lösungsmittels auf die Konstitution des reaktiven Intermediats. In Aceton wurde die Ausbildung eines 2-Hydroxy-2-hydroperoxypropan- (HPPP-) Addukts beschrieben, in Propionitril die Entstehung eines Hydroperoxointermediats. Die Unterscheidung dieser Intermediate, deren UV/VIS-Spektren sich stark ähneln, ist allerdings nur durch detaillierte Resonanz-Raman-Experimente möglich, die ein Thema für eine zukünftige, eigenständige Arbeit darstellen. Über die Stabilität der Intermediate von **L8** wurden von den Autoren keine Angaben gemacht. Unter Umständen stellen die Liganden dieser Studie einfach nicht die für stabile Cu(II)-Hydroperoxointermediate notwendige elektronische Konfiguration bereit.

Wie die Arbeiten zu katalytischen Tyrosinasemodellen in Abschnitt I.7 jedoch eindrucksvoll belegen, kann ein System trotz fehlender Detektion eines reaktiven Intermediats

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.6 Einkernige Hydroperoxo-Cu(II)-Komplexe

interessante Reaktionen vermitteln. Da eine Hydroxylierung der Liganden nach Abreagieren der Hydroperoxointermediate nicht beobachtet wurde, scheinen die Systeme dieses Kapitels generell für die Reaktion mit externen Substraten geeignet zu sein.

Deshalb wurde ein Hydroperoxokomplex im nächsten Schritt mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol versetzt. Nachdem das Hydroperoxointermediat abreagiert war, konnten allerdings keine Hydroxylierungsprodukte nachgewiesen werden. Da jedoch die Erzeugung der Cu(II)-Hydroperoxokomplexe mit phenolischen Liganden bereits problematisch war, liegt die Vermutung nahe, dass auch externe Phenole aufgrund ihrer Protonen- bzw. H-Atom-Donorfähigkeit störend auf das reaktive Intermediat wirken. Zukünftig sollten deshalb die Umsetzung mit externen Kalium- bzw. Natriumphenolaten sowie die Zugabe eines 1:1-Gemisches von Phenol und Triethylamin untersucht werden.

I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

I.7.1 Einführung

Durch Ligandhydroxylierungen lassen sich zwar wertvolle Informationen über z.B. Geometrien und Intermediate der aromatischen Hydroxylierung gewinnen, jedoch ist das eigentliche Ziel der Tyrosinase-Modellchemie ein System, das katalytisch und biomimetisch externe phenolische Substrate in Chinone überführt. Deshalb behandelt dieses Kapitel – im Gegensatz zu den Kupfer-Modellsystemen in den Kapiteln I.3 und I.4, an denen intramolekulare Hydroxylierungsreaktionen untersucht wurden – die Umsetzung von Tyrosinase-Modellkomplexen mit *externen* mono- und diphenolischen Substraten.

Hierbei unterscheidet man grundsätzlich zwischen Modellen, die stöchiometrische Reaktionen am Substrat vermitteln, und katalytischen Modellen, die in mehreren Turnovern monophenolische Substrate in die korrespondierenden *o*-Chinone umwandeln.^[57]

Während es eine Vielzahl an Modellsystemen für die Zweielektronenoxidation von externen Catecholen (Diphenolase- oder Catecholoxidase-Aktivität) gibt,^[8] ist die Anzahl der Modellsysteme mit Monophenolase-Aktivität gegenüber externen Substraten vergleichsweise geringer.^[57]

Wegbereiter für diese Chemie waren 1955 die Arbeiten von Brackman und Havinga, die die Hydroxylierung von phenolischen Substraten durch verschiedene Kupfersalze beobachteten.^[119] Analog zeigten Maumy und Capdevielle, dass Cu_2Cl_2 in Gegenwart von Kupfer(0), Natriumhydrid und Sauerstoff in Acetonitril die stöchiometrische Umwandlung von Phenolen zu den entsprechenden *o*-Chinonen vermittelt.^[120] In den darauffolgenden Jahren wurden durch Einführung von *N*-Donorliganden wie z.B. Pyridine und/oder Phenanthroline in kupferbasierte Modellkomplexe diverse biomimetischere Systeme entwickelt, die externe Phenole oxygenierten, jedoch immer zu Produktgemischen führten.^[121-123]

Erst 1996 gelang es Casella *et al.*, die *selektive* Hydroxylierung von Phenolaten zu den entsprechenden Catecholen zu zeigen.^[124] Anschließend wurden mehrere Systeme erforscht, die eine entweder über μ - η^2 : η^2 -Peroxodikupfer(II)- oder bis- μ -Oxo-dikupfer(III)-Intermediate verlaufende Hydroxylierung externer phenolischer Substrate vermittelten und somit wertvolle Informationen über den ersten Schritt der Tyrosinasereaktion lieferten.^[125-135]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

Kürzlich wurde die aromatische Hydroxylierung von Phenolaten über ein reaktives Cu-O₂-Intermediat berichtet, für das die Autoren eine μ - η^1 : η^1 -Peroxidkupfer(II)-Konstitution bevorzugten.^[136] Von dieser Spezies war bislang bekannt, dass sie die aliphatische Hydroxylierung externer Substrate vermittelt.^[137, 138] Die Relevanz dieses Intermediats für den katalytischen Zyklus des Enzyms ist allerdings noch zu zeigen und erscheint aufgrund geometrischer Restriktionen des aktiven Zentrums der Tyrosinase eher gering zu sein, da der Cu-Cu-Abstand im Modellsystem zu 4.31 Å berechnet worden ist.^[57]

Generell erscheint die Fragestellung, wann die Spaltung der O-O-Bindung erfolgt (d.h. ob die Reaktion über ein Peroxidkupfer(II)- oder bis- μ -Oxo-dikupfer(III)-Komplex verläuft), eher nebensächlich zu sein, da beide Szenarien im Einklang mit einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion wären.^[133, 135]

Von größerer Bedeutung ist das Verständnis, in welchem Bindungsmodus das Catecholat nach der Hydroxylierung koordiniert und welche elektronischen und sterischen Faktoren die anschließende Abspaltung des umgesetzten Substrates als Chinon unter Rückbildung des Kupfer(I)-Zustandes ermöglichen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bei den oben erwähnten stöchiometrischen Modellkomplexen lediglich bei Umsetzung mit Phenolaten selektiv die physiologische *o*-Hydroxylierung beobachtet wird, wohingegen die Reaktion mit freiem Phenol immer auch radikal-basierte C-O- und C-C-Kopplungsprodukte erzeugt wie beim CuL^{Py²Bz} System von Itoh *et al.* (siehe Abbildung I.7.1).^[127, 129]

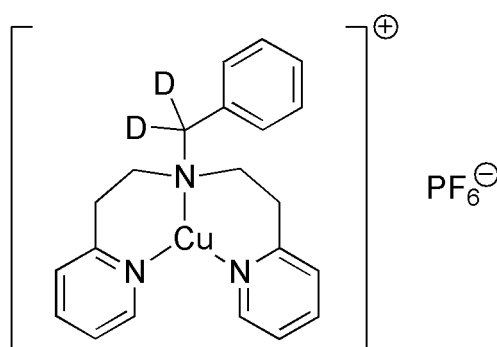


Abbildung I.7.1: L^{Py²Bz}-System von Itoh *et al.* aus dem Jahre 2001.

Der Ligand L^{Py²Bz} ähnelt stark dem Py₂CH₂Ph-Liganden (= L7) von Karlin (siehe Abbildung I.4.2), ist jedoch in benzylicher Position deuteriert und zeigt eine 90 %ige Phenolaseaktivität gegenüber externen Lithiumphenolaten, jedoch keine anschließende Umwandlung des entstandenen Catechols in das korrespondierende *o*-Chinon.^[127] Wie beim ähn-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

lichen $\text{Py}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ -System von Karlin konnte ein bei tiefen Temperaturen stabiles $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ Peroxoaddukt charakterisiert werden. Dieses zeigte jedoch im Gegensatz zu Karlins System durch die Deuterierung in Benzylstellung eine durch den Isotopeneffekt stark verlangsamte benzyliche Ligandhydroxylierung (die ja als Konkurrenzreaktion zur aromatischen Hydroxylierung des externen Substrates auftritt), so dass eine Umsetzung externer Substrate in nahezu stöchiometrischen Ausbeuten möglich wurde. Die Reaktion von $\text{L}^{\text{Py}2\text{Bz}}$ mit externen Phenolen hingegen führte zu radikalbasierten Kopplungsreaktionen unter Ausbildung von Dimeren.

Ein weiterer Modellkomplex, der eine substöchiometrische Phenolase- und Catecholase-Aktivität zeigt, ist das DBED-System von Stack *et al.*, das erstmalig im Jahre 2002 veröffentlicht und in den Folgejahren intensiv spektroskopisch untersucht wurde.^[132, 139]

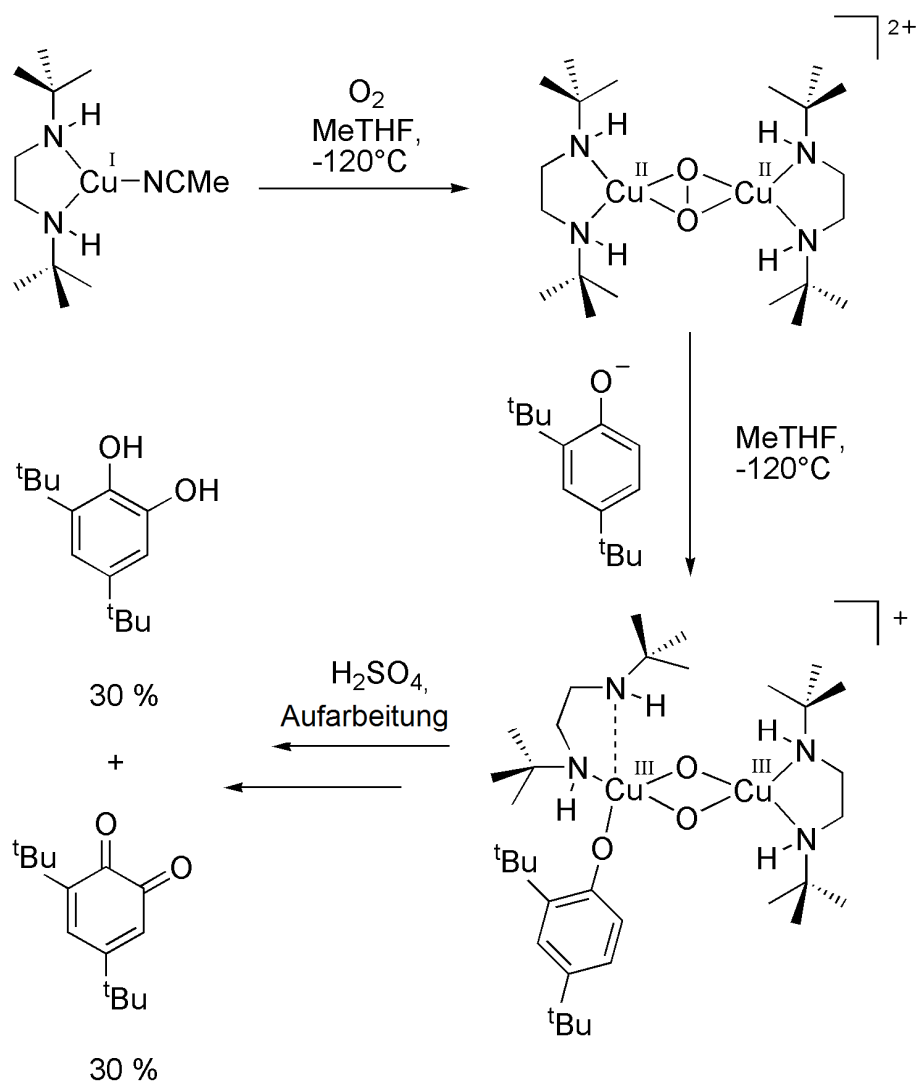


Abbildung I.7.2: DBED-System von Stack *et al.* aus dem Jahre 2002.

Der Kupfer(I)komplex dieses zweizähligen Aminliganden (siehe Abbildung I.7.2) bildete nach Oxygenierung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein stabiles $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxointermediat mit einem ungewöhnlich hohen ϵ von $36\text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$, das bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Natriumphenolat in 90 %iger Ausbeute in eine 1:1-Mischung aus dem entsprechenden Catechol und dem entsprechenden *o*-Chinon überführte. Die Tatsache, dass Catechol und Chinon in exakt dem gleichen Verhältnis zu einander gebildet werden, indiziert, dass das Substrat durch Protonierung *de facto* als Semichinon freigesetzt wird mit anschließender Disproportionierung zu Catechol und Chinon.^[133] Diese Hypothese wurde 2009 durch DFT-Rechnungen und spektroskopische Studien von Solomon und Mitarbeitern unterstützt.^[135]

Interessanter war jedoch die Umsetzung des Peroxointermediats bei $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem externen Phenolat, bei der ein ternäres Intermediat in Form eines Cu(III)_2 -bis- μ -oxo-Phenolato-Komplexes nachgewiesen werden konnte, der mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 38\text{ min}$ bei $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Zerfallprozess erster Ordnung eine 1:1-Mischung aus Catechol und Chinon generierte (60 % Ausbeute). Nach einem solchen ternären Intermediat (bestehend aus Kupferkomplex, Sauerstoffspezies und Substrat), das Aufschluss darüber liefert, welche reaktive Spezies für den Angriff auf das Substrat verantwortlich sein könnte, wurde lange Zeit vergeblich gesucht. In diesem System zeigt das Peroxoaddukt also vor der Hydroxylierung des Substrates eine O-O-Bindungsspaltung und die Umwandlung in ein bis- μ -oxo-Intermediat. Aufgrund der Tatsache, dass die Phenolase-Reaktivität sowohl durch $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo- als auch durch bis- μ -oxo-Intermediate vermittelt werden kann, erscheint der Zeitpunkt der O-O-Bindungsspaltung jedoch eher unkritisch für die sich anschließende Chemie zu sein.

Die zentrale Fragestellung hingegen ist, wie das Enzym die Bildung der unphysiologischen Radikalkopplungs-Produkte verhindert (d.h. das Substrat vor der Hydroxylierung deprotoniert), und bleibt bis heute ungeklärt, da mit His215 nur eine interne Base in der näheren Umgebung des aktiven Zentrums von *oxy*-Tyrosinase (*Streptomyces castaneoglobisporus*) zu finden ist.^[17, 55] Die Funktion dieser Aminosäure ist bislang nicht bekannt, jedoch erscheint es aufgrund der nahezu unveränderten Position von His215 in den verschiedenen Kristallstrukturen von Matoba *et al.* unwahrscheinlich, dass His215 eine Gate-Funktion zur Zugangskontrolle zum aktiven Zentrum hat wie Phe261 in Catecholoxidase (siehe Abschnitt I.1.3.2).^[16, 55]

Die Synthese und Untersuchung von Tyrosinasemodellen, die analog zum Enzym *katalytisch* externe phenolische Substrate über die Stufe des Catechols in die korrespondieren-

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

den *o*-Chinone überführen, bleiben somit die wichtigsten Ziele auf diesem Forschungsgebiet, jedoch sind solche Modellsysteme extrem selten. Bislang existieren – abgesehen von einem Patent – nur zwei Berichte über katalytische Tyrosinase-Modellkomplexe in der Literatur.^[67, 140, 141] Deshalb beschäftigt sich auch diese Arbeit intensiv mit der Fragestellung, wie ein Kupfer-Modellkomplex beschaffen sein muss und welchen Bedingungen er ausgesetzt werden muss, damit er die beiden Reaktionsschritte der Tyrosinase mit hoher Turnover-Zahl (TON) und Geschwindigkeit katalysiert.

Das katalytische System mit der bislang höchsten TON ist das $\text{Cu(I)}_2\text{BiPh(impy)}_2$ -System von Réglie *et al.* aus dem Jahre 1990, das in Gegenwart von 200 Äquivalenten Triethylamin (NEt_3) und 100 Äquivalenten 2,4-Di-*tert*-butylphenol (DTBP-H) 16 Äquivalente des analogen *o*-Chinons (DTBQ) erzeugt (Abbildung I.7.3).^[67] Jedoch ist dieser binukleare Kupfer(I)komplex nur für eine Stunde katalytisch aktiv, da sich vermutlich eine μ -oxo- Cu(II)_2 -Spezies ausbildet. Allerdings wurden nach einer Veröffentlichung in Form einer Communication, in der ein Mechanismus über ein Cu(II)_2 -Peroxo-Intermediat und über eine zweikernigen Catechol-verbundene Spezies postuliert jedoch nicht experimentell unterstützt wurde, keine weiteren Studien an diesem System mehr publiziert.

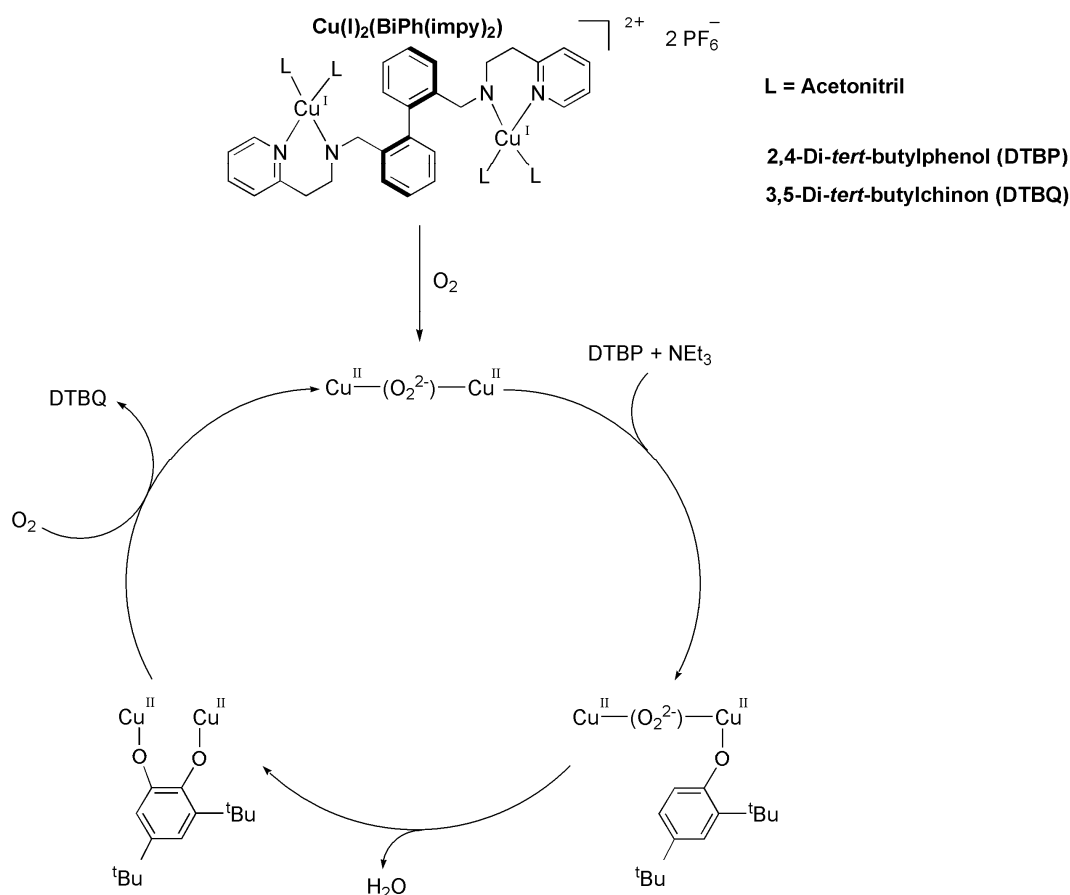


Abbildung I.7.3: Katalytischer Monophenolase-Zyklus vorgeschlagen von Réglie *et al.* für die Reaktivität von $\text{Cu(I)}_2\text{BiPh(impy)}_2$ mit DTBP-H.^[67]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

Das $\text{Cu(I)}_2\text{BiPh(impy)}_2$ -System zeigt auch katalytische Diphenolase-Aktivität gegenüber 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (DTBC- H_2) in Gegenwart von Sauerstoff, jedoch beschäftigt sich diese Arbeit nicht mit der Untersuchung dieser Reaktivität, die aufgrund der Vielzahl von bereits vorhandenen Modellsystemen weitestgehend verstanden ist.^[8]

Kurz nach den Arbeiten von Réglier präsentierten Casella *et al.* das katalytische Tyrosinase-Modell $\text{Cu(I)}_2\text{L66}$ (siehe Abbildung I.7.4), das in späteren Publikationen auch als Precursor für die Untersuchung der stöchiometrischen Oxygenierung zur Catecholato-Spezies untersucht wurde.^[124, 126, 140]

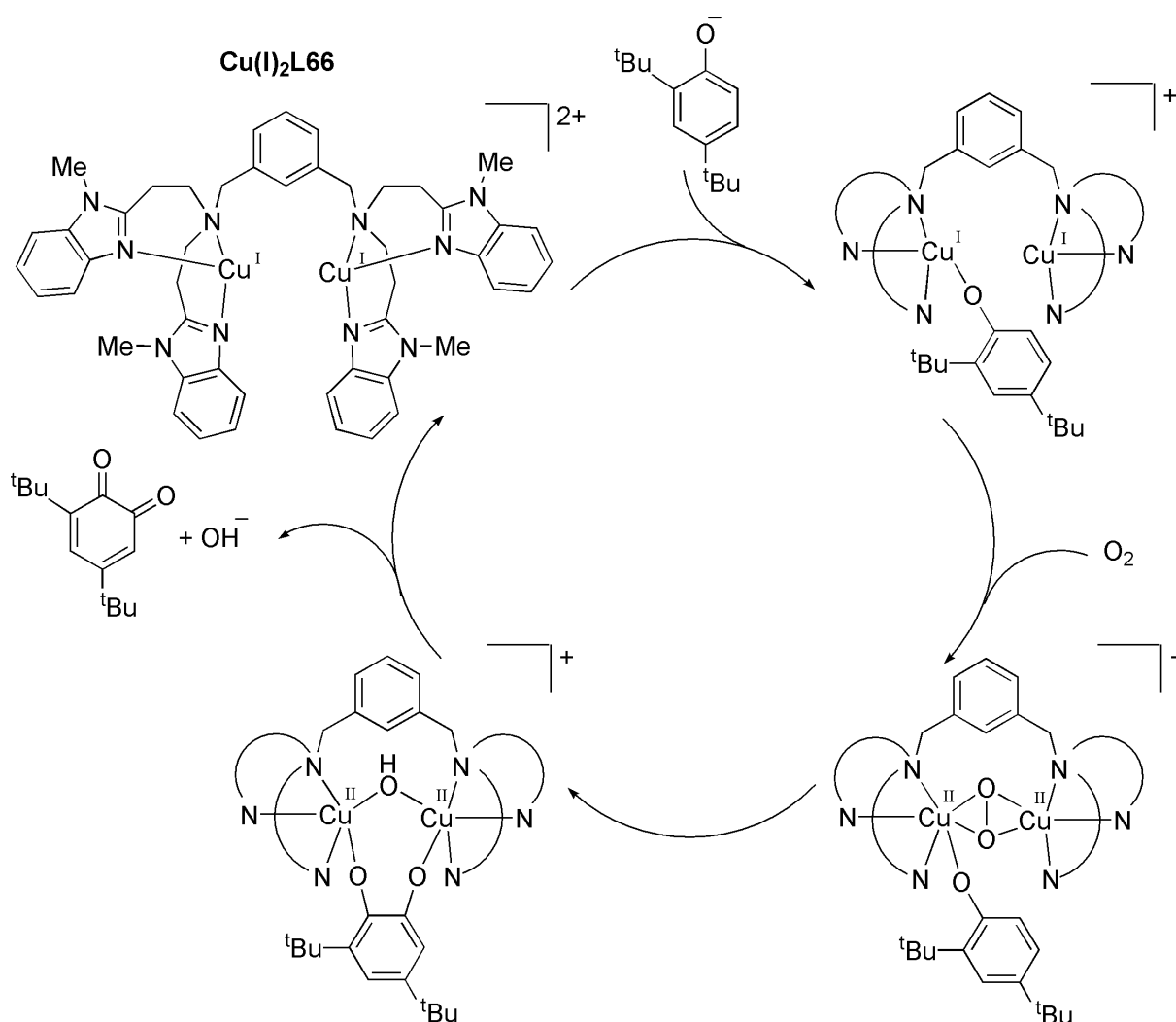


Abbildung I.7.4: Katalytischer Monophenolase-Zyklus vorgeschlagen von Casella *et al.* für die Reaktivität von $\text{Cu(I)}_2\text{L66}$ mit NaDTBP (Die Bindungsgeometrie des Peroxo-Liganden wurde zu $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ geändert).^[140]

In der Studie von 1991 wurde gezeigt, dass $\text{Cu(I)}_2\text{L66}$ das Substrat NaDTBP durch Oxygenierung in Acetonitril mit anschließender Zugabe einer Mineralsäure und Extraktion der organischen Phase katalytisch in DTBQ überführt ($\text{TON} > 1$). Jedoch wurden scheinbar

auch Nebenprodukte durch Polymerisations-Kondensations-Reaktionen von dem erzeugten Chinon mit dem eingesetzten Phenol erhalten. Die beste Ausbeute an Chinon (~122 % berechnet pro Katalysator) wurde erhalten, wenn NaDTBP und Cu(I)₂L66 in einem Verhältnis von 1.5 : 1.0 umgesetzt wurden. Die Autoren postulierten einen reaktiven Zyklus, in dem zunächst das Phenolat an die Kupfer(I)spezies bindet und über einen Phenolato-Peroxo-Dikupfer(II)komplex die Hydroxylierung vermittelt wird. Aus der resultierenden μ -Hydroxo- μ - κ^1 : κ^1 -Catecholato-Spezies wird anschließend das Substrat freigesetzt.

Da das Réglie-System Cu(I)₂**BiPh(impy)**₂ wie bereits erwähnt das Literatursystem mit der höchsten TON ist, wurde zunächst dieses System synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurden die Katalyse-Reaktion mit DTBP-H und NEt₃ und die Tieftemperatur-Oxygenierung von Cu(I)₂**BiPh(impy)**₂ ohne Gegenwart weiterer Komponenten durchgeführt.

Im Anschluss wurde untersucht, warum dieses System die Katalyse unter den genannten Bedingungen vermittelt. Zu diesem Zweck wurde zuerst überprüft, ob die kupferbindenden Seitenketten des Systems ohne verbrückenden Biphenyl-Spacer auch katalytisch aktiv sind. Weiterhin wurde der Einfluss der funktionellen Gruppen in den Seitenketten von Cu(I)₂**BiPh(impy)**₂ untersucht. Dafür wurden drei verschiedene zweizählige *N*-Donorliganden (**L1**: je einmal Imin und Pyridin; **L2**: zweimal Imin; **L3**: zweimal Pyridin) synthetisiert und zum analogen Kupfer(I)komplex umgesetzt, um herauszufinden, welche funktionellen Gruppen in den Seitenketten am besten für die Tyrosinaseaktivität eines katalytischen Modellsystems geeignet sind und ob der Kupfer(I)komplex der Seitenkette von **BiPh(impy)**₂ ohne den Biphenyl-Spacer überhaupt in der Lage ist, diese Reaktion zu katalysieren. Dies wäre insofern interessant, da es sich um das weltweit erste katalytische Tyrosinase-Modell handeln würde, das auf einem *mononuklearen* Kupfer(I)komplex basiert und somit biomimetischer ist als Systeme, die über einen Biphenyl- oder *m*-Xylyl-Spacer verbrückt sind.

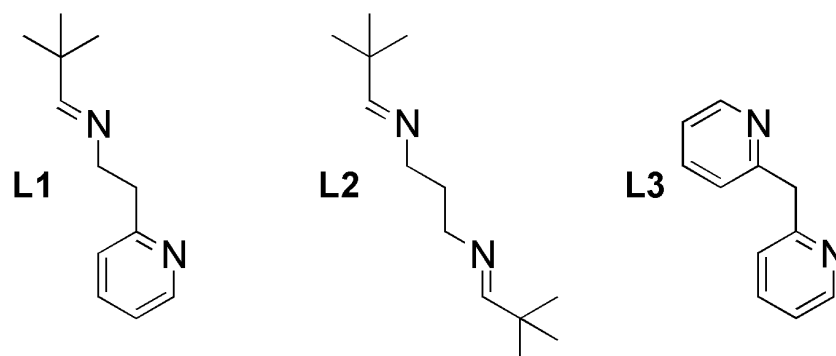


Abbildung I.7.5: Liganden-Set **L1** – **L3** dieser Arbeit.^[68]

Nach der Bestimmung des Liganden mit der katalytisch aktivsten Kombination an funktionellen Gruppen sollten zwei Äquivalente dieser Einheit wieder über einen Spacer verbrückt werden, diesmal jedoch über eine aliphatische Kette und nicht über ein Biphenyl. Dieses System sollte auch wieder auf seine katalytische Reaktivität und auf ein reaktives Intermediat hin untersucht werden und mit dem $\text{Cu(I)}_2\text{BiPh(imp)}_2$ -System verglichen werden, um Rückschlüsse auf den Einfluss unterschiedlicher Verbrückungen der Kupferbindungsstellen ziehen zu können.

Außerdem sollten die Reaktionsbedingungen für das beste dieser katalytischen Modelle optimiert werden, um eine möglichst hohe Turnover-Zahl zu erzielen.

Die Ergebnisse dieser Studien werden in den folgenden Kapiteln präsentiert und im Kontext mit dem Enzym diskutiert.

I.7.2 Das $\text{Cu(I)}_2\text{BiPh(imp)}_2$ -System

I.7.2.1 Synthesen

Die Synthese des BiPh(imp)_2 -Liganden durch die literaturbekannte Methode von Réglie *et al.* via Kondensationsreaktion von einem Äquivalent 2,2'-Diformylbiphenyl und zwei Äquivalenten 2-(Pyrid-2-yl)ethylamin führte nicht zu dem gewünschten Produkt in befriedigender Reinheit (siehe I.2.2.14). Auch nach Variation der Reaktionsbedingungen (Chloroform, Benzol, Toluol als verwendete Lösungsmittel, verschiedene Konzentrationen, unterschiedliche Reaktionstemperaturen und -zeiten) wurde nicht die saubere Zielverbindung, sondern stets eine Mischung aus den Edukten, dem monosubstituierten Imin und dem gewünschten Bisimin erhalten. Eine Aufreinigung durch Säulenchromatographien über Kieselgel oder neutralem Alox als stationärer Phase oder durch präparative HPLC mit reversed phase Säule lieferte ebenfalls in verschiedenen Lösungsmittelgemischen nicht das saubere Produkt, sondern immer das beschriebene Gemisch, da das Produkt während der chromatographischen Aufreinigung stärker hydrolyseempfindlich ist und somit eine beginnende Zersetzung des Produktes auf der Säule zu beobachten war.

Als Lösungsansatz für dieses Problem wurde zunächst die Synthesestrategie geändert und versucht, den Liganden mittels modifizierter Ullmann-Kupplung herzustellen (siehe

I.2.2.14), jedoch konnte nach dieser Methode keinerlei Produkt nachgewiesen werden. Der Grund ist vermutlich, dass diese Methode immer einen Aufreinigungsschritt über Kieselgur vorsieht, um das überschüssige Kupfer und Palladium zu entfernen, was ebenfalls zu einer Hydrolyse der Iminbindung führt.

Deshalb wurde wieder die bereits beschriebene Kondensationsreaktion durchgeführt, jedoch in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure in katalytischer Menge und mit einem leichten Überschuss an primärem Amin, da das überschüssige Amin nach beendeter Reaktion gut durch Vakuum zu entfernen ist. Diese Modifikationen führten nach 5 d Reaktionszeit zum gewünschten Produkt in 99 %iger Reinheit mit 1 % Verunreinigung durch das monosubstituierte Produkt (bestimmt über die Integrale der Iminprotonen im ^1H -NMR Spektrum). Auf eine weitere Aufreinigung wurde verzichtet.

Nachdem der Ligand erfolgreich synthetisiert werden konnte, wurde versucht, analog zu Réglier *et al.* den zweikernigen Kupfer(I)komplex $\text{Cu(I)}_2\text{BiPh(imp)}_2$ darzustellen (siehe I.2.2.28), der gemäß den Autoren für die katalytische Phenolase- und Catecholase-Aktivität verantwortlich ist. Laut Literatur wurde dieses System durch die Umsetzung von **BiPh(imp)₂** mit zwei Äquivalenten Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) Hexafluorophosphat synthetisiert. Das nach dieser Methode erhaltene gelb-orange Produkt lieferte jedoch eindimensionale ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die identisch waren mit denen des ebenfalls synthetisierten einkernigen Kupfer(I)komplexes, zusätzlich jedoch noch vier an Kupfer(I) koordinierte Acetonitrile zeigte. Auch die zweidimensionalen NMR-Spektren zeigten dasselbe Kopplungsmuster des einkernigen Kupfer(I)komplexes mit zusätzlichen Acetonitril-Protonen. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein 1:1-Gemisch aus dem einkernigen Kupfer(I)komplex und dem für die Synthese eingesetzten Kupfer(I)salz handelt.

I.7.2.2 Untersuchung der katalytischen Tyrosinase-Reaktivität

25 mL einer 5 μM Lösung von dem im vorigen Kapitel beschriebenen gemischten Reaktionsprodukt in Dichlormethan wurden unter Argon-Atmosphäre mit 100 Äquiv. DBTP und 200 Äquiv. NEt_3 versetzt. Der Verlauf der Oxygenierung wurde durch UV/VIS-Spektroskopie verfolgt (siehe Abbildung I.7.6).

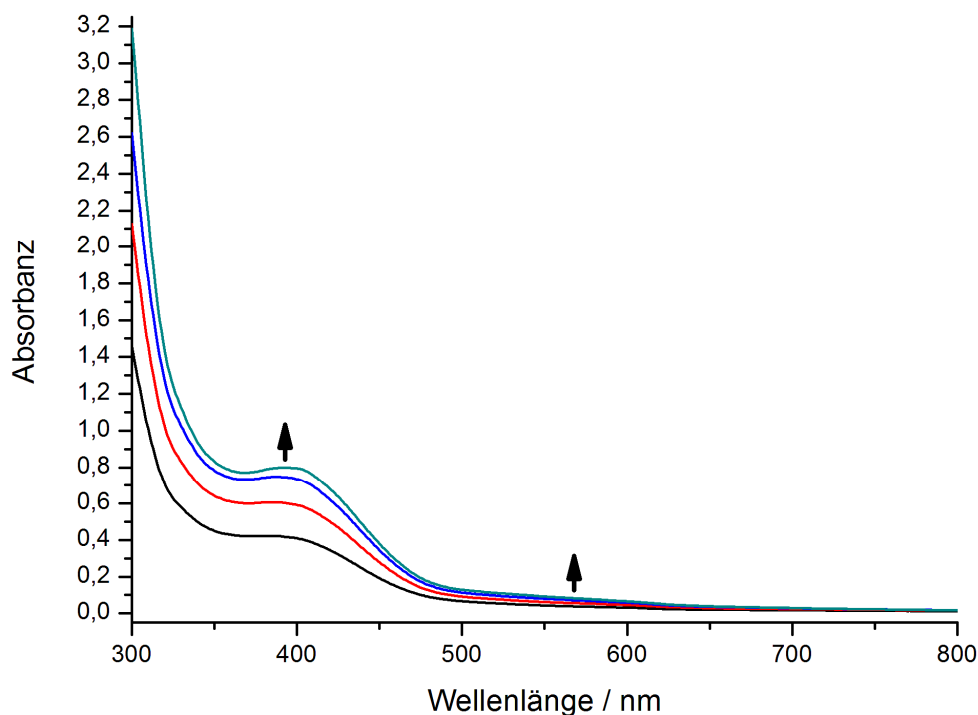


Abbildung I.7.6: Oxygenierung einer 5 μM Lösung einer 1:1-Mischung aus Cu(I)BiPh(impy)_2 und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in Dichlormethan in der Gegenwart von 100 Äquiv. DTBP-H und 200 Äquiv. NEt_3 im Verlauf der Zeit: t = 20 min (schwarz), t = 40 min (rot), t = 60 min (blau), t = 80 min (türkis); l = 5 cm.

Wie den UV/VIS-Spektren entnommen werden kann, zeigt das Réglier-System tatsächlich die Entstehung von DTBQ aus DTBP-H mit einer TON von 16 nach 1 h, wie durch die Entstehung einer intensiveren Bande bei ~ 400 nm ($\epsilon = 1830 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und einer schwächeren Bande bei ~ 575 nm zu erkennen ist. Des Weiteren konnte bestätigt werden, dass dieses System nach den ersten 60 min praktisch keine weitere katalytische Aktivität mehr aufweist.

Nachdem die katalytische Tyrosinaseaktivität des BiPh(impy)_2 -Systems bestätigt worden war, wurden die sterischen und elektronischen Faktoren bestimmt, die einen Kupfermodellkomplex zu dieser Katalyse befähigen.^[142] Die Ergebnisse dieser Studie werden im folgenden Kapitel beschrieben.

I.7.3 Die Systeme Cu(I)**L1**, Cu(I)**L2** und Cu(I)**L3**

I.7.3.1 Synthesen

Die Darstellung der Liganden **L1** und **L2** (siehe I.2.2.15 und I.2.2.16) wurde analog zu der Synthese von **BiPh(imp)**₂ durch Kondensationsreaktion in Gegenwart von katalytischen Mengen *p*-Toluonsulfonsäure durchgeführt. Beide Verbindungen konnten auf diesem Wege ohne weitere Aufreinigung sauber synthetisiert werden. Der Ligand wurde durch Reduktion von Bis(pyrid-2-yl)keton in basischer Lösung von Hydrazin Hydrat in Ethylenglycol gemäß der Vorschrift von Canty *et al.* hergestellt (vergleiche Abschnitt I.2.2.17), wobei auf die dort beschriebene Destillation des Rohproduktes aufgrund sauberer NMR-Spektren und Elementaranalytik verzichtet wurde.^[68]

Anschließend wurden alle drei Liganden erfolgreich in Acetonitril mit 1 Äquiv. Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat zu den korrespondierenden Bis(acetonitril)-kupfer(I)hexafluorophosphaten umgesetzt (siehe I.2.2.29 – I.2.2.31), die als Precursor-Komplexe für die Untersuchung der katalytischen Tyrosinase-Reaktivität dienen und im Folgenden als Cu(I)**L1** bis Cu(I)**L3** abgekürzt werden.

I.7.3.2 Untersuchung der katalytischen Tyrosinase-Reaktivität

Die Komplexe Cu(I)**L1**, Cu(I)**L2** und Cu(I)**L3** wurden wie folgt auf ihre katalytische Aktivität für die Umwandlung von externen Phenolen zu Chinonen untersucht:

25 mL einer 20 µM Lösung des jeweiligen mononuklearen Kupfer(I)komplexes in Dichlormethan wurden unter Argon-Atmosphäre mit 100 Äquiv. DBTP-H und 200 Äquiv. NEt₃ versetzt. Anschließend wurde getrockneter Sauerstoff in die Lösung eingeleitet. In bestimmten Zeitabständen wurden mit Dichlormethan auf 25 mL aufgefüllt und Teile dieser Lösung in eine Quarzküvette überführt, um den Reaktionsfortschritt mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie zu verfolgen. Nach jeder Messung wurde die Lösung wieder zurück in den Oxygenierungsansatz gegeben.

Die UV/VIS-Spektren der Oxygenierung in Gegenwart von Cu(I)L1 sind in Abbildung I.7.7 dargestellt.^[142]

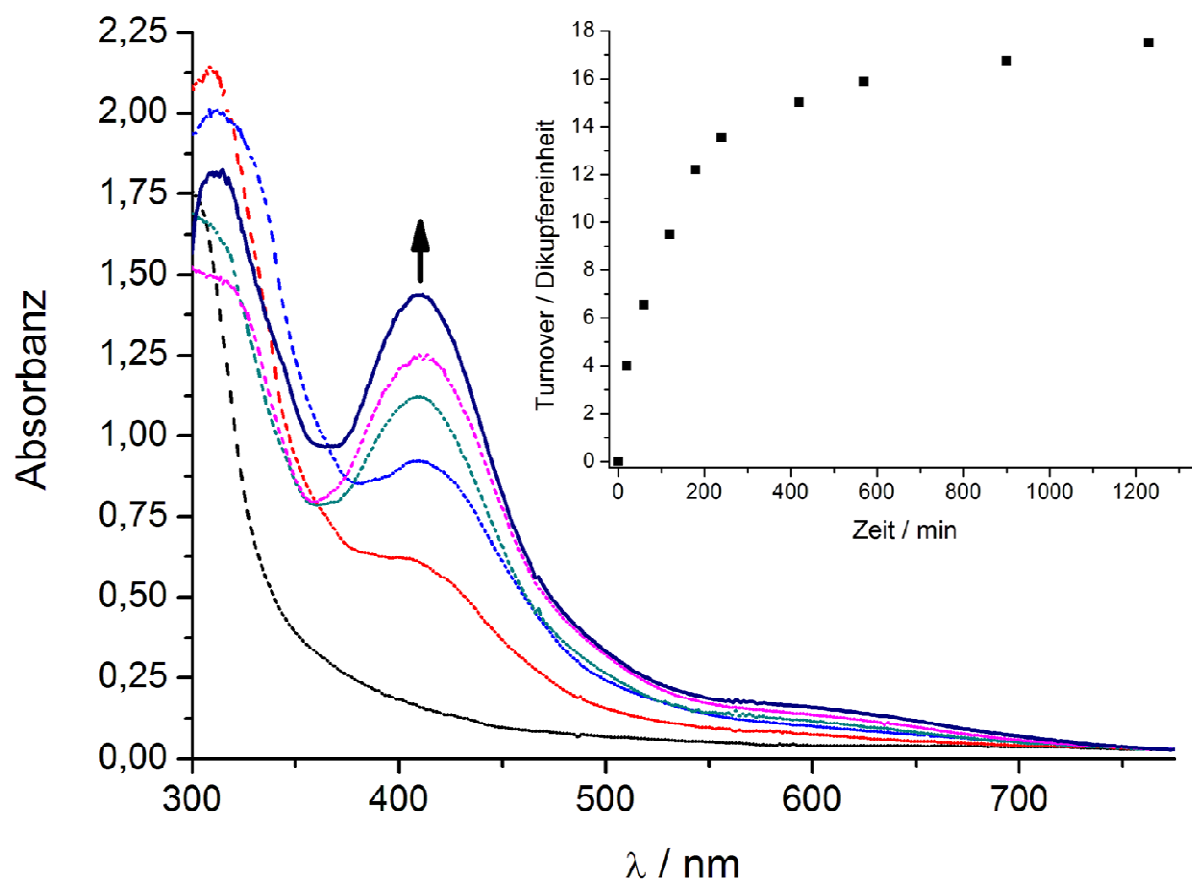


Abbildung I.7.7: Oxygenierung einer 20 μM Lösung von Cu(I)L1 in Dichlormethan in der Gegenwart von 50 Äquiv. DTBP-H und 100 Äquiv. NEt_3 während der ersten 8 h (gestrichelte Linien) und nach anschließendem HCl-Quench (durchgezogene Linie); $l = 5$ cm. Eingelegt: TON pro Dikupfer-Einheit im Verlauf der Zeit.

Aus den UV/VIS-Spektren ersichtlich ist die katalytische Bildung von DTBQ anhand der Ausbildung einer starken Absorptionsbande bei 407 nm und einer schwächeren Absorption bei ~ 580 nm. Basierend auf der Absorbanz bei 407 nm ($\epsilon = 1830 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), beträgt die TON des gebildeten Chinons ~ 18 nach 21 h. Die ersten 14 Äquivalente Chinon werden in den ersten 4 h erzeugt. Die TON ist also etwas höher als die des Réglier-Systems, jedoch ist die Turnover-Rate von Cu(I)L1 niedriger verbunden mit einer höheren Lebensdauer.

Um Absorptionen des Kupfers zu eliminieren, wurden im Anschluss an die Oxygenierung 10 mL einer 6 M Salzsäure zu dem Reaktionsansatz gegeben und dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Trockene eingedampft und NMR-spektroskopisch untersucht.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

Das so erhaltene Produkt war eine Mischung aus DTBP-H, DTBC-H₂, DTBQ und 4,4',6,6'-Tetra-(*tert*-butyl)-2,2'-biphenol (siehe Abbildung I.7.8) im Verhältnis von 52:3:15:30 basierend auf der eingesetzten Menge DTBP-H.

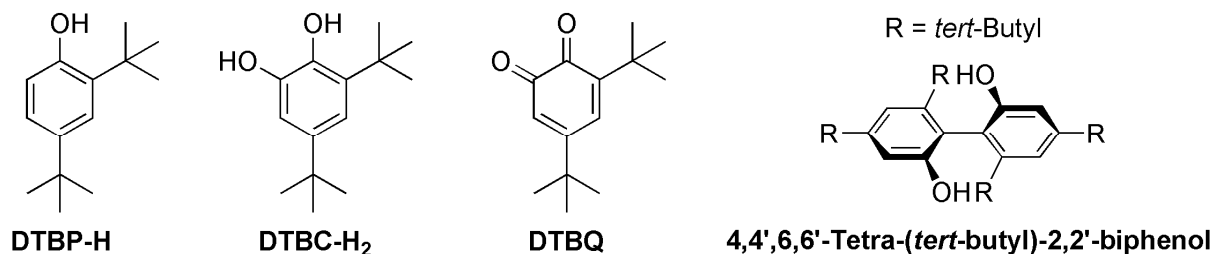


Abbildung I.7.8: Produkte der Cu(I)L1-vermittelten katalytischen Oxygenierung von DTBP-H nach HCl-Quench.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): a) DTBQ: $\delta = 6.94$ (t, 1H, H⁴), 6.23 – 6.22 (m, 1H, H⁶), 1.27 (s, 9H, 5-*tert*-but), 1.22 (s, 9H, 3-*tert*-but) ppm. b) DTBP-H: $\delta = 7.29$ (d, 1H, H³), 7.06 (dd, 1H, H⁵), 6.59 (d, 1H, H⁶), 1.41 (s, 9H, 4-*tert*-but), 1.29 (s, 9H, 2-*tert*-but) ppm. c) 4,4',6,6'-Tetra-(*tert*-butyl)-2,2'-biphenol: $\delta = 7.39$ (t, 2H, H^{5,5'}), 7.12 – 7.11 (m, 2H, H^{3,3'}), 5.22 (s, 2H, -OH), 1.45 (s, 9H, -CH₃), 1.32 (s, 9H, -CH₃) ppm.^[143] d) DTBC-H₂: $\delta = 6.88$ (dd, 1H, H⁴), 6.76 (d, 1H, H⁶), die Verschiebungen der *tert*-Butyl Gruppen sind von den deutlich stärkeren Signalen der anderen drei Komponenten in diesem Bereich überlagert.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃Cl/TMS): a) DTBQ: $\delta = 181.22$ (C¹), 180.11 (C²), 163.47 (C³), 150.03 (C⁵), 133.51 (C⁴), 122.14 (C⁶), 36.07 und 35.52 (quart. C), 29.25 und 27.92 (-CH₃) ppm. b) DTBP-H: $\delta = 151.88$ (C¹), 142.90 (C⁴), 135.21 (C²), 124.06 und 123.53 (C³ und C⁵), 115.98 (C⁶), 34.75 und 34.29 (quart. C), 31.66 und 29.71 (-CH₃) ppm. c) 4,4',6,6'-Tetra-(*tert*-butyl)-2,2'-biphenol: $\delta = 149.81$, 143.03, 136.30, 125.32, 124.85, 122.43, 35.23, 34.49 ppm.^[143] d) DTBC-H₂: Die Konzentration von DTBC-H₂ in der Mischung war zu niedrig für signifikante ¹³C-NMR Verschiebungen. Das Verhältnis der Substanzen zu einander wurde über die Integrale der aromatischen ¹H-NMR-Signale bestimmt.

Die ¹H-NMR-Spektren sind in Abbildung I.7.9 und Abbildung I.7.10 dargestellt, die ¹³C-NMR-Spektren (CPD) in Abbildung I.7.11 und Abbildung I.7.12.

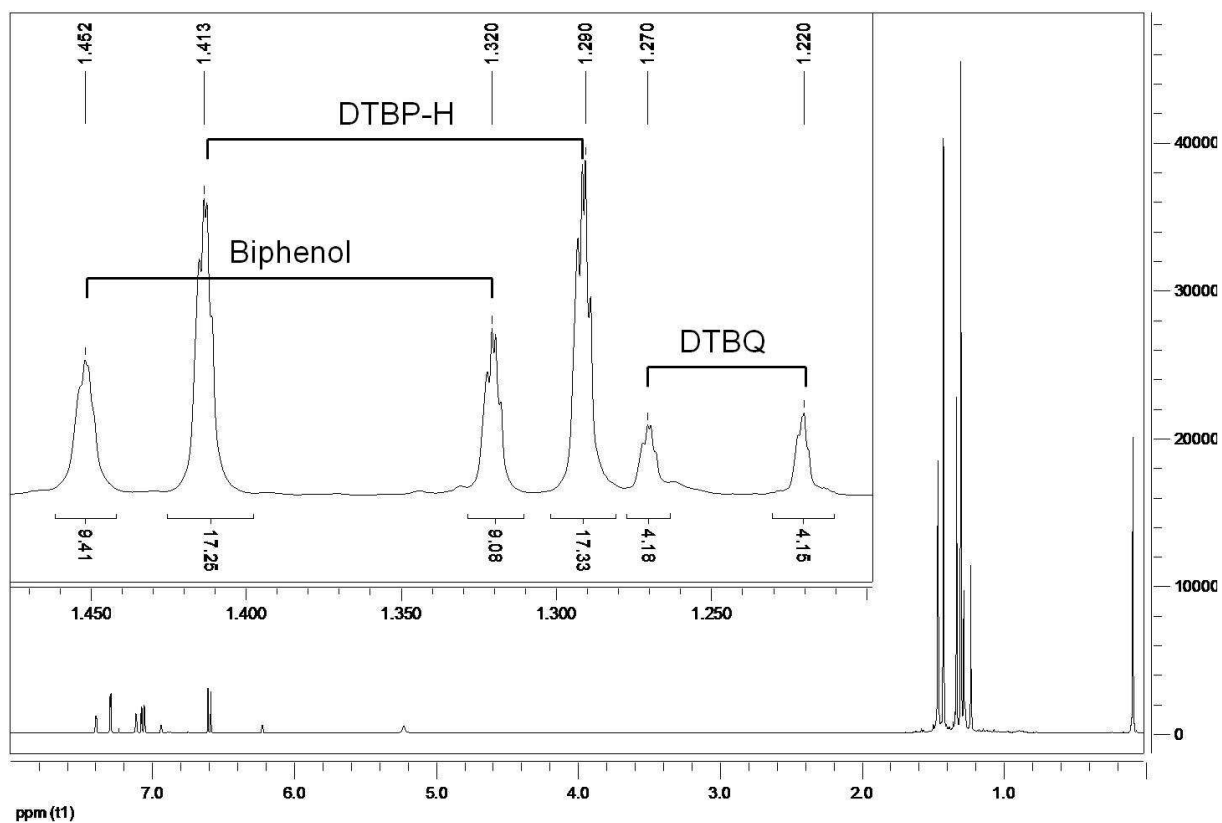


Abbildung I.7.9: ¹H-NMR-Spektrum der organischen Phase der Cu(I)L1-vermittelten katalytischen Oxygenierung von DTBP-H nach HCl-Quench; Einschub: Vergrößerung des Aliphatenbereichs.

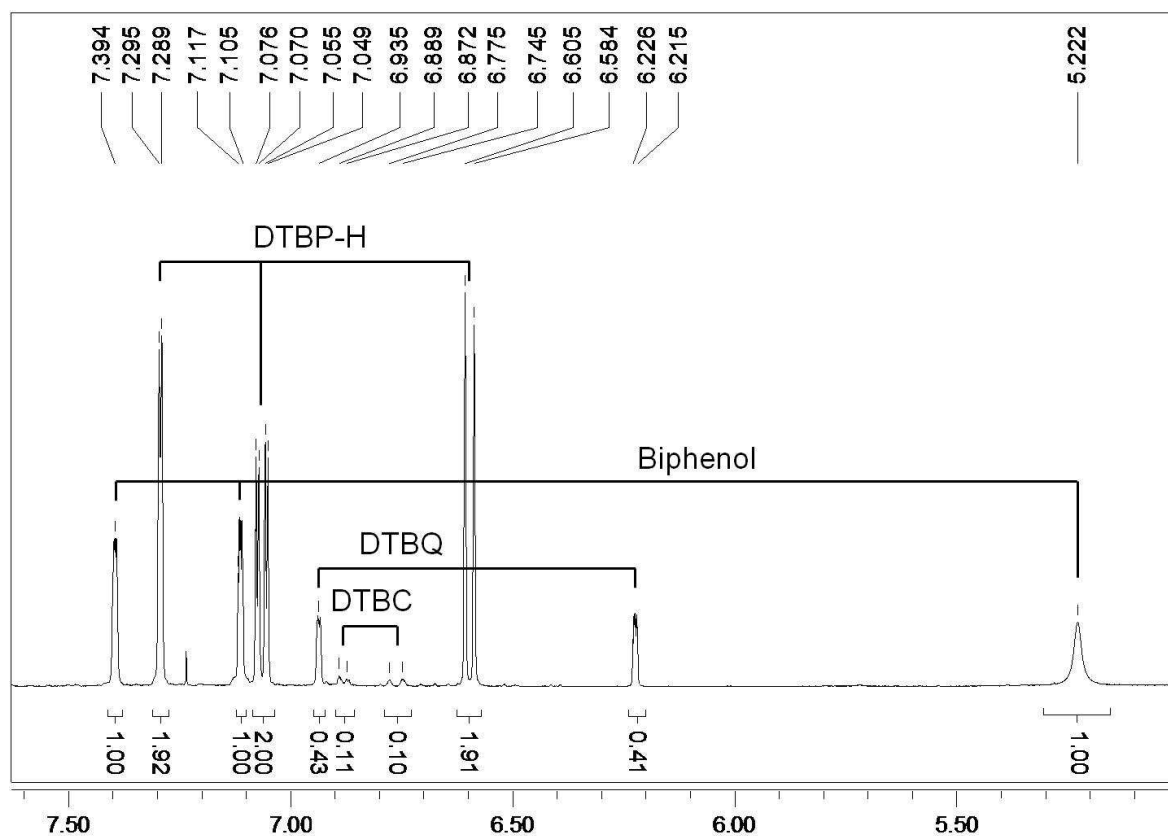


Abbildung I.7.10: ¹H-NMR-Spektrum der organischen Phase der Cu(I)L1-vermittelten katalytischen Oxygenierung von DTBP-H nach HCl-Quench, Vergrößerung des Aromatenbereichs.

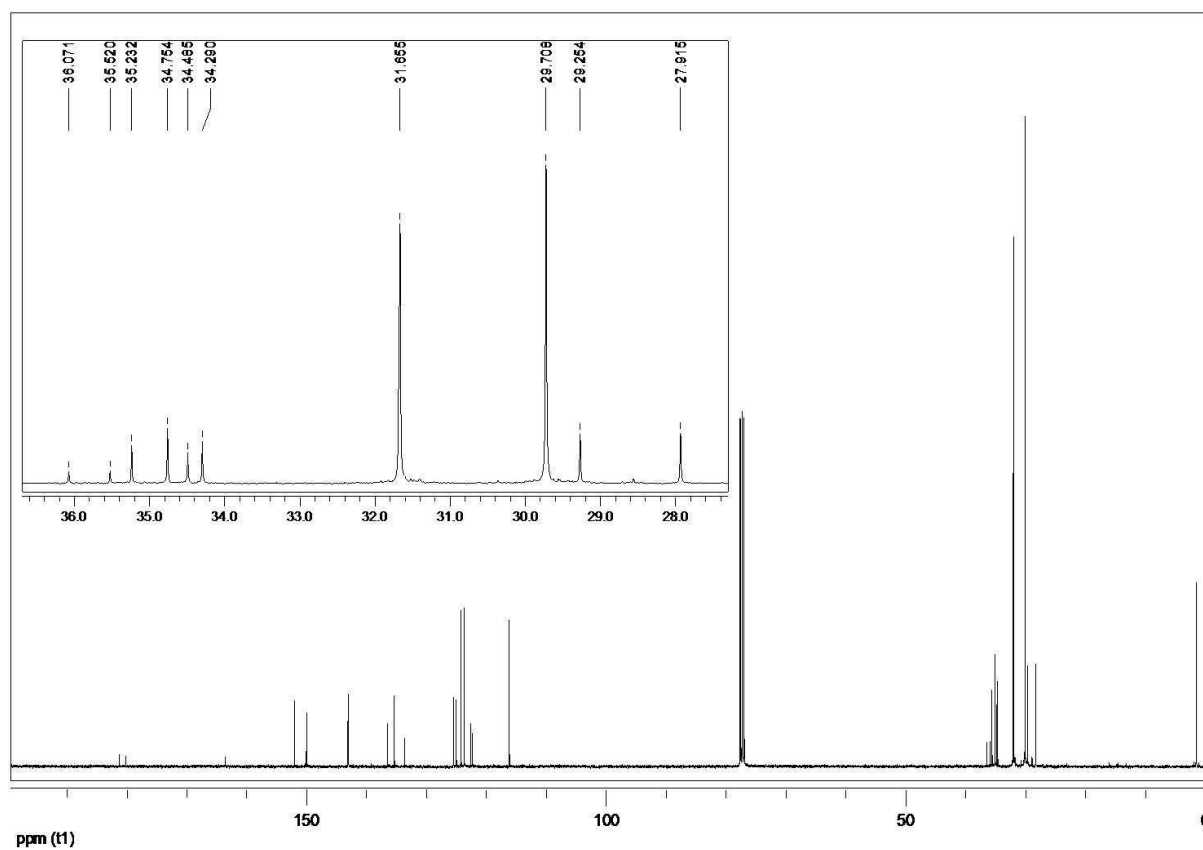


Abbildung I.7.11: ^{13}C -NMR-Spektrum (CPD) der organischen Phase der Cu(I)L1-vermittelten katalytischen Oxygenierung von DTBP-H nach HCl-Quench; Einschub: Vergrößerung des Aliphatenbereichs.

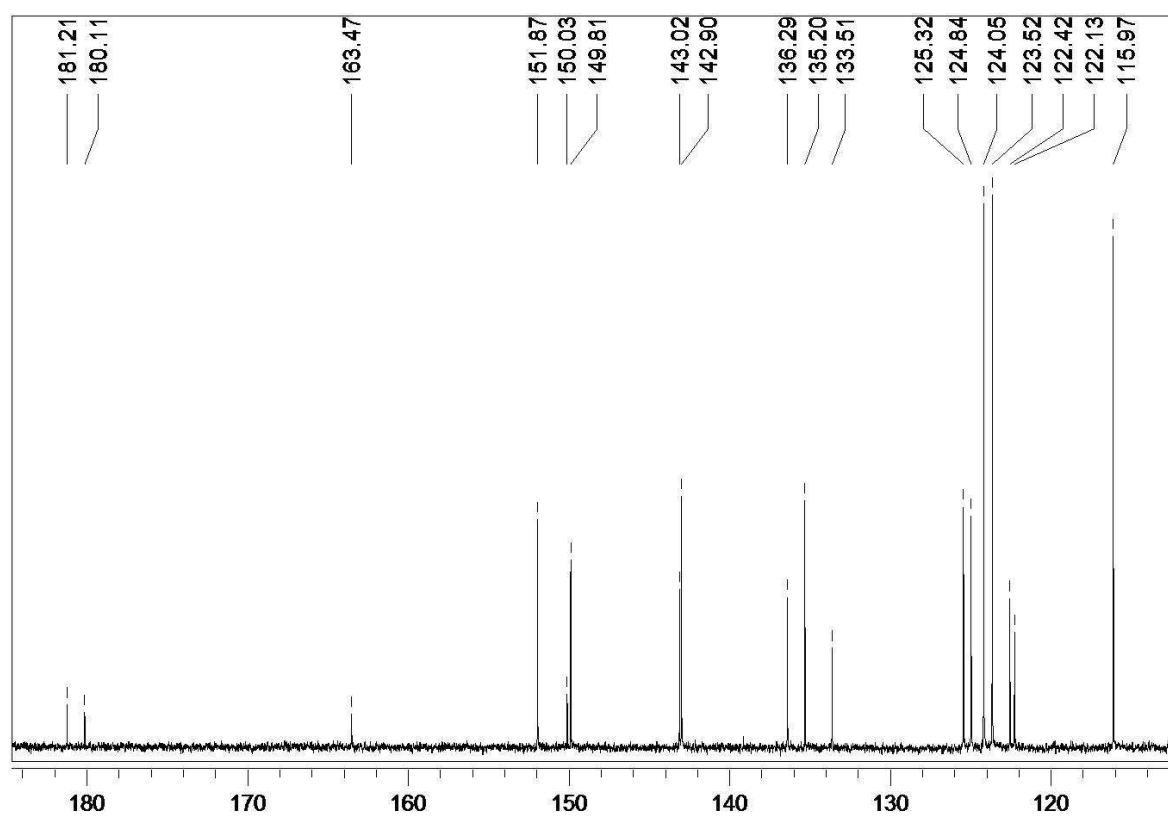


Abbildung I.7.12: ^{13}C -NMR-Spektrum (CPD) der organischen Phase der Cu(I)L1-vermittelten katalytischen Oxygenierung von DTBP-H nach HCl-Quench, Vergrößerung des Aromatenbereichs.

Dass der Anteil an DTBC-H₂ und DTBQ zusammen 18 % beträgt, ist in guter Übereinstimmung mit der TON von 18, die über die Absorbanz im UV/VIS-Spektrum bestimmt wurde. Die aufgearbeitete organische Phase wurde anschließend wieder in 25 mL Dichlormethan gelöst. Das UV/VIS-Spektrum dieser Lösung zeigte das optische Spektrum von DTBQ mit identischer Absorbanz der 407 nm Bande, jedoch ohne eine Überlagerung durch Charge Transfer Banden der Kupfer(II)-Spezies.

Dieselbe Oxygenierungsreaktion wurde unter Einsatz von 0.5 μ M Cu(I)**L2** bzw. Cu(I)**L3** anstelle von Cu(I)**L1** durchgeführt. Interessanterweise konnte hier keine Fähigkeit zur katalytischen Umwandlung von DTBP-H zu DTBQ festgestellt werden. Die Oxygenierung in Gegenwart von Cu(I)**L2** führte zur substöchiometrischen Bildung von DTBQ (Ausbeute: 67 %). Für die Reaktion mit Cu(I)**L3** konnte DTBQ nicht detektiert werden. In höheren Konzentrationen von Cu(I)**L3** hingegen führt die Oxygenierung zu einer aliphatischen Ligandhydroxylierung von **L3** unter Ausbildung von Di(pyrid-2-yl)keton. Die Tatsache, dass diese Nebenreaktion nur bei höheren Konzentrationen des Kupfer(I)komplexes stattfindet, legt einen intermolekularen Mechanismus für diese Ligandhydroxylierung nahe.

Interessanterweise ist also nur der Ligand mit der Kombination von einer Pyridin- und einer Imin-Funktion katalytisch aktiv. Weder die Kombination Pyridin/Pyridin noch die Kombination Imin/Imin ist dazu befähigt, DTBP-H unter den untersuchten Bedingungen katalytisch zu DTBQ umzuwandeln. Während der Biphenylspacer von **BiPh(impy)₂** zwar die Rate der Katalyse erhöht, jedoch nicht essentiell für die katalytische Aktivität ist, scheint die elektronische Struktur des Liganden von weitaus größerer Bedeutung für die Katalyse zu sein. Um diesen Befund zu unterstützen, wurde Cu(I)**L1** erneut unter den beschriebenen Bedingungen oxygeniert, jedoch diesmal nicht in dem unpolaren, aprotischen Dichlormethan, sondern in Aceton. Dieses Lösungsmittel ist auch aprotisch, jedoch polarer als Dichlormethan, so dass es auch schwach an die Kupferionen koordinieren kann und somit zu einer leichten Änderung der elektronischen Struktur des Komplexes führt. Tatsächlich ist das Cu(I)**L1** System in Aceton auch katalytisch inaktiv, wodurch gezeigt wird, dass eine geringfügige Veränderung der Koordinationssphäre zu einer drastischen Beeinflussung der Reaktivität führt.

I.7.3.3 Stöchiometrische Oxygenierung von DTBP-H in Gegenwart von Cu(I)L1 und NEt₃

Um Einblicke in den Mechanismus der Cu(I)L1-vermittelten Oxygenierung von DTBP-H zu DTBQ zu gewinnen, wurde die Reaktion auch im stöchiometrischen Modus durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 10.3 mg (50 μ mol) DTBP-H und 10.1 mg (100 μ mol) NEt₃ in 10 mL Dichlormethan unter Argonatmosphäre zu einer Lösung von 24 mg (50 μ mol) [Cu(I)L1(CH₃CN)₂]PF₆ (im folgenden als Verbindung **1** bezeichnet) in 15 mL Dichlormethan getropft. Der Ansatz wurde 15 min unter Argonatmosphäre gerührt und auf 5 mL eingengt. Durch Zugabe von 100 mL Diethylether wurde ein brauner Feststoff ausgefällt, der abgesaugt, zweimal mit 10 mL Diethylether gewaschen und getrocknet wurde.

Dieses Produkt (**2**) wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie als 1:1-Mischung aus dem ungeladenen Komplex [Cu(I)L1(DTBP)(NEt₃)] und HNEt₃PF₆ identifiziert (vgl. Abbildung I.7.13 und Abbildung I.7.14).

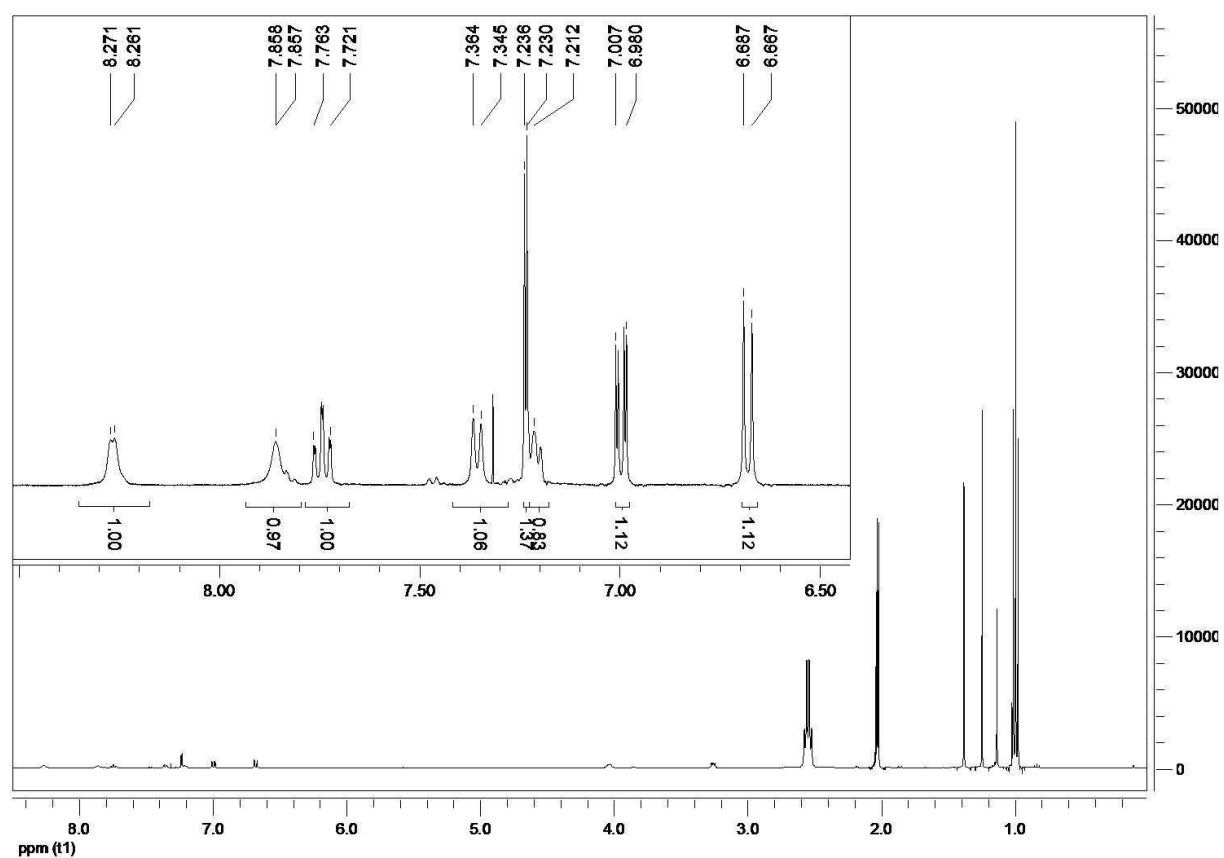


Abbildung I.7.13: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **2**; Einschub: Vergrößerung des Aromatenbereichs.

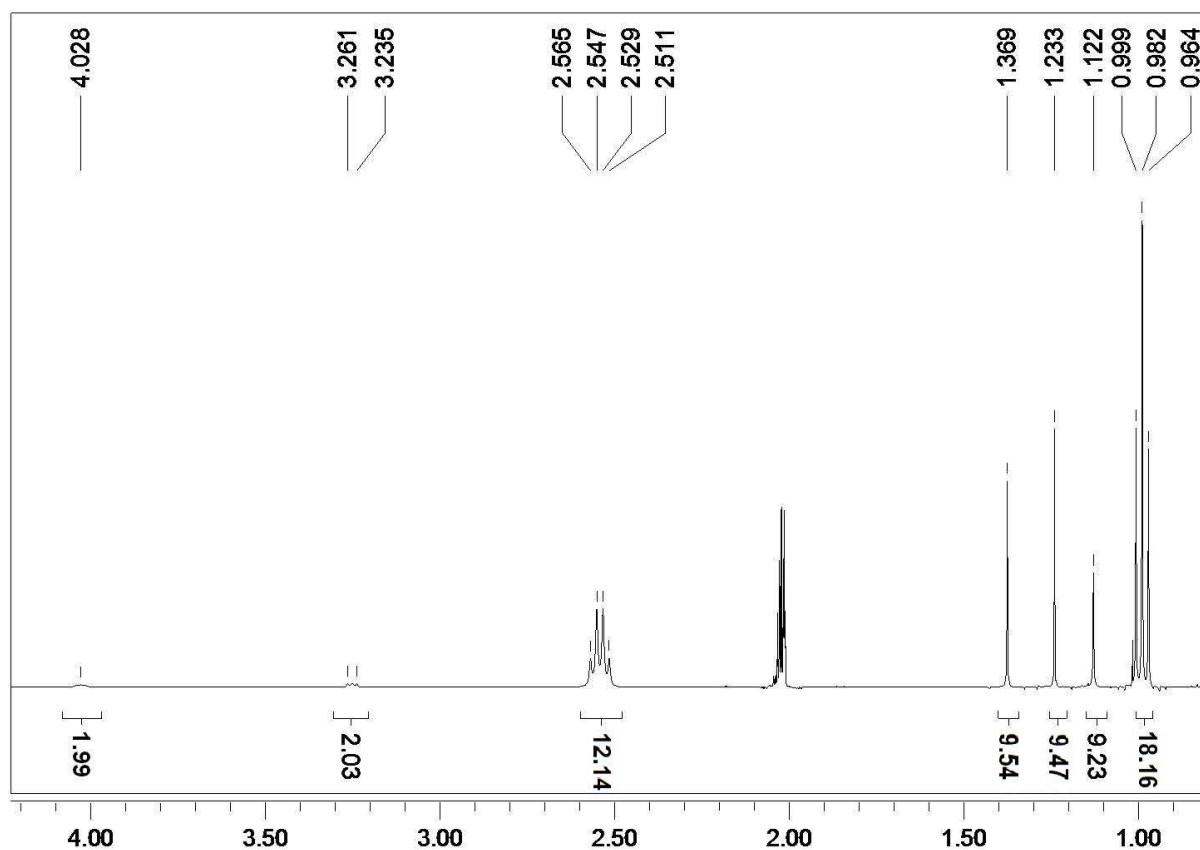


Abbildung I.7.14: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 2, Vergrößerung des Aliphatenbereichs.

[Cu(I)L1(DTBP)(NEt₃)] + HNEt₃PF₆ (**2**): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.26 (d, 1H, Py H⁶), 7.86 (s, 1H, Imin H), 7.74 (td, 1H, Py H⁴), 7.34 (d, 1H, Py H³), 7.23 (d, 1H, Py H⁵), 7.21 (d, 1H, DTBP H³), 6.99 (dd, 1H, DTBP H⁵), 6.68 (d, 1H, DTBP H⁶), 4.03 (t, 2H, -CH₂-Imin), 3.25 (t, 2H, -CH₂-Py), 2.54 (q, 12H, NEt₃ -CH₂-), 1.37 (s, 9H, DTBP -CH₃), 1.23 (s, 9H, DTBP -CH₃), 1.12 (s, 9H, -CH₃), 0.98 (t, 18H, NEt₃ -CH₃) ppm.

Verbindung **2** wurde als Precursor-Komplex für folgendes Oxygenierungsexperiment eingesetzt: In eine 500 μM Lösung von **2** in Dichlormethan wurde für 30 min Sauerstoff eingeleitet unter Farbumschlag von gelb nach dunkelgrün (Verbindung **4**). Anschließend wurde mit Argon gespült und 50 Äquiv. NEt₃ hinzugefügt (Verbindung **5**). Die nachfolgende Zugabe von jeweils 50 Äquiv. NEt₃ und DTBP-H führte zu einer Farbänderung von grün zu gelb. Alle Stufen dieses Experimentes wurden mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie verfolgt (Abbildung I.7.15).

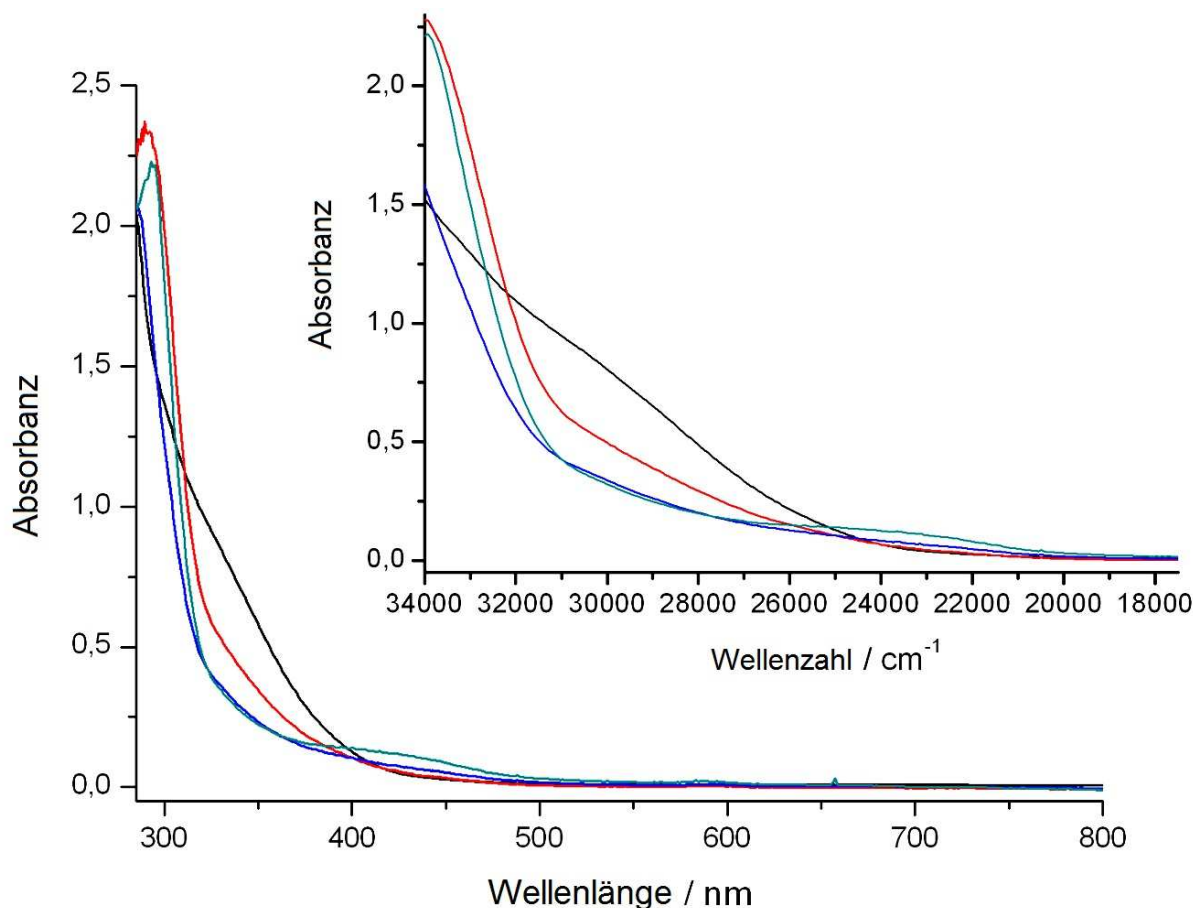


Abbildung I.7.15: 500 mM Lösung von **2** in Dichlormethan (schwarz), nach Oxygenierung für 30 min (**4**, rot), nach Zugabe von 50 Äquiv. NEt_3 (**5**, blau) und weiterer Zugabe von je 50 Äquiv. NEt_3 und DTBP-H (dunkel cyan); eingefügt: Vergrößerung mit Skala in Wellenzahlen für bessere Sichtbarkeit.

Das Absorptionsspektrum von **2** zeigt einen Phenolato \rightarrow Cu(I) Übergang bei knapp 350 nm und eine stark ansteigende Imin \rightarrow Cu(I) Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT-) Bande bei <300 nm. Durch die Oxygenierung verschiebt sich diese Absorptionskante zu höheren Wellenlängen, vermutlich durch Oxidation des Cu(I) zu Cu(II). Des Weiteren entsteht eine Bande moderater Intensität bei 340 nm. Dieses Spektrum von **4** ähnelt sehr stark dem Spektrum der Catecholato-Spezies des L55-Systems von Casella *et al.*^[124]

Um zu überprüfen, ob **4** tatsächlich Catechol enthält, wurde eine Lösung von **4** mit HCl gequench und die organische Phase mit Dichlormethan extrahiert (siehe oben). Das so erhaltene Produkt war eine Mischung aus DTBP-H, DTBC-H₂ und DTBQ im Verhältnis von 5:1:4, so dass Verbindung **4** ein Phenolat und ein Catechol enthält. Die ¹H-NMR-Spektren der organischen Phase nach HCl-Quench von **4** sind in Abbildung I.7.16 und Abbildung I.7.17 abgebildet (detaillierte Zuordnung der NMR-Verschiebungen siehe oben).

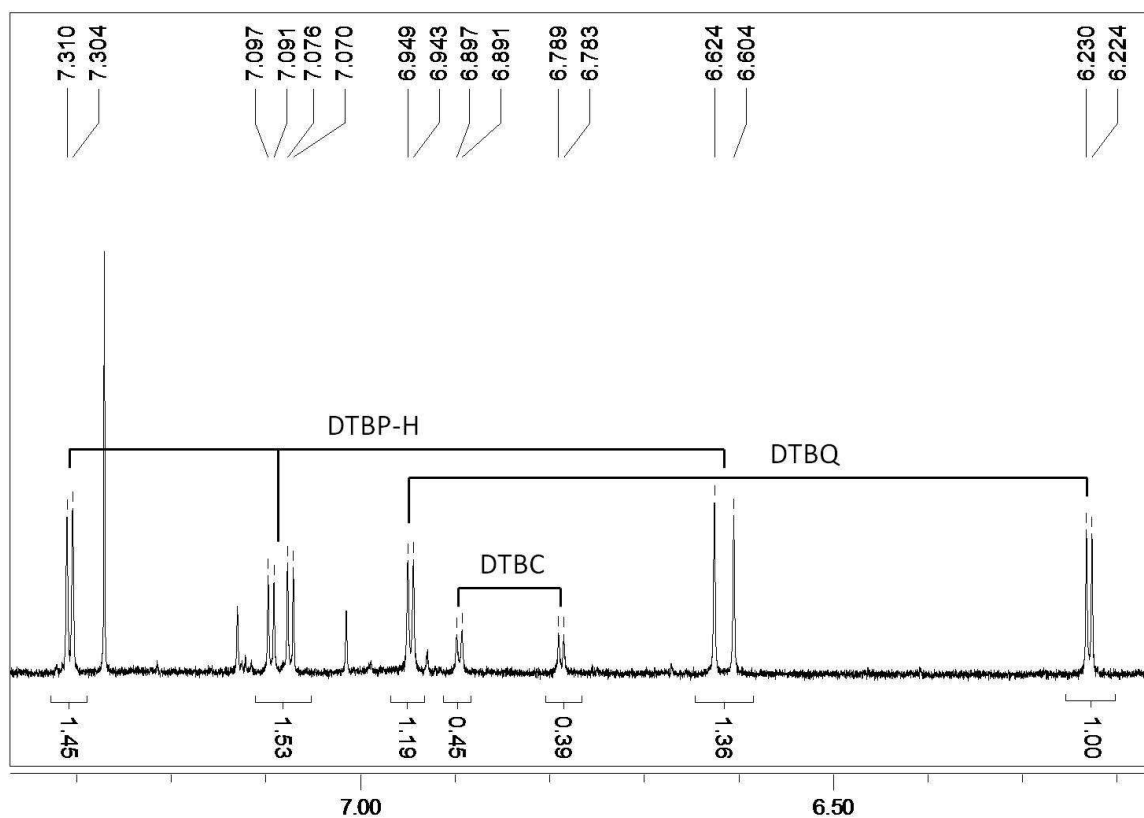


Abbildung I.7.16: ^1H -NMR-Spektrum der organischen Phase von Verbindung **4** nach HCl-Quench, Vergrößerung des Aromatenbereichs.

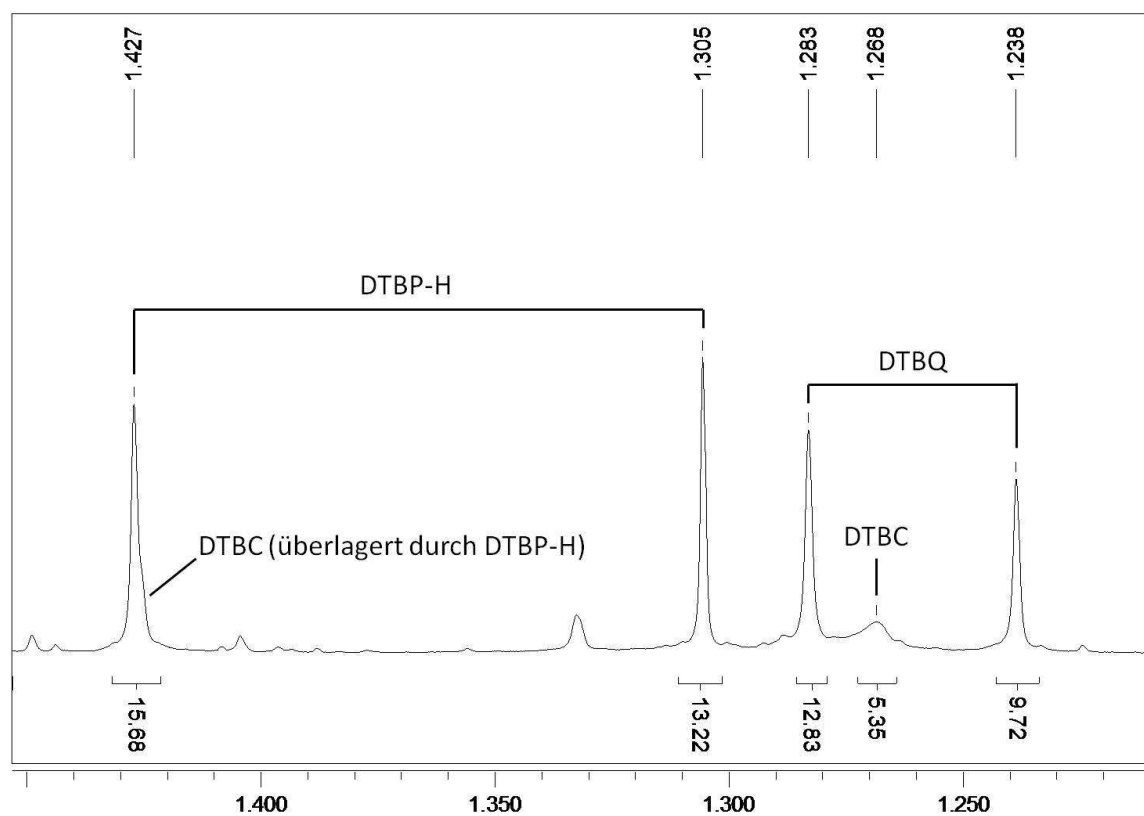


Abbildung I.7.17: ^1H -NMR-Spektrum der organischen Phase von Verbindung **4** nach HCl-Quench, Vergrößerung des Aliphatenbereichs.

Verbindung **5** setzt nach HCl-Quench eine 1:1-Mischung aus DTBP-H und DTBQ frei, zeigt aber selber im UV/VIS-Spektrum nicht das Spektrum von freiem DTBQ, so dass auch in **5** ein Phenolat und ein Catecholat vorliegen. Vermutlich handelt es sich somit um die Catecholato-Spezies, die bei hohen NEt_3 -Konzentrationen vorliegt, wohingegen **4** bei niedrigen NEt_3 -Konzentrationen stabil ist. Die genaue Charakterisierung dieser beiden Intermediate mit Hilfe der Schwingungs-Spektroskopie und DFT-Rechnungen ist jedoch eine hochkomplexe, zeitintensive Aufgabe und deshalb nicht mehr Bestandteil dieser Arbeiten, weshalb **5** auch aus den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen wurde. Die Zugabe von je 50 Äquiv. DTBP-H und NEt_3 führt im UV-Spektrum zur Entstehung einer Bande bei 407 nm durch freies DTBQ.

Interessanterweise setzt die katalytische Aktivität des Cu(I)L1 -Systems wieder ein, wenn die unter Argon-Atmosphäre befindliche Reaktionsmischung des beschriebenen Experimentes, die 50 Äquiv. DTBP-H und 100 Äquiv. NEt_3 enthält, oxygeniert wird. Verbindung **2** ist also in Gegenwart eines Überschusses der 1:2-Mischung von DTBP-H und NEt_3 eine katalytisch aktive Spezies und somit möglicherweise Bestandteil des katalytischen Zyklus, auch wenn die Absorptionsbanden der Kupfer-Spezies nach Durchlaufen des stöchiometrischen Oxygenierungs-Zyklus nicht identisch mit denen von **2** sind. Die durch die stöchiometrische Oxygenierung gewonnenen Erkenntnisse sind in Abbildung I.7.18 zusammengefaßt.^[142]

Durch Zugabe von 1 Äquiv. DTBP-H und 2 Äquiv. NEt_3 zu **1** in Dichlormethan entsteht der neutral geladene Komplex $[\text{Cu(I)L1}(\text{DTBP})(\text{NEt}_3)]$, der noch 1 Äquiv. HNEt_3PF_6 enthält. Oxygenierung führt mutmaßlich zum $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxodikupfer(II)-Intermediat **3**, das die Hydroxylierungen eines Phenolats vermittelt, so dass die $\mu\text{-Hydroxo-}\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^2$ -Catecholodikupfer(II)-Spezies **4** entsteht. Einstellung der Bulkowski/Réglier-Bedingungen unter Argon-Bedingungen schließt den reaktiven Zyklus des Cu(I)L1 -Systems unter Freisetzung des oxygenierten Substrates als *o*-Chinon, jedoch ist hierfür nicht die Zugabe von NEt_3 sondern von DTBP-H verantwortlich.

Da sowohl Mineralsäuren als auch DTBP-H das Chinon freisetzen, handelt es sich um einen Protonen-induzierten Substrat-Release. Offensichtlich ist die Protonierung des verbrückenden Hydroxo-Liganden zu Wasser der Aktivierungsprozess für die Abspaltung des Chinons unter Reduktion der Kupferionen zu Kupfer(I) und somit der entscheidende Faktor für die katalytische Fähigkeit des Systems.

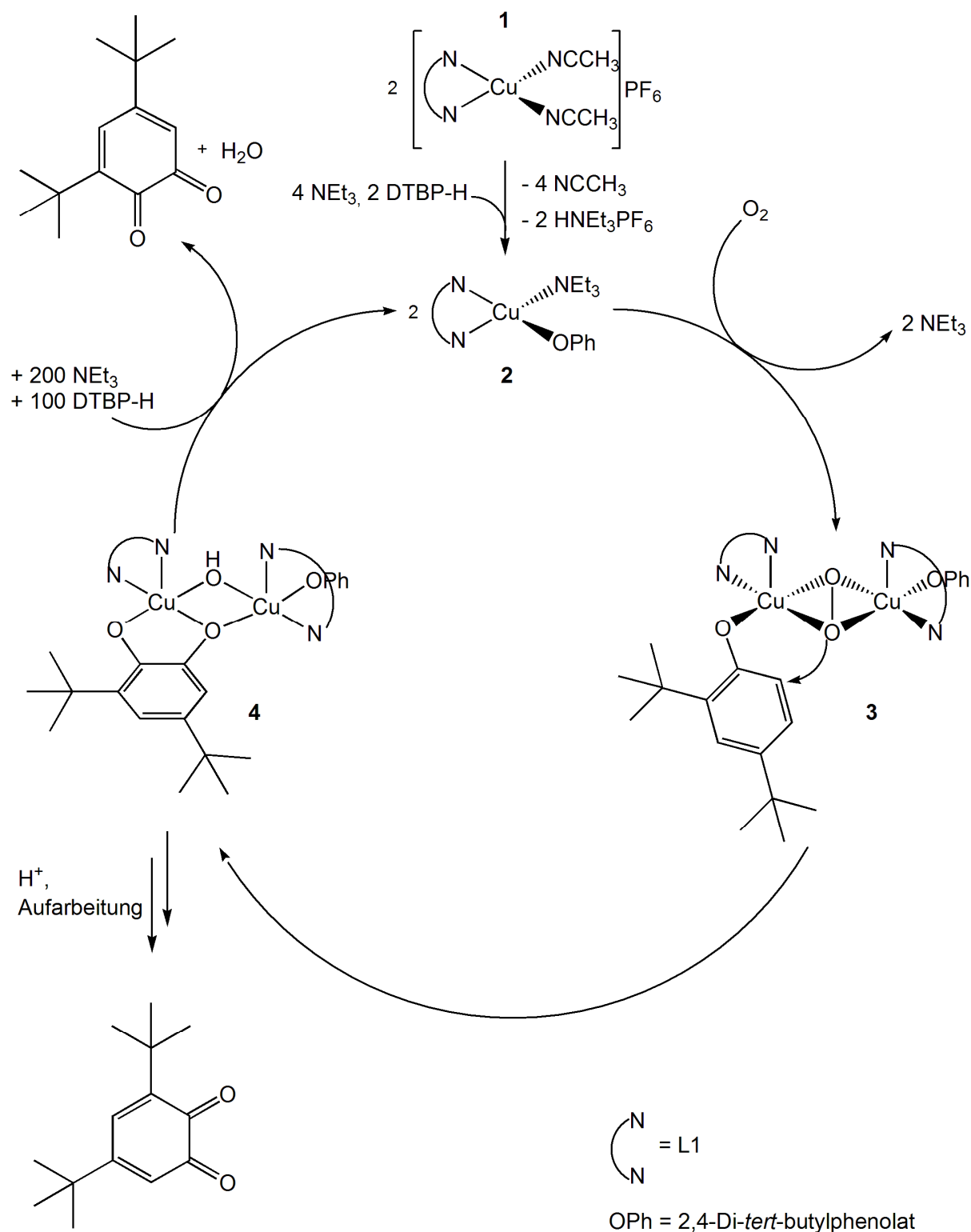


Abbildung I.7.18: Vorgeschlagener mechanistischer Zyklus für das Cu(I)L1-System.

Da Verbindung **2** noch HNEt₃PF₆ und somit selbst Protonen enthält, wurde analog zur Synthese von **2** Verbindung **2'** aus **1** und je 1 Äquiv. NaDTBP und NEt₃ synthetisiert. **2'** weist dieselbe Koordinationseinheit auf, enthält als Beimengung jedoch 1 Äquiv. NaPF₆, so dass

die Protonen aus dem System entfernt sind, um eine Stabilisierung und bessere Isolierbarkeit der Catecholato-Spezies **4** zu erreichen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2'** ist nahezu identisch mit dem von **2** (siehe Abbildung I.7.13 und Abbildung I.7.14) und unterscheidet sich nur im Aliphatenbereich durch die Integrale der Triethylamin-Protonen:

$[\text{Cu(I)L1}(\text{DTBP})(\text{NEt}_3)] + \text{NaPF}_6$ (**2'**): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 8.26$ (d, 1H, Py H^6), 7.86 (s, 1H, Imin H), 7.74 (td, 1H, Py H^4), 7.34 (d, 1H, Py H^3), 7.23 (d, 1H, Py H^5), 7.21 (d, 1H, DTBP H^3), 6.99 (dd, 1H, DTBP H^5), 6.68 (d, 1H, DTBP H^6), 4.03 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Imin}$), 3.25 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Py}$), 2.54 (q, 6H, NEt_3 $-\text{CH}_2-$), 1.37 (s, 9H, DTBP $-\text{CH}_3$), 1.23 (s, 9H, DTBP $-\text{CH}_3$), 1.12 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 0.98 (t, 9H, NEt_3 $-\text{CH}_3$) ppm.

Auch Verbindung **2'** wurde als Precursor-Komplex für die stöchiometrische Oxygenierung eingesetzt und mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie untersucht (siehe Abbildung I.7.19): In eine 500 μM Lösung von **2'** in Dichlormethan wurde für 30 min Sauerstoff eingeleitet unter Farbumschlag von gelb nach dunkelgrün (Verbindung **4**). Anschließend wurde für 1 h mit Argon gespült. Die nachfolgende Zugabe von 100 Äquiv. NEt_3 und 50 Äquiv. DTBP-H führte zu einer Farbänderung von grün zu gelb.

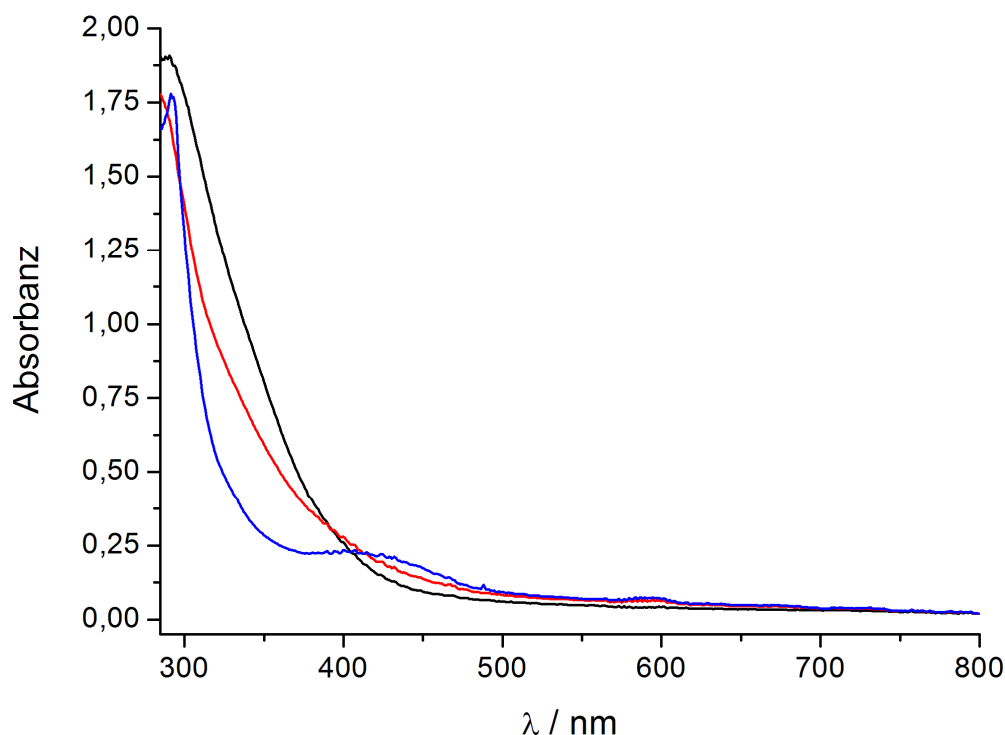


Abbildung I.7.19: 500 μM Lösung von **2** in Dichlormethan (schwarz), nach Oxygenierung für 30 min (**4**, rot) und nach Zugabe von 100 Äquiv. NEt_3 und 50 Äquiv. DTBP-H (blau).

Das Spektrum von **2'** zeigt eine Phenolato \rightarrow Cu(I) LMCT Bande bei ~350 nm. Durch die Oxygenierung zeigen sich im UV/VIS-Spektrum von **4** ein isosbestischer Punkt bei 385 nm, eine Bande schwächerer Intensität bei 340 nm und ein schwacher Anstieg der Absorbanz im Bereich 425 – 475 nm. Auch dieses Spektrum ähnelt stark dem Absorptionsspektrum der Catecholatospezies vom L55-System von Casella *et al.*^[124] Die Einstellung der Bulkowski/Réglie-Bedingungen unter Argon-Atmosphäre führt genauso wie ein HCl-Quench mit anschließender Aufarbeitung der organischen Phase zur Freisetzung des *o*-Chinons. Erneute Oxygenierung dieser Reaktionsmischung führt zur Wiederaufnahme der katalytischen Aktivität, so dass der mechanistische Zyklus aus Abbildung I.7.18 auch für diese stöchiometrische Oxygenierung vorgeschlagen wird.

I.7.3.4 Titration von **4** mit DTBP-H und NEt₃

Nachdem der Reaktionszyklus auf stöchiometrischer Ebene erfolgreich geschlossen werden konnte, wurde die Protonen-induzierte Abspaltung von Chinon und Wasser untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine 250 μ M Lösung von **4** in Dichlormethan unter Argonatmosphäre schrittweise mit 10 Äquiv. einer 1:1-Mischung von NEt₃ und DTBP-H gelöst in Dichlormethan versetzt. Die UV/VIS-Spektren der Titration sind in Abbildung I.7.20 abgebildet.

Im Verlauf der Titration wird das Chinon schrittweise freigesetzt, über den Extinktionskoeffizienten der 407 nm Bande wurde die Ausbeute an Chinon nach vollständiger Abspaltung aus dem Komplex zu 48 % pro eingesetztem Dimer bestimmt. Da in einer Monophenolasereaktion pro Dimer nur ein Phenolat hydroxyliert werden kann, beträgt die Ausbeute also *de facto* 96 %. Einhergehend mit der sich aufbauenden Chinon-Bande ist die Abschwächung der Bande bei ~340 nm, die der Catecholat-Spezies zugeordnet wurde. Des Weiteren verschiebt sich die intensive LMCT-Bande in den energieärmeren Bereich zu knapp 300 nm.

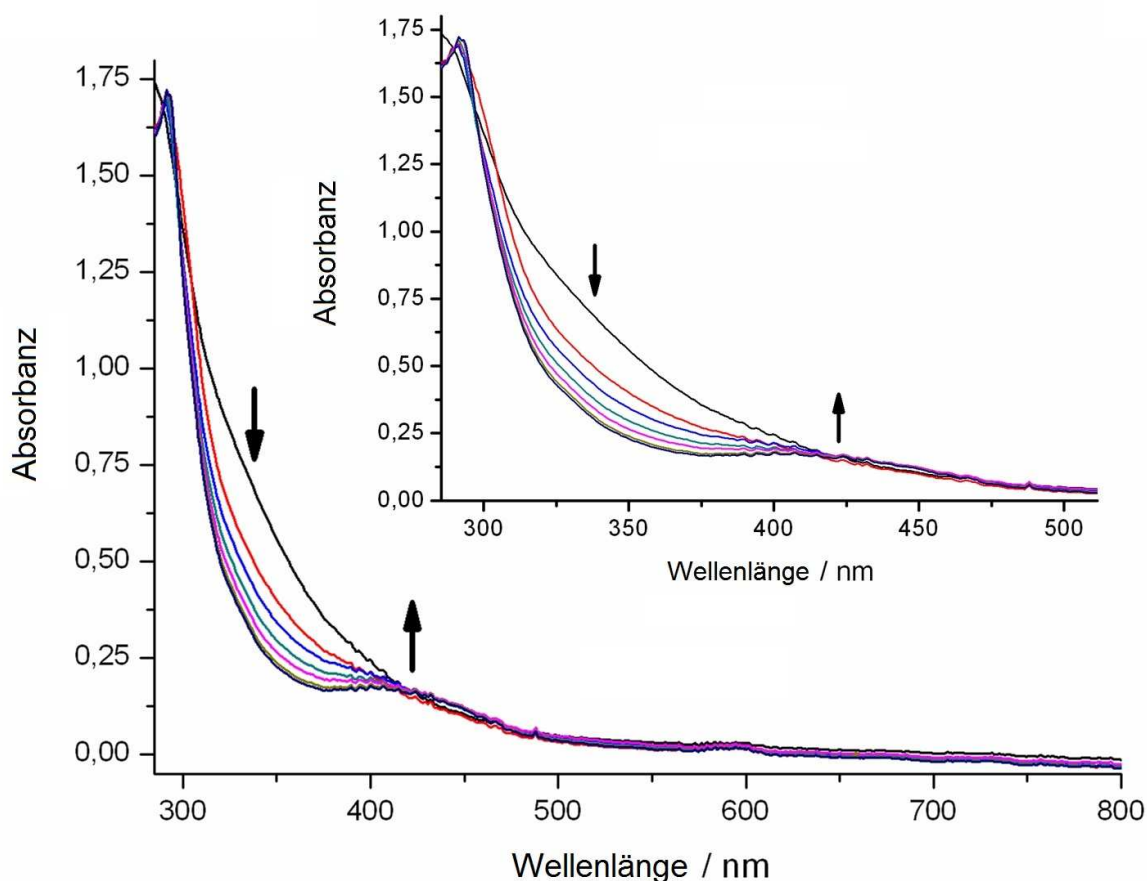


Abbildung I.7.20: Titration einer 250 μM Lösung von **4** in CH_2Cl_2 mit einer Lösung von je 10 Äquiv. NEt_3 und DTBP-H in Dichlormethan; eingefügt: Vergrößerung.

I.7.3.5 Isolierung und Charakterisierung von Verbindung **4'**

Eine Lösung von 119 mg (520 μmol) NaDTBP und 53 mg (520 μmol) Triethylamin in 10 mL Dichlormethan wurde unter Argon-Atmosphäre zu einer Lösung von 250 mg (520 μmol) Verbindung **1** in 15 mL Dichlormethan gegeben. Die resultierende braune Lösung (**2'**) wurde für 1 h oxygeniert unter Farbumschlag nach dunkelgrün (**4**) und auf 10 mL eingengt. Ein grüner Feststoff (Verbindung **4'**) wurde durch Zugabe von 150 mL Diethylether ausgefällt, abfiltriert und dreimal mit 20 mL Diethylether gewaschen.

Elementaranalyse ($\text{Cu}_2\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{F}_{12}\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}_2$):

	C / %	N / %	H / %	F / %
berechnet	48.56	4.36	6.11	17.72
gefunden	48.81	4.51	6.23	17.53

Die Elementaranalytik suggeriert $[\text{Cu}_2(\mathbf{L1})_2(\text{OH})(\text{DTBC})(\text{DTBP})] \cdot \text{NaPF}_6$ als Zusammensetzung für **4'**. In dieser binuklearen Spezies wären die beiden Kupferzentren antiferromagnetisch gekoppelt, weshalb eine PPMS-Messung in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt wurde. Die Temperatur-Abhängigkeit der molaren Suszeptibilität nach diamagnetischer Korrektur ist in Abbildung I.7.21 abgebildet. Die molare magnetische Suszeptibilität eines Kupfer(II)dimers, das zwei ungekoppelte Kupferionen pro binuklearer Einheit enthält, wird näherungsweise wie folgt beschrieben:

$$\chi(m) = \left(\frac{3}{4}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$$

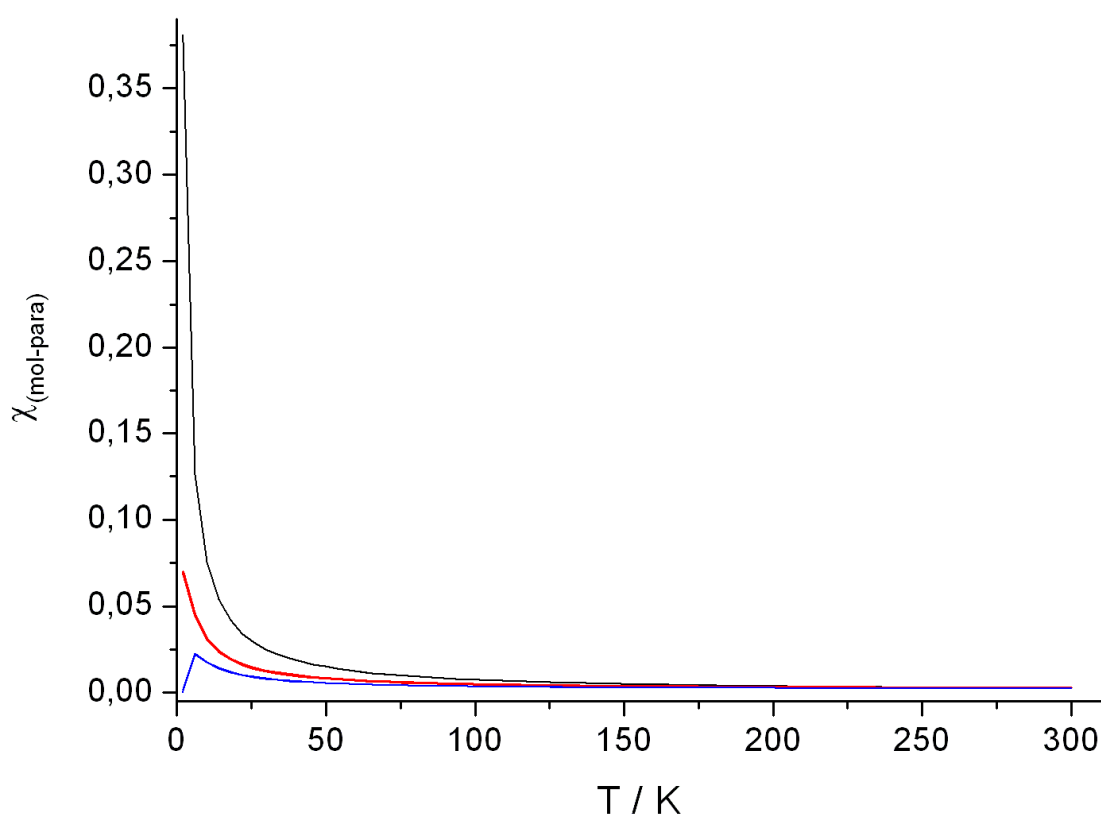


Abbildung I.7.21: PPMS-Messung der molaren Suszeptibilität von **4'** nach diamagnetischer Korrektur vs. T (rot); berechnete Curie-Suszeptibilität für zwei ungekoppelte monomere Kupfer(II)zentren (schwarz); molare Suszeptibilität von **4'** nach Abzug von 18 % Paramagnetismus (blau).

Ein paramagnetisches Dimer sollte beispielsweise bei $T = 2 \text{ K}$ ein $\chi(m)$ von $0.375 \text{ cm}^3/\text{mol}$ aufweisen. Für Verbindung **4'** wurde bei 2 K eine molare Suszeptibilität von $0.069 \text{ cm}^3/\text{mol}$ gefunden. Die Probe ist somit diamagnetisch mit einer paramagnetischen Verunreinigung (= zwei ungekoppelte Kupfer(II)ionen) von 18 %. Subtraktion von 18 % Paramagnetismus von der gemessenen Suszeptibilität von **4'** führt zu der blauen Kurve in Abbildung I.7.21, die entweder einem schwach antiferromagnetisch gekoppeltem Dimer entspricht, oder einer dreidimensionalen antiferromagnetischen Kopplung zugeordnet werden kann.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität suggerieren somit, dass Verbindung **4** durch die Isolierung in zwei Cu(II)-Monomere, [Cu(L1)(DTBC)] und [Cu(L1)(DTBP)(OH)] (Verbindung **4'**), zerfällt.

Bestätigt wird dieser Befund durch das hochaufgelöste MALDI-TOF-Spektrum von **4'** (gelöst in Dichlormethan / eingebettet in die Matrix Cl-CCA) in Abbildung I.7.22, unten (berechnetes Isotopen-Muster in derselben Abbildung, oben).

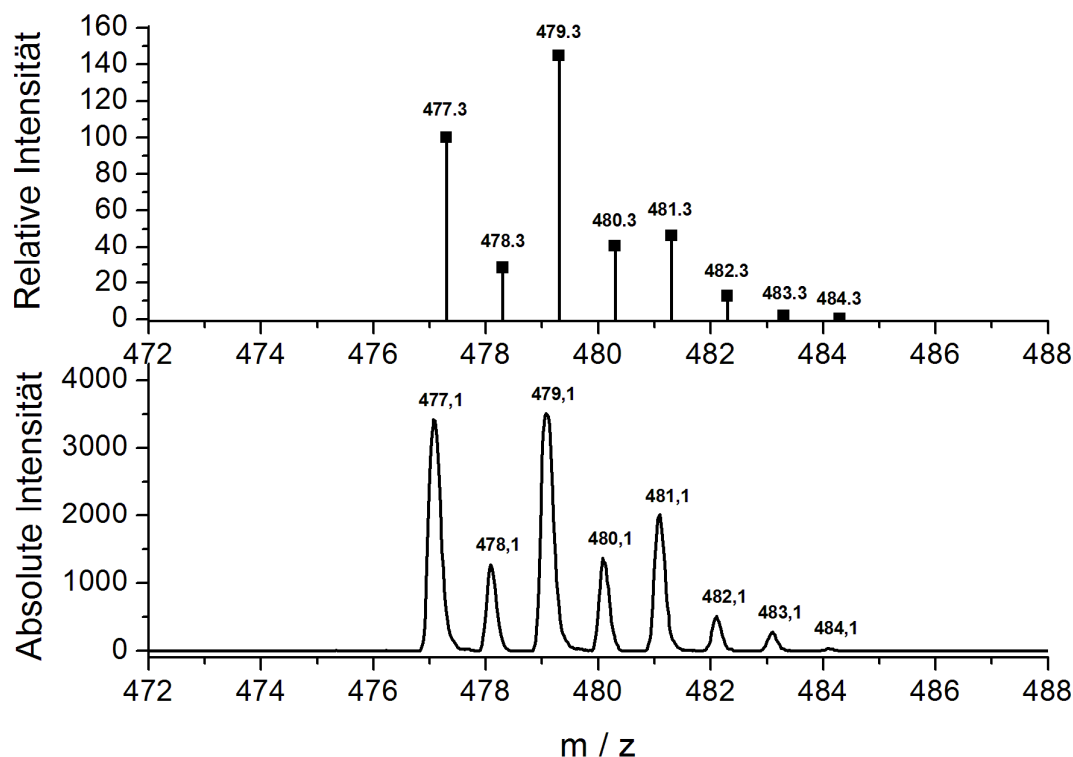


Abbildung I.7.22: Unten: hochaufgelöstes MALDI-TOF-Spektrum von **4'** gelöst in CH₂Cl₂ (Matrix: CCA); oben: berechnetes Isotopen-Muster für die zwei Fragmente der durch Ionisation dissoziierenden [**4'** + 6H]²⁺-Spezies.

Für die Berechnung des theoretischen Spektrums wurden die zu erwartenden Spektren zweier mononuklearer Spezies überlagert, die durch den Zerfall einer [**4'** + 6H]²⁺-Spezies gemäß Abbildung I.7.23 während der Ionisation entstehen.

Wie in Abbildung I.7.22 zu erkennen ist, ist die Reproduktion des gemessenen Spektrums durch das berechnete Isotopen-Muster hervorragend. Während der Ionisation werden von der Matrix sechs Protonen und vier Elektronen auf **4'** übertragen.

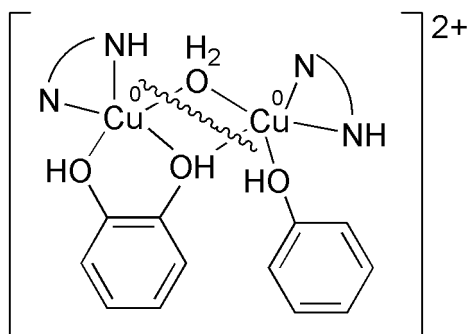


Abbildung I.7.23: Schematische Darstellung des Zerfalls von $[4' + 6H]^{2+}$ in zwei mononukleare Spezies während der MALDI-TOF-Ionisation.

Die Aufnahme von Elektronen und Protonen in paramagnetische Übergangsmetallkomplexe während der Ionisierung ist nicht ungewöhnlich für MALDI-Prozesse.^[144] Die Liganden von **4'** enthalten stark basische Donorfunktionen (Phenolat, Catechol, Imin, Hydroxid), die während der MALDI-Messung protoniert werden können.

Um die magnetischen Eigenschaften von **4** in Lösung zu untersuchen, wurden NMR-Messungen nach der Evans-Methode durchgeführt.^[114, 115] In diesem Experiment verwendet man zwei NMR-Röhrchen, von dem sich eines in dem anderen befindet. Das innere Röhrchen wurde mit der Stammlösung, die aus Lösungsmittel und Standard (CD_2Cl_2 und 1.5 Vol.-% TMS) bestand, befüllt, wohingegen sich im äußeren Röhrchen Verbindung **4** (gelöst in der Stammlösung) befand. Aus dem Frequenzshift zwischen äußerer und innerer Referenz (also zwischen paramagnetischer und diamagnetischer Umgebung) konnten die magnetische Suszeptibilität und das magnetische Moment der Verbindung berechnet werden. Zu beachten ist generell, dass die Referenz nicht mit der Probensubstanz wechselwirken darf (z.B. durch Komplexbildung), weil der Frequenzshift sonst nicht ausschließlich durch die Wechselwirkung durch den Raum verursacht wird, sondern auch durch sogenannte Kontaktshifts.^[145]

Die noch nicht diamagnetisch-korrigierte Massensuszeptibilität χ_g in cm^3/g kann über folgende Formel berechnet werden:

$$\chi_g = \frac{-3\Delta f}{4\pi f m} + \chi_0 \left[1 + \frac{(d_0 - d_s)}{m} \right]$$

mit: Δf = Frequenzshift von TMS in Hz

f = 1H -Frequenz des NMR-Spektrometers in Hz

m = Einwaage Komplex pro mL Lösungsmittel in g/cm^3

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

χ_0 = Massenssuszeptibilität des Lösungsmittels in cm^3/g

d_0 = Dichte des Lösungsmittels in g/cm^3

d_s = Dichte der Lösung in g/cm^3

Mit einem gemessenen Frequenzshift von 13.39 Hz und $m = 0.01362 \text{ g}/\text{cm}^3$ von Verbindung **4** ergibt sich somit $\chi_g = 5.0501 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Aus der Massenssuszeptibilität wurde anschließend die molare Suszeptibilität bestimmt:

$$\chi_M = \chi_g \cdot 1286.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6.4956 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Dieser Wert wurde über die Inkrementmethode diamagnetisch korrigiert:^[146]

$$\chi_{M,para} = 6.4956 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} + 7.4556 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 8.1052 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Gemäß Definition ist das magnetische Moment μ in Bohr'schen Magnetonen dann:

$$\mu_{eff} = 2.828 \cdot \sqrt{(\chi_m \cdot T)} \cdot \mu_B = 1.39 \mu_B$$

Würde Verbindung **4** zu 100 % aus zwei ungekoppelten mononuklearen Kupferzentren bestehen, wäre das theoretisch zu erwartende magnetische Moment für $s = 1/2$:

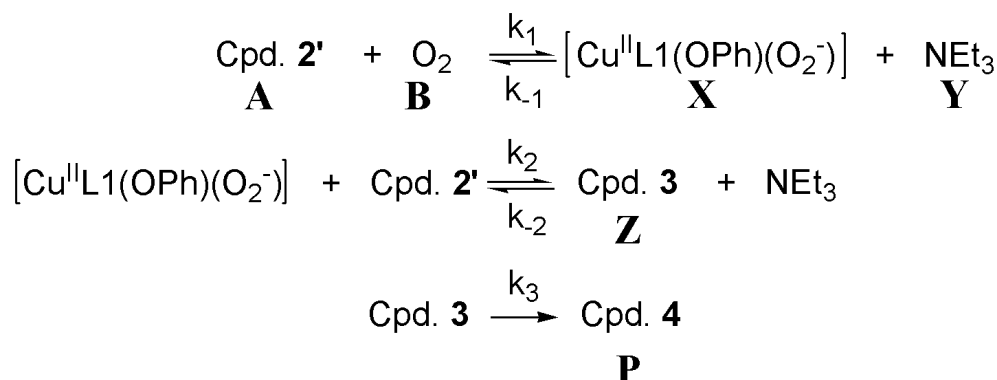
$$\mu_{eff} = 2 \cdot g \cdot \sqrt{\left(\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2}\right)} \cdot \mu_B = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot \mu_B = 3.46 \mu_B$$

Die Evans-Messung ergab somit einen paramagnetischen Anteil für **4** in Lösung von ~40 %, was etwas mehr als doppelt so hoch ist wie die für **4'** gemessene PPMS-Suszeptibilität. Man sollte jedoch erwähnen, dass es sich bei der Evans-Messung um eine sehr empfindliche Methode handelt, bei der bereits geringe Fehler bei der Einwaage große Aus-

wirkungen haben können. Es sollten deshalb noch zwei weitere Messungen durchgeführt und gemittelt werden, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten.

I.7.3.6 Kinetik des Hydroxylierungs-Schrittes

Obwohl für das Cu(I)**L1**-System in Dichlormethan kein reaktives Intermediat gefunden werden konnte, suggerieren die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels einen binuklearen Reaktionsmechanismus. Um weitere Einblicke in den Mechanismus der Hydroxylierung zu gewinnen, wurde die Reaktion von **2'** zu **4** kinetisch untersucht. Die Reaktionssequenz kann mit dem folgenden Schema beschrieben werden:



Das Peroxointermediat wird in zwei auf einander folgenden Gleichgewichtsreaktionen gebildet. Zunächst bildet sich in einem durch k_1 und k_{-1} beschriebenen Sauerstoffbindungsgleichgewicht an **2'** eine Superoxo-Cu(II)-Spezies **X** unter Abspaltung von Triethylamin. Dieser Superoxokomplex hat aufgrund der gegenüber elementarem Sauerstoff deutlich erhöhten Nucleophilie des Superoxids die Tendenz, spontan in einem durch k_2 und k_{-2} beschriebenen Dimerisierungsgleichgewicht mit einem weiteren Molekül von **2'** zum μ - η^2 : η^2 -Peroxidokupfer(II)-Intermediat **Z** zu reagieren. Auch bei der Bildung dieses Komplexes wird ein Äquivalent Triethylamin abgespalten. Der Peroxokomplex **Z** reagiert dann direkt in einer unimolekularen Hydroxylierungsreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_3 zu dem Produkt **P** ab.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

Die Produktbildungsrate von **4** kann wie folgt beschrieben werden:

$$\boxed{\frac{d[P]}{dt} = k_3 \cdot [Z]} \quad (\text{I})$$

Da sowohl **X** als auch **Z** hochreaktive Spezies sind, kann die Änderung ihrer Konzentration mit der Zeit als ~ 0 betrachtet und somit die Steady-State-Näherung für $[X]$ and $[Z]$ angewendet werden:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} [X] \cdot [Y] - k_2 \cdot [X] \cdot [A] + k_{-2} \cdot [Z] \cdot [Y] = 0$$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] + k_{-2} [Z] \cdot [Y] = k_{-1} \cdot [X] \cdot [Y] + k_2 \cdot [X] \cdot [A]$$

$$\boxed{[X] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B] + k_{-2} \cdot [Z] \cdot [Y]}{k_{-1} \cdot [Y] + k_2 \cdot [A]}} \quad (\text{II})$$

und

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_2 \cdot [X] \cdot [A] - k_{-2} [Z] \cdot [Y] - k_3 \cdot [Z] = 0$$

$$\boxed{[Z] = \frac{k_2 \cdot [X] \cdot [A]}{k_{-2} \cdot [Y] + k_3}} \quad (\text{III})$$

Wenn k_{-1} und k_{-2} verglichen mit k_1 , k_2 und k_3 sehr klein sind, vereinfachen sich die Gleichungen (II) und (III) zu:

$$[X] = \frac{k_1 \cdot [B]}{k_2} \quad (\text{II}^*) \quad \text{und} \quad [Z] = \frac{k_2}{k_3} \cdot [X] \cdot [A] \quad (\text{III}^*)$$

Einsetzen von (II^{*}) in (III^{*}) führt zu:

$$[Z] = \frac{k_1}{k_3} \cdot [B] \cdot [A] \quad (\text{IV})$$

Gleichung (IV) in (I):

$$\boxed{\frac{d[P]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B]}$$

Unter den genannten Voraussetzungen kann die Hydroxylierung von **2'** zur Catecholato-Spezies **4** also beschrieben werden durch:

$$\frac{d[4]}{dt} = k_1 \cdot [2'] \cdot p(O_2)$$

Die Reaktion sollte also bei konstantem Sauerstoff-Partialdruck eine Abhängigkeit erster Ordnung in Bezug auf die Kupferkonzentration zeigen. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden die ersten 40 s der Hydroxylierungsreaktion bei fünf verschiedenen Konzentrationen von **2'** in Dichlormethan über die Änderung der Absorbanz bei $\lambda = 310$ nm verfolgt. Für jede Messung wurden 3 mL O₂-gesättigtes Dichlormethan in eine 5 cm Küvette gegeben. Anschließend wurde 1 mL einer entsprechend konzentrierten Lösung von **2'** in Dichlormethan in die Küvette gespritzt, so dass die Konzentration von **2'** in der Küvette 20, 30, 40, 50 bzw. 60 μ M betrug. Zeitgleich mit der Zugabe der Lösung erfolgte der Start von 40 UV/VIS-Messungen im Zeitabstand von $\Delta t = 1$ s. Für jede Konzentration wurden drei Messreihen durchgeführt, die Absorbanzen gemittelt aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Die Kinetikmessungen bei den verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung I.7.24 abgebildet.

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

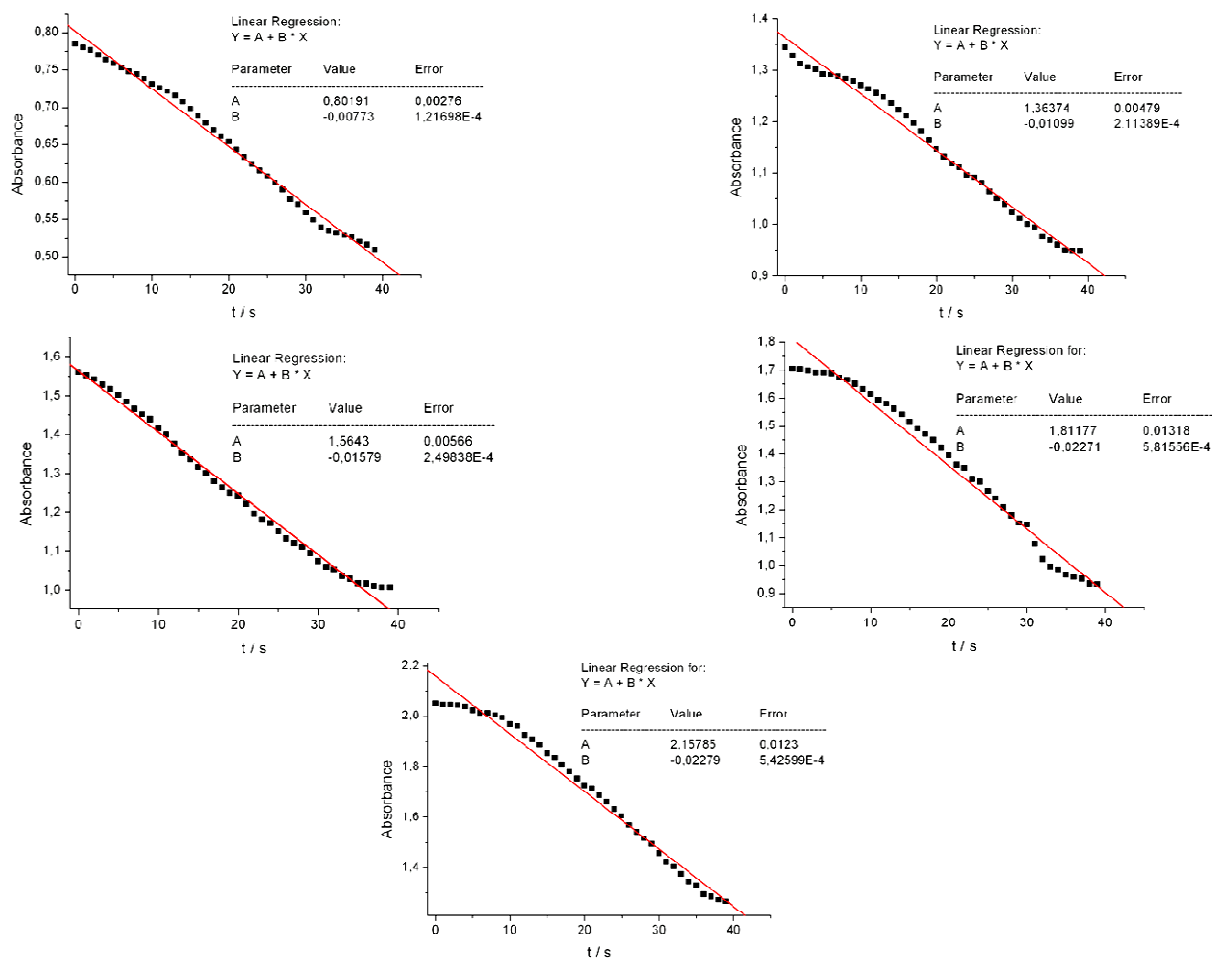


Abbildung I.7.24: Kinetikmessungen der Reaktion von **2'** zu **4** bei $\lambda = 310 \text{ nm}$; links oben: $20 \mu\text{M}$, rechts oben: $30 \mu\text{M}$, Mitte links: $40 \mu\text{M}$, Mitte rechts: $50 \mu\text{M}$, unten: $60 \mu\text{M}$; $l = 5 \text{ cm}$.

Bei allen fünf Konzentrationen zeigt sich ein näherungsweise linearer Verlauf, der durch die linearen Regressionsgeraden gut ausgeglichen wird. Die Steigung entspricht der Anfangsrate der Hydroxylierung – also der Abnahme der Konzentration von **2'** mit der Zeit – in der Einheit mol / Ls .

Die so bestimmten Anfangsraten der Hydroxylierung sind in Abbildung I.7.25 in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration aufgetragen.

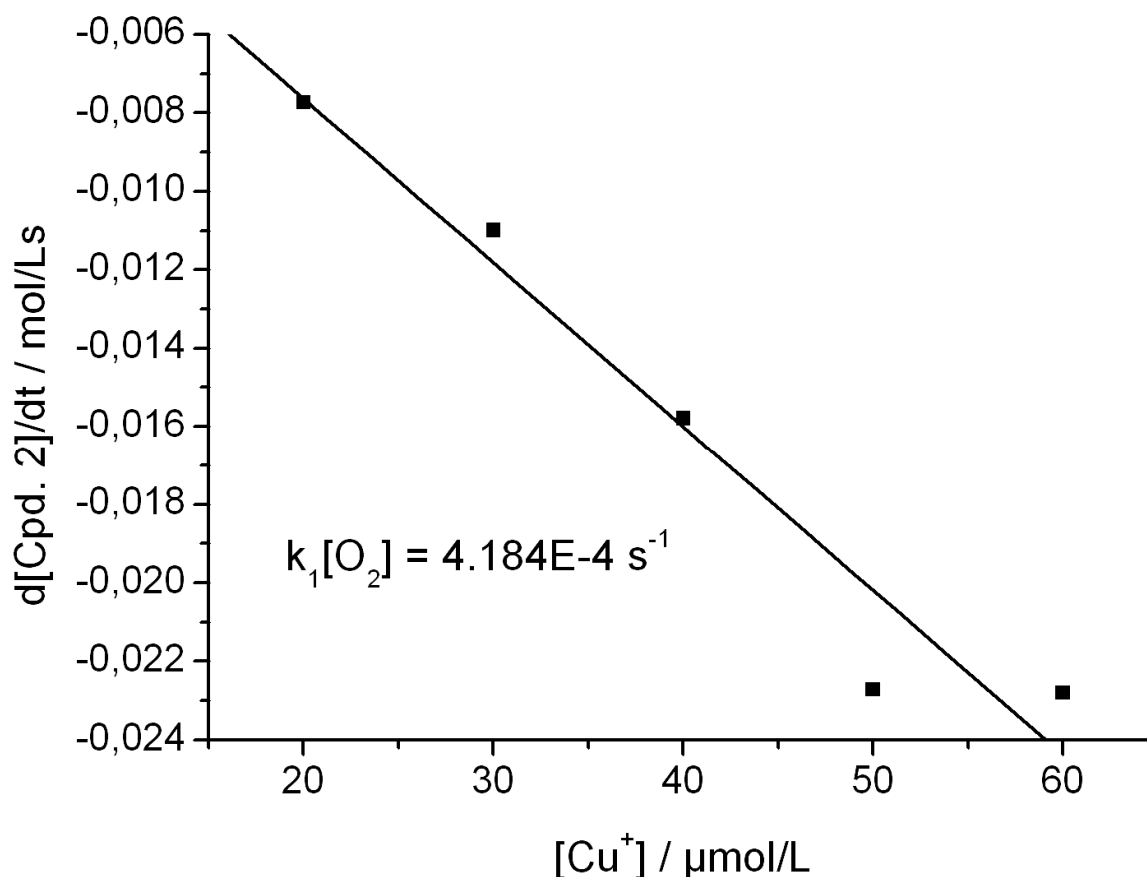


Abbildung I.7.25: Kinetik der Hydroxylierung von $2'$ zu $4'$ bei $\lambda = 310 \text{ nm}$: Auftragung der Anfangsraten in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration mit linearer Regressionsgerade.

Auch in dieser Auftragung zeigt sich ein linearer Verlauf und somit eine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf Kupfer mit $k_1[\text{O}_2] = 4.184 \text{ E-4 s}^{-1}$. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit dem zuvor beschriebenen Szenario, das auch erklären würde, warum kein reaktives Intermediat in Dichlormethan detektiert werden konnte.

I.7.4 Das $\text{Cu(I)}_2\text{BPIH}$ -System

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, dass auch mononukleare Kupfer(I)komplexe mit Imin- und Pyridindonor als katalytische Tyrosinase-Modelle geeignet sind, wurde versucht, zwei derartig funktionalisierte Seitenketten wieder zu verbrücken, jedoch nicht über einen Biphenylspacer wie im Réglie-System, sondern über eine *n*-Hexylenbrücke. Die Synthese dieses Liganden (siehe I.2.2.19) konnte jedoch nicht in zufriedenstellender Reinheit bewerkstelligt werden. Die Umsetzung des stark verunreinigten

Produktes wurde dennoch mit einem Kupfer(I)salz umgesetzt, was zu einem Komplex führte, dessen NMR-Spektren ebenfalls nicht auswertbar waren. Dennoch wurde dieses Gemisch in einem ersten Experiment unter den Bulkowski-Bedingungen oxygeniert. Dabei wurde mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie festgestellt, dass eine Bande bei ~400 nm entstand, die einer katalytischen Generierung von DTBQ mit geringer Turnoverzahl zugeordnet werden konnte. Ob es sich dabei um eine reine DTBQ-Bande handelte, oder ob als Nebenprodukt noch Semichinon entstand, konnte aufgrund der niedrigen Absorbanz ($l = 1 \text{ cm}$) nicht zweifelsfrei entschieden werden.

Da die Precursor-Verbindung stark verunreinigt war, das System jedoch aufgrund der gezeigten Katalyse weitere Arbeiten wert zu sein schien, wurde dieser Komplex Bestandteil der Diplomarbeit von Dipl.-Chem. Julia Schottenheim, die im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde.^[147]

I.7.5 Fazit

In dieser Arbeit wurde zunächst der Ligand **BiPh(imp_y)₂** des katalytischen Tyrosinase-Modells von Réglier *et al.* in einer modifizierten Prozedur rein synthetisiert und charakterisiert. Auch wenn der binukleare Charakter der analogen Kupfer(I)vorstufe dieser Verbindung nicht bestätigt werden konnte, wurde dennoch gezeigt, dass das Réglier-System tatsächlich in Dichlormethan und Gegenwart eines Überschusses einer 1:1-Mischung aus DTBP-H und NEt_3 katalytisch DTBP-H zu DTBQ umwandelt.

Um die sterischen und elektronischen Faktoren zu bestimmen, die ein niedermolekulares Kupfermodellsystem zu katalytischer Tyrosinaseaktivität befähigen, wurde das Ligandenset **L1 – L3** dargestellt und zu den analogen mononuklearen Kupfer(I)komplexen umgesetzt. Lediglich das **Cu(I)L1**-System mit einer Kombination aus Imin- und Pyridindonorfunktion erwies sich unter den Réglier-/Bulkowski-Bedingungen als katalytisch. Veränderungen der elektronischen Struktur des Systems wirkten sich folglich schädlich auf die Katalyse aus, was durch die Tatsache unterstützt wird, dass auch das **Cu(I)L1**-System nicht im schwach koordinierenden Lösungsmittel Aceton nicht katalytisch aktiv ist. Der Biphenylspacer des Régliersystems bewirkt hingegen auf einer Vororientierung der beiden Kupferionen lediglich eine Beschleunigung der Reaktion, ist jedoch für die Katalyse nicht

zwingend erforderlich. Sterische Faktoren spielen somit eher eine untergeordnete Rolle, auch wenn der Vergleich des Einflusses des Biphenylspacers mit dem eines *n*-Hexylenspacers an der sauberen Darstellung des letzteren Systems Cu(I)₂**BPIH** scheiterte, welche jedoch in der im Rahmen dieser Dissertation betreuten Diplomarbeit von Dipl.-Chem. Julia Schottenheim gelang. In dieser Studie zeigte sich, dass das saubere Cu(I)₂**BPIH**-System katalytisch eine Mischung aus DTBQ und dem Semichinon DTBSQ[•] generiert. Eine genaue Bestimmung der Turnoverzahl bzw. des Verhältnisses beider Spezies zu einander gelang noch nicht, jedoch legt die katalytische Generierung von DTBSQ[•] nahe, dass damit einhergehend Phenoxyradikale die vollständige Reduktion beider Kupferzentren zu Cu(I) bewirken. Diese Phenoxyradikale können das ungepaarte Elektron auf ein C-Atom übertragen, wodurch eine C-C-Kopplungsreaktion initiiert wird. Der Nachweis solcher C-C-Kopplungsprodukte aus der Lösung der katalytischen Reaktion mittels Massenspektrometrie ist für die unmittelbare Zukunft geplant.

Im Anschluss an die katalytischen Oxygenierungen wurde die von Cu**L1** vermittelte Hydroxylierung in einem stöchiometrischen Modus untersucht. Zwei Intermediate, die Bestandteil des katalytischen Zyklus sind, konnten isoliert und charakterisiert werden. Dabei wurde gezeigt, dass das Cu**L1**-System einem binuklearen Mechanismus folgt, obwohl der Katalysator ein mononuklearer Komplex ist. Somit ist dieses System das erste katalytische Tyrosinase-Modell, das auf einem mononuklearen Kupfer(I)komplex basiert. Aufgrund der analysierten Intermediate und der Kinetik des Hydroxylierungsschrittes, die eine Abhängigkeit 1. Ordnung von der Kupferkonzentration aufzeigte, wurde ein Mechanismus für den Katalysezyklus postuliert und mit den reaktiven Zyklen der Tyrosinase verglichen.

Die Beobachtung, dass durch Zugabe des phenolischen Substrates das Chinon zusammen mit einem Äquiv. Wasser freigesetzt werden kann, ist von interessanter Bedeutung für das Enzym. Bislang galt in der Literatur das Paradigma, dass im Monophenolase-Zyklus der Tyrosinase (siehe Abbildung I.1.13) Sauerstoff als Peroxid an die Deoxy-Form bindet und anschließend das phenolische Substrat an diese Oxy-Form koordiniert.^[58] Diese Annahme wirft allerdings die Frage auf, warum die Tyrosinase bei einem freien Phenol ausschließlich die physiologische *o*-Hydroxylierung vermittelt, in niedermolekularen Kupfer-Modellsystemen jedoch immer unphysiologische, radikalvermittelte C-C- und C-O-Kopplungsprodukte entstehen, wenn ein Phenol mit einem Peroxidkupfer(II)-Intermediat umgesetzt wird (vergleiche I.7.1). Eine interne Base, die das Phenol bei der Annäherung an das aktive Zentrum des Enzyms deprotonieren könnte, findet sich bislang nicht.^[55]

Biomimetische Kupfermodellkomplexe: I.7 Katalytische Tyrosinase-Modellsysteme

Bei Betrachtung von Abbildung I.7.18 wird deutlich, dass im Cu(I)**L1**-System die Anbindung des Phenols mit der Abspaltung des Catecholats als Chinon verbunden ist, wobei das koordinierende Phenol durch das verbrückende Hydroxid von **4** deprotoniert wird unter Ausbildung von Wasser.

Ein analoger Mechanismus in der Tyrosinase würde zum einen eine interne Base in der Umgebung des aktiven Zentrums für die Deprotonierung des Substrates unnötig machen, zum anderen nahelegen, dass das Phenol nicht an die Oxy- sondern die Deoxy-Form bindet. Zur Zeit werden Experimente durchgeführt, um diese Annahme zu belegen.^[148]

Des Weiteren wurde basierend auf dem **L1**-System das Konzept des biomimetischeren Liganden **LS1** (Abbildung I.7.26, links) entwickelt, der anstelle eines Pyridins ein Imidazol trägt und somit näher an der Konstitution des aktiven Zentrums der Tyrosinase ist, in dem jedes Kupferion durch drei Histidine koordiniert wird. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass das **LS1**-System im Gegensatz zu Cu**L1** eine starke interne Base aufweist, deren Einfluss auf die Katalyse zu untersuchen ist. Um die Basizität dieser Imidazolfunktion zu verändern und das stickstoffgebundene Proton des neutralen Liganden zu ersetzen, wurde das Konzept des *N*-methylierten Liganden **LS1**^{*} entwickelt (Abbildung I.7.26, rechts). Die Synthese und Untersuchung dieser beiden Systeme sind Thema der Bachelorarbeit von cand. Chem. Svenja Harm, die im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde. Die Darstellung des Liganden **LS1** gelang, die des **LS1**^{*} bislang nicht. Das Cu**LS1**-System zeigte unter den Bulkowski-Bedingungen analog zu Cu(I)₂**BPIH** die katalytische Ausbildung einer Mischung aus DTBSQ· und DTBQ. Die Abgabe dieser Abschlussarbeit erfolgte im September 2010.

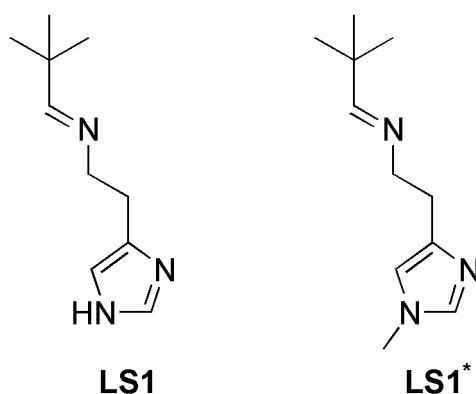


Abbildung I.7.26: Konzept der Liganden **LS1** (links) und **LS1**^{*} (rechts).

II Teil B - Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers mit schwingungsentkoppeltem, drehbarem Pulse-Tube Kryostaten

II.1 Einleitung

II.1.1 Infrarotspektroskopie in der Bioanorganik

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) gehört zusammen mit der Ramanspektroskopie zu den Methoden der Molekülspektroskopie, genauer gesagt der Schwingungsspektroskopie. In der Schwingungsspektroskopie wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 1 – 100 μm mit Materie untersucht, um Rückschlüsse auf die Struktur der analysierten Verbindung ziehen zu können.^[149]

Trifft Infrarotstrahlung auf eine Substanz, kommt es bei bestimmten Wellenlängen zu einer Anregung von Schwingungs- und damit einhergehend von Rotationszuständen. Bei der IR-Spektroskopie werden Schwingungen angeregt, die eine Veränderung des Dipolmoments des Moleküls verursachen (IR-Aktivität), bei der Raman-Spektroskopie hingegen diejenigen Schwingungen, die eine Veränderung der Molekülpolarisierbarkeit bewirken (Raman-Aktivität).

Das sogenannte Alternativverbot besagt, dass bei einem Molekül mit Symmetriezentrum eine Schwingung nur entweder Raman- oder IR-aktiv sein kann. Eine Raman-aktive Schwingung ist also IR-inaktiv und umgekehrt. Deshalb werden die beiden Methoden der Schwingungsspektroskopie bevorzugt komplementär eingesetzt, da in den meisten Fällen eine vollständige schwingungsspektroskopische Charakterisierung einer Substanz nur unter Einsatz beider Methoden möglich ist.

In der Bioanorganik gehören beide schwingungsspektroskopische Methoden zu den Standard-Analytikmethoden, mit deren Hilfe eine Vielzahl an strukturellen Informationen gewonnen werden kann. Reaktive Intermediate, die oftmals nur bei tiefen Temperaturen und in Lösung stabil sind, wurden bislang allerdings fast ausschließlich mit der Raman-Spektroskopie als einzige der beiden Schwingungsspektroskopien untersucht. Der Hauptgrund dafür ist, dass es sich bei der IR-Spektroskopie um eine Absorptionsspektroskopie handelt und Lösungen mit dieser Methode nur in sehr geringen Schichtdicken vermessen werden

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.1 Einleitung

können, da Schichtdicken von über 0.5 mm bereits eine Totalabsorption durch das Lösungsmittel verursachen können im Infrarotbereich. Die Raman-Spektroskopie als streuspektroskopische Methode kann hingegen problemlos zur Messung von Lösungen in Standardschichtdicken von 1 – 10 mm eingesetzt werden.

Zur Erzeugung reaktiver Intermediate muss – insbesondere in der Sauerstoffaktivierung durch Kupferkomplexe – oftmals ein Gas (z.B. Sauerstoff) in die zu untersuchende Lösung eingeleitet werden. Das stellt den Spektroskopiker jedoch bei der IR-Spektroskopie aufgrund der sehr niedrigen Schichtdicken vor zusätzliche apparative Probleme. Es können somit nur sehr dünne Kanülen für die Gaseinleitung genutzt werden. Auch ist es schwierig, eine gute Durchmischung der Probe zu erreichen, die über die Vermischung durch das hindurchströmende Gas hinausgeht, da kein Magnetührstab in die dünne Küvette passt. Küvetten in diesen Schichtdicken, die zusätzlich für die Einleitung von Gasen geeignet sind und an der Probenstange des Kryostaten befestigt werden können, gibt es nur als teure Spezialanfertigungen zu kaufen.

Neben weiteren technischen Problemen beim Aufbau eines Tieftemperatur-IR-Spektrometers (siehe Kapitel II.1.3) stellt also die Messmethode an sich bei Proben in Lösungsmitteln bereits ein Problem dar. Deshalb wurde bislang in der Literatur die Infrarot-Spektroskopie nur selten zur Charakterisierung von reaktiven Intermediaten eingesetzt. Der Einsatz der Raman-Spektroskopie als einzige schwingungsspektroskopische Methode liefert zwar wertvolle, jedoch immer nur unvollständige strukturelle Informationen über die gemessene Substanz.

Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit mit der reizvollen Aufgabe, die Schwierigkeiten beim Aufbau eines Tieftemperatur-Fourier-Transform-IR-Spektrometers und bei der Messung von Proben in Lösungsmitteln zu lösen, um die zweite schwingungsspektroskopische Methode für die Untersuchung reaktiver Intermediate, wie sie in der Cu-O₂-Chemie auftreten, verfügbar zu machen.

II.1.2 Fourier-Transform Technik

Die Fourier-Transform (FT) Technik wurde gegen Ende des 19. Jahrhunderts von Michelson eingeführt.^[150-152] In den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde diese Technik weiterentwickelt, so dass die ersten kommerziell erhältlichen FT-Spektrometer gefertigt wurden. Heutzutage stehen moderne FT-Spektrometer zur Verfügung, mit denen in hoher Auflösung und exzellenter Qualität gemessen werden kann. Das Herzstück eines FT-IR-Spektrometers ist das sogenannte Michelson-Interferometer, das in Abbildung II.1.1 schematisch dargestellt ist und das Phänomen der Interferenz ausnutzt.

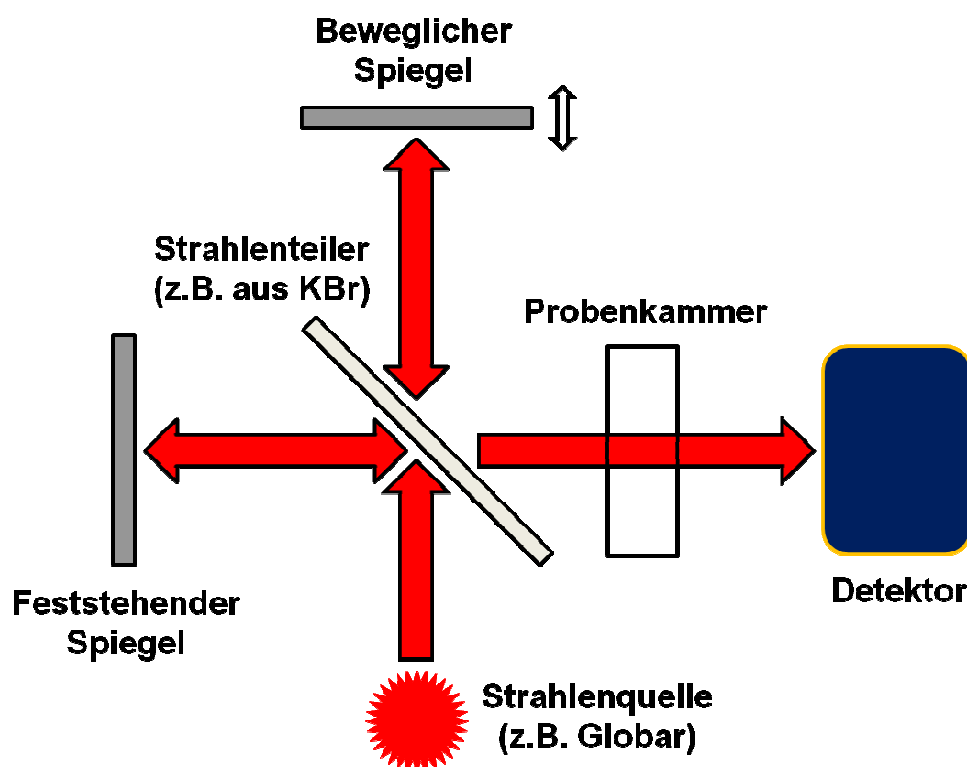


Abbildung II.1.1: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.

Ein Parallelstrahl trifft ausgehend von der Strahlenquelle auf einen Strahlenteiler aus einem geeigneten durchlässigen Material wie Kaliumbromid, das so beschichtet ist, dass die Hälfte der einfallenden Strahlung reflektiert wird. Die Hälfte der Strahlung gelangt also zum feststehenden Spiegel, die andere Hälfte zum beweglichen Spiegel. Auf demselben Weg läuft die Strahlung zurück zum Strahlenteiler, wo sie wieder zu einem Strahl zusammengeführt wird Richtung Detektor. Die andere Hälfte der Strahlung gelangt wieder zurück zur Strahlenquelle.

Je nachdem, wie sich die Weglängen von der Strahlenquelle zu den beiden Spiegeln zu einander verhalten, kommt es entweder zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz der monochromatischen Strahlung. Sind die beiden Distanzen exakt gleich oder unterscheiden sie sich um ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, so kommt es zu konstruktiver Interferenz, also Helligkeit. Unterscheidet sich der Weg um ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge, erfolgt Auslöschung, also destruktive Interferenz. Wird nun die Position des beweglichen Spiegels auf die Strahlenquelle zu- oder von ihr wegbewegt, nimmt der Detektor also Strahlung mit wechselnder Intensität wahr.

Deshalb erfolgt die Aufnahme eines Spektrums in zwei Schritten. Zunächst wird ohne Probe das Interferogramm aufgenommen und mittels Fourier-Transformation in das Hintergrundspektrum überführt. Anschließend wird mit der gleichen Methode das Proben-Interferogramm gemessen, Fourier-transformiert und durch das Untergrundspektrum dividiert, so dass ein Transmissionsspektrum erhalten wird.

Gegenüber der dispersiven Spektroskopie weist die FT-Technik im Infrarotbereich überwiegend fünf Vorteile auf:^[149]

1. Es wird sofort das gesamte Spektrum über der Frequenz erhalten, wohingegen man in einem Dispersionsspektrometer gewöhnlich das Beugungsgitter im Verlauf der Aufnahme wechseln muss, da die meisten Gitter nicht den gesamten Messbereich abdecken.

2. Multiplex-Vorteil (Fellgett-Vorteil):

Im Vergleich zu einem Monochromator, in dem alle Wellenlängen nacheinander detektiert werden, ist die Aufnahmezeit eines Interferometers, bei dem der gesamte Wellenlängenbereich gleichzeitig gemessen werden kann, deutlich kürzer, um ein Spektrum mit derselben Empfindlichkeit und Auflösung zu erhalten. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird mit \sqrt{N} der aufsummierten Spektren besser.^[153]

3. Lichtleitwert-Vorteil (Jaquinot-Vorteil):

Bei identischer spektraler Auflösung ist der Lichtleitwert eines FT-Spektrometers mit kreisförmigen Blenden im allgemeinen höher als der eines dispersiven Spektrometers, das mit zwei Spalten innerhalb des Monochromators ausgestattet ist. Bei identischem

Auflösungsvermögen ist der optische Leitwert eines FT-Interferometers etwa um zwei Zehnerpotenzen höher als bei Gitterspektrometern.^[154]

4. Connes-Vorteil:

Die Frequenzskala eines FT-Spektrometers ist an die Interferenzmaxima eines Helium-Neon-Lasers geknüpft, der die Position des beweglichen Spiegels bestimmt und eine interne Referenz für jedes Interferogramm liefert. Da man die Frequenz des Lasers mit hoher Genauigkeit kennt, kann auch die Spiegelposition und somit die Wellenzahl sehr genau bestimmt werden. Deshalb ist die Wellenzahl- bzw. Frequenzstabilität von Spektren, die auf einem Interferometer gemessen wurden, deutlich höher als die der dispersiven Geräte.^[155]

5. Während in einem Dispersionsspektrometer die Auflösung abhängig vom Winkel ist, unter dem der Strahl auf das Gitter oder Prisma trifft, so ist das Auflösungsvermögen eines FT-Gerätes über den gesamten Spektralbereich konstant.

Die Auflösung $\Delta\nu$ eines FT-Spektrometers hängt wie folgt vom Spiegelweg δ ab: $\Delta\nu = \delta$. Somit muss der Spiegel für eine Auflösung von 1 cm^{-1} um 1 cm verschoben werden. Das Auflösungsvermögen ist also durch die Möglichkeit, genaue Lager für die gleichmäßige Spiegelbewegung über eine entsprechend lange Strecke anzufertigen, begrenzt.

Des Weiteren ist der Anteil an Streustrahlung vernachlässigbar klein in FT-Spektrometern, da die Probe meist hinter dem Interferometer positioniert ist.

II.1.3 Konzeption des Aufbaus

Durch diese Arbeiten sollte ein kommerzielles Vakuum-FT-IR-Spektrometer vom Typ Bruker IFS 66/v mit einem closed-cycle Helium-Kryostaten der Firma Cryovac so verbunden werden, dass sich die Probenkammer des Kryostaten im Strahlengang des Spektrometers befindet. Hierbei galt es jedoch, eine Reihe weiterer Anforderungen zu erfüllen:

- Die Verbindung zwischen IR-Gerät und dem Kryostaten muss unter Vakuum erfolgen, da dieses Spektrometer das Wasser und CO₂ aus der Luft (beides IR-aktive Verbindungen) durch Vakuum aus der Probenkammer entfernt.
- Anlegen des Vakuums im IR-Spektrometer darf allerdings nicht dazu führen, dass das Gerät und der Kryostat sich relativ zu einander bewegen, da sich sonst die Probenkammer des Kryostaten nicht mehr im Strahlengang des Spektrometers befindet.
- Die Vibrationen des in Betrieb genommenen Kryostaten dürfen sich nicht auf das Spektrometer übertragen, da sonst unerwünschte „spikes“ in den Spektren auftreten. Folglich muss eine Schwingungs-Entkopplung erreicht werden.
- Der Kryostat soll drehbar um die Probenkammer als Mittelachse gelagert werden, da es im Kryostaten zwei verschiedene Fenstersätze für MIR und FIR gibt, die senkrecht zu einander stehen.

Die einzelnen Baugruppen, die zur Lösung dieser Probleme benötigt und konstruiert wurden, werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

Sämtliche schematischen Zeichnungen der Bauteile und -gruppen in den nachfolgenden Kapiteln sowie die Bauableitungen im Anhang IV.9 wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Ralf Suren mit Hilfe des Programmes Inventor Professional 9.0 der Firma Autodesk angefertigt.

II.2 Konstruktion der Baugruppen

Der Gesamtaufbau des fertig konstruierten Tieftemperatur-FT-IR-Aufbaus ist in Abbildung II.2.1 und Abbildung II.2.2 schematisch dargestellt.

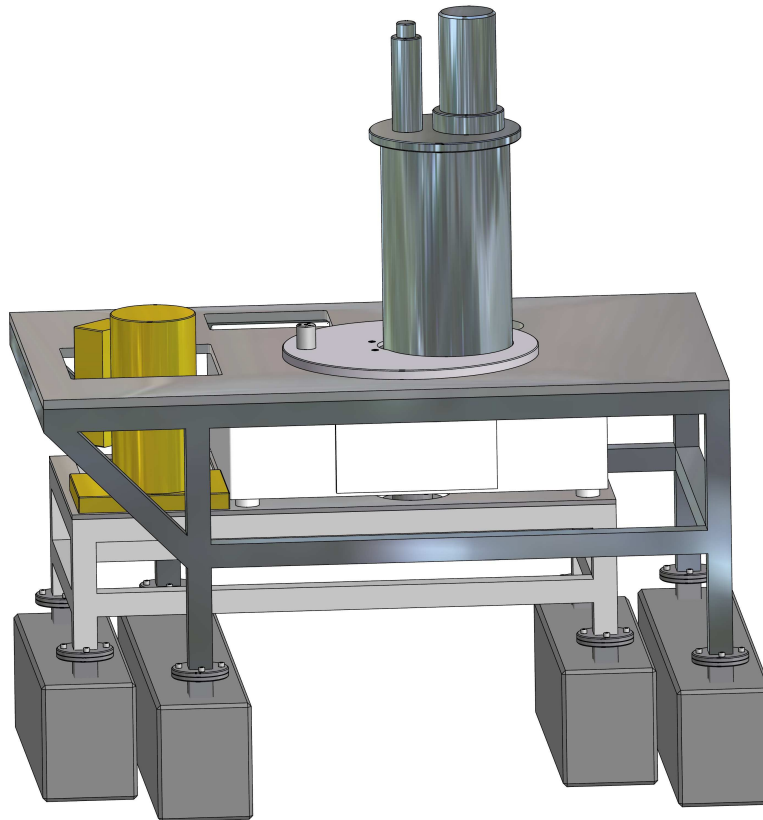


Abbildung II.2.1: Gesamtaufbau des fertigen drehbaren, schwingungsentkoppelten Vakuum-Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers, perspektivische Ansicht.

Damit die Probenkammer des Kryostaten überhaupt in das Gerät eingeführt werden konnte, musste zunächst ein neuer Deckel für den Probenraum des Spektrometers angefertigt werden, der ein Loch für die Durchführung der Probenstange aufwies (siehe II.2.1).

Um die benötigte Schwingungsentkoppelung von IR-Gerät und Kryostat zu erreichen, wurden als Lager für die beiden Komponenten separate Tische aus Edelstahl angefertigt. Um die Übertragung von Vibrationen auf das Spektrometer auf ein Minimum zu reduzieren, wurden diese Tische mit schweren Betonfüßen versehen und auf 2 cm dicke Styroporplatten gestellt. Die Höhen der beiden Tische wurden auf einander abgestimmt, so dass der Strahlengang des Spektrometers durch die Probenkammer des Kryostaten fällt. Eine Feinabstimmung der Höhe des Spektrometers wurde durch Unterlegen von dünnen Aluminiumplatten unter die Füße des Gerätes erreicht, bis die Amplitude des Signals am Detektor maximal war.

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.2 Konstruktion der Baugruppen

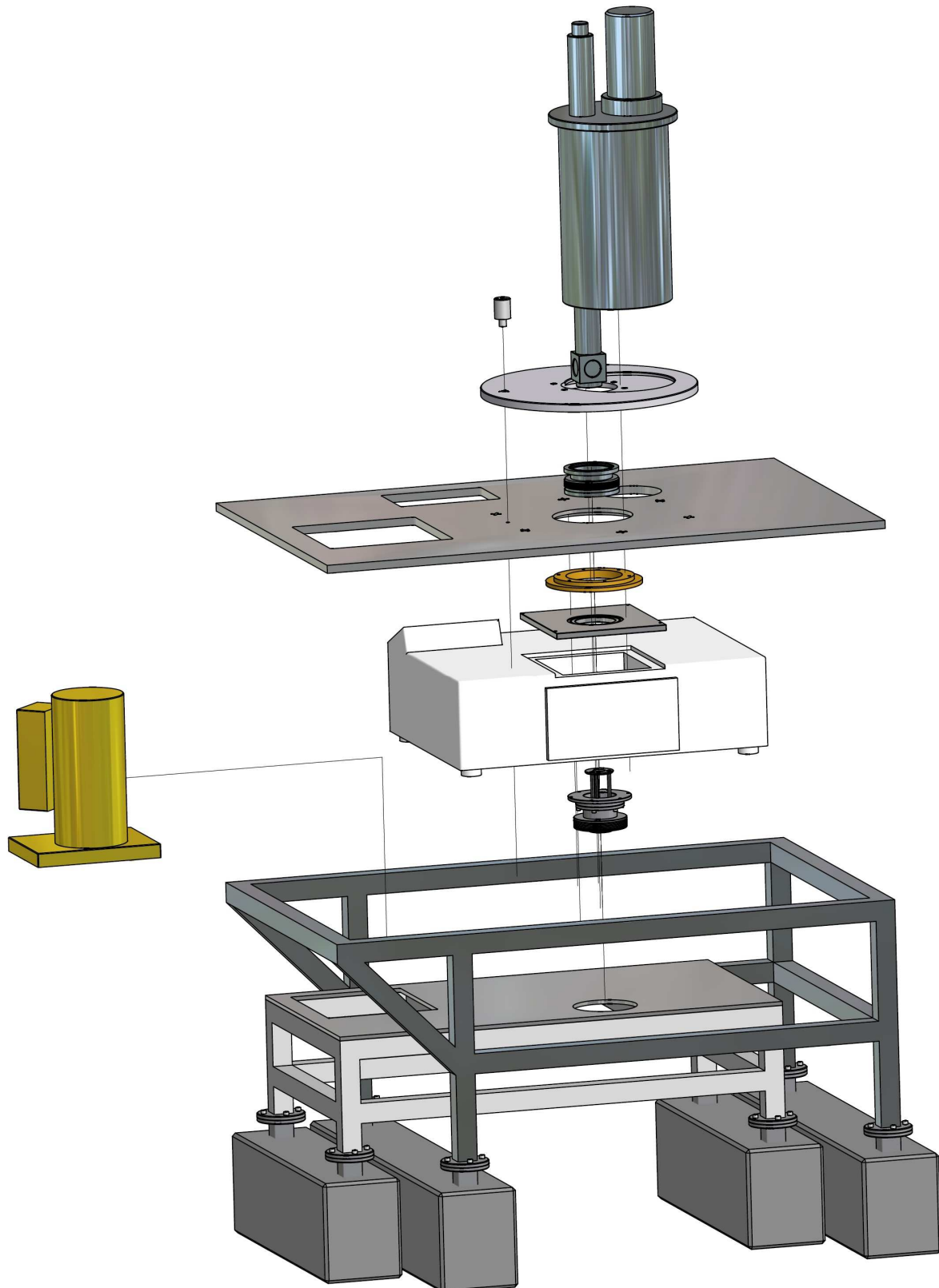


Abbildung II.2.2: Gesamtaufbau des fertigen drehbaren, schwingungsentkoppelten Vakuum-Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers, Explosionszeichnung.

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.2 Konstruktion der Baugruppen

Der Tisch für den Kryostaten wurde mit einem kugelgelagerten Drehteller versehen, in den der Kryostat eingelassen werden konnte. Der Drehteller, dessen Mittelachse genau durch den Strahlengang des Spektrometers läuft, kann in vier Positionen, die jeweils durch Drehungen um 90° erreicht werden, mit einem Messingstift verankert werden. Diese Positionen sind so gewählt, dass in ihnen der Meßstrahl durch die MIR- bzw. FIR-Probenfenster des Kryostaten fällt. Da sich die Platte des Kryo-Tischs über dem IR-Gerät befindet, wurden Bereiche der Tischplatte dort ausgeschnitten, wo für die Benutzung des Gerätes wichtige Bereiche (Bedien-Elemente, Anzeigen, Strahlenteiler des Interferometers) erreicht werden müssen.

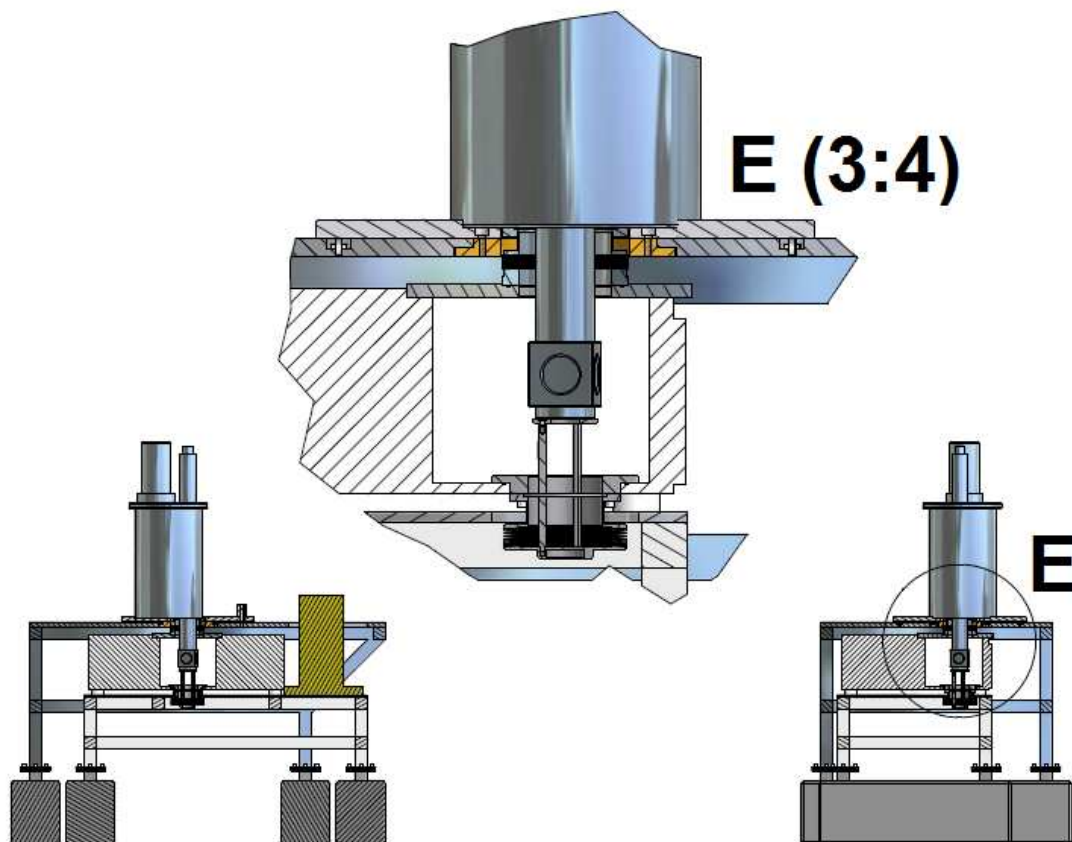


Abbildung II.2.3: Schnittzeichnungen der drehbaren Vakuumverbindung in Front- (links unten) und Seitenansicht (rechts unten); oben: Vergrößerung der Probenkammer.

Die Vakuumverbindung zwischen Spektrometer und Kryostat (siehe Abbildung II.2.3) wurde über einen Membranbalg aus Edelstahl der Firma Mewasaflex hergestellt, der (gedichtet mit einem O-Ring) an die Unterseite des Kryostaten geschraubt wurde. Die Unterseite des Membranbalges liegt in einer Vertiefung des neu gefertigten Deckels auf einem O-Ring auf und saugt sich bei Anlegen von Vakuum im IR-Spektrometer fest, so dass eine Vakuumverbindung zwischen Spektrometer und Kryostat hergestellt wird.

Da der Membranbalg flexibel ist, führt das Vakuum jedoch dazu, dass dieser sich zusammenzieht und somit das Spektrometer anhebt und Richtung Kryostat bewegt. Um dieses

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.2 Konstruktion der Baugruppen

zu verhindern, wurde ein konstruktionsgleicher zweiter Membranbalg unterhalb des Gerätes montiert und mit einem Edelstahlgestänge versehen, auf dem die Unterseite des Probenrohrs vom Kryostaten aufliegt. Bei Anlegen von Vakuum ziehen sich damit beide Membranbälge symmetrisch zusammen und kompensieren somit einander. Das Gestänge zwischen unterem Balg und dem Kryostatenprobenrohr verhindert, dass sich Spektrometer und Kryostat einander annähern können.

Die Probenkammer befindet sich somit auch bei angelegtem Gerätevakuum in einem kräftefreien Zustand im Strahlengang des Spektrometers.

II.2.1 Konstruktion des Spektrometerdeckels

Um eine Einführung des Kryostaten in das IR-Spektrometer zu ermöglichen, wurde ein neuer Deckel für das IR-Gerät angefertigt, der ein Loch mit einem Durchmesser von 120 mm enthielt (siehe Abbildung II.2.4).

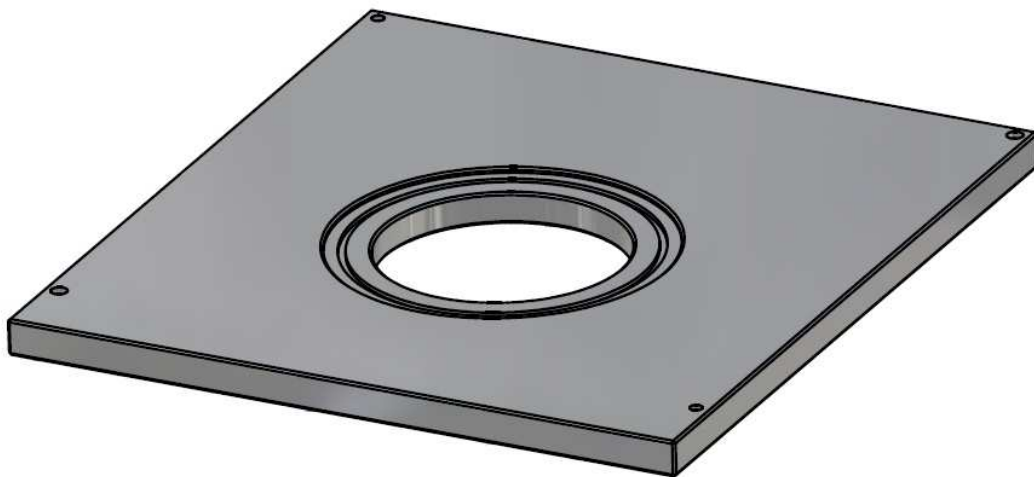


Abbildung II.2.4: Neuanfertigung des Spektrometerdeckels, perspektivische Ansicht.

Des Weiteren wurde als Dichtfläche für den oberen Membranbalg eine kreisförmige Vertiefung ausgefräst, in die eine kreisförmige Nut zur Aufnahme eines Dichtungs-O-Ringes eingearbeitet war. So kann sich der untere Flansch des oberen Balges bei Anlegen des Gerätevakuum selbsttätig auf dieser Dichtfläche festsaugen.

Das Spektrometer mit eingebautem neuem Deckel ist in Abbildung II.2.5 dargestellt.

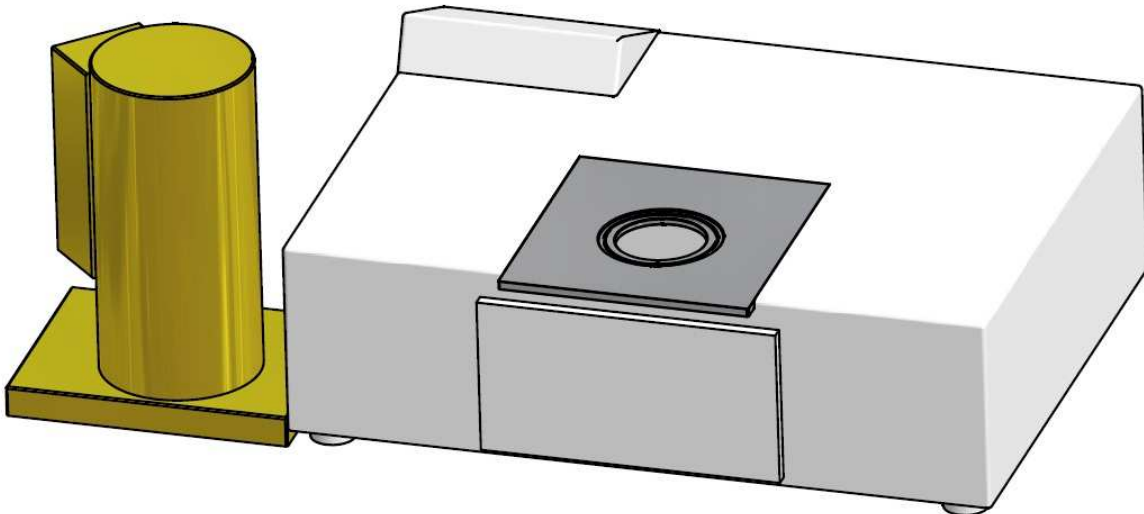


Abbildung II.2.5: Neuer Deckel nach Einbau im Spektrometer, perspektivische Ansicht.

II.2.2 Konstruktion des unteren Tisches für das IR-Spektrometer

Das Bruker FT-IR-Spektrometer wurde auf einem Edeltisch gelagert, dessen Rohrgestellkonstruktion in Abbildung II.2.6 dargestellt ist.

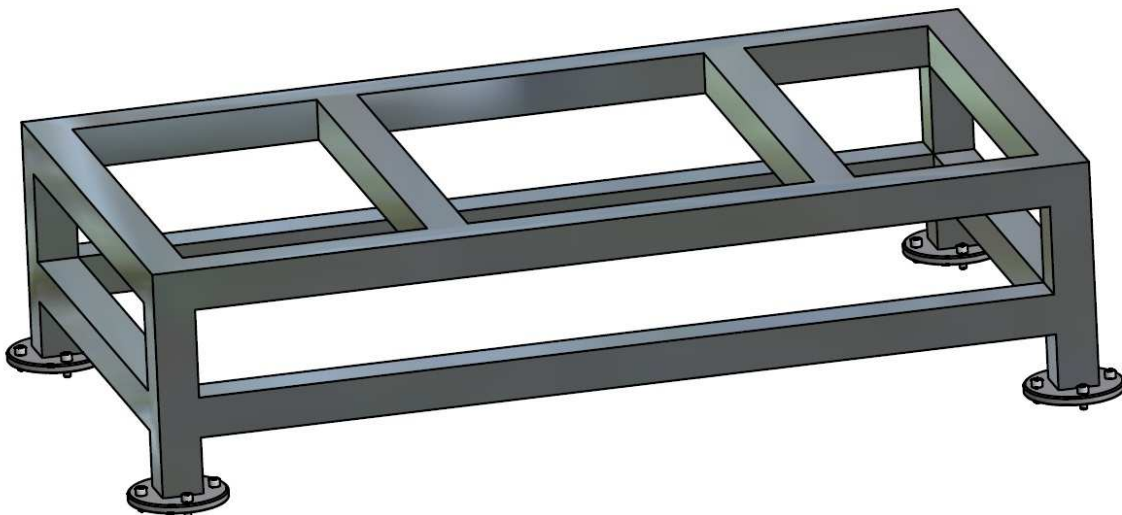


Abbildung II.2.6: Rohrgestell der unteren Tischkonstruktion, perspektivische Ansicht.

Das Gerüst besteht aus 50 mm Edelstahlkantröhren, die durch Verschweißen mit einander verbunden wurden. Der obere Rahmen, auf den die Tischplatte geschraubt wurde, enthält als Verstärkung zwei Querstreben, die eine zusätzliche Vibrationsdämpfung der Tischplatte ermöglichen. Unter das Gerüst wurden vier Edelteller geschweißt, die die Verbind-

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.2 Konstruktion der Baugruppen

dung des Gerüsts mit zwei Betonsockeln (siehe Abbildung II.2.7) als Fundament ermöglichen.

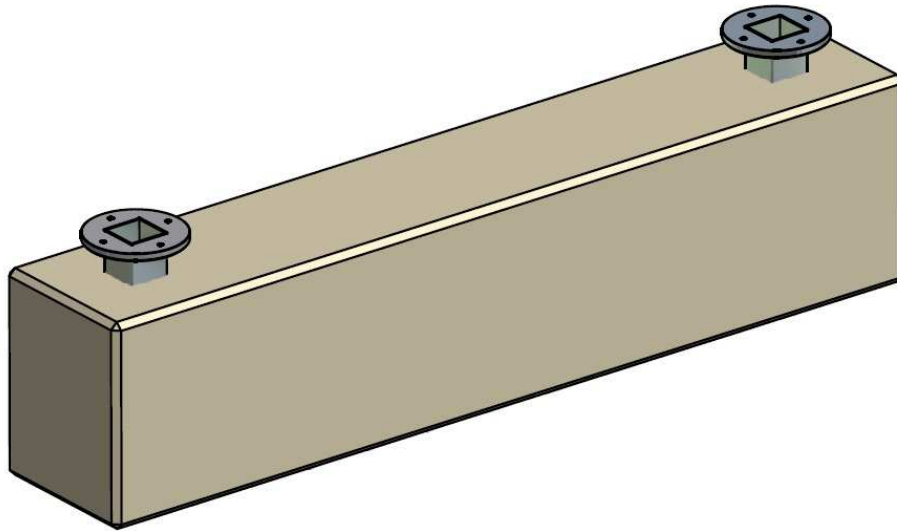


Abbildung II.2.7: Betonfuß als Fundament für den Tisch des IR-Spektrometers, perspektivische Ansicht.

Die schweren Betonfüße verleihen der Konstruktion Stabilität und somit eine bessere Schwingungsdämpfung. Um die Aufnahme von Schwingungen weiter zu reduzieren, wurden die Betonsockel auf 20 mm starken Styroporplatten gelagert.

Im Anschluss an das Fundament und das Edelstahlgerüst des Tisches wurde die Tischplatte konstruiert, die in Abbildung II.2.8 dargestellt ist.

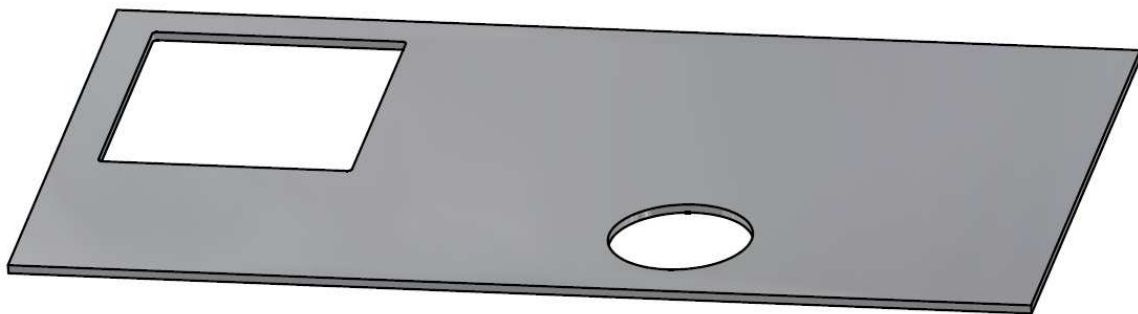


Abbildung II.2.8: Tischplatte der unteren Tischkonstruktion, perspektivische Ansicht.

Die Platte wurde aus 10 mm starkem Aluminium gefertigt und mit zwei Aussparungen versehen. Eine kreisförmige Aussparung dient als Durchführung für die untere Membranbalg-Konstruktion, eine rechteckige Aussparung ermöglicht die Durchführung von Schlauchverbindungen und Kabeln.

Die technischen Zeichnungen für die untere Tischkonstruktion befinden sich in den Anhängen IV.9.9 – IV.9.11.

II.2.3 Konstruktion des oberen Tisches für den Kryostaten

Auch der Kryostat der Firma Cryovac wurde auf einer eigenen Tischkonstruktion gelagert, deren Gestell in Abbildung II.2.9 dargestellt ist.



Abbildung II.2.9: Rohgestell der oberen Tischkonstruktion ohne Edelstahlsteller, perspektivische Ansicht.

Der Rahmen wurde analog zum unteren Tisch aus 50 mm Edelstahl-Kantrohren gefertigt und mit vier Edelstahlfüßen für die Verbindung mit Betonfundamenten (wiederum auf 20 mm Styroporplatten gelagert) versehen. Der Überhang des oberen Rahmens am linken Rand wurde mit Diagonalstreben abgestützt.

Die Tischplatte wurde bei dem Kryostatentisch jedoch aus 20 mm Edelstahl angefertigt und mit vier Aussparungen versehen (siehe Abbildung II.2.10). Eine rechteckige Aussparung im linken vorderen Bereich der Tischplatte wurde für das Bolometer des Spektrometers eingefügt, ein weiterer rechteckiger Einschnitt im hinteren Bereich der Tischplatte für das Bedienelement des Spektrometers. Zusätzlich wurden zwei kreisförmige Aussparungen eingearbeitet: eine größere für die Drehtellerkonstruktion und die Durchführung des Kryostatenprobenrohrs sowie eine kleinere für den Wechsel des Strahlenteilers im Michelson-Interferometer. Kreisförmig rings um den runden Ausschnitt für die Drehtellerkonstruktion wurden sechs Einschnitte für die Aufnahme von Kugellagern vorgenommen.

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.2 Konstruktion der Baugruppen

det, verschraubt. So wurde die Drehbarkeit des Tellers, in den eine kreisförmige Vertiefung für die Aufnahme des Kryostaten eingefräst worden war, unter minimaler Verkippung erreicht. Ein Haltebolzen ermöglicht die Arretierung der Konstruktion in den gewünschten Ausrichtungen der MIR- und FIR-Fenster nach Drehung um jeweils 90 °.

Die technischen Zeichnungen für die obere Tischkonstruktion befinden sich in den Anhängen IV.9.1 – IV.9.8.

II.2.4 Obere Membranbalgkonstruktion

Um die Vakuumverbindung zwischen Spektrometer und Kryostat herzustellen, wurde ein Edelstahlmembranbalg der Firma Mewasaflex verwendet (siehe Abbildung II.2.12), an dessen Oberseite ein Edelstahlflansch und an dessen Unterseite eine Flanschplatte geschweißt waren. Der obere Flansch wurde (gedichtet mit einem O-Ring) an die Unterseite des Kryostaten geschraubt. Die untere Flanschplatte lag in einer Vertiefung des neu gefertigten Deckels auf einem O-Ring auf und saugte sich bei Anlegen von Vakuum im IR-Spektrometer fest, so dass eine Vakuumverbindung zwischen Spektrometer und Kryostat hergestellt wurde.

Die technische Zeichnung des oberen Membranbalges befindet sich in Anhang IV.9.12.



Abbildung II.2.12: Obere Membranbalgkonstruktion, perspektivische Ansicht.

II.2.5 Untere Membranbalgkonstruktion

Gegenüber dem oberen Membranbalg, der als Vakuumverbindung zwischen Spektrometer und Kryostaten dient, wurde eine Konstruktion mit einem baugleichen Membranbalg (siehe Abbildung II.2.13) vakuumdicht von unten an das Spektrometer geschraubt.

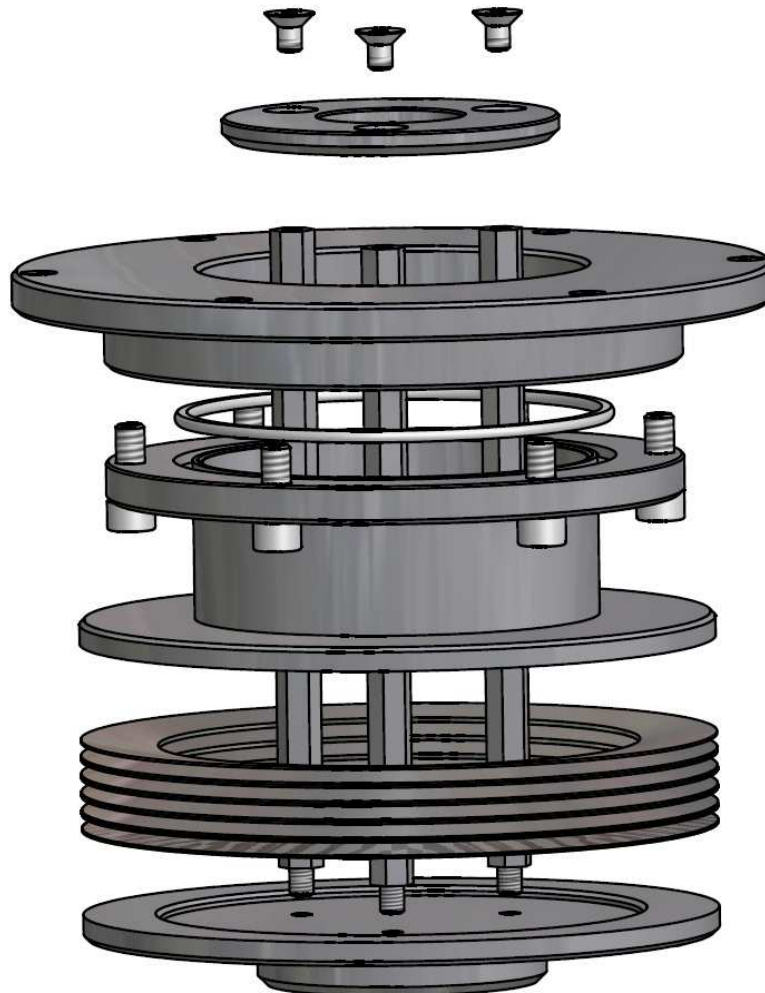


Abbildung II.2.13: Untere Membranbalgkonstruktion, Explosionszeichnung.

Die untere Balgkonstruktion besteht analog zum oberen Balg aus einem oberen Flansch und einem angeschweißten Membranbalg aus Edelstahl. Anstelle der unteren Flanschplatte wurde jedoch ein abschließender Boden an die Unterseite des Membranbalges geschweißt. Um die untere Membraneinheit mit dem Gerät verbinden zu können, wurde eine Flanschplatte konstruiert, die (über einen O-Ring gedichtet) in den Boden der Probenkammer des IR-Spektrometers geschraubt wurde. Die Unterseite der Flanschplatte war mit Gewindebohrungen versehen, in die die Membraneinheit (über einen O-Ring gedichtet) verschraubt wurde.

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.2 Konstruktion der Baugruppen

In den Boden wurden drei Sechskantrohre eingeschraubt, auf die ein Stützteller montiert wurde. Auf diesem Teller lag die Unterseite des Kryostaten auf. Bei Anlegen des Gerätevakuum ziehen sich beide Membranbälge gleichmäßig zusammen, so dass sich der Druck, mit dem der Kryostat von oben auf den Stützteller wirkt, und der Gegendruck, den das Gestänge von unten auf den Kryostaten ausübt, kompensieren. Die Probenkammer des Kryostaten befindet sich somit weiterhin im Strahlengang des Spektrometers in einem kräftefreien Zustand.

Die technischen Zeichnungen für die untere Membraneinheit befinden sich in den Anhängen IV.9.13 – IV.9.18.

II.3 Probleme beim Kühlvorgang

Nachdem das Tieftemperatur-IR-Setup erfolgreich aufgebaut worden war, wurde die Apparatur in Betrieb genommen und versuchsweise mit einer Pille einer KBr-Verreibung von KSCN als einfache und bekannte Probensubstanz heruntergekühlt. Vorab wurden das Hauptvakuum des Kryostaten und das Probenrohr mit einer Turbomolekularpumpe über Nacht evakuiert. Unmittelbar vor Beginn des Kühlvorgangs wurde das Probenrohr dreimal mit Helium gespült und mit Helium als Kontaktgas befüllt ($p = 1013 \text{ mbar}$).

Die Temperatur wurde beim Kühlen über zwei Temperaturfühler verfolgt, von denen einer an der Probenstange nahe der Probe befestigt war, der andere im Hauptvakuum. Bei Unterschreiten der 100 K-Grenze an den beiden Sensoren wurde das Ventil zwischen Hauptvakuum und Pumpe geschlossen, um zu verhindern, dass durch den Kryo-Effekt Öl aus der Pumpe in den Kryostaten gelangt. Das MIR-Spektrum von KSCN in KBr bei $T = 45 \text{ K}$, das einen erfolgreichen Aufbau des Tieftemperatur-Setups belegt, ist in Abbildung II.3.1 gezeigt.

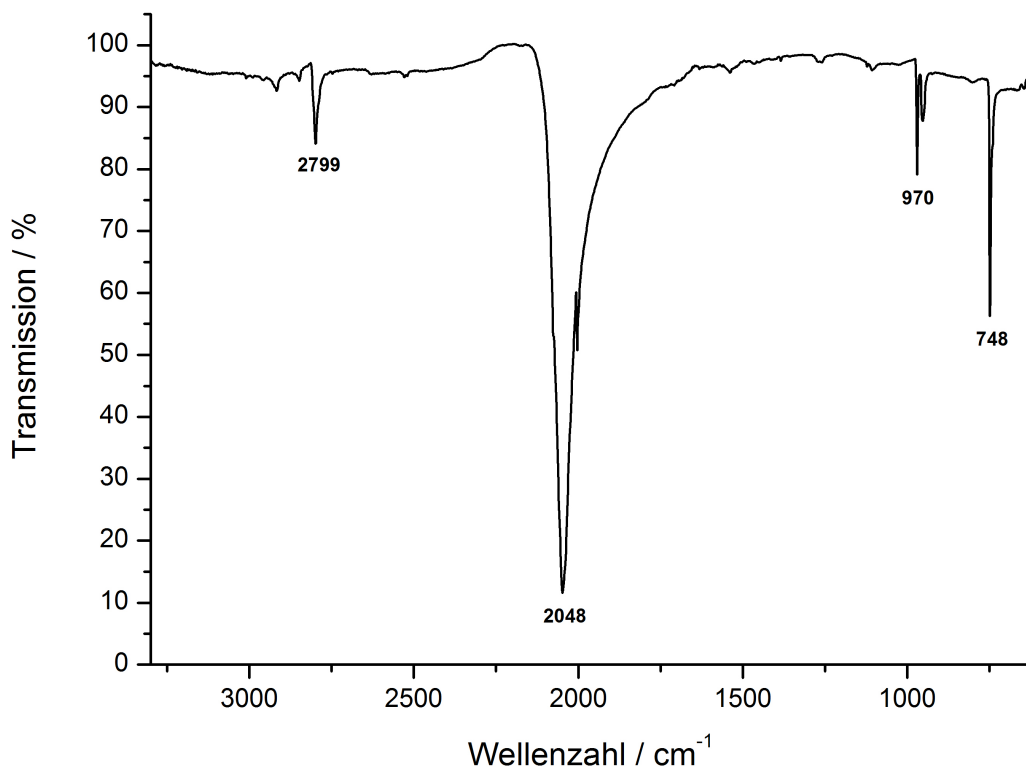


Abbildung II.3.1: MIR-Spektrum von KSCN in KBr, $T = 45 \text{ K}$, $p(\text{Helium}) = 100 \text{ mbar}$.

Es konnten Temperaturen von ca. 20 K erreicht werden, jedoch wurde bereits nach wenigen Minuten bei $T = 20 \text{ K}$ Wasser im IR-Spektrum detektiert, was zu einem stetigen Temperaturanstieg und schließlich durch Kondensation von Wasser auf den inneren

Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers: II.3 Probleme beim Kühlvorgang

Kryostaten-Fenstern zum Zusammenbruch des Hauptvakuums führte. Da sich der Kryostat zu Beginn des Kühlvorgangs unter Hochvakuum befunden hatte, war die wahrscheinlichste Erklärung für das detektierte Wasser ein Vakuumleck.

Deshalb wurden zu allererst die Schrauben der äußeren MIR- und FIR-Fenster nachgezogen. Anschließend wurde erneut heruntergekühlt, der unerwünschte Temperaturanstieg nach Erreichen der 20 K-Grenze begann 30 min später als vor dem Nachziehen der äußeren Fenster. Trotz dieser Besserung war also immer noch ein Vakuumleck vorhanden.

Nach eingehendem Studium der Konstruktionspläne des Kryostaten wurden die äußeren Polyethylen-Fenster für die FIR-Messungen als mögliches Vakuumleck bei tiefen Temperaturen ausgemacht. Zur Überprüfung dieser These wurden die Polyethylenfenster ausgebaut und durch baugleiche polierte Edelmetallscheiben (Durchmesser 40 mm) ersetzt. Nach dieser Maßnahme konnte die Temperatur bei 20 K für 3 h gehalten werden, ohne Wasser nachweisen zu können im IR-Spektrum. Dass keine niedrigeren Temperaturen als 20 K erreicht werden konnten, erklärt sich mit der höheren Wärmeableitung durch Edelstahl als durch Polyethylen. Die äußeren Polyethylenfenster wurden also als eindeutiges Vakuumleck bei tiefen Temperaturen identifiziert.

Deshalb wurden die werkseitig gelieferten äußeren Polyethylenfenster auf einer Seite vorsichtig nachgeschliffen, um eine bessere Dichtfläche zu erhalten. Anschließend wurden diese nachbearbeiteten Fenster wieder anstatt der Edelstahlscheiben in den Kryostaten eingesetzt, wobei die geschliffenen Flächen auf die vorher mit Silikonöl leicht gefetteten Dichtungs-O-Ringe aufgesetzt wurden. Erneutes Herunterkühlen des Kryostaten führte zu Temperaturen von 17 K, die für 2,5 h konstant gehalten werden konnten, bis wiederum Wasser auf den inneren Fenstern des Kryostaten abgeschieden wurde. Die Dichtigkeit konnte also erheblich verbessert werden, ist jedoch immer noch nicht endgültig optimiert.

Als weitere Lösungsmöglichkeit für das Problem wurden neu gefertigte, dickere Polyethylenfenster eingesetzt (siehe IV.9.19). Wichtig war, die Fenster von vornherein möglichst glatt anzufertigen, da es schwierig ist, Dichtflächen aus Polyethylen nach der Fertigung noch weiter nachzubearbeiten. Jedoch wurde auch mit den dickeren PE-Fenstern der Wassereinbruch bei tiefen Temperaturen nicht verhindert oder verringert.

Das Problem ist folglich das Material Polyethylen an sich, das bei tiefen Temperaturen Wasser hindurch diffundieren lässt. Eine weitere Schwachstelle des Kryostaten sind die inneren FIR-Fenster, die aus einer dünnen Mylar-Folie bestehen. Aufgrund der Konstruktion des Gerätes ist ein nachträglicher Umbau dieser Fenster jedoch nicht ohne Weiteres möglich.

II.4 Fazit

Im Rahmen dieser Dissertation gelang es, ein Bruker IFS 66/v FT-IR-Spektrometer mit einem drehbar gelagerten Pulse-Tube Kryostaten der Firma Cryovac schwingungsentkoppelt unter Vakuum zu verbinden.

Zu diesem Zwecke wurden zwei separate Edeltahltische angefertigt für Kryostat und Spektrometer, deren schwere Betonfüße auf Styroporplatten gelagert wurden, um die Übertragung von Schwingungen des Kryostaten auf das Spektrometer zu vermeiden.

Um die Einführung des Kryostaten in das Spektrometer zu ermöglichen, wurde ein neuer Deckel des Probenraums vom Spektrometer angefertigt, der mit einem Loch versehen war. Der Tisch für den Kryostat wurde mit einer kugelgelagerten Drehtellerkonstruktion versehen, um eine Drehung des Kryostaten in die MIR- bzw. FIR-Messposition zu ermöglichen. Die Vakuumverbindung erfolgte über zwei baugleiche, gegeneinander gerichtete Membranbälge, die sich unter Vakuum gleichmäßig zusammenziehen, so dass die Probenkammer des Kryostaten weiterhin im Strahlengang des Spektrometers bleibt.

Nach erfolgtem Aufbau wurde die Apparatur erfolgreich in Betrieb genommen. Die Problemstellungen der Schwingungsentkopplung, der Drehbarkeit und der Vakuumverbindung wurden mit der Apparatur gelöst, so dass IR-Messungen von KBr-Verreibungen bei tiefen Temperaturen unter Vakuum möglich sind.

Bei Temperaturen unter 20 K wurde jedoch Wasser im Gerät detektiert, was zu einem langsamen Zusammenbruch des Hauptvakuums und somit zu immer stärkeren Wassersignalen im Spektrum führte. Durch geeignete Experimente und Anfertigung von verschiedenen neuen Fenstern wurden die Polyethylenfenster als Quelle für das eindringende Wasser ausgemacht. Die Ursache für das Problem liegt also in der Konstruktion des Kryostaten an sich.

Da das Eindringen von Wasser jedoch erst bei sehr niedrigen Temperaturen geschieht, sollten Messungen von reaktiven Intermediaten dadurch nicht gestört werden, da diese in Lösung gemessen werden und Standardlösungsmittel wie Aceton oder Dichlormethan bereits bei 176 – 178 K gefrieren.

Für die Zukunft steht die Spezialanfertigung eines Reaktionsgefäßes mit Gaseinleitung an, aus dem durch Anlegen eines Überdrucks ein dünner Film in eine Messzelle mit geringer Schichtdicke gepresst werden kann, um solche Messungen in Lösung zu ermöglichen. Aufgrund der langwierigen Versuche, das Eindringen von Wasser in den Kryostaten zu verhindern, konnte dieses Ziel zum Abgabezeitpunkt noch nicht erreicht werden.

III Literatur

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4 ed., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [2] M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 334
- [3] P. Gamez, I. A. Koval, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2004**, 4079
- [4] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 43.
- [5] E. I. Ochiai, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 942.
- [6] H. D. Holland, *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Ocean*, Princeton University Press, Princeton, **1984**.
- [7] M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2344.
- [8] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 814.
- [9] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2817.
- [10] 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.
- [11] E. I. Solomon, J. W. Hare, D. M. Dooley, J. H. Dawson, P. J. Stephens, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 168.
- [12] E. T. Adman, R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Mol. Biol.* **1978**, 123, 35.
- [13] J. A. Tainer, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature* **1983**, 306, 284.
- [14] J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2541.
- [15] N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. Mcpherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, 350, 87.
- [16] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183.
- [17] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4546.
- [18] B. Kadenbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2635.
- [19] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, 376, 660.
- [20] M. Prudencio, A. S. Pereira, P. Tavares, S. Besson, I. Cabrito, K. Brown, B. Samyn, B. Devreese, J. Van Beeumen, F. Rusnak, G. Fauque, J. J. G. Moura, M. Tegoni, C. Cambillau, I. Moura, *Biochemistry* **2000**, 39, 3899.
- [21] R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2005**, 434, 177.
- [22] R. Balasubramanian, A. C. Rosenzweig, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 573.
- [23] A. S. Hakemian, K. C. Kondapalli, J. Telsner, B. M. Hoffman, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Biochemistry* **2008**, 47, 6793.
- [24] R. Balasubramanian, S. M. Smith, S. Rawat, L. A. Yatsunyk, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2010**, 465, 115.
- [25] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, 304, 864.
- [26] *Danke an Herrn Dr. T. Schweikardt für die Erstellung dieser Abbildung mit dem Programm YASARA.*
- [27] A. Crespo, M. A. Marti, A. E. Roitberg, L. M. Amzel, D. A. Estrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12817.
- [28] P. R. Ortiz de Montellano, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 289.
- [29] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8443.
- [30] K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Richard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6746.
- [31] P. Chen, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, 101, 13105.
- [32] J. P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2006**, 281, 3013.
- [33] K. Yoshizawa, N. Kihara, T. Kamachi, Y. Shiota, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3034.

III Literatur

- [34] N. Ito, S. E. V. Phillips, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *J. Mol. Biol.* **1994**, 238, 794.
- [35] M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **1988**, 263, 6074.
- [36] R. M. Wachter, M. P. Montague-Smith, B. P. Branchaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7743.
- [37] H. Decker, N. Hellmann, E. Jaenicke, B. Lieb, U. Meissner, J. Markl, *Integr. Comp. Biol.* **2007**, 47, 631.
- [38] H. Decker, F. Tuczek, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 392.
- [39] M. E. Cuff, K. I. Miller, K. E. van Holde, W. A. Hendrickson, *J. Mol. Biol.* **1998**, 278, 855.
- [40] B. Hazes, K. A. Magnus, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. J. Hol, *Protein Science* **1993**, 2, 597.
- [41] B. Salvato, M. Santamaria, M. Beltramini, G. Alzuet, L. Casella, *Biochemistry* **1998**, 37, 14065.
- [42] H. Decker, T. Rimke, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 25889.
- [43] T. Zlateva, P. DiMuro, B. Salvato, M. Beltramini, *Febs Letters* **1996**, 384, 251.
- [44] J. H. Golbeck, K. V. Cammarata, *Plant Physiol.* **1981**, 67, 977.
- [45] A. M. Mayer, *Phytochemistry* **2006**, 67, 2318.
- [46] W. S. Pierpoint, *Biochem. J.* **1969**, 112, 609.
- [47] B. J. Deverall, *Nature* **1961**, 189, 311.
- [48] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084.
- [49] F. Ho, S. Styring, *Photosyn. Res.* **2007**, 91, 180.
- [50] F. Ho, *Photosyn. Res.* **2008**, 98, 503.
- [51] A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Büldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, 4, 56.
- [52] Á. Sánchez-Ferrer, J. N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta, Prot. Struct. Mol. Enzym.* **1995**, 1247, 1.
- [53] K. Nishioka, *Eur. J. Biochem.* **1978**, 85, 137.
- [54] W. S. Oetting, *Pigm. Cell Res.* **2000**, 13, 320.
- [55] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, 281, 8981.
- [56] O. Sander, C. Näther, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1123.
- [57] M. Rolff, J. Schottenheim, F. Tuczek, *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 2382.
- [58] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563.
- [59] G. Prota, *J. Invest. Dermatol.* **1980**, 75, 122.
- [60] H. S. Raper, *Biochem. J.* **1927**, 21, 89.
- [61] H. S. Raper, E. J. Wayne, *Biochem. J.* **1928**, 22, 188.
- [62] K. T. Yasunobu, E. W. Peterson, H. S. Mason, *J. Biol. Chem.* **1959**, 234, 3291.
- [63] I. Sanyal, M. Mahroof-tahir, M. S. Nasir, P. Ghosh, B. I. Cohen, Y. Gultneh, R. W. Cruse, A. Farooq, K. D. Karlin, S. C. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4322.
- [64] H. Adams, N. A. Bailey, I. K. Campbell, D. E. Fenton, Q. Y. He, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2233.
- [65] S. Ito, S. Nishino, H. Itoh, S. Ohba, Y. Nishida, *Polyhedron* **1998**, 17, 1637.
- [66] A. Kunishita, J. D. Scanlon, H. Ishimaru, K. Honda, T. Ogura, M. Suzuki, C. J. Cramer, S. Itoh, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 8222.
- [67] M. Réglie, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1990**, 1752.
- [68] A. J. Canty, N. J. Minchin, *Austr. J. Chem.* **1986**, 39, 1063.
- [69] W. Schöniger, *Microchim. Acta* **1955**, 123.
- [70] O. Sander, A. Henss, C. Näther, C. Würtele, M. C. Holthausen, S. Schindler, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9714.
- [71] K. J. Przybilla, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 347.

III Literatur

- [72] S. A. Leaver, M. Palaniandavar, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2003**, 4224.
- [73] M. M. Olmstead, T. E. Patten, C. Troeltzsch, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 619.
- [74] P. S. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3811.
- [75] D. W. Allen, P. E. Cropper, P. G. Smithurst, P. R. Ashton, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1989.
- [76] S. Some, B. Dutta, J. K. Ray, *Tetrahedr. Lett.* **2006**, 47, 1221.
- [77] C. M. Binder, D. D. Dixon, E. Almaraz, M. A. Tius, B. Singarain, *Tetrahedr. Lett.* **2008**, 49, 2764.
- [78] 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.
- [79] L. M. Berreau, S. Mahapatra, J. A. Halfen, R. P. Houser, V. G. Young, W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 207.
- [80] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1139.
- [81] E. Pidcock, H. V. Obias, C. X. Zhang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7841.
- [82] H. Decker, R. Dillinger, F. Tuzcek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1591.
- [83] A. De, S. Mandal, R. Mukherjee, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 1170
- [84] A. M. McMahon, E. M. Doyle, K. E. O'Connor, *Enzyme Microb. Technol.* **2005**, 36, 808.
- [85] J. N. Rodríguez-López, J. Escribano, F. García-Cánovas, *Anal. Biochem.* **1994**, 216, 205.
- [86] J. C. Espín, M. Morales, P. A. García-Ruiz, J. Tudela, F. García-Cánovas, *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 1084.
- [87] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [88] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [89] T. H. Dunning, P. J. Hay, 3rd ed. (Ed.: H. F. Schaefer), New York, **1976**.
- [90] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- [91] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [92] J. H. Zhu, J. A. Olmstead, D. G. Gray, *J. Wood Chem. Tech.* **1995**, 15, 43.
- [93] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12079.
- [94] A. M. Reynolds, B. F. Gherman, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6989.
- [95] N. W. Aboeella, S. V. Kryatov, B. F. Gherman, W. W. Brennessel, V. G. Young, R. Sarangi, E. V. Rybak-Akimova, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16896.

III Literatur

- [96] D. J. E. Spencer, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2108.
- [97] S. Hong, S. M. Huber, L. Gagliardi, C. C. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14190.
- [98] T. Osako, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4325.
- [99] T. Osako, S. Nagatomo, T. Kitagawa, C. J. Cramer, S. Itoh, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 581.
- [100] A. Kunishita, J. Teraoka, J. D. Scanlon, T. Matsumoto, M. Suzuki, C. J. Cramer, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7248.
- [101] D. Maiti, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6720.
- [102] D. Maiti, D. H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82.
- [103] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867.
- [104] K. Q. Ling, L. M. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4777.
- [105] B. Kakáč, Z. J. Vejděiek, *Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, Vol. 1*, Weinheim/Bergstraße, **1974**.
- [106] S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 3.
- [107] Y. D. Wang, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13097.
- [108] Y. D. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 537.
- [109] P. Chaudhuri, M. Hess, J. Müller, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9599.
- [110] P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1095.
- [111] S. Itoh, M. Taki, S. Takayama, S. Nagatomo, T. Kitagawa, N. Sakurada, R. Arakawa, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2774.
- [112] S. Itoh, M. Taki, H. Kumei, S. Takayama, S. Nagatomo, T. Kitagawa, N. Sakurada, R. Arakawa, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3708.
- [113] A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Comm.* **2008**, 1005.
- [114] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [115] J. W. Turner, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5296.
- [116] K. D. Karlin, P. Ghosh, R. W. Cruse, A. Farooq, Y. Gultneh, R. R. Jacobson, N. J. Blackburn, R. W. Strange, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6769.
- [117] C. Shimokawa, J. Teraoka, Y. Tachi, S. Itoh, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1118.
- [118] D. Maiti, H. R. Lucas, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6998.
- [119] W. Brackman, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1955**, *74*, 937.
- [120] P. Capdevielle, M. Maumy, *Tetrahedr. Lett.* **1982**, *23*, 1573
- [121] M. M. Rogic, T. R. Demmin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5472.
- [122] G. La Monica, M. A. Angaroni, F. Cariati, S. Cenini, A. Ardizzoia, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *148*, 113.
- [123] F. Chioccaro, P. Di Gennaro, G. La Monica, R. Sebastiano, B. Rindone, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4429.
- [124] L. Casella, E. Monzani, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7516.
- [125] E. Monzani, L. Quinti, A. Perotti, L. Casella, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 553
- [126] L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tuczec, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 519

III Literatur

- [127] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6708.
- [128] G. Battaini, M. De Carolis, E. Monzani, F. Tucek, L. Casella, *Chem. Commun.* **2003**, 726.
- [129] T. Osako, K. Ohkubo, M. Taki, Y. Tachi, S. Fukuzumi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11027.
- [130] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047.
- [131] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013.
- [132] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **2005**, *308*, 1890.
- [133] S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18031.
- [134] A. Company, S. Palavicini, I. Garcia-Bosch, R. Mas-Ballesté, L. Que Jr., E. V. Rybak-Akimova, L. Casella, X. Ribas, M. Costas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3535.
- [135] B. T. Op't Holt, M. A. Vance, L. M. Mirica, D. E. Heppner, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6421.
- [136] I. Garcia-Bosch, A. Company, J. R. Frisch, M. Torrent-Sucarrat, M. Cardellach, I. Gamba, M. Güell, L. Casella, L. Que Jr., X. Ribas, J. M. Luis, M. Costas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1
- [137] H. R. Lucas, L. Li, A. A. Narducci Sarjeant, M. A. Vance, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3230
- [138] C. Würtele, O. Sander, V. Lutz, T. Waitz, F. Tucek, S. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7544
- [139] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9332.
- [140] L. Casella, M. Gullotti, R. Radaelli, P. Digennaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1611.
- [141] J. E. Bulkowski, *Vol. US patent 4545937*, **1984**.
- [142] M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tucek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6438
- [143] G. J. H. Buisman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Tetrahedr. Asym.* **1993**, *4*, 1625.
- [144] K. Ösz, K. Várnagy, H. Süli-Vargha, D. Sanna, G. Micera, I. Sóvágó, *Dalton Trans.* **2003**, 2009.
- [145] C. Bornholdt, *Dissertation Christian-Albrechts-Universität zu Kiel* **2008**.
- [146] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [147] J. Schottenheim, *Diplomarbeit* **2010**, *Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*.
- [148] H. Decker, F. Tucek, *to be published*.
- [149] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie*, München, **1999**.
- [150] A. A. Michelson, *On the application of interference methods to spectroscopic measurements, with five plates*, Smithsonian Institution, Washington, **1892**.
- [151] A. A. Michelson, *Science* **1911**, *34*, 893.
- [152] A. A. Michelson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1920**, *6*, 474.
- [153] P. B. Fellgett, *Notes Rec. Roy. Soc.* **2006**, *60*, 91.
- [154] B. Schrader, W. Niggemann, H. H. Belz, B. Schallert, *Zeitschrift Für Chemie* **1981**, *21*, 249.
- [155] P. Connes, *J. de Physique II* **1992**, *2*, 565.

IV Anhang

IV.1 Kristallstruktur von [Cu(II)(ClO₄)(L4-H)(H₂O)]ClO₄

Tabelle IV.1.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₁₉ H ₂₁ Cl ₂ CuN ₃ O ₁₀	
Formula weight	585.83	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.2770(10) Å	α = 103.520(11)°.
	b = 12.8020(11) Å	β = 101.370(10)°.
	c = 17.2397(17) Å	γ = 111.054(10)°.
Volume	2337.6(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.665 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.224 mm ⁻¹	
F(000)	1196	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.36 to 25.06°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	12633	
Independent reflections	7997 [R(int) = 0.0474]	
Completeness to theta = 25.06°	96.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7997 / 30 / 725	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1484	
R indices (all data)	R1 = 0.0861, wR2 = 0.1659	
Largest diff. peak and hole	1.523 and -0.958 e.Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic except some of the disordered oxygen atoms. The C-H and hydroxyl H atoms were positioned with idealized geometry (OH allowed to rotate but not to tip) and were refined using a riding model. The water H atoms were located in difference map, their bond lengths set to 0.84 Å and afterwards they were refined using a riding model. The hydroxyl groups and two of the 4 crystallographically independent perchlorate anions are disordered and were refined using a split model.

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von [Cu(II)(ClO₄)(L4-H)(H₂O)]ClO₄

Tabelle IV.1.2: 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)	3163(1)	4393(1)	7196(1)	28(1)
N(1)	1537(4)	4279(3)	6527(2)	29(1)
N(2)	2562(4)	4775(3)	8169(3)	32(1)
C(1)	1568(5)	5010(4)	7975(3)	36(1)
C(2)	990(6)	5223(5)	8568(4)	48(2)
C(3)	1469(6)	5260(5)	9368(4)	56(2)
C(4)	2503(7)	5067(5)	9570(4)	54(2)
C(5)	3035(5)	4809(4)	8956(3)	40(1)
C(6)	1215(5)	5078(4)	7115(3)	38(1)
N(3)	3422(4)	4067(3)	6083(3)	31(1)
C(11)	2639(5)	4213(4)	5496(3)	35(1)
C(12)	2652(6)	3997(5)	4679(4)	49(2)
C(13)	3518(6)	3610(5)	4464(4)	52(2)
C(14)	4314(6)	3455(5)	5060(4)	48(1)
C(15)	4250(5)	3692(4)	5863(3)	37(1)
C(16)	1790(5)	4681(4)	5807(3)	37(1)
C(21)	610(4)	2998(4)	6235(3)	32(1)
C(22)	-659(4)	2743(4)	5707(3)	31(1)
C(23)	-991(5)	2355(4)	4829(3)	33(1)
C(24)	-2159(5)	2131(4)	4359(3)	36(1)
C(25)	-3009(5)	2258(5)	4743(4)	43(1)
C(26)	-2696(5)	2632(5)	5611(3)	45(1)
C(27)	-1524(5)	2867(5)	6090(3)	39(1)
O(5)	-2557(4)	1751(4)	3499(2)	44(1)
O(5')	-3600(30)	2840(40)	5810(30)	52(10)
O(6)	4827(3)	4719(3)	7899(2)	37(1)
Cu(2)	6525(1)	10469(1)	7899(1)	30(1)
N(11)	8167(4)	10615(3)	8564(3)	29(1)
N(12)	7094(4)	10013(3)	6930(3)	36(1)
C(31)	8105(5)	9808(4)	7128(3)	38(1)
C(32)	8728(6)	9620(5)	6549(4)	53(2)
C(33)	8291(7)	9614(6)	5749(5)	63(2)
C(34)	7242(7)	9778(5)	5535(4)	61(2)
C(35)	6669(6)	9997(5)	6138(4)	48(1)
C(36)	8459(5)	9760(4)	7994(3)	33(1)
N(13)	6359(4)	10953(3)	9041(3)	32(1)
C(41)	7150(4)	10827(4)	9635(3)	34(1)
C(42)	7189(5)	11119(5)	10465(4)	48(1)
C(43)	6369(6)	11577(5)	10691(4)	55(2)
C(44)	5559(6)	11691(5)	10092(4)	55(2)
C(45)	5569(5)	11379(4)	9269(4)	41(1)
C(46)	7966(5)	10302(4)	9317(3)	35(1)
C(51)	9107(4)	11879(4)	8788(3)	29(1)
C(52)	10369(4)	12167(4)	9328(3)	31(1)
C(53)	11227(5)	11965(4)	8959(3)	37(1)
C(54)	12382(5)	12217(5)	9468(4)	49(2)
C(55)	12698(6)	12680(5)	10342(3)	49(2)
C(56)	11860(6)	12888(5)	10698(3)	47(1)
C(57)	10705(5)	12635(4)	10196(3)	38(1)
O(15)	13232(5)	12027(7)	9191(3)	59(2)
O(15')	12493(15)	13446(13)	11489(8)	64(4)

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von [Cu(II)(ClO₄)(L4-H)(H₂O)]ClO₄

Tabelle IV.1.3: 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)
O(16)	4877(3)	10186(3)	7221(3)	48(1)
Cl(1)	2595(1)	1328(1)	6907(1)	32(1)
O(1)	2652(4)	2470(3)	7342(2)	48(1)
O(2)	1515(4)	697(4)	6192(3)	64(1)
O(3)	3666(4)	1502(4)	6637(3)	50(1)
O(4)	2591(5)	684(4)	7488(3)	58(1)
Cl(11)	7035(1)	13485(1)	7986(1)	32(1)
O(11)	6975(4)	12334(3)	7578(3)	49(1)
O(12)	8147(4)	14138(4)	8656(3)	60(1)
O(13)	6005(4)	13324(4)	8313(3)	48(1)
O(14)	6979(5)	14098(4)	7390(3)	59(1)
Cl(21)	5084(1)	7287(1)	7411(1)	23(1)
O(21)	5522(4)	8476(3)	7986(3)	45(1)
O(22)	3982(4)	6548(3)	7543(3)	38(1)
O(23)	6003(4)	6850(4)	7582(3)	44(1)
O(24)	4845(5)	7290(5)	6574(3)	59(1)
Cl(22)	4851(9)	7640(10)	7559(6)	37(3)
O(25)	5860(20)	8500(20)	7452(18)	50(7)
O(26)	3900(20)	8030(20)	7441(17)	51(7)
O(27)	5140(30)	7630(30)	8410(13)	81(10)
O(28)	4140(40)	6440(20)	7020(30)	104(14)
Cl(31)	-56(5)	2327(4)	2436(3)	41(1)
O(31)	-633(14)	1103(12)	1897(10)	53(4)
O(32)	-319(14)	2370(20)	3223(8)	90(7)
O(33)	-1273(12)	2362(10)	2377(8)	42(3)
O(34)	804(12)	3516(12)	2511(12)	64(5)
O(39)	-163(17)	1505(17)	1670(12)	56(5)
O(40)	420(20)	2043(15)	3143(12)	83(6)
O(35)	1266(5)	2661(5)	2685(4)	56(2)
O(36)	-316(9)	3035(6)	2004(4)	79(2)
Cl(32)	118(9)	2714(7)	2675(5)	38(2)
O(37)	226(12)	3561(12)	3426(7)	50(3)
O(38)	-799(14)	1571(11)	2600(10)	69(4)

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{ClO}_4)(\text{L4-H})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$

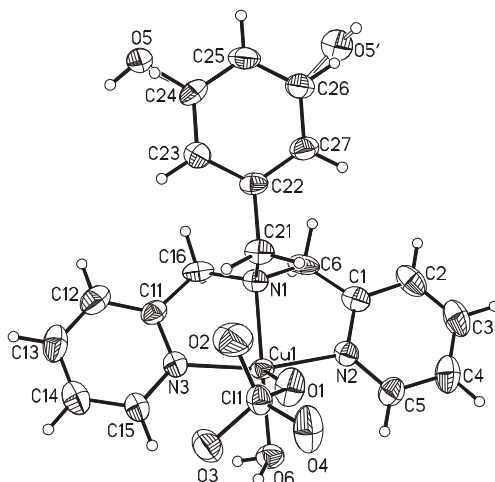


Tabelle IV.1.4: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-N(3)	1.980(4)	Cu(1)-O(6)	1.998(4)
Cu(1)-N(2)	1.989(4)	Cu(1)-N(1)	2.034(4)
Cu(1)-O(1)	2.399(4)		
N(3)-Cu(1)-N(2)	166.13(18)	O(6)-Cu(1)-N(1)	173.01(14)
N(3)-Cu(1)-O(6)	98.55(16)	N(3)-Cu(1)-O(1)	99.69(14)
N(2)-Cu(1)-O(6)	94.64(16)	N(2)-Cu(1)-O(1)	86.21(15)
N(3)-Cu(1)-N(1)	82.94(17)	O(6)-Cu(1)-O(1)	82.59(15)
N(2)-Cu(1)-N(1)	83.46(17)	N(1)-Cu(1)-O(1)	103.95(15)
N(1)-C(6)	1.481(6)	C(11)-C(16)	1.501(7)
N(1)-C(16)	1.496(7)	C(12)-C(13)	1.401(9)
N(1)-C(21)	1.511(6)	C(13)-C(14)	1.375(9)
N(2)-C(5)	1.351(7)	C(14)-C(15)	1.371(8)
N(2)-C(1)	1.357(7)	C(21)-C(22)	1.516(7)
C(1)-C(2)	1.386(8)	C(22)-C(27)	1.391(7)
C(1)-C(6)	1.493(8)	C(22)-C(23)	1.401(7)
C(2)-C(3)	1.370(10)	C(23)-C(24)	1.390(7)
C(3)-C(4)	1.372(10)	C(24)-O(5)	1.370(6)
C(4)-C(5)	1.387(8)	C(24)-C(25)	1.378(8)
N(3)-C(11)	1.348(7)	C(25)-C(26)	1.386(8)
N(3)-C(15)	1.350(7)	C(26)-O(5')	1.321(19)
C(11)-C(12)	1.375(8)	C(26)-C(27)	1.396(8)
C(6)-N(1)-C(16)	113.3(4)	C(11)-C(12)-C(13)	117.7(6)
C(6)-N(1)-C(21)	112.5(4)	C(14)-C(13)-C(12)	120.0(5)
C(16)-N(1)-C(21)	111.8(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119.0(6)
C(5)-N(2)-C(1)	120.1(5)	N(3)-C(15)-C(14)	121.8(5)
C(5)-N(2)-Cu(1)	126.8(4)	N(1)-C(16)-C(11)	109.1(4)
C(1)-N(2)-Cu(1)	113.0(3)	N(1)-C(21)-C(22)	115.1(4)
N(2)-C(1)-C(2)	120.4(5)	C(27)-C(22)-C(23)	118.9(5)
N(2)-C(1)-C(6)	115.1(4)	C(27)-C(22)-C(21)	120.3(4)
C(2)-C(1)-C(6)	124.4(5)	C(23)-C(22)-C(21)	120.9(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.4(6)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(6)	O(5)-C(24)-C(25)	115.6(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(6)	O(5)-C(24)-C(23)	123.5(5)
N(2)-C(5)-C(4)	120.6(6)	C(25)-C(24)-C(23)	120.9(5)
N(1)-C(6)-C(1)	110.2(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(5)
C(11)-N(3)-C(15)	119.1(4)	O(5')-C(26)-C(25)	106.9(19)
N(3)-C(11)-C(12)	122.4(5)	O(5')-C(26)-C(27)	132.7(19)
N(3)-C(11)-C(16)	115.2(4)	C(25)-C(26)-C(27)	119.7(5)
C(12)-C(11)-C(16)	122.4(5)	C(22)-C(27)-C(26)	120.8(5)

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{ClO}_4)(\text{L4-H})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$

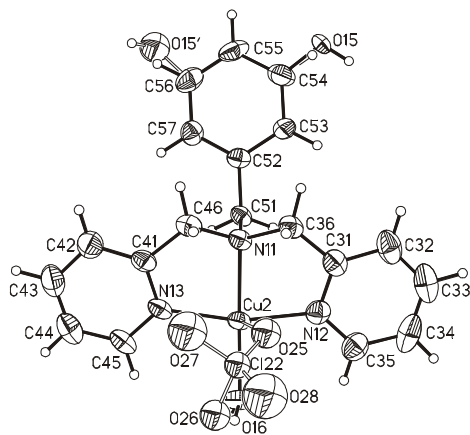


Tabelle IV.1.5: Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(2)-N(12)	1.979(4)	Cu(2)-N(13)	1.995(4)
Cu(2)-O(16)	1.983(4)	Cu(2)-N(11)	2.032(4)
Cu(2)-O(25)	2.23(2)		
N(12)-Cu(2)-O(16)	95.73(18)	N(13)-Cu(2)-N(11)	82.38(16)
N(12)-Cu(2)-N(13)	165.30(18)	N(12)-Cu(2)-O(25)	71.5(6)
O(16)-Cu(2)-N(13)	98.90(17)	O(16)-Cu(2)-O(25)	86.4(7)
N(12)-Cu(2)-N(11)	82.92(17)	N(13)-Cu(2)-O(25)	107.8(7)
O(16)-Cu(2)-N(11)	175.41(15)	N(11)-Cu(2)-O(25)	89.0(7)
N(11)-C(46)	1.486(7)	C(41)-C(46)	1.511(7)
N(11)-C(36)	1.486(6)	C(42)-C(43)	1.408(9)
N(11)-C(51)	1.513(6)	C(43)-C(44)	1.359(10)
N(12)-C(31)	1.355(7)	C(44)-C(45)	1.386(9)
N(12)-C(35)	1.355(7)	C(51)-C(52)	1.504(7)
C(31)-C(32)	1.400(8)	C(52)-C(57)	1.390(7)
C(31)-C(36)	1.492(8)	C(52)-C(53)	1.400(7)
C(32)-C(33)	1.376(10)	C(53)-C(54)	1.390(8)
C(33)-C(34)	1.372(11)	C(54)-O(15)	1.305(7)
C(34)-C(35)	1.396(9)	C(54)-C(55)	1.399(8)
N(13)-C(41)	1.347(7)	C(55)-C(56)	1.369(9)
N(13)-C(45)	1.350(7)	C(56)-O(15')	1.304(13)
C(41)-C(42)	1.379(8)	C(56)-C(57)	1.385(8)
C(46)-N(11)-C(36)	113.2(4)	C(44)-C(43)-C(42)	119.6(6)
C(46)-N(11)-C(51)	112.3(4)	C(43)-C(44)-C(45)	119.6(6)
C(36)-N(11)-C(51)	111.5(4)	N(13)-C(45)-C(44)	121.7(6)
C(31)-N(12)-C(35)	118.0(5)	N(11)-C(46)-C(41)	109.1(4)
N(12)-C(31)-C(32)	121.9(6)	C(52)-C(51)-N(11)	115.4(4)
N(12)-C(31)-C(36)	114.4(5)	C(57)-C(52)-C(53)	118.9(5)
C(32)-C(31)-C(36)	123.7(5)	C(57)-C(52)-C(51)	120.9(5)
C(33)-C(32)-C(31)	119.5(7)	C(53)-C(52)-C(51)	120.3(4)
C(34)-C(33)-C(32)	118.9(6)	C(54)-C(53)-C(52)	119.5(5)
C(33)-C(34)-C(35)	119.7(6)	O(15)-C(54)-C(53)	124.4(6)
N(12)-C(35)-C(34)	121.9(6)	O(15)-C(54)-C(55)	114.9(6)
N(11)-C(36)-C(31)	108.9(4)	C(53)-C(54)-C(55)	120.7(5)
C(41)-N(13)-C(45)	118.6(5)	C(56)-C(55)-C(54)	119.6(5)
N(13)-C(41)-C(42)	122.8(5)	O(15')-C(56)-C(55)	103.4(9)
N(13)-C(41)-C(46)	114.9(4)	O(15')-C(56)-C(57)	135.8(10)
C(42)-C(41)-C(46)	122.3(5)	C(55)-C(56)-C(57)	120.2(5)
C(41)-C(42)-C(43)	117.8(6)	C(56)-C(57)-C(52)	121.2(5)

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{ClO}_4)(\text{L4-H})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$

Tabelle IV.1.6: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cl(1)-O(2)	1.432(4)	Cl(11)-O(12)	1.415(4)
Cl(1)-O(4)	1.440(4)	Cl(11)-O(14)	1.435(4)
Cl(1)-O(3)	1.440(4)	Cl(11)-O(11)	1.445(4)
Cl(1)-O(1)	1.448(3)	Cl(11)-O(13)	1.452(4)
O(2)-Cl(1)-O(4)	111.2(3)	O(12)-Cl(11)-O(14)	110.4(3)
O(2)-Cl(1)-O(3)	109.5(3)	O(12)-Cl(11)-O(11)	108.8(3)
O(4)-Cl(1)-O(3)	108.8(3)	O(14)-Cl(11)-O(11)	109.5(2)
O(2)-Cl(1)-O(1)	109.9(3)	O(12)-Cl(11)-O(13)	109.4(3)
O(4)-Cl(1)-O(1)	107.9(2)	O(14)-Cl(11)-O(13)	109.7(3)
O(3)-Cl(1)-O(1)	109.5(3)	O(11)-Cl(11)-O(13)	109.0(2)
Cl(21)-O(24)	1.415(4)	Cl(31)-O(36)	1.381(9)
Cl(21)-O(23)	1.439(4)	Cl(31)-O(40)	1.428(18)
Cl(21)-O(22)	1.443(4)	Cl(31)-O(39)	1.433(17)
Cl(21)-O(21)	1.445(4)	Cl(31)-O(31)	1.443(14)
Cl(22)-O(25)	1.411(15)	Cl(31)-O(32)	1.449(13)
Cl(22)-O(28)	1.428(16)	Cl(31)-O(35)	1.463(8)
Cl(22)-O(26)	1.429(15)	Cl(31)-O(34)	1.466(12)
Cl(22)-O(27)	1.443(15)	Cl(31)-O(33)	1.495(14)
O(35)-Cl(32)	1.432(12)	Cl(32)-O(37)	1.429(12)
O(36)-Cl(32)	1.389(12)	Cl(32)-O(38)	1.448(16)
O(24)-Cl(21)-O(23)	109.3(3)	O(36)-Cl(32)-O(37)	107.6(8)
O(24)-Cl(21)-O(22)	110.8(3)	Cl(32)-Cl(31)-O(38)	109(2)
O(23)-Cl(21)-O(22)	109.5(3)	O(38)-Cl(31)-O(39)	92.8(11)
O(24)-Cl(21)-O(21)	110.0(3)	O(36)-Cl(31)-O(39)	90.3(9)
O(23)-Cl(21)-O(21)	109.4(3)	O(40)-Cl(31)-O(39)	110.8(12)
O(22)-Cl(21)-O(21)	107.8(3)	O(36)-Cl(31)-O(31)	110.2(7)
O(25)-Cl(22)-O(28)	127(3)	O(40)-Cl(31)-O(31)	92.6(10)
O(25)-Cl(22)-O(26)	105.4(18)	O(31)-Cl(31)-O(32)	108.0(12)
O(28)-Cl(22)-O(26)	97(2)	O(38)-Cl(31)-O(35)	125.1(10)
O(25)-Cl(22)-O(27)	110(2)	O(36)-Cl(31)-O(35)	109.7(7)
O(28)-Cl(22)-O(27)	108(3)	O(31)-Cl(31)-O(35)	106.2(7)
O(26)-Cl(22)-O(27)	107(2)	O(32)-Cl(31)-O(35)	102.2(8)
O(31)-Cl(31)-O(33)	91.6(8)	O(38)-Cl(31)-O(34)	158.7(10)
O(32)-Cl(31)-O(33)	69.4(10)	O(40)-Cl(31)-O(34)	108.1(11)
O(35)-Cl(31)-O(33)	162.1(5)	O(39)-Cl(31)-O(34)	108.3(12)
O(34)-Cl(31)-O(33)	106.7(8)	O(31)-Cl(31)-O(34)	142.6(12)
O(38)-Cl(31)-O(37)	93.9(9)	O(32)-Cl(31)-O(34)	108.8(11)
O(40)-O(32)-O(37)	106.4(16)	O(40)-Cl(31)-O(33)	114.1(13)
O(40)-O(32)-O(33)	119.4(14)	O(39)-Cl(31)-O(33)	108.6(9)
O(38)-O(33)-O(36)	101.4(9)	O(32)-Cl(32)-O(35)	114.2(13)
O(36)-O(33)-O(32)	99.0(9)	O(36)-Cl(32)-O(35)	111.1(9)
O(36)-O(34)-O(35)	114.3(10)	O(37)-Cl(32)-O(35)	111.6(8)
O(32)-O(40)-O(35)	114.7(16)	O(36)-Cl(32)-O(38)	107.9(10)
O(38)-O(40)-O(35)	106.6(12)	O(37)-Cl(32)-O(38)	107.7(11)
O(34)-O(35)-O(40)	102.9(11)	O(35)-Cl(32)-O(38)	110.7(9)
O(34)-O(36)-O(33)	113.1(10)	O(34)-Cl(32)-O(33)	119.2(12)
Cl(31)-Cl(32)-O(34)	111(2)	O(40)-Cl(32)-O(33)	112.9(14)
Cl(31)-Cl(32)-O(32)	101(2)	O(32)-Cl(32)-O(39)	116.6(13)
		O(40)-Cl(32)-O(39)	89.4(11)

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von [Cu(II)(ClO₄)(L4-H)(H₂O)]ClO₄

Tabelle IV.1.7: Anisotropic displacement parameters (Å²x 10³). 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)	27(1)	29(1)	27(1)	5(1)	5(1)	16(1)
N(1)	29(2)	22(2)	33(2)	4(2)	7(2)	12(2)
N(2)	33(2)	28(2)	32(2)	4(2)	9(2)	13(2)
C(1)	33(3)	24(2)	42(3)	0(2)	8(2)	11(2)
C(2)	46(3)	37(3)	65(4)	8(3)	29(3)	20(3)
C(3)	63(4)	49(3)	55(4)	6(3)	35(3)	22(3)
C(4)	72(5)	49(3)	39(3)	10(3)	27(3)	22(3)
C(5)	48(3)	38(3)	32(3)	9(2)	10(2)	19(2)
C(6)	25(3)	30(2)	51(3)	1(2)	3(2)	17(2)
N(3)	31(2)	25(2)	33(2)	7(2)	11(2)	9(2)
C(11)	31(3)	33(2)	30(3)	10(2)	3(2)	7(2)
C(12)	47(4)	47(3)	38(3)	12(2)	2(3)	11(3)
C(13)	60(4)	42(3)	35(3)	3(2)	19(3)	5(3)
C(14)	50(4)	42(3)	53(4)	12(3)	26(3)	18(3)
C(15)	39(3)	36(3)	38(3)	11(2)	18(2)	16(2)
C(16)	27(3)	34(3)	44(3)	13(2)	-2(2)	11(2)
C(21)	32(3)	20(2)	41(3)	8(2)	7(2)	12(2)
C(22)	25(2)	25(2)	33(3)	3(2)	1(2)	8(2)
C(23)	32(3)	26(2)	36(3)	3(2)	9(2)	11(2)
C(24)	38(3)	31(2)	27(2)	6(2)	-1(2)	8(2)
C(25)	26(3)	49(3)	48(3)	9(3)	3(2)	16(2)
C(26)	32(3)	55(3)	40(3)	5(3)	8(2)	18(3)
C(27)	30(3)	42(3)	35(3)	5(2)	2(2)	13(2)
O(5)	29(2)	57(3)	32(2)	3(2)	7(2)	11(2)
O(6)	38(2)	38(2)	39(2)	13(2)	9(2)	21(2)
Cu(2)	22(1)	29(1)	34(1)	6(1)	5(1)	12(1)
N(11)	25(2)	23(2)	37(2)	5(2)	8(2)	10(2)
N(12)	35(2)	28(2)	37(2)	6(2)	7(2)	10(2)
C(31)	38(3)	22(2)	44(3)	1(2)	13(2)	9(2)
C(32)	58(4)	36(3)	61(4)	6(3)	32(3)	16(3)
C(33)	84(5)	49(4)	68(5)	18(3)	50(4)	28(4)
C(34)	91(6)	38(3)	37(3)	8(3)	25(3)	10(3)
C(35)	53(4)	38(3)	43(3)	6(2)	10(3)	17(3)
C(36)	33(3)	27(2)	41(3)	6(2)	10(2)	18(2)
N(13)	22(2)	28(2)	45(2)	9(2)	11(2)	10(2)
C(41)	23(2)	29(2)	43(3)	10(2)	10(2)	5(2)
C(42)	39(3)	49(3)	44(3)	14(3)	13(3)	8(3)
C(43)	53(4)	55(4)	50(4)	8(3)	29(3)	15(3)
C(44)	52(4)	51(3)	68(4)	16(3)	34(3)	25(3)
C(45)	29(3)	39(3)	60(4)	16(3)	21(3)	15(2)
C(46)	29(3)	34(2)	43(3)	18(2)	11(2)	13(2)
C(51)	25(2)	24(2)	36(3)	8(2)	11(2)	10(2)
C(52)	26(2)	22(2)	37(3)	6(2)	4(2)	9(2)
C(53)	32(3)	40(3)	30(3)	4(2)	3(2)	14(2)
C(54)	35(3)	55(3)	55(4)	9(3)	8(3)	25(3)
C(55)	48(3)	44(3)	36(3)	1(2)	-13(3)	20(3)
C(56)	53(4)	37(3)	34(3)	1(2)	-2(3)	16(3)
C(57)	40(3)	32(2)	37(3)	6(2)	12(2)	14(2)
O(15)	34(3)	119(5)	33(3)	14(3)	15(2)	47(4)
O(16)	28(2)	35(2)	67(3)	12(2)	-5(2)	12(2)
Cl(1)	41(1)	30(1)	34(1)	10(1)	17(1)	20(1)

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von [Cu(II)(ClO₄)(L4-H)(H₂O)]ClO₄

Tabelle IV.1.8: Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³). 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
O(1)	80(3)	32(2)	44(2)	12(2)	25(2)	34(2)
O(2)	45(2)	63(3)	55(3)	-7(2)	1(2)	15(2)
O(3)	49(2)	64(3)	57(2)	29(2)	30(2)	31(2)
O(4)	103(4)	50(2)	59(3)	34(2)	50(3)	50(2)
Cl(11)	38(1)	30(1)	34(1)	11(1)	15(1)	17(1)
O(11)	75(3)	35(2)	49(2)	15(2)	28(2)	31(2)
O(12)	43(2)	61(3)	53(3)	-2(2)	6(2)	16(2)
O(13)	43(2)	64(2)	62(3)	33(2)	31(2)	34(2)
O(14)	88(3)	57(3)	59(3)	38(2)	40(3)	41(2)
Cl(21)	22(1)	24(1)	21(1)	5(1)	7(1)	7(1)
O(21)	55(3)	13(2)	49(3)	-4(2)	28(2)	-3(2)
O(22)	29(2)	22(2)	64(3)	11(2)	28(2)	5(2)
O(23)	29(2)	52(3)	57(3)	22(2)	13(2)	21(2)
O(24)	88(4)	82(4)	30(2)	29(2)	28(3)	51(3)
Cl(31)	43(2)	46(3)	35(3)	13(2)	8(2)	24(2)
O(31)	46(9)	43(8)	56(10)	9(6)	-8(7)	21(7)
O(32)	46(8)	154(18)	22(6)	3(9)	23(6)	0(10)
O(33)	40(7)	33(6)	55(8)	2(6)	22(6)	21(5)
O(34)	29(7)	44(8)	120(14)	56(9)	15(8)	2(6)
O(39)	48(11)	61(12)	57(11)	1(9)	13(8)	34(9)
O(40)	124(19)	62(10)	59(11)	34(9)	6(12)	38(12)
O(35)	32(3)	65(4)	62(4)	6(3)	17(3)	19(3)
O(36)	129(7)	66(4)	51(4)	14(3)	5(4)	65(5)
Cl(32)	40(4)	44(5)	31(4)	10(3)	6(3)	24(4)
O(37)	54(7)	70(8)	42(6)	13(6)	14(6)	48(7)
O(38)	67(9)	46(7)	77(11)	10(7)	46(8)	0(7)

Anhang: IV.1 Kristallstruktur von [Cu(II)(ClO₄)(L4-H)(H₂O)]ClO₄

Tabelle IV.1.9: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	267	5344	8422	58
H(3)	1086	5418	9781	67
H(4)	2850	5110	10127	65
H(5)	3738	4655	9089	48
H(6A)	321	4847	6918	45
H(6B)	1649	5905	7130	45
H(12)	2092	4106	4275	59
H(13)	3555	3454	3905	62
H(14)	4901	3188	4918	58
H(15)	4803	3590	6277	44
H(16A)	2171	5559	5991	45
H(16B)	1012	4383	5350	45
H(21A)	537	2756	6734	38
H(21B)	928	2501	5904	38
H(23)	-420	2246	4556	40
H(24)	-2374	1887	3764	43
H(25)	-3808	2090	4414	52
H(26)	-3277	2728	5879	54
H(27)	-1313	3116	6684	47
H(10)	-1965	1775	3318	67
H(10')	-4104	2233	5858	78
H(20)	5204	5001	7585	56
H(30)	5074	4182	7815	56
H(32)	9447	9498	6708	63
H(33)	8709	9497	5350	76
H(34)	6908	9744	4978	73
H(35)	5961	10139	5989	57
H(36A)	8002	8948	7996	40
H(36B)	9348	9967	8189	40
H(42)	7751	11015	10871	57
H(43)	6381	11805	11260	66
H(44)	4990	11983	10237	65
H(45)	5004	11467	8854	50
H(46A)	8763	10618	9760	42
H(46B)	7574	9428	9172	42
H(51A)	9175	12043	8262	34
H(51B)	8801	12421	9084	34
H(53)	11020	11657	8366	44
H(54)	12963	12074	9220	59
H(55)	13488	12849	10686	59
H(56)	12072	13206	11291	56
H(57)	10133	12785	10451	46
H(40)	12967	11724	8666	88
H(40')	12206	13032	11775	96
H(50)	4669	10739	7203	72
H(60)	4280	9539	7130	72

IV.2 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6-H)(CH₃CN)](ClO₄)₂

Tabelle IV.2.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₂₁ H ₂₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₉	
Formula weight	608.88	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.7681(7) Å	α = 90°.
	b = 33.208(3) Å	β = 107.006(8)°.
	c = 8.3468(5) Å	γ = 90°.
Volume	2854.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.552 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.014 mm ⁻¹	
F(000)	1372	
Crystal size	0.14 x 0.1 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.98 to 22.35°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -35 ≤ k ≤ 35, -8 ≤ l ≤ 8	
Reflections collected	13037	
Independent reflections	3644 [R(int) = 0.0405]	
Completeness to theta = 22.35°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3644 / 12 / 385	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1195	
R indices (all data)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1236	
Extinction coefficient	0.0112(10)	
Largest diff. peak and hole	0.842 and -0.367 e.Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen atoms except three disordered O atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry (CH₃ and O-H H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined using a riding model.

Three O atoms of one perchlorate anion are disordered and were refined using a split model.

A numerical absorption correction was performed (Tmin./Tmax.: 0.8398/0.9196).

Anhang: IV.2 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6-H)(CH₃CN)](ClO₄)₂

Tabelle IV.2.2: 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)	6400(1)	5843(1)	8318(1)	20(1)
N(1)	8189(3)	6100(1)	8841(4)	21(1)
C(1)	6066(4)	6822(1)	8291(5)	23(1)
C(2)	7407(4)	6822(1)	8561(5)	23(1)
C(3)	7941(5)	7126(1)	7818(6)	32(1)
C(4)	7150(5)	7418(1)	6824(6)	42(1)
C(5)	5836(5)	7412(1)	6588(6)	42(1)
C(6)	5287(4)	7117(1)	7327(5)	31(1)
C(7)	8247(4)	6508(1)	9649(5)	22(1)
O(1)	5584(3)	6510(1)	9022(4)	26(1)
N(2)	6186(3)	6045(1)	6028(4)	23(1)
C(11)	7273(4)	6213(1)	5819(5)	24(1)
C(12)	7248(5)	6425(1)	4386(5)	33(1)
C(13)	6093(5)	6458(1)	3131(6)	40(1)
C(14)	4996(5)	6272(1)	3301(6)	38(1)
C(15)	5075(4)	6069(1)	4769(5)	30(1)
C(16)	8507(4)	6135(1)	7221(5)	25(1)
N(3)	7087(3)	5638(1)	10629(4)	21(1)
C(21)	8393(4)	5663(1)	11252(5)	21(1)
C(22)	9032(4)	5534(1)	12859(5)	27(1)
C(23)	8333(5)	5377(1)	13840(5)	30(1)
C(24)	6987(4)	5350(1)	13204(5)	29(1)
C(25)	6398(4)	5482(1)	11606(5)	26(1)
C(26)	9076(4)	5822(1)	10036(5)	23(1)
Cl(1)	7445(1)	4822(1)	7662(1)	27(1)
O(2)	7561(3)	4589(1)	6264(4)	45(1)
O(3)	7192(5)	5237(1)	7156(5)	45(1)
O(4)	8643(4)	4813(1)	8991(6)	55(1)
O(5)	6451(5)	4665(2)	8287(7)	69(2)
O(3')	8810(30)	4942(12)	8560(40)	57(10)
O(4')	7030(40)	4576(11)	8750(30)	57(10)
O(5')	6720(40)	5161(8)	7170(50)	57(10)
N(4)	4551(4)	5673(1)	7970(4)	28(1)
C(31)	3466(5)	5653(1)	7803(5)	28(1)
C(32)	2085(4)	5632(2)	7590(7)	41(1)
Cl(2)	2204(1)	6737(1)	9265(2)	40(1)
O(11)	2987(4)	6525(1)	8417(6)	70(1)
O(12)	2996(4)	7001(1)	10461(6)	76(1)
O(13)	1637(6)	6437(2)	10069(7)	102(2)
O(14)	1200(5)	6928(2)	8043(8)	116(2)
O(21)	142(6)	6422(2)	4115(11)	130(3)
C(41)	897(5)	6687(2)	4052(8)	57(2)
C(42)	2209(7)	6561(3)	4189(9)	97(3)
C(43)	568(12)	7099(3)	3936(17)	154(5)

Anhang: IV.2 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6-H})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

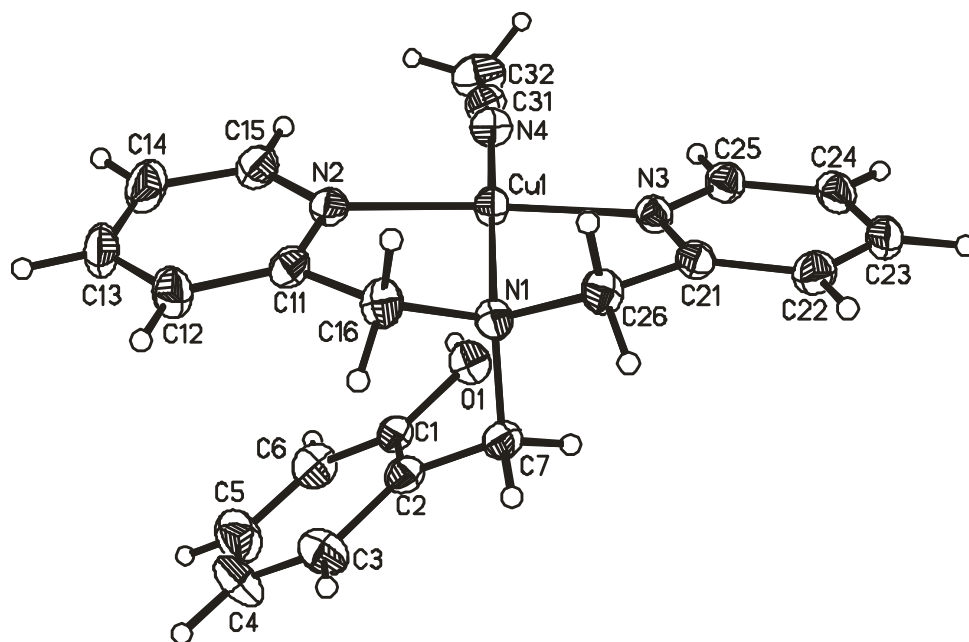


Tabelle IV.2.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(3)	1.974(3)	Cu(1)-N(4)	2.006(4)
Cu(1)-N(2)	1.975(3)	Cu(1)-N(1)	2.034(3)
N(3)-Cu(1)-N(2)	165.31(14)	N(3)-Cu(1)-N(1)	82.76(13)
N(3)-Cu(1)-N(4)	96.75(14)	N(2)-Cu(1)-N(1)	84.26(13)
N(2)-Cu(1)-N(4)	97.19(14)	N(4)-Cu(1)-N(1)	170.40(14)
C(26)-N(1)-Cu(1)	105.4(2)	C(15)-N(2)-Cu(1)	127.0(3)
C(16)-N(1)-Cu(1)	107.0(2)	C(11)-N(2)-Cu(1)	113.9(3)
C(31)-N(4)-Cu(1)	167.0(3)		
N(1)-C(26)	1.484(5)	C(11)-C(12)	1.381(6)
N(1)-C(16)	1.493(5)	C(11)-C(16)	1.514(6)
N(1)-C(7)	1.508(5)	C(12)-C(13)	1.376(7)
C(1)-O(1)	1.378(5)	C(13)-C(14)	1.377(7)
C(1)-C(6)	1.385(6)	C(14)-C(15)	1.379(7)
C(1)-C(2)	1.396(6)	N(3)-C(21)	1.351(5)
C(2)-C(3)	1.396(6)	N(3)-C(25)	1.356(5)
C(2)-C(7)	1.499(6)	C(21)-C(22)	1.384(6)
C(3)-C(4)	1.392(7)	C(21)-C(26)	1.511(6)
C(4)-C(5)	1.371(7)	C(22)-C(23)	1.368(6)
C(5)-C(6)	1.379(7)	C(23)-C(24)	1.393(7)
N(2)-C(15)	1.344(6)	C(24)-C(25)	1.370(6)
N(2)-C(11)	1.354(5)	N(2)-C(11)-C(16)	115.2(3)
C(26)-N(1)-C(16)	112.6(3)	C(12)-C(11)-C(16)	123.2(4)
C(26)-N(1)-C(7)	108.9(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119.0(4)
C(16)-N(1)-C(7)	110.1(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(4)
C(7)-N(1)-Cu(1)	112.7(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.6(4)
O(1)-C(1)-C(6)	123.2(4)	N(2)-C(15)-C(14)	122.2(4)
O(1)-C(1)-C(2)	115.7(4)	N(1)-C(16)-C(11)	109.4(3)
C(6)-C(1)-C(2)	121.1(4)	C(21)-N(3)-C(25)	118.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.0(4)	C(21)-N(3)-Cu(1)	113.9(3)
C(1)-C(2)-C(7)	120.7(4)	C(25)-N(3)-Cu(1)	127.2(3)
C(3)-C(2)-C(7)	121.3(4)	N(3)-C(21)-C(22)	121.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.6(4)	N(3)-C(21)-C(26)	114.8(3)

Anhang: IV.2 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L6-H})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.2.4: Bond lengths [Å] and angles [°].

C(5)-C(4)-C(3)	120.1(4)	C(22)-C(21)-C(26)	123.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.6(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.8(4)	C(22)-C(23)-C(24)	119.3(4)
C(2)-C(7)-N(1)	114.5(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.0(4)
C(15)-N(2)-C(11)	118.7(4)	N(3)-C(25)-C(24)	121.9(4)
N(2)-C(11)-C(12)	121.5(4)	N(1)-C(26)-C(21)	108.9(3)
Cl(1)-O(5')	1.36(2)	Cl(1)-O(2)	1.436(3)
Cl(1)-O(4')	1.39(2)	Cl(1)-O(3)	1.444(4)
Cl(1)-O(5)	1.418(4)	Cl(1)-O(3')	1.49(2)
Cl(1)-O(4)	1.435(4)		
O(5')-Cl(1)-O(4')	114.7(16)	O(5)-Cl(1)-O(3)	111.0(3)
O(5)-Cl(1)-O(4)	108.3(3)	O(4)-Cl(1)-O(3)	107.2(3)
O(5')-Cl(1)-O(2)	112.3(16)	O(2)-Cl(1)-O(3)	109.3(2)
O(4')-Cl(1)-O(2)	109.6(14)	O(5')-Cl(1)-O(3')	108.6(15)
O(5)-Cl(1)-O(2)	110.9(3)	O(4')-Cl(1)-O(3')	106.9(16)
O(4)-Cl(1)-O(2)	110.2(2)	O(2)-Cl(1)-O(3')	104.1(14)
N(4)-C(31)	1.138(5)	C(31)-C(32)	1.447(7)
N(4)-C(31)-C(32)	179.3(5)		
Cl(2)-O(14)	1.402(5)	Cl(2)-O(13)	1.433(5)
Cl(2)-O(12)	1.412(4)	Cl(2)-O(11)	1.433(4)
O(14)-Cl(2)-O(12)	114.3(3)	O(14)-Cl(2)-O(11)	107.6(4)
O(14)-Cl(2)-O(13)	108.2(4)	O(12)-Cl(2)-O(11)	109.4(3)
O(12)-Cl(2)-O(13)	110.6(3)	O(13)-Cl(2)-O(11)	106.5(3)
O(21)-C(41)	1.210(8)	C(41)-C(42)	1.446(9)
C(41)-C(43)	1.408(10)		
O(21)-C(41)-C(43)	123.4(8)	C(43)-C(41)-C(42)	120.5(8)
O(21)-C(41)-C(42)	116.0(7)		

Anhang: IV.2 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6-H)(CH₃CN)](ClO₄)₂

Tabelle IV.2.5: Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³). 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)	19(1)	23(1)	18(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	22(2)	21(2)	20(2)	2(1)	7(2)	1(1)
C(1)	30(2)	22(2)	18(2)	-3(2)	9(2)	-2(2)
C(2)	27(2)	22(2)	21(2)	-4(2)	9(2)	-1(2)
C(3)	33(3)	27(2)	40(3)	1(2)	16(2)	-1(2)
C(4)	49(3)	27(3)	51(3)	15(2)	19(3)	-3(2)
C(5)	49(3)	32(3)	43(3)	12(2)	12(3)	10(2)
C(6)	27(2)	31(2)	33(3)	-2(2)	6(2)	8(2)
C(7)	23(2)	23(2)	21(2)	-2(2)	5(2)	-3(2)
O(1)	20(2)	30(2)	30(2)	2(1)	10(1)	0(1)
N(2)	27(2)	20(2)	21(2)	-1(1)	6(2)	2(2)
C(11)	29(2)	24(2)	21(2)	-3(2)	11(2)	2(2)
C(12)	44(3)	34(3)	26(3)	4(2)	19(2)	-2(2)
C(13)	65(4)	35(3)	20(2)	8(2)	12(2)	7(2)
C(14)	38(3)	45(3)	22(2)	3(2)	-2(2)	3(2)
C(15)	33(3)	31(2)	25(2)	-2(2)	5(2)	0(2)
C(16)	25(2)	31(2)	23(2)	1(2)	15(2)	1(2)
N(3)	22(2)	21(2)	21(2)	1(1)	8(2)	-1(1)
C(21)	23(2)	18(2)	21(2)	0(2)	6(2)	3(2)
C(22)	27(2)	25(2)	26(2)	-1(2)	2(2)	3(2)
C(23)	46(3)	24(2)	19(2)	2(2)	7(2)	5(2)
C(24)	45(3)	23(2)	24(2)	2(2)	18(2)	0(2)
C(25)	30(2)	25(2)	25(2)	1(2)	10(2)	1(2)
C(26)	18(2)	24(2)	25(2)	3(2)	2(2)	4(2)
Cl(1)	29(1)	25(1)	30(1)	3(1)	12(1)	1(1)
O(2)	54(2)	39(2)	44(2)	-14(2)	17(2)	1(2)
O(3)	83(4)	25(2)	32(2)	6(2)	24(2)	18(2)
O(4)	43(3)	54(3)	54(3)	2(2)	-7(2)	13(2)
O(5)	52(3)	87(4)	85(4)	7(3)	44(3)	-21(3)
N(4)	30(3)	26(2)	28(2)	-1(2)	8(2)	-1(2)
C(31)	30(3)	27(2)	27(2)	-3(2)	8(2)	-2(2)
C(32)	29(3)	44(3)	51(3)	-9(2)	15(2)	-6(2)
Cl(2)	26(1)	51(1)	44(1)	-5(1)	10(1)	2(1)
O(11)	40(2)	62(3)	120(4)	-25(2)	43(2)	-8(2)
O(12)	68(3)	77(3)	80(3)	-31(2)	16(2)	-32(2)
O(13)	106(4)	130(5)	91(4)	-12(3)	59(3)	-68(4)
O(14)	78(4)	116(5)	121(5)	3(4)	-21(3)	51(3)
O(21)	78(4)	80(4)	245(9)	-55(4)	69(5)	-25(3)
C(41)	33(3)	68(4)	67(4)	-18(3)	7(3)	-8(3)
C(42)	66(5)	165(8)	63(4)	-1(5)	21(4)	19(5)
C(43)	188(12)	55(5)	207(13)	28(7)	39(10)	22(6)

Anhang: IV.2 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6-H)(CH₃CN)](ClO₄)₂

Tabelle IV.2.6: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	8853	7135	7992	39
H(4)	7522	7621	6308	50
H(5)	5300	7612	5912	50
H(6)	4377	7117	7175	37
H(7A)	7984	6480	10685	27
H(7B)	9158	6603	9978	27
H(1)	4770	6525	8750	39
H(12)	8016	6546	4268	40
H(13)	6052	6609	2150	48
H(14)	4201	6283	2426	45
H(15)	4319	5942	4894	36
H(16A)	8918	5883	6997	30
H(16B)	9127	6359	7286	30
H(22)	9950	5555	13277	33
H(23)	8761	5287	14945	36
H(24)	6486	5242	13867	35
H(25)	5481	5463	11170	31
H(26A)	9877	5966	10654	28
H(26B)	9321	5595	9420	28
H(32A)	1843	5840	8279	61
H(32B)	1867	5366	7936	61
H(32C)	1608	5677	6409	61
H(42A)	2691	6523	5372	146
H(42B)	2638	6767	3699	146
H(42C)	2187	6306	3588	146
H(43A)	-250	7138	3049	231
H(43B)	1258	7253	3670	231
H(43C)	469	7191	5006	231

IV.3 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6)Cl]

Tabelle IV.3.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₈ ClCuN ₃ O	
Formula weight	403.35	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 17.6982(11) Å	α = 90°.
	b = 22.6077(16) Å	β = 120.935(6)°.
	c = 11.5856(7) Å	γ = 90°.
Volume	3976.2(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.348 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.243 mm ⁻¹	
F(000)	1656	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	3.00 to 28.04°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -26 ≤ k ≤ 29, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	13668	
Independent reflections	4718 [R(int) = 0.0475]	
Completeness to theta = 28.04°	97.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4718 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F ²	0.995	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1266	
R indices (all data)	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1330	
Extinction coefficient	0.0049(5)	
Largest diff. peak and hole	0.903 and -0.937 e.Å ⁻³	

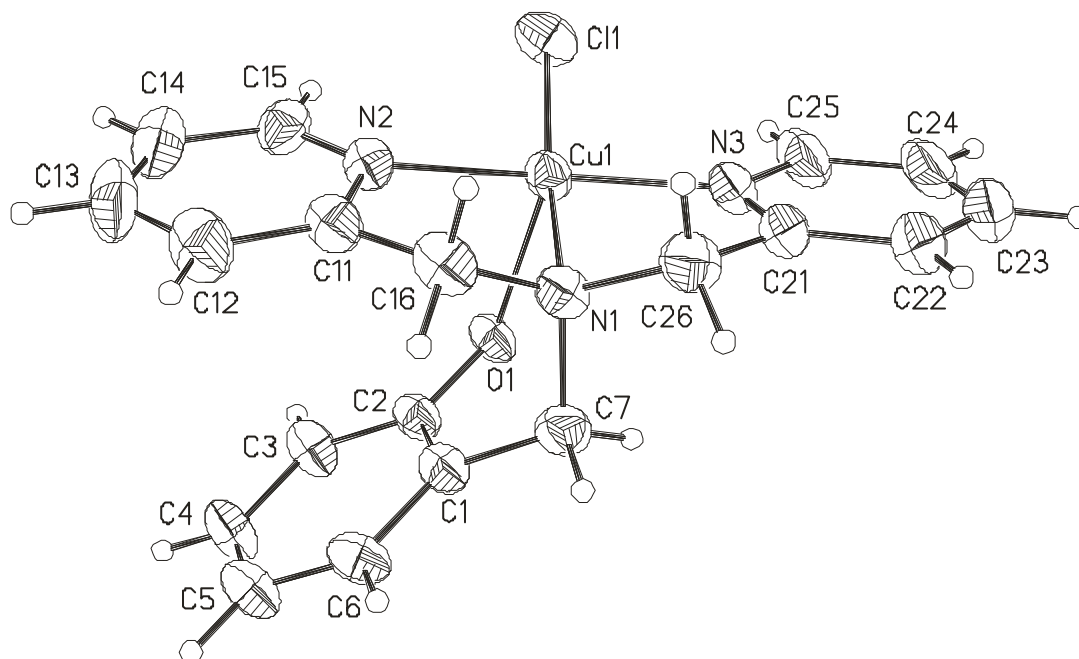
Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. After structure refinement there was significant residual electron density located on and around a 2-fold rotation axis, indicating for disordered solvent. This disorder remain constant in space groups of lower symmetry. Because no reasonable structure model was found, the data were corrected for disordered solvent using the SQUEEZE option in Platon.

Anhang: IV.3 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6)Cl]

Tabelle IV.3.2: 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)	-3064(1)	3269(1)	-897(1)	29(1)
Cl(1)	-3781(1)	2579(1)	-434(1)	42(1)
N(1)	-2221(2)	3826(1)	-1106(2)	31(1)
O(1)	-4230(1)	3895(1)	-2236(2)	31(1)
C(1)	-3414(2)	4392(1)	-3048(3)	32(1)
C(2)	-4195(2)	4123(1)	-3284(3)	28(1)
C(3)	-4909(2)	4081(2)	-4606(3)	37(1)
C(4)	-4851(2)	4315(2)	-5668(3)	46(1)
C(5)	-4083(2)	4593(2)	-5436(3)	45(1)
C(6)	-3368(2)	4630(1)	-4134(3)	39(1)
C(7)	-2648(2)	4419(1)	-1650(3)	36(1)
N(2)	-3273(2)	2923(1)	-2620(2)	30(1)
C(11)	-2758(2)	3162(1)	-3046(3)	35(1)
C(12)	-2929(3)	3050(2)	-4336(4)	50(1)
C(13)	-3630(3)	2684(2)	-5174(4)	58(1)
C(14)	-4156(3)	2446(2)	-4731(4)	50(1)
C(15)	-3950(2)	2578(1)	-3435(3)	37(1)
C(16)	-2000(2)	3527(2)	-2041(3)	37(1)
N(3)	-2482(2)	3644(1)	933(2)	38(1)
C(21)	-1737(2)	3930(1)	1270(3)	42(1)
C(22)	-1251(3)	4206(2)	2522(4)	60(1)
C(23)	-1527(4)	4184(2)	3415(4)	68(1)
C(24)	-2293(4)	3895(2)	3066(3)	63(1)
C(25)	-2767(3)	3621(2)	1804(3)	49(1)
C(26)	-1449(2)	3913(2)	252(3)	42(1)



Anhang: IV.3 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6)Cl]

Tabelle IV.3.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(2)	1.993(2)	Cu(1)-N(1)	2.060(2)
Cu(1)-N(3)	2.007(3)	Cu(1)-Cl(1)	2.2436(8)
Cu(1)-O(1)	2.319(2)		
N(2)-Cu(1)-N(3)	162.48(11)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	170.59(7)
N(2)-Cu(1)-N(1)	83.98(9)	N(2)-Cu(1)-O(1)	85.76(8)
N(3)-Cu(1)-N(1)	81.72(10)	N(3)-Cu(1)-O(1)	104.20(9)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	97.48(7)	N(1)-Cu(1)-O(1)	89.80(8)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	95.04(8)	Cl(1)-Cu(1)-O(1)	99.56(5)
C(26)-N(1)-Cu(1)	106.63(17)	C(2)-O(1)-Cu(1)	113.50(15)
C(16)-N(1)-Cu(1)	106.55(17)	C(15)-N(2)-Cu(1)	125.19(19)
C(7)-N(1)-Cu(1)	110.81(17)	C(11)-N(2)-Cu(1)	113.3(2)
N(1)-C(26)	1.474(4)	C(11)-C(12)	1.387(4)
N(1)-C(16)	1.489(4)	C(11)-C(16)	1.494(5)
N(1)-C(7)	1.508(4)	C(12)-C(13)	1.389(6)
O(1)-C(2)	1.349(3)	C(13)-C(14)	1.381(6)
C(1)-C(2)	1.404(4)	C(14)-C(15)	1.383(5)
C(1)-C(6)	1.407(4)	N(3)-C(21)	1.333(5)
C(1)-C(7)	1.485(4)	N(3)-C(25)	1.343(4)
C(2)-C(3)	1.401(4)	C(21)-C(22)	1.397(5)
C(3)-C(4)	1.391(4)	C(21)-C(26)	1.507(5)
C(4)-C(5)	1.393(5)	C(22)-C(23)	1.352(7)
C(5)-C(6)	1.386(5)	C(23)-C(24)	1.366(7)
N(2)-C(15)	1.332(4)	C(24)-C(25)	1.401(5)
N(2)-C(11)	1.352(4)		
C(26)-N(1)-C(16)	113.0(2)	C(12)-C(11)-C(16)	123.5(3)
C(26)-N(1)-C(7)	108.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	118.9(3)
C(16)-N(1)-C(7)	111.2(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)	119.7(3)	C(13)-C(14)-C(15)	117.9(3)
C(2)-C(1)-C(7)	119.0(2)	N(2)-C(15)-C(14)	122.3(3)
C(6)-C(1)-C(7)	121.3(3)	N(1)-C(16)-C(11)	110.6(2)
O(1)-C(2)-C(3)	121.7(3)	C(21)-N(3)-C(25)	119.7(3)
O(1)-C(2)-C(1)	119.1(2)	C(21)-N(3)-Cu(1)	114.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.1(2)	C(25)-N(3)-Cu(1)	126.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(3)	N(3)-C(21)-C(22)	120.6(4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(3)	N(3)-C(21)-C(26)	116.1(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.4(3)	C(22)-C(21)-C(26)	123.3(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.7(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(4)
C(1)-C(7)-N(1)	113.6(2)	C(22)-C(23)-C(24)	118.9(4)
C(15)-N(2)-C(11)	120.3(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.5(4)
N(2)-C(11)-C(12)	120.4(3)	N(3)-C(25)-C(24)	120.8(4)
N(2)-C(11)-C(16)	116.1(2)	N(1)-C(26)-C(21)	109.7(3)

Anhang: IV.3 Kristallstruktur von [Cu(II)(L6)Cl]

Tabelle IV.3.4: 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)	32(1)	33(1)	26(1)	2(1)	17(1)	-2(1)
Cl(1)	37(1)	49(1)	45(1)	13(1)	24(1)	-2(1)
N(1)	24(1)	35(1)	30(1)	3(1)	12(1)	-3(1)
O(1)	32(1)	40(1)	24(1)	7(1)	18(1)	6(1)
C(1)	33(2)	34(1)	29(1)	4(1)	17(1)	3(1)
C(2)	30(2)	32(1)	26(1)	6(1)	18(1)	6(1)
C(3)	31(2)	51(2)	28(1)	6(1)	14(1)	4(1)
C(4)	48(2)	61(2)	25(1)	10(1)	16(1)	2(2)
C(5)	53(2)	52(2)	34(2)	12(1)	26(2)	2(2)
C(6)	44(2)	40(2)	41(2)	11(1)	27(2)	-1(1)
C(7)	36(2)	32(1)	35(1)	3(1)	15(1)	-5(1)
N(2)	27(1)	35(1)	30(1)	0(1)	16(1)	3(1)
C(11)	34(2)	42(2)	35(1)	4(1)	23(1)	8(1)
C(12)	53(2)	66(2)	48(2)	3(2)	37(2)	12(2)
C(13)	62(3)	76(3)	38(2)	-15(2)	27(2)	9(2)
C(14)	43(2)	57(2)	43(2)	-16(2)	17(2)	3(2)
C(15)	34(2)	35(2)	40(2)	-6(1)	17(1)	3(1)
C(16)	29(2)	49(2)	39(2)	7(1)	23(1)	3(1)
N(3)	47(2)	39(1)	24(1)	4(1)	15(1)	5(1)
C(21)	44(2)	36(2)	28(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(22)	66(3)	47(2)	35(2)	-1(1)	2(2)	3(2)
C(23)	92(4)	50(2)	31(2)	-4(2)	10(2)	15(2)
C(24)	98(4)	57(2)	29(2)	11(2)	29(2)	25(2)
C(25)	64(2)	56(2)	30(2)	9(1)	26(2)	17(2)
C(26)	30(2)	42(2)	39(2)	3(1)	7(1)	-6(1)

Tabelle IV.3.5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	-5437	3891	-4779	45
H(4)	-5340	4285	-6561	56
H(5)	-4048	4756	-6163	54
H(6)	-2843	4818	-3972	47
H(7A)	-2845	4583	-1057	43
H(7B)	-2203	4692	-1625	43
H(12)	-2573	3221	-4641	60
H(13)	-3748	2597	-6054	69
H(14)	-4643	2200	-5298	60
H(15)	-4304	2416	-3115	45
H(16A)	-1478	3271	-1520	44
H(16B)	-1853	3829	-2515	44
H(22)	-723	4409	2749	72
H(23)	-1194	4368	4271	81
H(24)	-2502	3879	3674	75
H(25)	-3298	3417	1562	59
H(26A)	-1151	4288	284	50
H(26B)	-1025	3585	470	50

IV.4 Kristallstruktur von [Cu(II)₂(L6)₂](PF₆)₂

Tabelle IV.4.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₃₈ H ₃₆ Cu ₂ F ₁₂ N ₆ O ₂ P ₂	
Formula weight	1025.75	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 11.5195(8) Å	α = 90°.
	b = 10.0397(5) Å	β = 103.455(8)°.
	c = 17.4897(12) Å	γ = 90°.
Volume	1967.2(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.732 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.265 mm ⁻¹	
F(000)	1036	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.36 to 28.02°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	19547	
Independent reflections	4726 [R(int) = 0.0442]	
Completeness to theta = 28.02°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4726 / 0 / 281	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0975	
R indices (all data)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1024	
Extinction coefficient	0.0155(12)	
Largest diff. peak and hole	0.513 and -0.902 e.Å ⁻³	

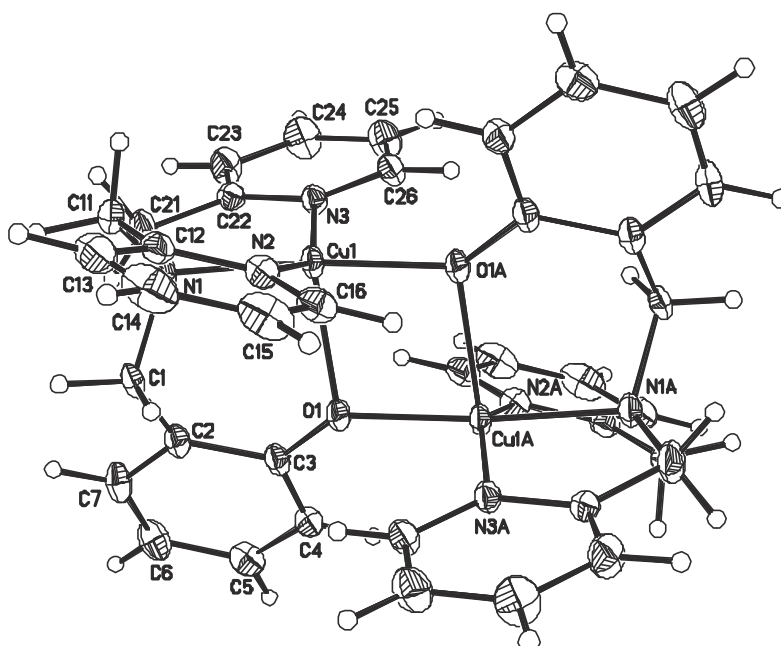
Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. A numerical absorption correction was performed (min./max. Transmission.: 0.7838/0.9059).

Anhang: IV.4 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$

Tabelle IV.4.2: 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)	5524(1)	4698(1)	4259(1)	15(1)
N(1)	7157(2)	5151(2)	4069(1)	18(1)
C(1)	8054(2)	5242(2)	4848(1)	18(1)
C(2)	7880(2)	6396(2)	5358(1)	18(1)
C(3)	6861(2)	6459(2)	5683(1)	17(1)
C(4)	6814(2)	7455(2)	6238(1)	21(1)
C(5)	7720(2)	8393(2)	6438(2)	25(1)
C(6)	8699(2)	8361(2)	6100(2)	28(1)
C(7)	8771(2)	7354(2)	5571(2)	24(1)
O(1)	5990(1)	5553(2)	5455(1)	18(1)
C(11)	7460(2)	3982(3)	3636(1)	23(1)
C(12)	7173(2)	2734(2)	4030(1)	20(1)
C(13)	7821(2)	1556(3)	4059(2)	29(1)
C(14)	7490(3)	476(3)	4449(2)	35(1)
C(15)	6529(3)	579(2)	4795(2)	31(1)
C(16)	5914(2)	1778(2)	4736(1)	22(1)
N(2)	6227(2)	2835(2)	4358(1)	19(1)
C(21)	7124(2)	6395(3)	3607(2)	26(1)
C(22)	5909(2)	7043(2)	3435(1)	18(1)
C(23)	5718(2)	8277(2)	3070(2)	26(1)
C(24)	4582(2)	8832(3)	2918(2)	31(1)
C(25)	3671(2)	8136(2)	3140(2)	27(1)
C(26)	3919(2)	6918(2)	3503(1)	20(1)
N(3)	5024(2)	6379(2)	3655(1)	16(1)
P(1)	4829(1)	2613(1)	1739(1)	20(1)
F(1)	3844(1)	1679(2)	1974(1)	37(1)
F(2)	5842(2)	1922(2)	2404(1)	41(1)
F(3)	5835(2)	3551(2)	1523(1)	47(1)
F(4)	5056(2)	1513(2)	1132(1)	44(1)
F(5)	3826(2)	3291(2)	1081(1)	55(1)
F(6)	4621(2)	3713(2)	2356(1)	47(1)



Anhang: IV.4 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$

Tabelle IV.4.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-O(1A)	1.9395(15)	Cu(1)-N(1)	2.0364(18)
Cu(1)-N(3)	2.0029(18)	Cu(1)-O(1)	2.2092(17)
Cu(1)-N(2)	2.0302(19)	O(1)-Cu(1A)	1.9395(15)
O(1A)-Cu(1)-N(3)	94.59(7)	N(2)-Cu(1)-N(1)	81.63(8)
O(1A)-Cu(1)-N(2)	102.89(7)	O(1A)-Cu(1)-O(1)	80.86(7)
N(3)-Cu(1)-N(2)	151.84(8)	N(3)-Cu(1)-O(1)	98.57(7)
O(1A)-Cu(1)-N(1)	172.47(8)	N(2)-Cu(1)-O(1)	105.81(7)
N(3)-Cu(1)-N(1)	83.62(7)	N(1)-Cu(1)-O(1)	92.15(7)
N(1)-C(11)	1.482(3)	C(12)-C(13)	1.393(3)
N(1)-C(21)	1.483(3)	C(13)-C(14)	1.382(4)
N(1)-C(1)	1.509(3)	C(14)-C(15)	1.383(4)
C(1)-C(2)	1.503(3)	C(15)-C(16)	1.388(3)
C(2)-C(7)	1.393(3)	C(16)-N(2)	1.343(3)
C(2)-C(3)	1.419(3)	C(21)-C(22)	1.508(3)
C(3)-O(1)	1.344(3)	C(22)-N(3)	1.347(3)
C(3)-C(4)	1.403(3)	C(22)-C(23)	1.388(3)
C(4)-C(5)	1.389(3)	C(23)-C(24)	1.389(4)
C(5)-C(6)	1.389(4)	C(24)-C(25)	1.389(4)
C(6)-C(7)	1.386(4)	C(25)-C(26)	1.377(3)
C(11)-C(12)	1.503(3)	C(26)-N(3)	1.351(3)
C(12)-N(2)	1.349(3)		
C(11)-N(1)-C(21)	111.59(19)	N(1)-C(11)-C(12)	108.86(18)
C(11)-N(1)-C(1)	108.45(17)	N(2)-C(12)-C(13)	121.8(2)
C(21)-N(1)-C(1)	111.48(18)	N(2)-C(12)-C(11)	114.7(2)
C(11)-N(1)-Cu(1)	104.05(14)	C(13)-C(12)-C(11)	123.5(2)
C(21)-N(1)-Cu(1)	111.66(14)	C(14)-C(13)-C(12)	118.5(2)
C(1)-N(1)-Cu(1)	109.31(13)	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(2)
C(2)-C(1)-N(1)	115.12(18)	C(14)-C(15)-C(16)	118.6(3)
C(7)-C(2)-C(3)	119.2(2)	N(2)-C(16)-C(15)	122.0(2)
C(7)-C(2)-C(1)	119.9(2)	C(16)-N(2)-C(12)	119.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.59(19)	N(1)-C(21)-C(22)	112.19(18)
O(1)-C(3)-C(4)	122.75(19)	N(3)-C(22)-C(23)	121.6(2)
O(1)-C(3)-C(2)	118.7(2)	N(3)-C(22)-C(21)	117.22(19)
C(4)-C(3)-C(2)	118.5(2)	C(23)-C(22)-C(21)	121.2(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(2)	C(22)-C(23)-C(24)	119.2(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.9(2)	C(23)-C(24)-C(25)	118.9(2)
C(7)-C(6)-C(5)	118.7(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119.1(2)
C(6)-C(7)-C(2)	121.9(2)	N(3)-C(26)-C(25)	122.1(2)
C(3)-O(1)-Cu(1)	122.94(14)	C(22)-N(3)-C(26)	119.11(19)
P(1)-F(5)	1.5821(19)	P(1)-F(2)	1.6008(17)
P(1)-F(4)	1.5958(18)	P(1)-F(6)	1.6010(18)
P(1)-F(1)	1.5981(16)	P(1)-F(3)	1.6049(17)
F(5)-P(1)-F(4)	91.09(12)	F(1)-P(1)-F(6)	90.24(10)
F(5)-P(1)-F(1)	89.87(11)	F(2)-P(1)-F(6)	90.47(11)
F(4)-P(1)-F(1)	90.11(10)	F(5)-P(1)-F(3)	91.24(12)
F(5)-P(1)-F(2)	179.82(14)	F(4)-P(1)-F(3)	90.58(10)
F(4)-P(1)-F(2)	88.78(10)	F(1)-P(1)-F(3)	178.69(12)
F(1)-P(1)-F(2)	90.01(10)	F(2)-P(1)-F(3)	88.89(11)
F(5)-P(1)-F(6)	89.67(12)	F(6)-P(1)-F(3)	89.06(10)
F(4)-P(1)-F(6)	179.17(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

A: -x+1,-y+1,-z+1

Anhang: IV.4 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L6})_2](\text{PF}_6)_2$

Tabelle IV.4.4: 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)	10(1)	17(1)	19(1)	4(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	12(1)	23(1)	22(1)	6(1)	6(1)	0(1)
C(1)	9(1)	22(1)	24(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(2)	13(1)	18(1)	24(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	12(1)	18(1)	21(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
C(4)	16(1)	25(1)	20(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(5)	25(1)	21(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(6)	20(1)	22(1)	41(2)	-2(1)	4(1)	-5(1)
C(7)	15(1)	24(1)	36(1)	1(1)	10(1)	-4(1)
O(1)	13(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	-6(1)
C(11)	15(1)	34(1)	21(1)	-4(1)	7(1)	-1(1)
C(12)	17(1)	24(1)	19(1)	-6(1)	2(1)	1(1)
C(13)	24(1)	32(1)	30(1)	-12(1)	1(1)	6(1)
C(14)	33(1)	24(1)	41(2)	-8(1)	-5(1)	9(1)
C(15)	34(1)	17(1)	37(2)	2(1)	-4(1)	-2(1)
C(16)	21(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
N(2)	18(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(21)	17(1)	31(1)	32(1)	13(1)	9(1)	-2(1)
C(22)	16(1)	23(1)	16(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(23)	24(1)	24(1)	31(1)	9(1)	8(1)	-6(1)
C(24)	31(1)	22(1)	40(2)	13(1)	7(1)	1(1)
C(25)	22(1)	24(1)	35(1)	5(1)	4(1)	5(1)
C(26)	14(1)	22(1)	23(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
N(3)	13(1)	18(1)	18(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
P(1)	16(1)	23(1)	23(1)	2(1)	7(1)	3(1)
F(1)	24(1)	33(1)	59(1)	10(1)	17(1)	0(1)
F(2)	27(1)	51(1)	37(1)	4(1)	-6(1)	8(1)
F(3)	42(1)	37(1)	75(1)	3(1)	38(1)	-6(1)
F(4)	35(1)	55(1)	44(1)	-25(1)	13(1)	-2(1)
F(5)	43(1)	69(1)	50(1)	30(1)	4(1)	21(1)
F(6)	50(1)	39(1)	64(1)	-17(1)	34(1)	0(1)

Tabelle IV.4.5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8021	4407	5143	22
H(1B)	8863	5307	4747	22
H(4)	6156	7488	6479	25
H(5)	7670	9066	6810	30
H(6)	9307	9018	6229	33
H(7)	9447	7316	5348	29
H(11A)	8319	3999	3636	27
H(11B)	6995	4006	3084	27
H(13)	8476	1496	3815	35
H(14)	7921	-337	4480	42
H(15)	6295	-155	5067	37
H(16)	5251	1853	4971	26
H(21A)	7343	6190	3105	31
H(21B)	7722	7027	3903	31
H(23)	6355	8737	2925	31
H(24)	4431	9674	2667	37
H(25)	2888	8496	3043	33
H(26)	3294	6441	3651	24

IV.5 Kristallstruktur von [Cu(II)(L7)](ClO₄)₂

Tabelle IV.5.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₂₁ H ₂₃ Cl ₂ CuN ₃ O ₈	
Formula weight	579.86	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.3767(7) Å	α = 97.444(11)°
	b = 9.2160(8) Å	β = 97.228(11)°
	c = 16.7540(16) Å	γ = 113.398(9)°
Volume	1154.49(18) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.668 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.232 mm ⁻¹	
F(000)	594	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	2.46 to 28.08°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	10553	
Independent reflections	5379 [R(int) = 0.0523]	
Completeness to theta = 28.08°	95.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5379 / 0 / 317	
Goodness-of-fit on F ²	1.082	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1817	
R indices (all data)	R1 = 0.0837, wR2 = 0.1934	
Extinction coefficient	0.017(3)	
Largest diff. peak and hole	1.250 and -1.172 e.Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model.

The crystal investigated was slightly twinned, but it was not possible to separate the reflections of all individuals. Therefore, relatively low reliability factors were obtained.

Anhang: IV.5 Kristallstruktur von [Cu(II)(L7)](ClO₄)₂

Tabelle IV.5.2: 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)	3148(1)	6562(1)	3034(1)	17(1)
Cl(1)	-818(2)	3373(1)	1777(1)	22(1)
O(1)	1002(5)	4574(5)	1963(3)	34(1)
O(2)	-1819(6)	3917(6)	2274(3)	48(1)
O(3)	-833(7)	1906(5)	1958(4)	51(1)
O(4)	-1515(7)	3144(6)	928(3)	53(1)
Cl(2)	1593(2)	7681(1)	4425(1)	22(1)
O(11)	723(6)	8708(5)	4287(3)	42(1)
O(12)	3483(5)	8578(5)	4596(3)	34(1)
O(13)	1022(6)	6859(5)	5074(3)	39(1)
O(14)	1099(5)	6454(4)	3668(2)	26(1)
N(1)	5332(5)	7049(4)	2460(2)	17(1)
C(1)	5901(6)	7009(6)	983(3)	20(1)
C(2)	6255(7)	8367(7)	626(3)	28(1)
C(3)	7426(8)	8735(7)	86(4)	35(1)
C(4)	8279(8)	7750(8)	-96(3)	35(1)
C(5)	7936(7)	6392(7)	254(3)	30(1)
C(6)	6749(7)	6016(6)	781(3)	25(1)
C(7)	4580(6)	6628(6)	1542(3)	21(1)
N(2)	3435(5)	4852(4)	3583(2)	20(1)
C(11)	5003(7)	4786(6)	3806(3)	21(1)
C(12)	5138(7)	3605(6)	4206(3)	23(1)
C(13)	3624(8)	2431(6)	4368(3)	27(1)
C(14)	2015(8)	2494(6)	4141(3)	27(1)
C(15)	1955(7)	3716(5)	3757(3)	22(1)
C(16)	6587(6)	5991(6)	3565(3)	23(1)
C(17)	6259(6)	6019(5)	2655(3)	20(1)
N(3)	2847(5)	8378(4)	2626(2)	17(1)
C(21)	4272(6)	9804(5)	2730(3)	17(1)
C(22)	4136(7)	11084(6)	2419(3)	25(1)
C(23)	2501(8)	10918(6)	2031(3)	28(1)
C(24)	1030(7)	9466(6)	1931(3)	25(1)
C(25)	1259(6)	8219(6)	2228(3)	21(1)
C(26)	5970(6)	9879(5)	3191(3)	20(1)
C(27)	6673(6)	8791(5)	2725(3)	20(1)

Anhang: IV.5 Kristallstruktur von [Cu(II)(L7)](ClO₄)₂

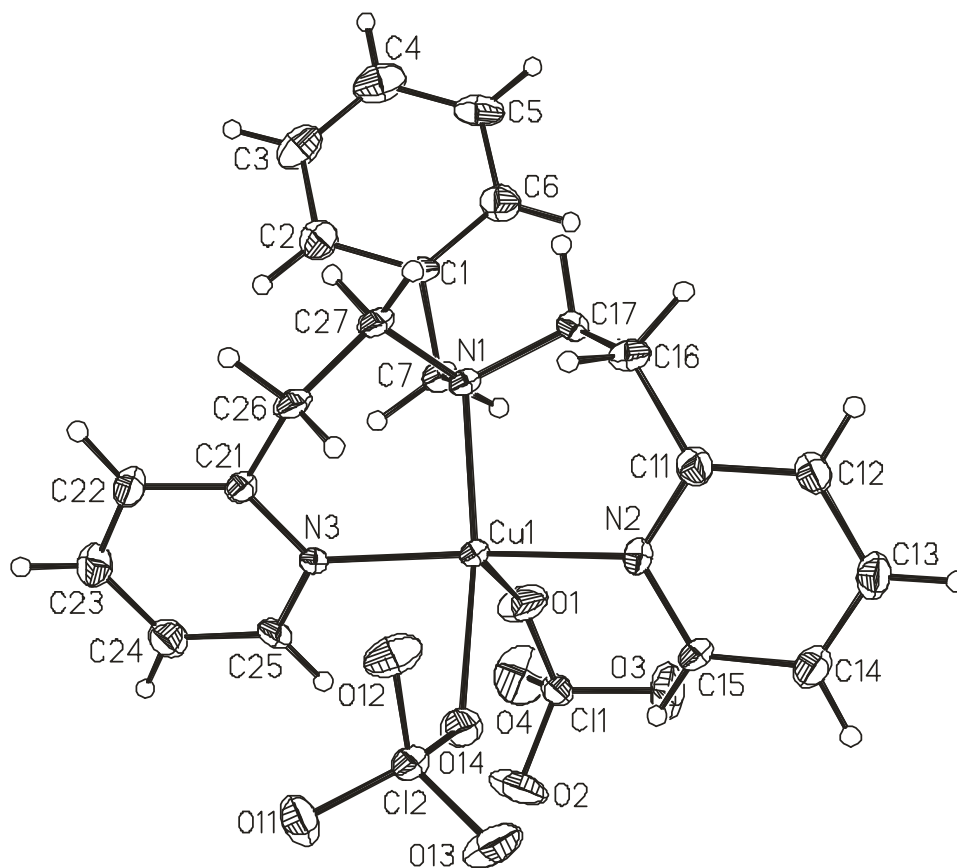


Tabelle IV.5.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-N(3)	1.980(4)	Cu(1)-O(14)	2.105(4)
Cu(1)-N(2)	2.002(4)	Cu(1)-O(1)	2.351(4)
Cu(1)-N(1)	2.092(4)	N(1)-Cu(1)-O(14)	171.30(14)
N(3)-Cu(1)-N(2)	172.93(16)	N(3)-Cu(1)-O(1)	94.41(16)
N(3)-Cu(1)-N(1)	87.89(15)	N(2)-Cu(1)-O(1)	90.38(16)
N(2)-Cu(1)-N(1)	96.62(16)	N(1)-Cu(1)-O(1)	97.72(15)
N(3)-Cu(1)-O(14)	85.63(15)	O(14)-Cu(1)-O(1)	88.56(14)
N(2)-Cu(1)-O(14)	89.31(16)	Cl(1)-O(1)-Cu(1)	142.0(2)
Cl(1)-O(3)	1.419(4)	Cl(2)-O(13)	1.429(4)
Cl(1)-O(4)	1.422(5)	Cl(2)-O(11)	1.429(4)
Cl(1)-O(2)	1.432(4)	Cl(2)-O(12)	1.435(4)
Cl(1)-O(1)	1.448(4)	Cl(2)-O(14)	1.477(4)
O(3)-Cl(1)-O(4)	109.5(3)	O(13)-Cl(2)-O(11)	110.9(3)
O(3)-Cl(1)-O(2)	110.2(3)	O(13)-Cl(2)-O(12)	110.7(3)
O(4)-Cl(1)-O(2)	110.9(3)	O(11)-Cl(2)-O(12)	110.9(3)
O(3)-Cl(1)-O(1)	108.3(3)	O(13)-Cl(2)-O(14)	107.9(2)
O(4)-Cl(1)-O(1)	109.2(3)	O(11)-Cl(2)-O(14)	108.1(3)
O(2)-Cl(1)-O(1)	108.7(3)	O(12)-Cl(2)-O(14)	108.2(2)

Anhang: IV.5 Kristallstruktur von [Cu(II)(L7)](ClO₄)₂

Tabelle IV.5.4: Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(17)	1.487(6)	C(11)-C(16)	1.495(7)
N(1)-C(27)	1.514(5)	C(12)-C(13)	1.387(7)
N(1)-C(7)	1.524(6)	C(13)-C(14)	1.379(8)
C(1)-C(6)	1.398(7)	C(14)-C(15)	1.382(7)
C(1)-C(2)	1.398(7)	C(16)-C(17)	1.521(7)
C(1)-C(7)	1.504(6)	N(3)-C(21)	1.351(5)
C(2)-C(3)	1.391(8)	N(3)-C(25)	1.353(6)
C(3)-C(4)	1.388(9)	C(21)-C(22)	1.388(6)
C(4)-C(5)	1.393(8)	C(21)-C(26)	1.502(7)
C(5)-C(6)	1.383(7)	C(22)-C(23)	1.381(8)
N(2)-C(11)	1.346(6)	C(23)-C(24)	1.385(7)
N(2)-C(15)	1.362(6)	C(24)-C(25)	1.379(7)
C(11)-C(12)	1.385(6)	C(26)-C(27)	1.531(7)
Cl(2)-O(14)-Cu(1)	116.5(2)	N(2)-C(11)-C(16)	117.4(4)
C(17)-N(1)-C(27)	107.6(4)	C(12)-C(11)-C(16)	120.9(5)
C(17)-N(1)-C(7)	109.0(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119.7(5)
C(27)-N(1)-C(7)	111.4(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118.9(5)
C(17)-N(1)-Cu(1)	110.9(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.2(5)
C(27)-N(1)-Cu(1)	112.0(3)	N(2)-C(15)-C(14)	122.0(5)
C(7)-N(1)-Cu(1)	105.8(3)	C(11)-C(16)-C(17)	111.9(4)
C(6)-C(1)-C(2)	118.4(5)	N(1)-C(17)-C(16)	112.8(4)
C(6)-C(1)-C(7)	122.1(4)	C(21)-N(3)-C(25)	119.0(4)
C(2)-C(1)-C(7)	119.4(5)	C(21)-N(3)-Cu(1)	119.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(5)	C(25)-N(3)-Cu(1)	121.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(5)	N(3)-C(21)-C(22)	121.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(5)	N(3)-C(21)-C(26)	115.4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(5)	C(22)-C(21)-C(26)	123.6(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.5(5)	C(23)-C(22)-C(21)	119.3(5)
C(1)-C(7)-N(1)	116.7(4)	C(22)-C(23)-C(24)	119.9(5)
C(11)-N(2)-C(15)	118.6(4)	C(25)-C(24)-C(23)	118.1(5)
C(11)-N(2)-Cu(1)	123.8(3)	N(3)-C(25)-C(24)	122.6(4)
C(15)-N(2)-Cu(1)	117.6(3)	C(21)-C(26)-C(27)	113.1(4)
N(2)-C(11)-C(12)	121.6(4)	N(1)-C(27)-C(26)	113.6(4)

Anhang: IV.5 Kristallstruktur von [Cu(II)(L7)](ClO₄)₂

Tabelle IV.5.5: Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³). 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)	13(1)	13(1)	27(1)	8(1)	9(1)	5(1)
Cl(1)	15(1)	14(1)	38(1)	4(1)	6(1)	6(1)
O(1)	23(2)	26(2)	41(2)	0(2)	11(2)	-1(2)
O(2)	23(2)	40(2)	77(3)	-8(2)	20(2)	14(2)
O(3)	52(3)	20(2)	84(4)	18(2)	14(3)	16(2)
O(4)	50(3)	53(3)	44(3)	7(2)	-7(2)	15(2)
Cl(2)	19(1)	16(1)	31(1)	6(1)	10(1)	5(1)
O(11)	34(2)	24(2)	74(3)	11(2)	16(2)	18(2)
O(12)	17(2)	33(2)	39(2)	6(2)	5(2)	-1(2)
O(13)	36(2)	39(2)	38(2)	16(2)	22(2)	7(2)
O(14)	26(2)	20(2)	32(2)	2(1)	12(2)	8(1)
N(1)	13(2)	13(2)	26(2)	6(1)	8(2)	4(1)
C(1)	11(2)	24(2)	23(2)	4(2)	6(2)	5(2)
C(2)	31(3)	29(3)	29(3)	11(2)	10(2)	14(2)
C(3)	38(3)	35(3)	30(3)	15(2)	14(2)	8(2)
C(4)	32(3)	45(3)	23(3)	9(2)	11(2)	9(3)
C(5)	21(3)	40(3)	28(3)	-1(2)	9(2)	12(2)
C(6)	23(3)	26(2)	24(2)	2(2)	5(2)	10(2)
C(7)	18(2)	19(2)	26(2)	6(2)	9(2)	6(2)
N(2)	21(2)	13(2)	27(2)	8(1)	9(2)	8(2)
C(11)	24(2)	19(2)	22(2)	5(2)	7(2)	11(2)
C(12)	26(3)	23(2)	25(2)	8(2)	7(2)	15(2)
C(13)	38(3)	19(2)	30(3)	9(2)	12(2)	15(2)
C(14)	32(3)	20(2)	32(3)	10(2)	14(2)	11(2)
C(15)	19(2)	16(2)	31(2)	10(2)	12(2)	5(2)
C(16)	13(2)	24(2)	31(3)	9(2)	7(2)	5(2)
C(17)	17(2)	17(2)	31(2)	8(2)	12(2)	10(2)
N(3)	12(2)	13(2)	29(2)	7(1)	9(2)	6(1)
C(21)	17(2)	13(2)	22(2)	4(2)	9(2)	5(2)
C(22)	29(3)	16(2)	31(3)	8(2)	12(2)	9(2)
C(23)	33(3)	26(2)	31(3)	14(2)	10(2)	16(2)
C(24)	26(3)	29(3)	26(2)	7(2)	6(2)	16(2)
C(25)	13(2)	21(2)	33(3)	6(2)	6(2)	10(2)
C(26)	13(2)	15(2)	27(2)	4(2)	8(2)	1(2)
C(27)	13(2)	15(2)	29(2)	5(2)	8(2)	1(2)

Anhang: IV.5 Kristallstruktur von [Cu(II)(L7)](ClO₄)₂

Tabelle IV.5.6: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5685	9052	755	34
H(3)	7640	9655	-157	42
H(4)	9095	8001	-458	42
H(5)	8521	5719	130	36
H(6)	6509	5075	1008	30
H(7A)	3802	5458	1393	25
H(7B)	3824	7205	1432	25
H(12)	6262	3598	4369	27
H(13)	3694	1599	4631	32
H(14)	961	1706	4247	32
H(15)	848	3766	3609	26
H(16A)	7611	5724	3699	27
H(16B)	6889	7076	3887	27
H(17A)	7410	6424	2473	24
H(17B)	5538	4905	2345	24
H(22)	5158	12065	2473	30
H(23)	2385	11798	1833	33
H(24)	-105	9332	1666	31
H(25)	263	7210	2150	25
H(26A)	5772	9558	3725	24
H(26B)	6880	11007	3306	24
H(27A)	7040	9214	2232	24
H(27B)	7737	8836	3079	24

IV.6 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L7})_2\text{-bis-}\mu\text{-(MeO)}](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.6.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$	
Formula weight	1022.90	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 10.3684(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 12.0639(6)$ Å	$\beta = 103.678(9)^\circ$.
	$c = 18.6129(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2262.1(3)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.502 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.123 mm ⁻¹	
F(000)	1060	
Crystal size	0.8 x 0.1 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	2.63 to 26.02°.	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	13065	
Independent reflections	4435 [R(int) = 0.0441]	
Completeness to theta = 26.02°	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4435 / 0 / 299	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0938	
R indices (all data)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1006	
Extinction coefficient	0.0059(11)	
Largest diff. peak and hole	0.808 and -0.517 e.Å ⁻³	

Remarks:

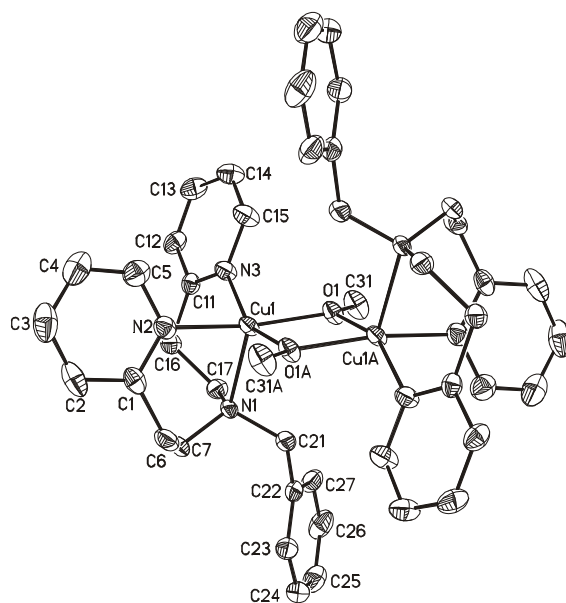
All non-hydrogen atoms except two O atoms of the disordered perchlorate anion were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model.

A numerical absorption correction was performed (Tmin./max.: 0.7956 / 0.9107).

Anhang: IV.6 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L7})_2\text{-bis-}\mu\text{-(MeO)}](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.6.2: 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)	4245(1)	5834(1)	5377(1)	20(1)
N(1)	5636(2)	7252(2)	5920(1)	21(1)
N(2)	2822(2)	6927(2)	4946(1)	26(1)
C(1)	3085(3)	7932(2)	4688(1)	27(1)
C(2)	2045(3)	8633(2)	4355(2)	40(1)
C(3)	751(3)	8304(3)	4280(2)	47(1)
C(4)	488(3)	7290(3)	4544(2)	44(1)
C(5)	1539(3)	6626(3)	4875(2)	35(1)
C(6)	4510(3)	8262(2)	4768(2)	30(1)
C(7)	5300(3)	8355(2)	5568(2)	26(1)
N(3)	3507(2)	5562(2)	6277(1)	24(1)
C(11)	3481(2)	6299(2)	6819(1)	22(1)
C(12)	2812(3)	6050(2)	7367(2)	30(1)
C(13)	2182(3)	5044(3)	7365(2)	34(1)
C(14)	2247(3)	4280(3)	6821(2)	33(1)
C(15)	2914(3)	4562(2)	6296(2)	31(1)
C(16)	4189(3)	7385(2)	6821(2)	27(1)
C(17)	5607(3)	7301(2)	6710(1)	24(1)
C(21)	6947(3)	6857(2)	5816(2)	27(1)
C(22)	8192(3)	7465(2)	6212(2)	25(1)
C(23)	8779(3)	8250(2)	5841(2)	29(1)
C(24)	9966(3)	8754(3)	6193(2)	35(1)
C(25)	10570(3)	8501(3)	6917(2)	40(1)
C(26)	9993(3)	7727(3)	7291(2)	43(1)
C(27)	8822(3)	7199(3)	6940(2)	35(1)
O(1)	5381(2)	4530(2)	5582(1)	24(1)
C(31)	6048(3)	4151(2)	6299(1)	34(1)
Cl(1)	3136(1)	870(1)	6369(1)	26(1)
O(11)	2241(3)	710(3)	6828(2)	68(1)
O(12)	2780(3)	193(2)	5721(1)	58(1)
O(13)	2970(4)	1991(2)	6107(2)	59(1)
O(14)	4453(3)	631(4)	6718(2)	61(1)
O(13')	4042(11)	1875(9)	6516(6)	55(3)
O(14')	3910(15)	134(13)	6960(8)	79(4)



Anhang: IV.6 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L7})_2\text{-bis-}\mu\text{-(MeO)}](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.6.3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-O(1)	1.9485(18)	Cu(1)-N(3)	2.027(2)
Cu(1)-O(1A)	1.9630(18)	Cu(1)-N(1)	2.311(2)
Cu(1)-N(2)	1.999(2)		
O(1)-Cu(1)-O(1A)	75.97(8)	N(2)-Cu(1)-N(3)	92.92(9)
O(1)-Cu(1)-N(2)	164.94(8)	O(1)-Cu(1)-N(1)	103.06(8)
O(1A)-Cu(1)-N(2)	93.95(8)	O(1A)-Cu(1)-N(1)	109.07(8)
O(1)-Cu(1)-N(3)	92.06(8)	N(2)-Cu(1)-N(1)	90.72(8)
O(1A)-Cu(1)-N(3)	155.42(8)	N(3)-Cu(1)-N(1)	94.39(8)
N(1)-C(17)	1.479(3)	C(11)-C(16)	1.501(4)
N(1)-C(7)	1.488(3)	C(12)-C(13)	1.379(4)
N(1)-C(21)	1.496(3)	C(13)-C(14)	1.383(4)
N(2)-C(5)	1.355(4)	C(14)-C(15)	1.368(4)
N(2)-C(1)	1.356(4)	C(16)-C(17)	1.536(4)
C(1)-C(2)	1.395(4)	C(21)-C(22)	1.516(4)
C(1)-C(6)	1.503(4)	C(22)-C(27)	1.395(4)
C(2)-C(3)	1.375(5)	C(22)-C(23)	1.395(4)
C(3)-C(4)	1.369(5)	C(23)-C(24)	1.390(4)
C(4)-C(5)	1.375(4)	C(24)-C(25)	1.379(4)
C(6)-C(7)	1.525(4)	C(25)-C(26)	1.383(5)
N(3)-C(11)	1.351(3)	C(26)-C(27)	1.390(5)
N(3)-C(15)	1.358(4)	O(1)-C(31)	1.425(3)
C(11)-C(12)	1.394(4)	C(11)-N(3)-Cu(1)	126.13(18)
C(17)-N(1)-C(7)	110.1(2)	C(15)-N(3)-Cu(1)	115.26(18)
C(17)-N(1)-C(21)	112.0(2)	N(3)-C(11)-C(12)	120.4(2)
C(7)-N(1)-C(21)	110.7(2)	N(3)-C(11)-C(16)	118.7(2)
C(17)-N(1)-Cu(1)	107.94(15)	C(12)-C(11)-C(16)	120.9(2)
C(7)-N(1)-Cu(1)	114.34(15)	C(13)-C(12)-C(11)	120.4(3)
C(21)-N(1)-Cu(1)	101.51(14)	C(12)-C(13)-C(14)	118.9(3)
C(5)-N(2)-C(1)	118.7(3)	C(15)-C(14)-C(13)	118.6(3)
C(5)-N(2)-Cu(1)	118.5(2)	N(3)-C(15)-C(14)	123.2(3)
C(1)-N(2)-Cu(1)	122.71(19)	C(11)-C(16)-C(17)	115.2(2)
N(2)-C(1)-C(2)	120.0(3)	N(1)-C(17)-C(16)	112.4(2)
N(2)-C(1)-C(6)	118.5(2)	N(1)-C(21)-C(22)	118.6(2)
C(2)-C(1)-C(6)	121.4(3)	C(27)-C(22)-C(23)	118.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(3)	C(27)-C(22)-C(21)	120.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	118.5(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(3)
N(2)-C(5)-C(4)	122.9(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.7(3)
C(1)-C(6)-C(7)	113.8(2)	C(24)-C(25)-C(26)	119.4(3)
N(1)-C(7)-C(6)	112.3(2)	C(25)-C(26)-C(27)	120.4(3)
C(11)-N(3)-C(15)	118.5(2)	C(26)-C(27)-C(22)	120.6(3)
Cl(1)-O(14)	1.396(3)	Cl(1)-O(13)	1.434(3)
Cl(1)-O(11)	1.416(3)	Cl(1)-O(14')	1.491(14)
Cl(1)-O(12)	1.430(2)	Cl(1)-O(13')	1.518(11)
O(14)-Cl(1)-O(11)	113.5(2)	O(12)-Cl(1)-O(13)	105.5(2)
O(14)-Cl(1)-O(12)	107.6(2)	O(12)-Cl(1)-O(14')	105.5(6)
O(11)-Cl(1)-O(12)	110.84(18)	O(13)-Cl(1)-O(14')	144.3(6)
O(14)-Cl(1)-O(13)	112.2(3)	O(11)-Cl(1)-O(13')	117.7(4)
O(11)-Cl(1)-O(13)	106.9(2)	O(12)-Cl(1)-O(13')	129.3(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y+1, -z+1$

Anhang: IV.6 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{L7})_2\text{-bis-}\mu\text{-(MeO)}](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.6.4: 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)	30(1)	14(1)	19(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
N(1)	25(1)	13(1)	27(1)	-3(1)	12(1)	0(1)
N(2)	31(1)	22(1)	25(1)	-3(1)	10(1)	0(1)
C(1)	40(2)	20(1)	21(1)	-5(1)	8(1)	3(1)
C(2)	59(2)	23(2)	31(2)	-3(1)	-2(2)	9(1)
C(3)	43(2)	44(2)	45(2)	-14(2)	-10(2)	16(2)
C(4)	32(2)	56(2)	42(2)	-15(2)	5(1)	5(2)
C(5)	33(2)	38(2)	34(2)	-6(1)	10(1)	-2(1)
C(6)	42(2)	19(1)	33(1)	6(1)	16(1)	-1(1)
C(7)	29(1)	15(1)	36(2)	-2(1)	10(1)	-2(1)
N(3)	33(1)	19(1)	24(1)	-1(1)	11(1)	-3(1)
C(11)	23(1)	23(1)	21(1)	-4(1)	6(1)	3(1)
C(12)	27(1)	38(2)	27(1)	-5(1)	12(1)	0(1)
C(13)	35(2)	44(2)	29(1)	3(1)	19(1)	-5(1)
C(14)	38(2)	32(2)	31(1)	1(1)	12(1)	-10(1)
C(15)	46(2)	23(1)	26(1)	-2(1)	14(1)	-7(1)
C(16)	32(1)	22(1)	31(1)	-9(1)	15(1)	-2(1)
C(17)	25(1)	23(1)	25(1)	-7(1)	7(1)	-4(1)
C(21)	29(1)	19(1)	37(2)	-4(1)	15(1)	-2(1)
C(22)	26(1)	23(1)	31(1)	1(1)	14(1)	4(1)
C(23)	30(1)	29(2)	31(1)	5(1)	11(1)	2(1)
C(24)	32(2)	28(1)	48(2)	3(1)	14(1)	-2(1)
C(25)	26(1)	48(2)	45(2)	-7(2)	6(1)	3(1)
C(26)	29(2)	64(2)	34(2)	11(2)	6(1)	13(2)
C(27)	27(1)	41(2)	40(2)	12(1)	16(1)	8(1)
O(1)	38(1)	18(1)	16(1)	2(1)	10(1)	3(1)
C(31)	55(2)	28(1)	17(1)	2(1)	7(1)	6(1)
Cl(1)	28(1)	26(1)	28(1)	-5(1)	11(1)	-1(1)
O(11)	56(2)	97(2)	64(2)	-33(2)	38(1)	-33(2)
O(12)	81(2)	58(2)	32(1)	-20(1)	7(1)	14(1)
O(13)	85(3)	18(1)	85(3)	1(2)	41(2)	1(2)
O(14)	23(2)	116(3)	41(2)	-8(2)	-1(1)	7(2)

Anhang: IV.6 Kristallstruktur von [Cu(II)₂(L7)₂-bis-μ-(MeO)](ClO₄)₂

Tabelle IV.6.5: Hydrogen coordinates (x 10⁴) and isotropic displacement parameters (Å² x 10³).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2232	9340	4179	48
H(3)	43	8777	4047	57
H(4)	-400	7050	4499	53
H(5)	1357	5925	5061	42
H(6A)	4536	8985	4520	36
H(6B)	4944	7709	4510	36
H(7A)	6129	8770	5584	31
H(7B)	4775	8780	5854	31
H(12)	2790	6578	7743	36
H(13)	1712	4877	7732	41
H(14)	1836	3574	6812	39
H(15)	2966	4032	5926	37
H(16A)	4224	7761	7298	32
H(16B)	3660	7858	6425	32
H(17A)	6125	7952	6941	29
H(17B)	6037	6629	6964	29
H(21A)	6910	6877	5280	32
H(21B)	7047	6070	5971	32
H(23)	8366	8441	5345	35
H(24)	10366	9278	5932	42
H(25)	11375	8856	7156	48
H(26)	10400	7554	7791	51
H(27)	8447	6654	7197	41
H(31A)	5957	4704	6669	50
H(31B)	6991	4039	6315	50
H(31C)	5656	3449	6405	50

IV.7 Kristallstruktur von [Cu(II)(L8)(H₂O)](ClO₄)₂

Tabelle IV.7.1: Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C ₁₉ H ₂₁ Cl ₂ CuN ₃ O ₉	
Formula weight	569.83	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 9.1890(6) Å	α = 90°.
	b = 24.101(2) Å	β = 107.878(8)°.
	c = 10.8377(8) Å	γ = 90°.
Volume	2284.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.657 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.247 mm ⁻¹	
F(000)	1164	
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.15 to 25.03°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -28 ≤ k ≤ 28, -12 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	11046	
Independent reflections	3856 [R(int) = 0.0523]	
Completeness to theta = 25.03°	95.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3856 / 0 / 308	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1035	
R indices (all data)	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1091	
Extinction coefficient	0.0080(11)	
Largest diff. peak and hole	0.438 and -0.623 e.Å ⁻³	

Remarks:

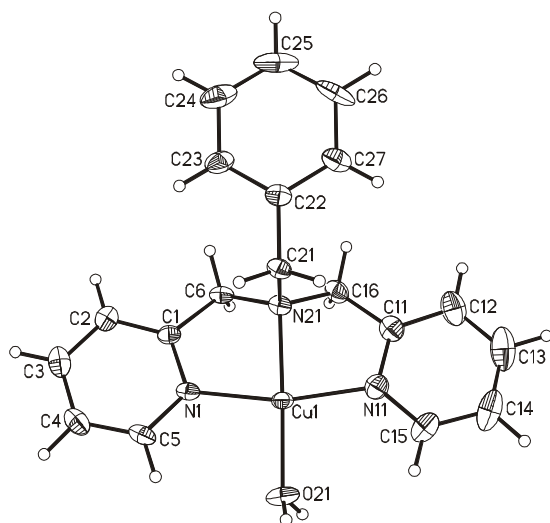
All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined using a riding model. The O-H H atoms were located in difference map, their bond lengths set to 0.84 Å and afterwards they were refined using a riding model.

A numerical absorption correction was performed (Tmin./max.: 0.7603 / 0.8605).

Anhang: IV.7 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L8})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.7.2: 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)	5034(1)	6322(1)	7744(1)	20(1)
N(1)	6742(3)	6008(1)	7212(3)	20(1)
C(1)	6644(4)	6108(1)	5959(3)	20(1)
C(2)	7668(4)	5887(1)	5400(4)	26(1)
C(3)	8864(4)	5567(1)	6157(4)	32(1)
C(4)	8982(4)	5472(1)	7443(4)	31(1)
C(5)	7894(4)	5687(1)	7936(3)	26(1)
C(6)	5354(4)	6492(1)	5267(3)	21(1)
N(11)	3088(4)	6663(1)	7815(3)	27(1)
C(11)	2237(4)	6880(1)	6672(4)	28(1)
C(12)	780(5)	7081(2)	6498(5)	41(1)
C(13)	204(6)	7072(2)	7536(6)	54(1)
C(14)	1082(6)	6858(2)	8720(5)	48(1)
C(15)	2507(5)	6652(2)	8816(4)	36(1)
C(16)	3028(4)	6896(1)	5640(3)	25(1)
N(21)	4057(3)	6408(1)	5808(3)	20(1)
C(21)	3171(4)	5883(1)	5291(3)	22(1)
C(22)	2356(4)	5891(1)	3858(3)	22(1)
C(23)	3107(5)	5722(2)	2983(3)	30(1)
C(24)	2376(6)	5734(2)	1667(4)	43(1)
C(25)	880(6)	5914(2)	1210(4)	49(1)
C(26)	101(5)	6078(2)	2058(4)	46(1)
C(27)	848(5)	6065(2)	3390(4)	31(1)
O(21)	6102(3)	6294(1)	9623(2)	29(1)
Cl(1)	6408(1)	7198(1)	2507(1)	27(1)
O(1)	7551(4)	6892(1)	3450(3)	43(1)
O(2)	6425(4)	7767(1)	2933(3)	40(1)
O(3)	6755(4)	7209(1)	1286(3)	42(1)
O(4)	4925(4)	6962(1)	2302(3)	58(1)
Cl(11)	6720(1)	5059(1)	11830(1)	21(1)
O(11)	5974(3)	5592(1)	11598(3)	34(1)
O(12)	7866(3)	5062(1)	13078(2)	31(1)
O(13)	5585(4)	4641(1)	11813(3)	48(1)
O(14)	7418(4)	4956(1)	10834(3)	52(1)



Anhang: IV.7 Kristallstruktur von [Cu(II)(L8)(H₂O)](ClO₄)₂

Tabelle IV.7.3: Bond lengths [Å] and angles [°].

Cu(1)-O(21)	1.972(2)	Cu(1)-N(11)	1.991(3)
Cu(1)-N(1)	1.980(3)	Cu(1)-N(21)	2.023(3)
O(21)-Cu(1)-N(1)	95.73(11)	O(21)-Cu(1)-N(21)	174.99(10)
O(21)-Cu(1)-N(11)	98.18(12)	N(1)-Cu(1)-N(21)	82.89(11)
N(1)-Cu(1)-N(11)	166.00(12)	N(11)-Cu(1)-N(21)	83.12(12)
N(1)-C(5)	1.351(4)	C(12)-C(13)	1.383(7)
N(1)-C(1)	1.355(4)	C(13)-C(14)	1.388(7)
C(1)-C(2)	1.374(5)	C(14)-C(15)	1.374(6)
C(1)-C(6)	1.509(5)	C(16)-N(21)	1.485(4)
C(2)-C(3)	1.387(5)	N(21)-C(21)	1.517(4)
C(3)-C(4)	1.383(6)	C(21)-C(22)	1.503(5)
C(4)-C(5)	1.371(5)	C(22)-C(27)	1.386(5)
C(6)-N(21)	1.495(4)	C(22)-C(23)	1.394(5)
N(11)-C(15)	1.348(5)	C(23)-C(24)	1.377(6)
N(11)-C(11)	1.352(5)	C(24)-C(25)	1.380(7)
C(11)-C(12)	1.381(6)	C(25)-C(26)	1.385(7)
C(11)-C(16)	1.510(5)	C(26)-C(27)	1.396(6)
C(5)-N(1)-C(1)	118.9(3)	C(11)-C(12)-C(13)	118.7(4)
C(5)-N(1)-Cu(1)	126.8(2)	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(4)
C(1)-N(1)-Cu(1)	114.1(2)	C(15)-C(14)-C(13)	118.3(4)
N(1)-C(1)-C(2)	122.0(3)	N(11)-C(15)-C(14)	122.4(4)
N(1)-C(1)-C(6)	114.1(3)	N(21)-C(16)-C(11)	108.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	123.9(3)	C(16)-N(21)-C(6)	113.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.7(3)	C(16)-N(21)-C(21)	111.5(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(3)	C(6)-N(21)-C(21)	111.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(3)	C(22)-C(21)-N(21)	114.3(3)
N(1)-C(5)-C(4)	121.7(3)	C(27)-C(22)-C(23)	119.1(3)
N(21)-C(6)-C(1)	108.7(3)	C(27)-C(22)-C(21)	120.5(3)
C(15)-N(11)-C(11)	118.9(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.4(3)
C(15)-N(11)-Cu(1)	127.3(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.9(4)
C(11)-N(11)-Cu(1)	113.5(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.5(4)
N(11)-C(11)-C(12)	121.7(4)	C(24)-C(25)-C(26)	120.8(4)
N(11)-C(11)-C(16)	114.5(3)	C(25)-C(26)-C(27)	119.3(4)
C(12)-C(11)-C(16)	123.9(4)	C(22)-C(27)-C(26)	120.3(4)
Cl(1)-O(1)	1.427(3)	Cl(11)-O(12)	1.436(3)
Cl(1)-O(4)	1.430(3)	Cl(11)-O(14)	1.436(3)
Cl(1)-O(2)	1.446(3)	Cl(11)-O(11)	1.440(2)
Cl(1)-O(3)	1.453(3)	Cl(11)-O(13)	1.446(3)
O(1)-Cl(1)-O(4)	111.20(19)	O(12)-Cl(11)-O(14)	109.97(18)
O(1)-Cl(1)-O(2)	109.20(17)	O(12)-Cl(11)-O(11)	109.39(16)
O(4)-Cl(1)-O(2)	110.1(2)	O(14)-Cl(11)-O(11)	108.81(18)
O(1)-Cl(1)-O(3)	110.04(19)	O(12)-Cl(11)-O(13)	109.43(16)
O(4)-Cl(1)-O(3)	109.3(2)	O(14)-Cl(11)-O(13)	110.8(2)
O(2)-Cl(1)-O(3)	106.88(16)	O(11)-Cl(11)-O(13)	108.41(18)

Anhang: IV.7 Kristallstruktur von [Cu(II)(L8)(H₂O)](ClO₄)₂

Tabelle IV.7.4: Anisotropic displacement parameters (Å² x 10³). 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)	22(1)	22(1)	13(1)	0(1)	2(1)	2(1)
N(1)	21(2)	20(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(1)	22(2)	20(2)	18(2)	-3(1)	3(1)	-4(1)
C(2)	28(2)	25(2)	28(2)	-2(1)	12(2)	-1(1)
C(3)	25(2)	27(2)	45(2)	-2(2)	13(2)	3(1)
C(4)	25(2)	27(2)	35(2)	3(2)	1(2)	4(1)
C(5)	24(2)	24(2)	22(2)	3(1)	-4(2)	1(1)
C(6)	25(2)	21(2)	15(2)	2(1)	1(1)	-2(1)
N(11)	29(2)	24(1)	28(2)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(11)	29(2)	21(2)	32(2)	0(1)	8(2)	1(1)
C(12)	33(3)	33(2)	57(3)	6(2)	15(2)	10(2)
C(13)	44(3)	41(2)	87(4)	0(2)	35(3)	11(2)
C(14)	56(3)	39(2)	66(3)	-5(2)	43(3)	2(2)
C(15)	46(3)	35(2)	33(2)	-3(2)	21(2)	0(2)
C(16)	25(2)	19(2)	27(2)	3(1)	3(2)	4(1)
N(21)	22(2)	16(1)	19(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(21)	19(2)	22(2)	21(2)	-1(1)	1(1)	-3(1)
C(22)	24(2)	20(2)	22(2)	1(1)	4(2)	-6(1)
C(23)	32(2)	33(2)	24(2)	-10(1)	8(2)	-11(2)
C(24)	50(3)	52(2)	27(2)	-15(2)	13(2)	-24(2)
C(25)	60(4)	57(3)	19(2)	0(2)	-3(2)	-28(2)
C(26)	27(3)	53(3)	40(3)	10(2)	-17(2)	-10(2)
C(27)	25(2)	35(2)	27(2)	4(2)	1(2)	-5(2)
O(21)	48(2)	21(1)	15(1)	0(1)	3(1)	-6(1)
Cl(1)	35(1)	21(1)	23(1)	4(1)	7(1)	-1(1)
O(1)	46(2)	35(1)	43(2)	14(1)	4(1)	13(1)
O(2)	62(2)	25(1)	31(2)	-2(1)	13(1)	12(1)
O(3)	72(2)	31(1)	28(2)	-4(1)	22(2)	-4(1)
O(4)	41(2)	68(2)	57(2)	23(2)	1(2)	-24(2)
Cl(11)	24(1)	21(1)	17(1)	0(1)	3(1)	1(1)
O(11)	42(2)	25(1)	38(2)	10(1)	15(1)	9(1)
O(12)	30(2)	40(1)	17(1)	0(1)	-4(1)	-5(1)
O(13)	41(2)	32(1)	55(2)	13(1)	-10(2)	-17(1)
O(14)	47(2)	79(2)	29(2)	-9(1)	11(1)	19(2)

Anhang: IV.7 Kristallstruktur von [Cu(II)(L8)(H₂O)](ClO₄)₂

Tabelle IV.7.5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7559	5952	4511	32
H(3)	9596	5414	5796	38
H(4)	9807	5260	7979	37
H(5)	7952	5608	8808	31
H(6A)	5705	6882	5390	26
H(6B)	5015	6410	4326	26
H(12)	184	7222	5681	49
H(13)	-791	7212	7440	65
H(14)	708	6854	9445	58
H(15)	3104	6497	9617	43
H(16A)	2259	6887	4769	30
H(16B)	3627	7243	5717	30
H(21A)	3887	5565	5488	26
H(21B)	2408	5821	5754	26
H(23)	4135	5598	3298	36
H(24)	2898	5618	1078	51
H(25)	379	5925	302	59
H(26)	-931	6198	1737	55
H(27)	321	6175	3979	37
H(10)	5999	6028	10092	44
H(20)	6187	6591	10042	44

IV.8 Kristallstruktur von [Cu(II)(L8)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂

Tabelle IV.8.1: Crystal Data and structure refinement.

Empirical formula	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₂ CuN ₅ O ₈	
Formula weight	633.92	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 25.1758(15) Å	α = 90°.
	b = 10.7092(6) Å	β = 99.396(7)°.
	c = 21.3908(13) Å	γ = 90°.
Volume	5689.9(6) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.480 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.009 mm ⁻¹	
F(000)	2600	
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.22 to 26.02°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 24, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	34299	
Independent reflections	11190 [R(int) = 0.0509]	
Completeness to theta = 26.02°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11190 / 0 / 732	
Goodness-of-fit on F ²	0.922	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1004	
R indices (all data)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.1130	
Extinction coefficient	0.0007(2)	
Largest diff. peak and hole	0.450 and -0.442 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms except those which are disordered were refined anisotropic. The C-H hydrogen atoms were positioned with idealized geometry (CH₃ allowed to rotate but not tip) and refined using a riding model. An numerical absorption correction was performed (T_{min}/T_{max}: 0.8094, 0.9248). There are two crystallographically independent complexes in the asymmetric unit. Two perchlorate anions are disordered and were refined using a riding model. After the final refinement there are some peaks in the difference map, indicating for strongly disordered solvent, for which no structure model was found. Therefore, the data were finally corrected for disordered solvent using the squeeze option in Platon.

Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L8})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.8.2: 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)	4000(1)	7826(1)	939(1)	24(1)
N(1)	4098(1)	5937(2)	1008(1)	24(1)
C(1)	3617(2)	5396(3)	604(2)	30(1)
C(2)	3133(1)	6140(3)	691(2)	27(1)
C(3)	2620(2)	5648(3)	651(2)	33(1)
C(4)	2198(2)	6433(4)	718(2)	37(1)
C(5)	2291(2)	7693(3)	820(2)	34(1)
C(6)	2813(1)	8133(3)	862(2)	29(1)
N(2)	3228(1)	7370(2)	801(1)	25(1)
C(11)	4612(1)	5678(3)	773(2)	29(1)
C(12)	5012(2)	6668(3)	1016(2)	28(1)
C(13)	5563(2)	6473(3)	1144(2)	35(1)
C(14)	5904(2)	7464(4)	1347(2)	37(1)
C(15)	5680(2)	8640(4)	1411(2)	39(1)
C(16)	5130(1)	8770(3)	1277(2)	30(1)
N(3)	4802(1)	7807(2)	1091(1)	27(1)
C(21)	4125(1)	5568(3)	1692(2)	27(1)
C(22)	4209(1)	4193(3)	1831(2)	24(1)
C(23)	3777(2)	3383(3)	1829(2)	31(1)
C(24)	3856(2)	2116(3)	1946(2)	38(1)
C(25)	4372(2)	1647(3)	2068(2)	37(1)
C(26)	4812(2)	2436(3)	2082(2)	33(1)
C(27)	4728(1)	3702(3)	1968(2)	29(1)
N(4)	3920(1)	9622(3)	697(1)	30(1)
C(31)	3914(1)	10622(3)	510(2)	28(1)
C(32)	3912(2)	11888(3)	271(2)	46(1)
N(5)	3918(1)	8422(3)	2011(1)	34(1)
C(41)	3660(2)	8717(3)	2373(2)	29(1)
C(42)	3320(2)	9111(4)	2831(2)	54(1)
Cu(2)	1000(1)	7561(1)	4063(1)	24(1)
N(11)	896(1)	5671(2)	3994(1)	22(1)
C(51)	377(1)	5432(3)	4216(2)	26(1)
C(52)	-22(1)	6433(3)	3963(2)	26(1)
C(53)	-568(2)	6245(4)	3823(2)	35(1)
C(54)	-902(2)	7251(4)	3611(2)	40(1)
C(55)	-679(2)	8408(3)	3562(2)	35(1)
C(56)	-123(2)	8535(3)	3711(2)	31(1)
N(12)	201(1)	7567(2)	3898(1)	26(1)
C(61)	1366(1)	5131(3)	4411(2)	27(1)
C(62)	1859(1)	5862(3)	4324(2)	26(1)
C(63)	2365(2)	5344(3)	4367(2)	33(1)
C(64)	2798(2)	6110(4)	4294(2)	39(1)
C(65)	2706(2)	7385(3)	4182(2)	35(1)
C(66)	2188(1)	7836(3)	4143(2)	27(1)
N(13)	1774(1)	7091(2)	4207(1)	24(1)
C(71)	877(1)	5288(3)	3310(2)	26(1)
C(72)	789(1)	3916(3)	3178(2)	24(1)
C(73)	270(1)	3435(3)	3029(2)	28(1)
C(74)	186(2)	2169(3)	2922(2)	34(1)
C(75)	624(2)	1373(3)	2951(2)	35(1)
C(76)	1138(2)	1825(3)	3095(2)	37(1)
C(77)	1222(2)	3096(3)	3209(2)	31(1)

Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L8})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.8.3: 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(14)	1094(1)	9355(2)	4308(1)	28(1)
C(81)	1117(1)	10316(3)	4539(2)	28(1)
C(82)	1140(2)	11536(3)	4829(2)	42(1)
N(15)	1110(1)	8168(3)	2988(2)	36(1)
C(91)	1389(2)	8520(3)	2658(2)	31(1)
C(92)	1749(2)	9011(4)	2247(2)	48(1)
Cl(1)	4329(1)	7731(1)	-728(1)	33(1)
O(1)	3974(1)	7591(3)	-268(1)	42(1)
O(2)	4046(2)	8241(3)	-1311(2)	52(1)
O(3)	4751(2)	8569(6)	-491(2)	99(2)
O(4)	4522(3)	6528(4)	-834(3)	104(2)
O(2')	4296(14)	8850(30)	-891(16)	132(10)
O(3')	4859(9)	7310(20)	-460(10)	71(5)
O(4')	4255(9)	6770(20)	-1184(11)	75(6)
Cl(2)	656(1)	7692(1)	5693(1)	29(1)
O(11)	1005(1)	7259(2)	5264(1)	37(1)
O(12)	111(1)	7396(4)	5428(2)	48(1)
O(13)	730(2)	8970(3)	5774(3)	72(2)
O(14)	787(2)	7016(4)	6278(2)	55(1)
O(12')	296(17)	8580(40)	5500(18)	153(12)
O(13')	924(9)	8270(20)	6268(11)	88(6)
O(14')	529(12)	6640(20)	5978(15)	106(8)
Cl(3)	2670(1)	11347(1)	3984(1)	30(1)
O(21)	2480(2)	10916(5)	3370(2)	99(2)
O(22)	2256(2)	11198(4)	4352(2)	88(1)
O(23)	3143(1)	10655(3)	4238(2)	66(1)
O(24)	2807(2)	12614(3)	3971(2)	86(1)
Cl(4)	2348(1)	1574(1)	1054(1)	32(1)
O(31)	2204(2)	2845(3)	1105(2)	70(1)
O(32)	2788(1)	1475(4)	713(2)	72(1)
O(33)	2509(2)	1056(4)	1665(2)	77(1)
O(34)	1897(1)	902(3)	737(2)	71(1)

Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L8})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$

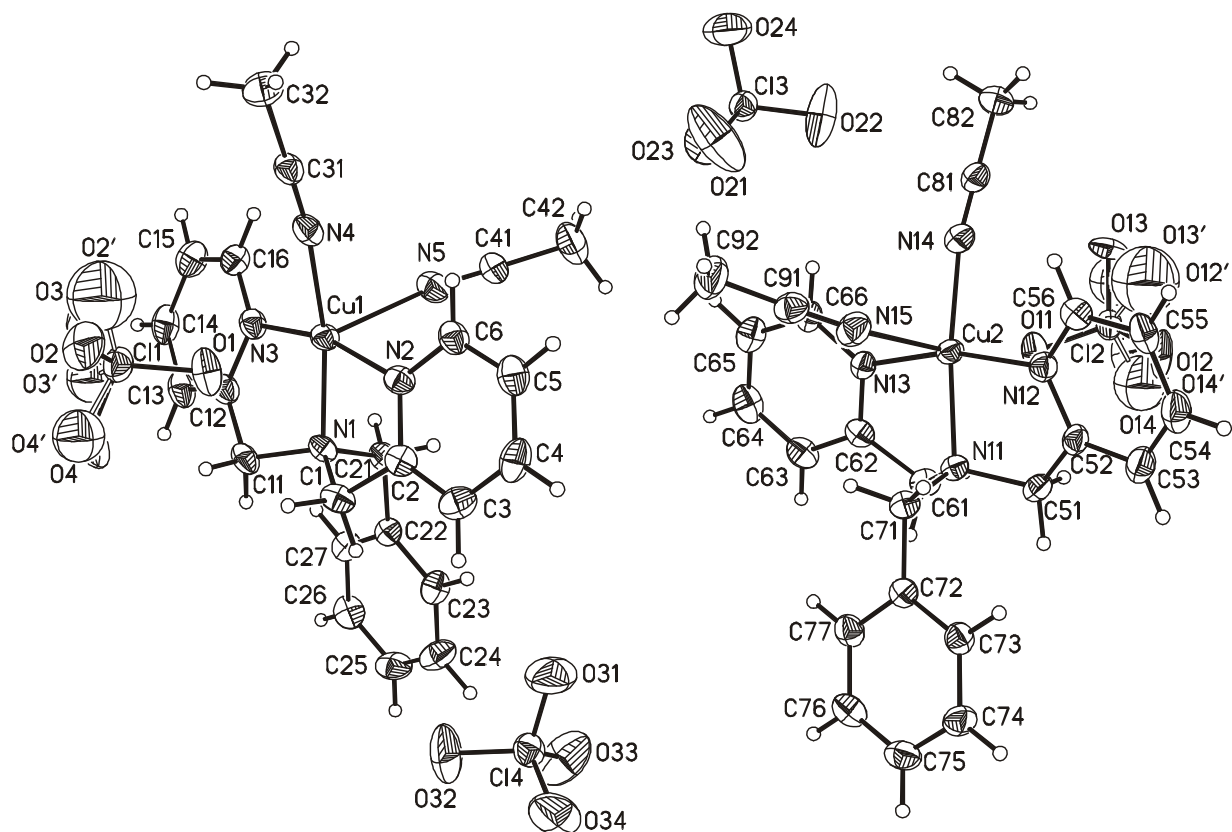


Tabelle IV.8.4: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cu(1)-N(2)	1.980(3)	Cu(2)-N(12)	1.986(3)
Cu(1)-N(3)	1.992(3)	Cu(2)-N(13)	1.987(3)
Cu(1)-N(4)	1.994(3)	Cu(2)-N(14)	1.995(3)
Cu(1)-N(1)	2.041(2)	Cu(2)-N(11)	2.043(2)
Cu(1)-N(5)	2.421(3)	Cu(2)-N(15)	2.450(3)
N(2)-Cu(1)-N(3)	165.12(11)	N(12)-Cu(2)-N(13)	165.45(11)
N(2)-Cu(1)-N(4)	98.27(11)	N(12)-Cu(2)-N(14)	96.74(11)
N(3)-Cu(1)-N(4)	96.29(12)	N(13)-Cu(2)-N(14)	97.58(12)
N(2)-Cu(1)-N(1)	82.53(11)	N(12)-Cu(2)-N(11)	82.85(11)
N(3)-Cu(1)-N(1)	82.59(11)	N(13)-Cu(2)-N(11)	82.60(11)
N(4)-Cu(1)-N(1)	168.92(12)	N(14)-Cu(2)-N(11)	168.86(11)
N(2)-Cu(1)-N(5)	88.42(11)	N(12)-Cu(2)-N(15)	95.66(12)
N(3)-Cu(1)-N(5)	95.10(12)	N(13)-Cu(2)-N(15)	87.42(11)
N(4)-Cu(1)-N(5)	88.31(11)	N(14)-Cu(2)-N(15)	87.94(11)
N(1)-Cu(1)-N(5)	102.76(10)	N(11)-Cu(2)-N(15)	103.19(10)

Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L8})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.8.5: Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(1)	1.486(4)	N(11)-C(61)	1.478(4)
N(1)-C(11)	1.489(4)	N(11)-C(51)	1.483(4)
N(1)-C(21)	1.506(4)	N(11)-C(71)	1.512(4)
C(1)-C(2)	1.494(5)	C(51)-C(52)	1.507(5)
C(2)-N(2)	1.353(4)	C(52)-N(12)	1.353(4)
C(2)-C(3)	1.384(5)	C(52)-C(53)	1.375(5)
C(3)-C(4)	1.380(5)	C(53)-C(54)	1.395(6)
C(4)-C(5)	1.381(5)	C(54)-C(55)	1.371(6)
C(5)-C(6)	1.385(5)	C(55)-C(56)	1.390(5)
C(6)-N(2)	1.349(4)	C(56)-N(12)	1.339(4)
C(11)-C(12)	1.496(5)	C(61)-C(62)	1.505(5)
C(12)-N(3)	1.349(4)	C(62)-N(13)	1.350(4)
C(12)-C(13)	1.385(5)	C(62)-C(63)	1.378(5)
C(13)-C(14)	1.390(6)	C(63)-C(64)	1.393(6)
C(14)-C(15)	1.397(5)	C(64)-C(65)	1.399(5)
C(15)-C(16)	1.373(5)	C(65)-C(66)	1.380(5)
C(16)-N(3)	1.340(4)	C(66)-N(13)	1.338(4)
C(21)-C(22)	1.510(4)	C(71)-C(72)	1.507(4)
C(22)-C(23)	1.392(5)	C(72)-C(73)	1.392(5)
C(22)-C(27)	1.393(5)	C(72)-C(77)	1.393(5)
C(23)-C(24)	1.389(5)	C(73)-C(74)	1.386(5)
C(24)-C(25)	1.378(6)	C(74)-C(75)	1.387(5)
C(25)-C(26)	1.390(6)	C(75)-C(76)	1.370(5)
C(26)-C(27)	1.388(5)	C(76)-C(77)	1.392(5)
C(1)-N(1)-C(11)	113.7(3)	C(61)-N(11)-C(51)	113.6(3)
C(1)-N(1)-C(21)	111.5(3)	C(61)-N(11)-C(71)	111.8(3)
C(11)-N(1)-C(21)	112.1(2)	C(51)-N(11)-C(71)	112.0(2)
N(1)-C(1)-C(2)	108.9(3)	N(11)-C(51)-C(52)	109.3(2)
N(2)-C(2)-C(3)	121.3(3)	N(12)-C(52)-C(53)	121.7(3)
N(2)-C(2)-C(1)	114.5(3)	N(12)-C(52)-C(51)	114.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	124.2(3)	C(53)-C(52)-C(51)	123.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)	C(52)-C(53)-C(54)	119.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(4)	C(55)-C(54)-C(53)	119.4(4)
C(4)-C(5)-C(6)	118.5(3)	C(54)-C(55)-C(56)	118.7(3)
N(2)-C(6)-C(5)	122.0(3)	N(12)-C(56)-C(55)	122.2(3)
C(6)-N(2)-C(2)	119.2(3)	C(56)-N(12)-C(52)	119.0(3)
N(1)-C(11)-C(12)	108.9(3)	N(11)-C(61)-C(62)	108.5(3)
N(3)-C(12)-C(13)	120.8(3)	N(13)-C(62)-C(63)	121.5(3)
N(3)-C(12)-C(11)	115.3(3)	N(13)-C(62)-C(61)	114.8(3)
C(13)-C(12)-C(11)	123.9(3)	C(63)-C(62)-C(61)	123.7(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.6(3)	C(62)-C(63)-C(64)	119.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	118.7(4)	C(63)-C(64)-C(65)	118.9(4)
C(16)-C(15)-C(14)	118.8(3)	C(66)-C(65)-C(64)	118.7(3)
N(3)-C(16)-C(15)	122.3(3)	N(13)-C(66)-C(65)	122.0(3)
C(16)-N(3)-C(12)	119.8(3)	C(66)-N(13)-C(62)	119.8(3)
N(1)-C(21)-C(22)	115.4(3)	C(72)-C(71)-N(11)	115.2(3)
C(23)-C(22)-C(27)	118.1(3)	C(73)-C(72)-C(77)	118.4(3)
C(23)-C(22)-C(21)	121.5(3)	C(73)-C(72)-C(71)	120.6(3)
C(27)-C(22)-C(21)	120.4(3)	C(77)-C(72)-C(71)	121.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)	121.3(3)	C(74)-C(73)-C(72)	120.8(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119.6(3)	C(73)-C(74)-C(75)	119.7(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.4(3)	C(76)-C(75)-C(74)	120.5(3)
C(27)-C(26)-C(25)	119.4(3)	C(75)-C(76)-C(77)	119.7(3)
C(26)-C(27)-C(22)	121.2(3)	C(76)-C(77)-C(72)	120.8(3)

Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{L8})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.8.6: Bond lengths [Å] and angles [°].

N(4)-C(31)	1.142(4)	N(14)-C(81)	1.139(4)
C(31)-C(32)	1.449(5)	C(81)-C(82)	1.444(5)
N(4)-C(31)-C(32)	179.4(4)	N(14)-C(81)-C(82)	179.3(4)
N(5)-C(41)	1.135(5)	N(15)-C(91)	1.137(5)
C(41)-C(42)	1.463(5)	C(91)-C(92)	1.460(5)
N(5)-C(41)-C(42)	178.9(4)	N(15)-C(91)-C(92)	178.1(4)
Cl(1)-O(2')	1.24(3)	Cl(2)-O(12')	1.33(4)
Cl(1)-O(4)	1.408(4)	Cl(2)-O(14')	1.34(3)
Cl(1)-O(4')	1.41(2)	Cl(2)-O(13)	1.388(3)
Cl(1)-O(3)	1.420(4)	Cl(2)-O(12)	1.431(3)
Cl(1)-O(3')	1.44(2)	Cl(2)-O(14)	1.437(3)
Cl(1)-O(2)	1.438(4)	Cl(2)-O(13')	1.44(2)
Cl(1)-O(1)	1.440(3)	Cl(2)-O(11)	1.447(3)
O(2')-Cl(1)-O(4)	147.4(16)	O(12')-Cl(2)-O(14')	123(2)
O(2')-Cl(1)-O(4')	120.8(19)	O(12')-Cl(2)-O(13)	53.5(17)
O(4)-Cl(1)-O(4')	39.7(9)	O(14')-Cl(2)-O(13)	143.7(13)
O(2')-Cl(1)-O(3)	60.3(16)	O(12')-Cl(2)-O(12)	58.4(18)
O(4)-Cl(1)-O(3)	112.3(5)	O(14')-Cl(2)-O(12)	73.2(13)
O(4')-Cl(1)-O(3)	135.7(10)	O(13)-Cl(2)-O(12)	111.6(3)
O(2')-Cl(1)-O(3')	115.5(18)	O(12')-Cl(2)-O(14)	132.6(16)
O(4)-Cl(1)-O(3')	56.8(8)	O(14')-Cl(2)-O(14)	38.8(12)
O(4')-Cl(1)-O(3')	93.0(12)	O(13)-Cl(2)-O(14)	112.4(3)
O(3)-Cl(1)-O(3')	57.8(8)	O(12)-Cl(2)-O(14)	107.6(3)
O(2')-Cl(1)-O(2)	52.5(16)	O(12')-Cl(2)-O(13')	99.1(19)
O(4)-Cl(1)-O(2)	110.1(3)	O(14')-Cl(2)-O(13')	94.8(16)
O(4')-Cl(1)-O(2)	71.8(10)	O(13)-Cl(2)-O(13')	55.7(9)
O(3)-Cl(1)-O(2)	107.8(3)	O(12)-Cl(2)-O(13')	135.8(9)
O(3')-Cl(1)-O(2)	139.6(9)	O(14)-Cl(2)-O(13')	57.5(9)
O(2')-Cl(1)-O(1)	105.8(16)	O(12')-Cl(2)-O(11)	119.1(16)
O(4)-Cl(1)-O(1)	106.4(2)	O(14')-Cl(2)-O(11)	103.6(12)
O(4')-Cl(1)-O(1)	111.7(9)	O(13)-Cl(2)-O(11)	108.1(2)
O(3)-Cl(1)-O(1)	109.5(3)	O(12)-Cl(2)-O(11)	108.70(19)
O(3')-Cl(1)-O(1)	109.5(8)	O(14)-Cl(2)-O(11)	108.3(2)
O(2)-Cl(1)-O(1)	110.9(2)	O(13')-Cl(2)-O(11)	115.4(9)
Cl(3)-O(21)	1.400(3)	Cl(4)-O(31)	1.418(3)
Cl(3)-O(24)	1.402(3)	Cl(4)-O(33)	1.418(3)
Cl(3)-O(22)	1.413(4)	Cl(4)-O(34)	1.420(3)
Cl(3)-O(23)	1.433(3)	Cl(4)-O(32)	1.426(3)
O(21)-Cl(3)-O(24)	110.4(3)	O(31)-Cl(4)-O(33)	110.0(3)
O(21)-Cl(3)-O(22)	108.4(3)	O(31)-Cl(4)-O(34)	109.2(2)
O(24)-Cl(3)-O(22)	109.0(3)	O(33)-Cl(4)-O(34)	109.1(2)
O(21)-Cl(3)-O(23)	108.7(2)	O(31)-Cl(4)-O(32)	109.9(2)
O(24)-Cl(3)-O(23)	108.5(2)	O(33)-Cl(4)-O(32)	108.2(2)
O(22)-Cl(3)-O(23)	111.9(2)	O(34)-Cl(4)-O(32)	110.4(2)

Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu(II)(L8)(CH}_3\text{CN)}_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.8.7: 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)	21(1)	21(1)	30(1)	0(1)	4(1)	4(1)
N(1)	23(2)	23(1)	24(2)	-3(1)	2(1)	5(1)
C(1)	34(2)	26(2)	27(2)	-4(1)	0(2)	3(1)
C(2)	26(2)	28(2)	24(2)	1(1)	0(1)	2(1)
C(3)	32(2)	32(2)	32(2)	1(1)	-3(2)	-5(1)
C(4)	20(2)	56(2)	34(2)	4(2)	3(2)	-6(2)
C(5)	30(2)	44(2)	29(2)	2(2)	5(2)	6(2)
C(6)	27(2)	31(2)	29(2)	2(1)	5(2)	8(1)
N(2)	27(2)	23(1)	24(2)	1(1)	2(1)	3(1)
C(11)	32(2)	28(2)	27(2)	0(1)	8(2)	12(1)
C(12)	33(2)	28(2)	23(2)	2(1)	7(2)	7(1)
C(13)	30(2)	43(2)	34(2)	4(2)	10(2)	14(2)
C(14)	18(2)	54(2)	41(2)	8(2)	9(2)	7(2)
C(15)	29(2)	46(2)	43(2)	4(2)	7(2)	-4(2)
C(16)	30(2)	30(2)	30(2)	3(1)	5(2)	-1(1)
N(3)	26(2)	29(1)	27(2)	2(1)	6(1)	6(1)
C(21)	29(2)	30(2)	20(2)	-4(1)	0(1)	2(1)
C(22)	26(2)	26(2)	19(2)	3(1)	1(1)	0(1)
C(23)	23(2)	39(2)	30(2)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(24)	47(3)	35(2)	31(2)	6(2)	-1(2)	-13(2)
C(25)	58(3)	24(2)	29(2)	6(1)	2(2)	1(2)
C(26)	34(2)	35(2)	27(2)	9(1)	1(2)	11(1)
C(27)	27(2)	32(2)	26(2)	3(1)	1(2)	-1(1)
N(4)	26(2)	31(2)	34(2)	-5(1)	7(1)	5(1)
C(31)	29(2)	27(2)	27(2)	2(1)	7(2)	8(1)
C(32)	58(3)	32(2)	50(2)	15(2)	13(2)	8(2)
N(5)	41(2)	32(2)	30(2)	-4(1)	5(2)	4(1)
C(41)	28(2)	31(2)	29(2)	-2(1)	6(2)	4(1)
C(42)	57(3)	59(3)	53(3)	-9(2)	27(2)	10(2)
Cu(2)	21(1)	20(1)	29(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
N(11)	24(2)	22(1)	21(1)	0(1)	2(1)	-3(1)
C(51)	29(2)	27(2)	23(2)	0(1)	6(1)	-8(1)
C(52)	27(2)	31(2)	22(2)	-3(1)	9(1)	-6(1)
C(53)	29(2)	45(2)	32(2)	-9(2)	10(2)	-10(2)
C(54)	24(2)	57(2)	39(2)	-11(2)	8(2)	-2(2)
C(55)	25(2)	46(2)	35(2)	-8(2)	8(2)	7(2)
C(56)	31(2)	29(2)	35(2)	-2(1)	7(2)	1(1)
N(12)	25(2)	27(1)	25(2)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C(61)	27(2)	25(2)	26(2)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(62)	29(2)	29(2)	17(2)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(63)	33(2)	34(2)	29(2)	-2(1)	-1(2)	8(1)
C(64)	26(2)	55(2)	33(2)	-4(2)	-1(2)	9(2)
C(65)	29(2)	47(2)	27(2)	1(2)	2(2)	-6(2)
C(66)	24(2)	34(2)	24(2)	-2(1)	6(1)	-5(1)
N(13)	22(2)	27(1)	23(2)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(71)	27(2)	25(2)	27(2)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(72)	26(2)	27(2)	19(2)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(73)	22(2)	33(2)	27(2)	-4(1)	2(1)	0(1)
C(74)	34(2)	35(2)	32(2)	-9(2)	4(2)	-11(1)
C(75)	47(2)	28(2)	31(2)	-6(1)	6(2)	-2(2)
C(76)	38(2)	34(2)	36(2)	-5(2)	5(2)	8(2)

Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu(II)(L8)(CH}_3\text{CN)}_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.8.8: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(77)	28(2)	38(2)	27(2)	-8(1)	3(2)	-1(1)
N(14)	28(2)	28(2)	29(2)	0(1)	4(1)	-5(1)
C(81)	25(2)	29(2)	30(2)	0(1)	5(2)	-5(1)
C(82)	48(3)	30(2)	52(2)	-14(2)	17(2)	-5(2)
N(15)	41(2)	35(2)	31(2)	4(1)	8(2)	-6(1)
C(91)	37(2)	28(2)	28(2)	2(1)	4(2)	-2(1)
C(92)	54(3)	57(2)	38(2)	2(2)	20(2)	-12(2)
Cl(1)	29(1)	32(1)	39(1)	6(1)	14(1)	4(1)
O(1)	31(2)	66(2)	31(2)	-2(1)	10(1)	9(1)
O(2)	67(3)	59(2)	28(2)	15(2)	4(2)	1(2)
O(3)	69(3)	139(5)	79(3)	41(3)	-20(3)	-74(3)
O(4)	180(6)	62(3)	95(4)	32(3)	91(4)	81(4)
Cl(2)	27(1)	32(1)	29(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
O(11)	28(2)	53(2)	33(2)	-6(1)	11(1)	2(1)
O(12)	15(2)	85(3)	44(2)	-6(2)	11(2)	-6(2)
O(13)	95(4)	22(2)	114(4)	-29(2)	62(3)	-13(2)
O(14)	55(3)	85(3)	24(2)	19(2)	8(2)	14(2)
Cl(3)	27(1)	32(1)	31(1)	-2(1)	6(1)	-3(1)
O(21)	78(3)	148(4)	60(2)	-59(3)	-23(2)	45(3)
O(22)	58(3)	135(3)	79(3)	15(2)	41(2)	-10(2)
O(23)	48(2)	76(2)	67(2)	23(2)	-9(2)	16(2)
O(24)	71(3)	34(2)	159(4)	3(2)	39(3)	-1(2)
Cl(4)	25(1)	35(1)	35(1)	-2(1)	5(1)	3(1)
O(31)	61(2)	34(2)	116(3)	-4(2)	18(2)	5(1)
O(32)	42(2)	112(3)	70(2)	-6(2)	29(2)	9(2)
O(33)	84(3)	90(3)	51(2)	35(2)	-4(2)	-22(2)
O(34)	40(2)	79(2)	90(3)	-44(2)	-4(2)	-7(2)

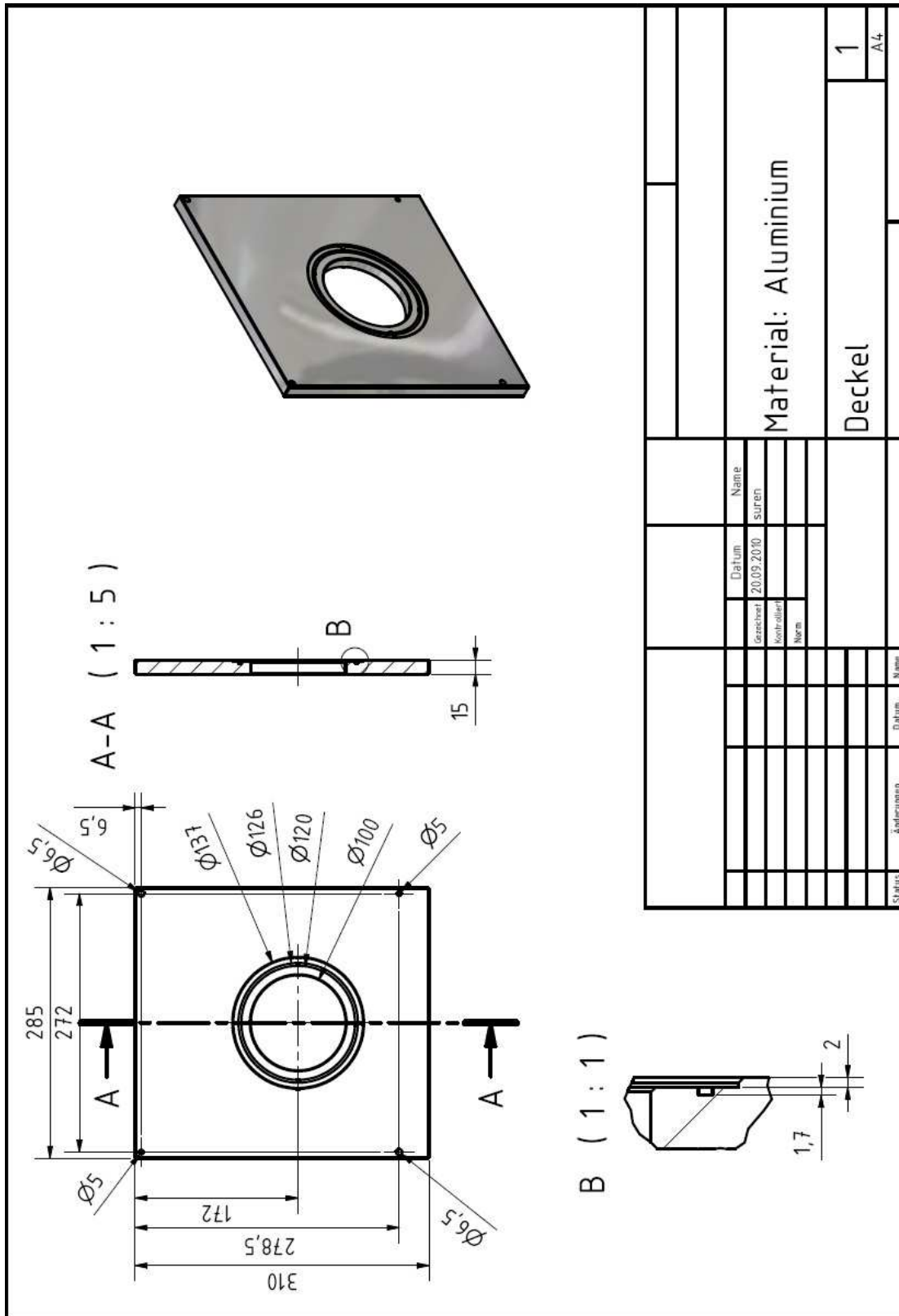
Anhang: IV.8 Kristallstruktur von $[\text{Cu(II)(L8)(CH}_3\text{CN)}_2](\text{ClO}_4)_2$

Tabelle IV.8.9: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

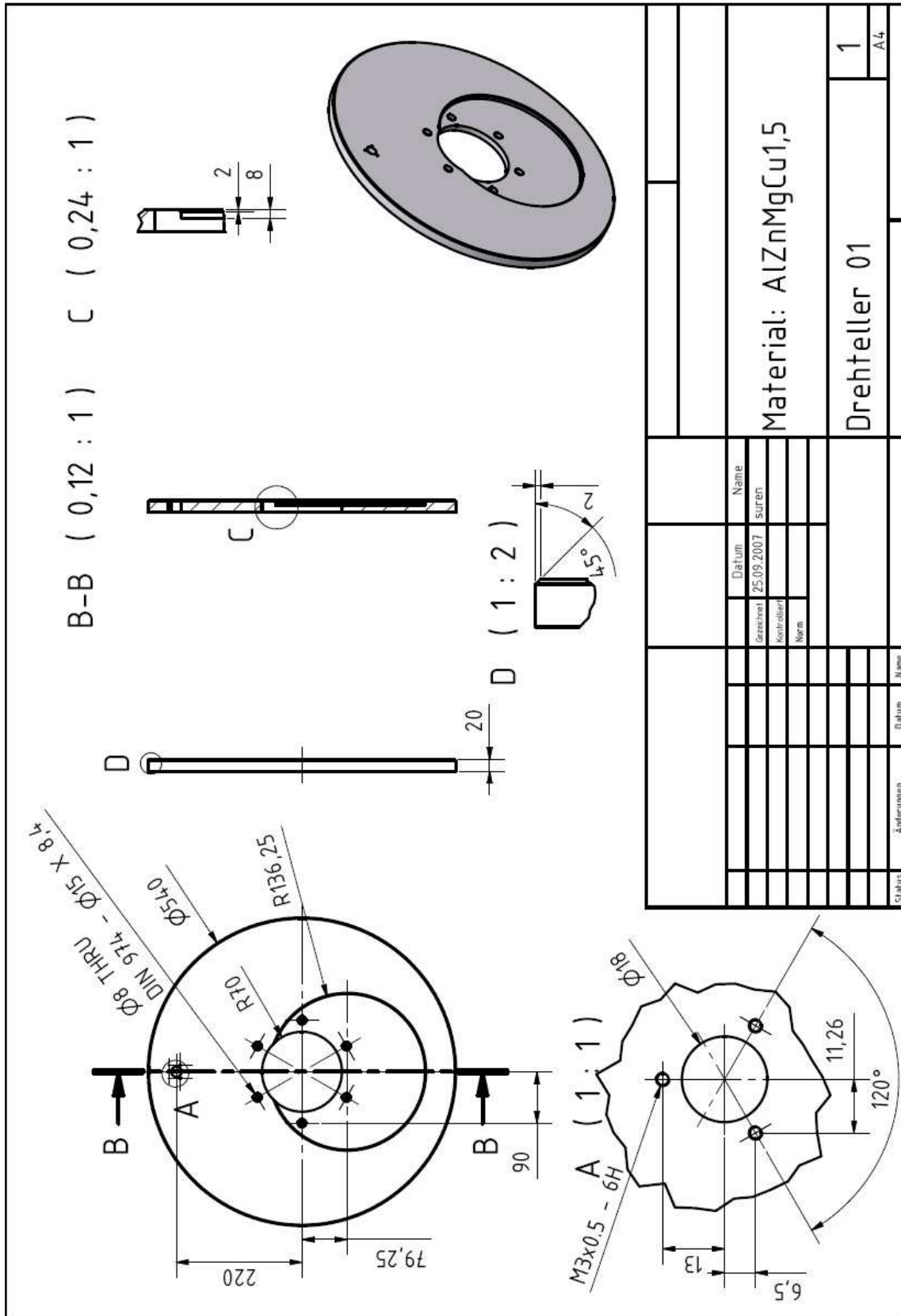
	x	y	z	U(eq)
H(1B)	3665	5417	154	36
H(3)	2559	4780	578	40
H(4)	1845	6107	695	44
H(5)	2004	8247	860	41
H(6)	2881	8997	937	35
H(11A)	4550	5676	304	34
H(11B)	4752	4848	922	34
H(13)	5707	5665	1094	42
H(14)	6283	7345	1439	45
H(15)	5903	9337	1545	47
H(16)	4977	9571	1317	36
H(21A)	3785	5828	1832	32
H(21B)	4422	6037	1949	32
H(23)	3420	3703	1745	37
H(24)	3556	1575	1943	46
H(25)	4428	778	2143	45
H(26)	5168	2112	2170	39
H(27)	5028	4243	1982	34
H(32A)	3972	12473	628	69
H(32B)	3563	12063	9	69
H(32C)	4198	11983	16	69
H(42A)	3076	9773	2644	81
H(42B)	3548	9427	3214	81
H(42C)	3110	8398	2940	81
H(51A)	432	5434	4685	31
H(51B)	236	4603	4066	31
H(53)	-717	5442	3871	42
H(54)	-1279	7135	3501	48
H(55)	-900	9108	3429	42
H(56)	33	9336	3679	38
H(61A)	1410	4244	4300	32
H(61B)	1312	5174	4858	32
H(63)	2418	4476	4445	39
H(64)	3150	5773	4321	47
H(65)	2994	7930	4134	42
H(66)	2123	8701	4068	33
H(71A)	585	5760	3046	32
H(71B)	1221	5536	3177	32
H(73)	-30	3982	3001	33
H(74)	-170	1848	2828	40
H(75)	566	507	2869	42
H(76)	1436	1274	3118	44
H(77)	1579	3408	3308	37
H(82A)	1126	11448	5282	64
H(82B)	832	12036	4628	64
H(82C)	1475	11952	4773	64
H(92A)	1536	9318	1852	72
H(92B)	1990	8346	2150	72
H(92C)	1962	9697	2462	72

IV.9 Technische Zeichnungen für das Tieftemperatur-IR-Spektrometer

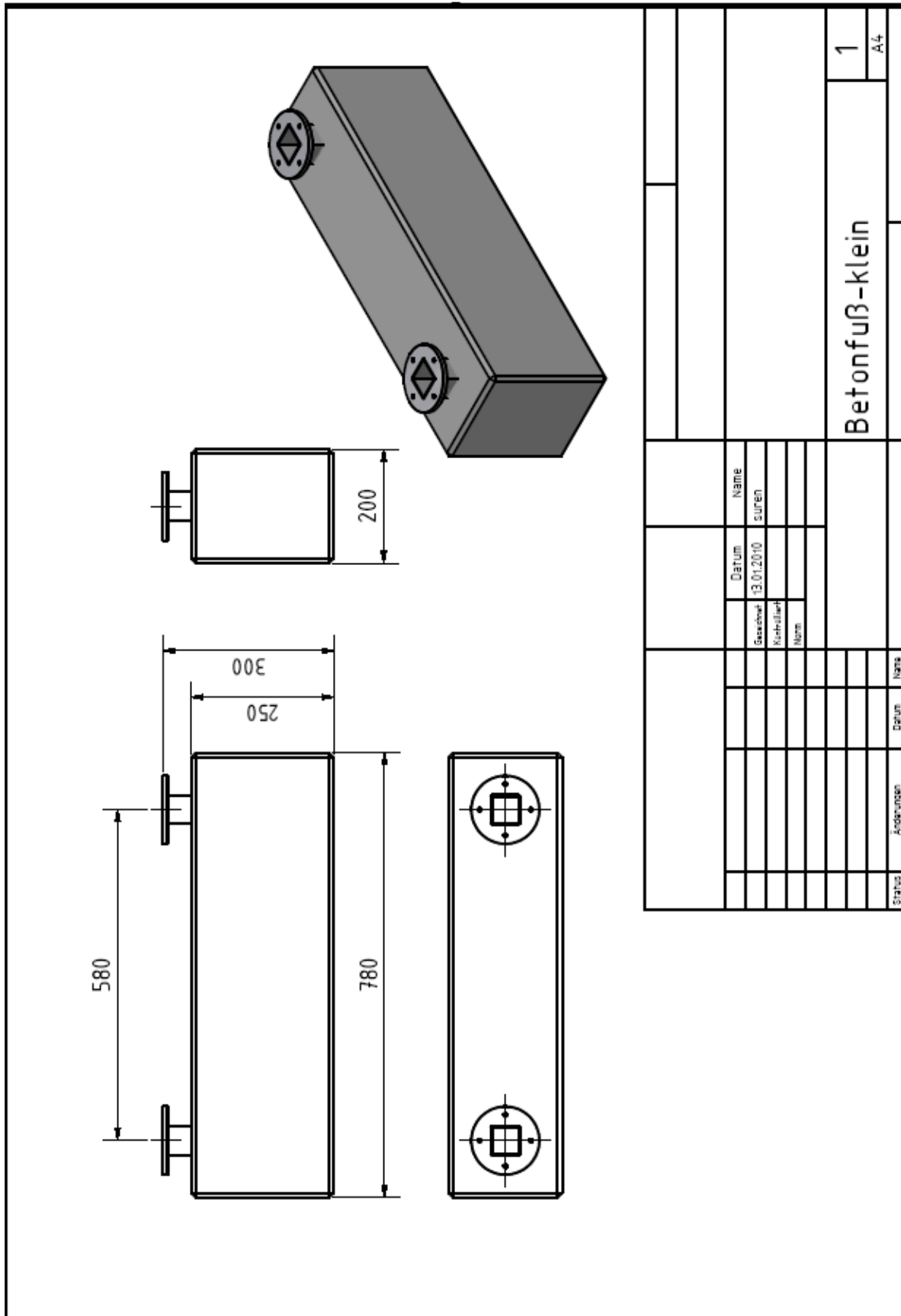
IV.9.1 Technische Zeichnung für den Spektrometerdeckel



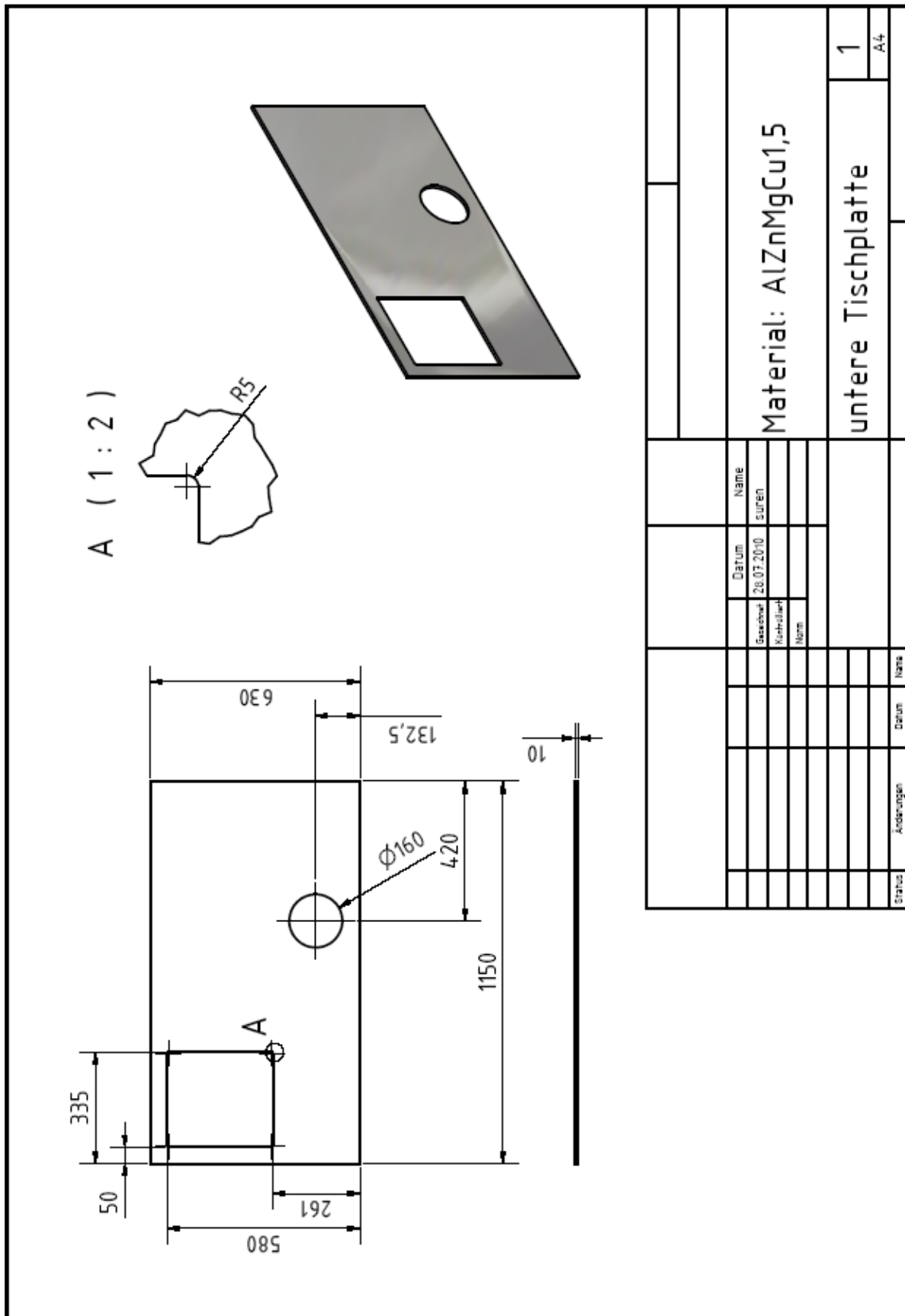
IV.9.7 Technische Zeichnung für den Drehteller



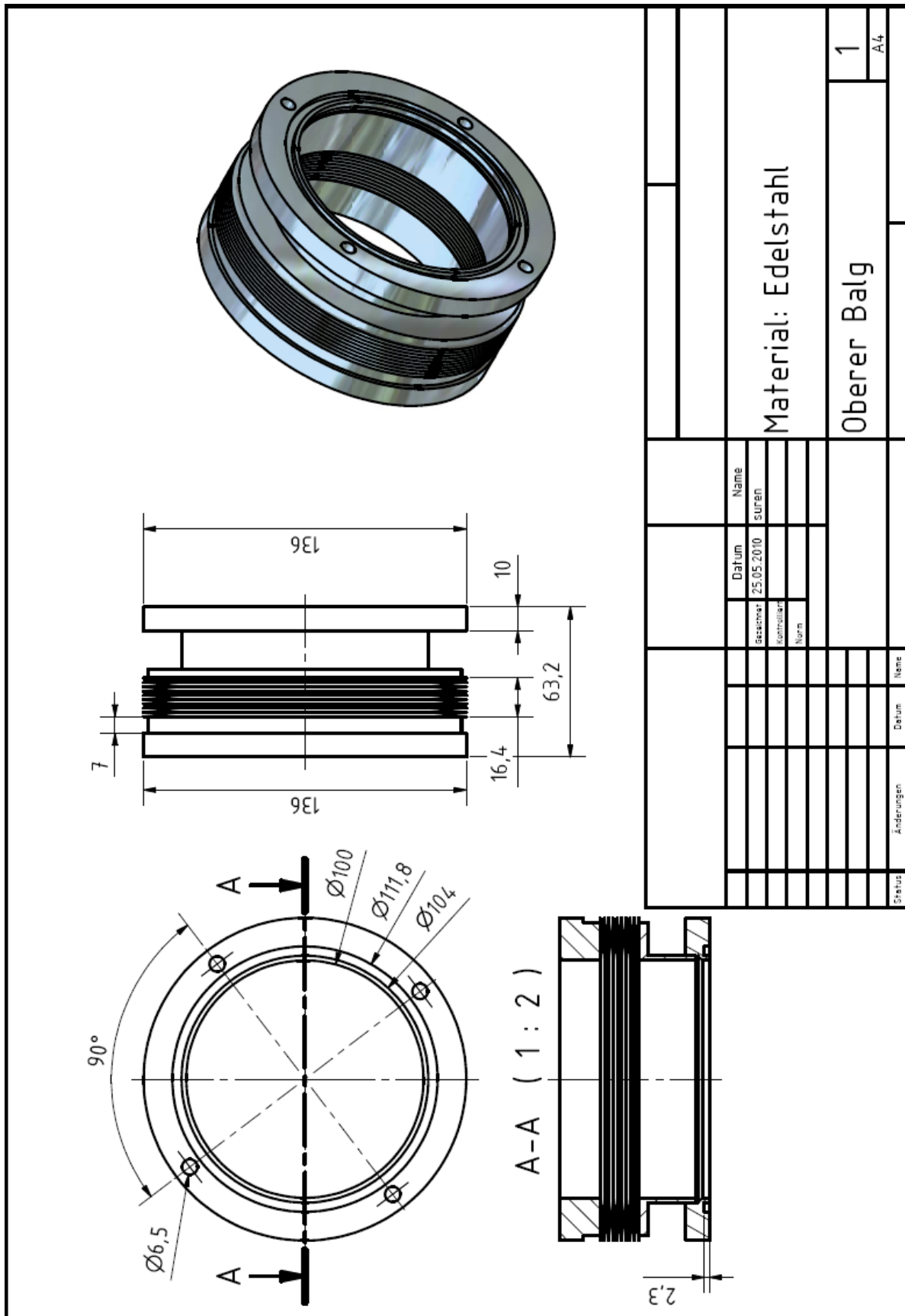
IV.9.9 Technische Zeichnung für die kleinen Betonsockel



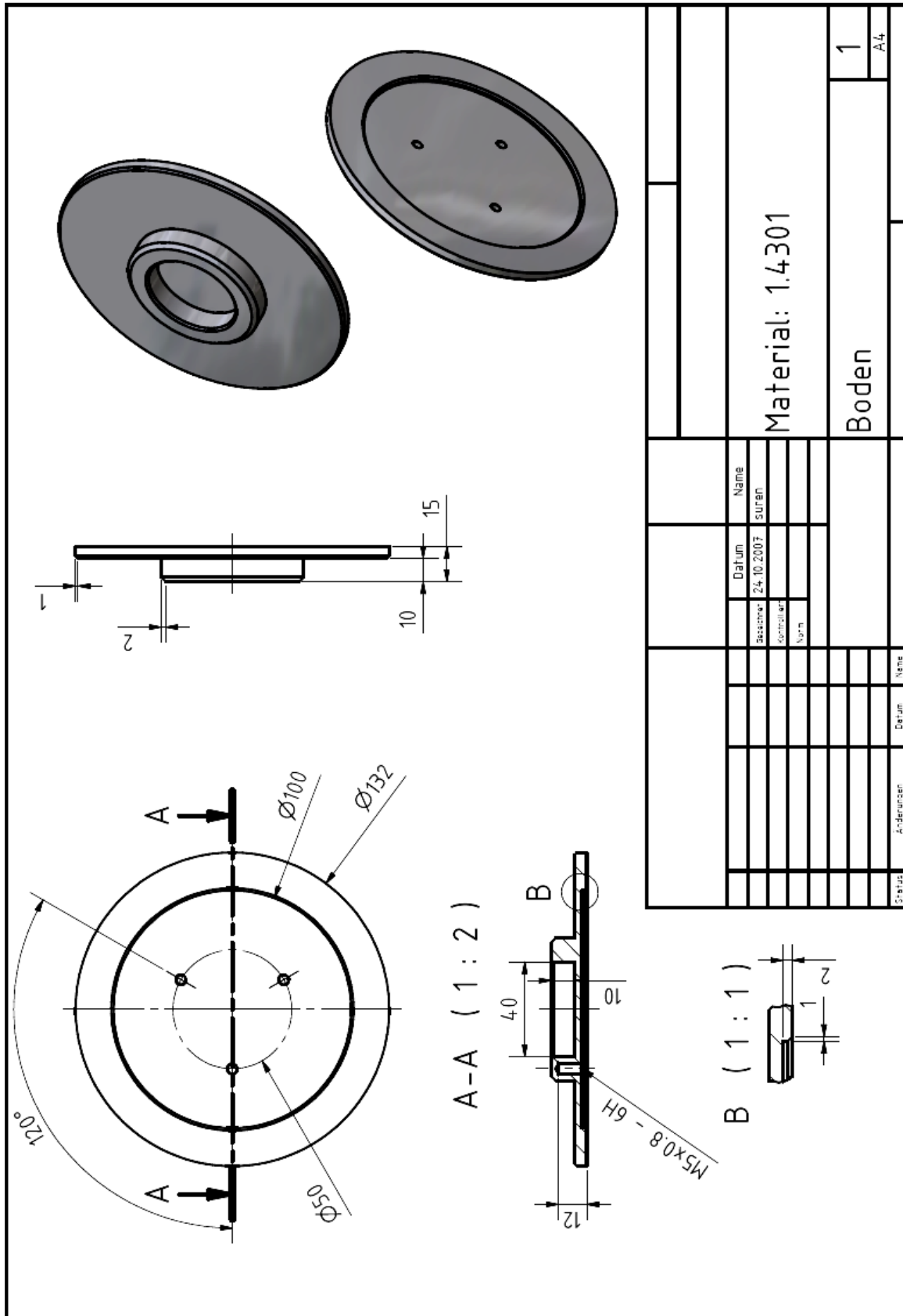
IV.9.11 Technische Zeichnung für die kleine Tischplatte



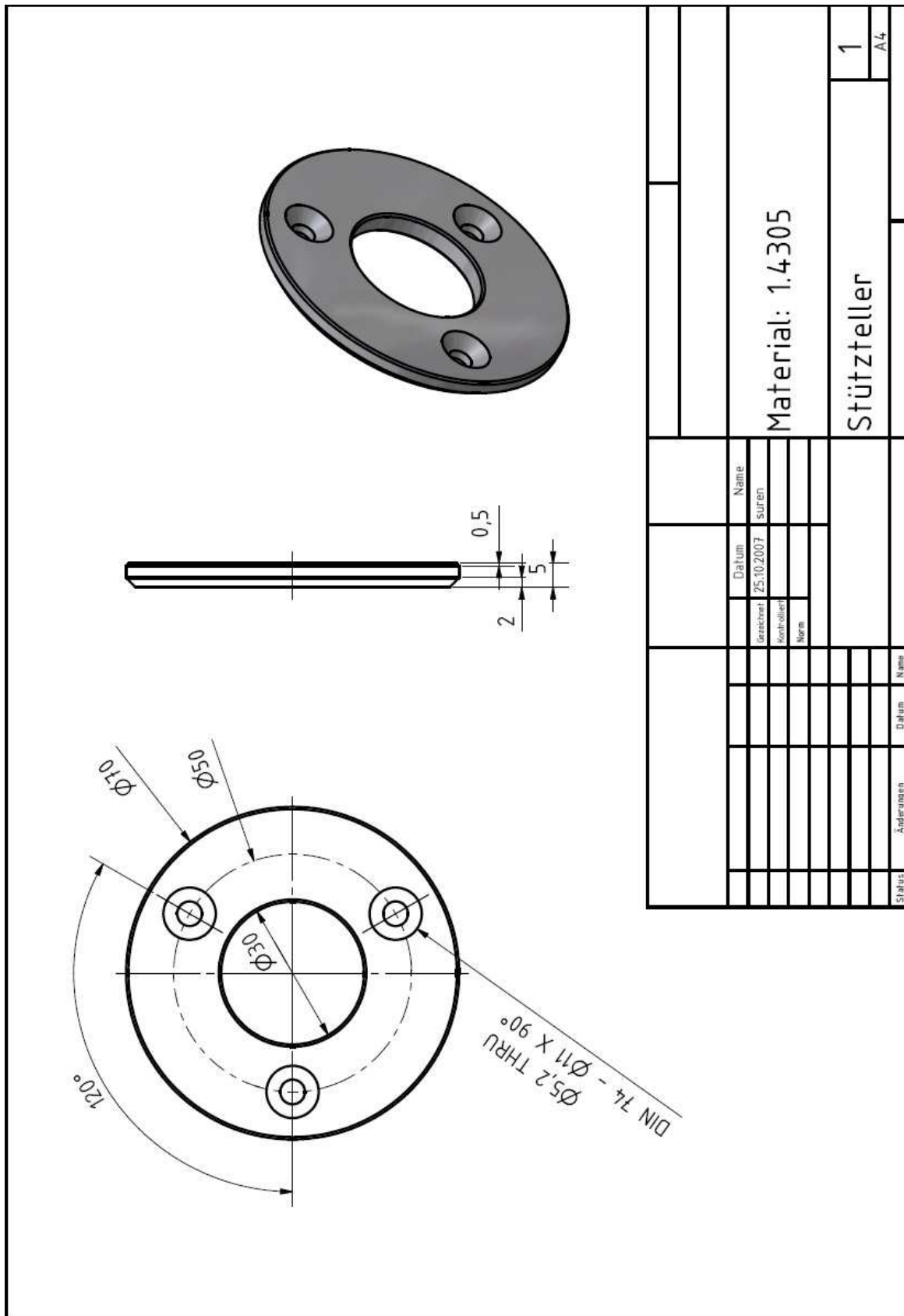
IV.9.12 Technische Zeichnung für den oberen Membranbalg



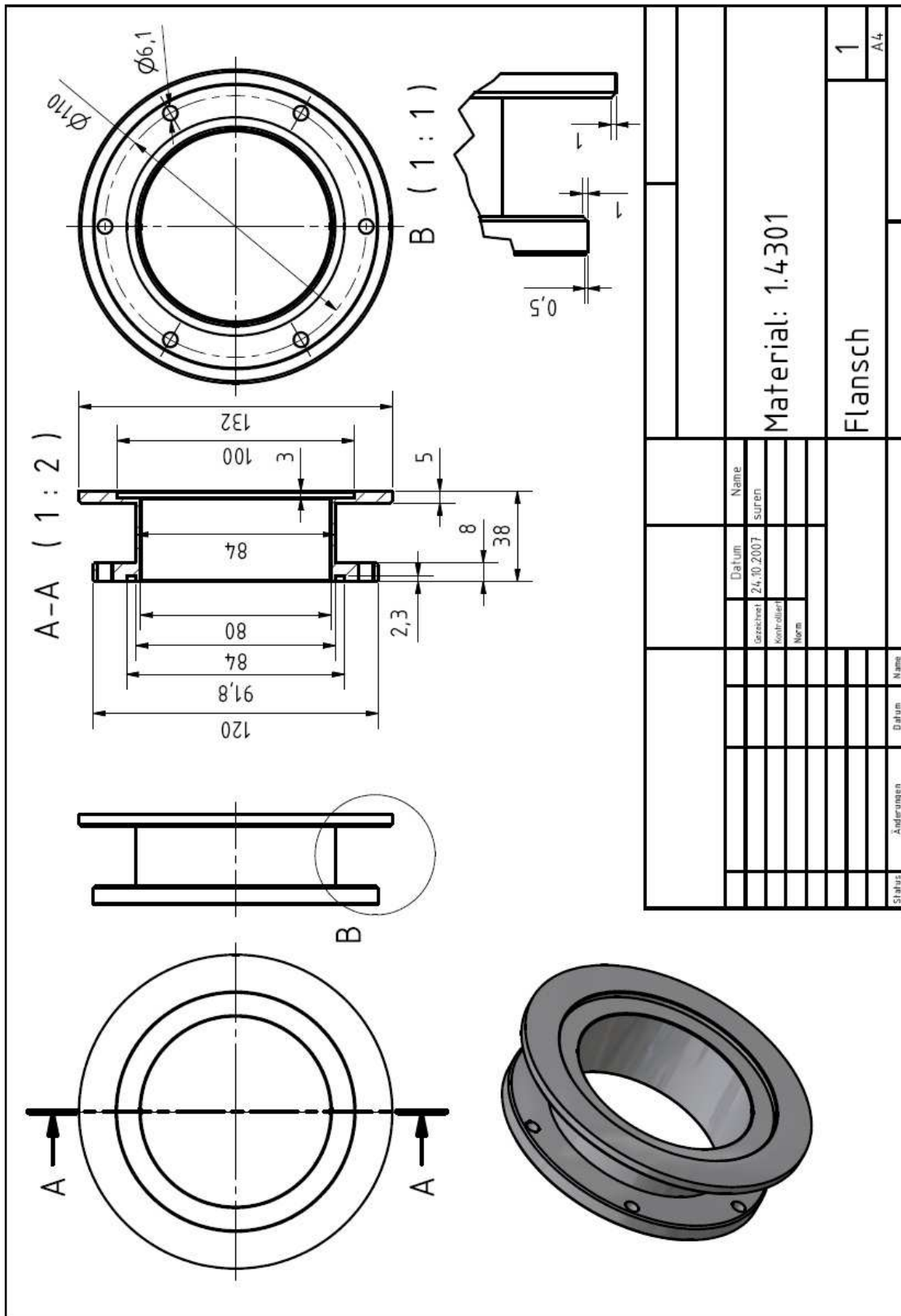
IV.9.14 Technische Zeichnung für den Boden des unteren Balges



IV.9.16 Technische Zeichnung für den Stützteller der unteren Membraneinheit



IV.9.18 Technische Zeichnung für den Flansch des unteren Balges



Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten:

Name: Malte Rolff
Geburtstag: 24.10.1981
Geburtsort: Eutin
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulische Laufbahn:

Aug. 1987 – Juni 1991 Hochtorgrundschule Neustadt in Holstein
Aug. 1991 – Juni 2000 Carl-Maria-von-Weber-Gymnasium Eutin
Schulabschluss Abitur

Hochschullaufbahn:

Okt. 2001 – Dez. 2005 Grund- und Hauptstudium Diplomstudiengang Chemie an der Christian-Albrechts-Universität (CAU) zu Kiel
Jan. 2006 – Juli 2006 Diplomarbeit im Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel mit dem Thema „Mehrzählige Liganden mit koordiniertem Phenolrest für die Modellierung der Tyrosinase-Reaktion“ unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek
Okt. 2003 – Febr. 2009 Zertifikat Wahlfach Betriebswirtschaftslehre im Studienkolleg Betriebswirtschaftslehre der CAU Kiel
Okt. 2006 – Okt. 2010 Doktorarbeit im Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel mit dem Thema „Synthetische Modellierung kupferkatalysierter Enzym-Reaktion und Aufbau eines Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers mit schwingungsentkoppeltem, drehbarem Pulse-Tube Kryostaten“ unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek

Publikationen und Konferenzpräsentationen

M. Rolff, F. Tuzek

„Mehrzählige Liganden mit koordiniertem Phenolrest für die Modellierung der Tyrosinase-Reaktion“

10. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Bremen, **2007**.

(Posterpräsentation)

M. Rolff, F. Tuzek

“Wie hydroxylieren Kupferenzyme aliphatische Substrate? Jüngste Erkenntnisse aus der Chemie synthetischer Modellsysteme”

Angew. Chem. **2008**, *120*, 2378 – 2381.

M. Rolff, F. Tuzek

“How Do Copper Enzymes Hydroxylate Aliphatic Substrates? Recent Insights from the Chemistry of Model Systems”

Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 2344 – 2347.

M. Rolff, F. Tuzek

„Mehrzählige Liganden für die Modellierung kupferkatalysierter Enzymreaktionen“

4. Koordinationschemikertreffen, Gießen, **2008**.

(Posterpräsentation, ausgezeichnet mit dem Posterpreis der Tagung)

M. Rolff, F. Tuzek

„Mehrzählige Liganden mit koordiniertem Phenolrest für die Modellierung der Tyrosinase-Reaktion“

12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Oldenburg, **2009**.

(Posterpräsentation)

M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tuzek

„The First Catalytic Tyrosinase Model System Based on a Mononuclear Copper(I) Complex: Kinetics and Mechanism“

6. Koordinationschemikertreffen, Mainz, **2010**.

(Tagungsvortrag)

Publikationen und Konferenzpräsentationen

M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tucek

„Das erste katalytische Tyrosinasemodell basierend auf einem einkernigen Kupfer(I)-Komplex: Kinetik und Mechanismus“

Angew. Chem. **2010**, *122*, 6583 – 6587.

M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tucek

„The First Catalytic Tyrosinase Model System Based on a Mononuclear Copper(I) Complex: Kinetics and Mechanism“

Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 6438 – 6442.

M. Rolff, J. Schottenheim, F. Tucek

„Monooxygenation of External Phenolic Substrates in Small-Molecule Dicopper Complexes: Implications on the Reaction Mechanism of Tyrosinase“

J. Coord. Chem. **2010**, *63*, 2382 – 2399.

M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tucek

„Copper-O₂ Reactivity of Tyrosinase Models Towards External Monophenolic Substrates: Molecular Mechanism and Comparison with the Enzyme“

Chem. Soc. Rev. **2011**, *submitted*.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mich bei der Anfertigung dieser Dissertation auf ihre ganz spezielle Weise unterstützt haben!!! Herausheben möchte ich die folgenden Personen:

- Meinen Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Felix Tuczek**, dessen Tür mir allzeit offen stand und der mich im Kampf mit den Widrigkeiten der Kupfer-Bioanorganik stets unterstützt hat. Insbesondere die spektroskopischen Expertisen, die sich mit meinem Interessenschwerpunkt, den Synthesen und Reaktivitätsstudien, immer hervorragend ergänzt haben und die schlaflosen Nächte, die uns beiden in durchzustehenden Peer-Review-Prozessen bereitet wurden und verbunden haben, möchte ich exemplarisch erwähnen.
- Herrn **Dr. Ole Sander**, der mich nicht nur geduldig in mein Arbeitsgebiet eingearbeitet hat, sondern in jeglicher Hinsicht ein toller Kollege war, mit dem die Arbeit Spaß gemacht hat.
- Die Direktoren **Prof. Dr. Wolfgang Bensch** und **Prof. Dr. Norbert Stock** für ihre Hilfe im Institutsalltag und Praktikumsbetrieb.
- Herrn **PD Dr. Christian Näther** und Frau **Inke Jeß** für die Einkristallstrukturanalytik.
- Herrn **Dr. Gerhard Peters** für die Messung unzähliger NMR-Proben.
- Frau **Ursula Cornelissen** und Frau **Stephanie Pehlke** für die Messung von CHN-Analysen sowie ihre Unterstützung bei der Messung mancher UV-, IR- und Raman-Spektren und bei der Inbetriebnahme des Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers.
- Frau **Marianne Karbstein** für die Messung der Halogenid-Analytik, ihr stets aufmerksames Auge im Laborbetrieb und eine rundum angenehme Zusammenarbeit.
- Das gesamte **Werkstatt-Team** der Anorganischen Chemie für die Anfertigung und den Aufbau der Bauteile des Tieftemperatur-FT-IR-Spektrometers. Insbesondere Herrn **Ralf Suren** gilt ein riesengroßes Dankeschön für viele technische Expertisen und die Unterstützung bei der Erstellung der technischen Zeichnungen.

Danksagung

- Herrn **Dr. Philipp Kurz** für seine Hilfsbereitschaft in allen Lagen.
- Dipl. Chem. **Julia Schottenheim** für die Unterstützung bei den Kinetikexperimenten und die tolle Laboratmosphäre.
- Dipl. Chem. **Madleen Sallmann**, cand. Chem. **Jessica Nadine Hamann** und cand. Chem. **Svenja Harm**, deren Anschlussarbeiten zu betreuen mir großen Spaß gemacht hat, sowie alle **F-Praktikanten**.
- Den gesamten **Arbeitskreis** von Prof. Dr. Felix Tuzek für schöne fünf Jahre.
- Meine Freunde **Priesi, Jens, Verena, Isa** und **Hélène**, auf die ich mich immer verlassen kann und die auch bei Rückschlägen stets an mich geglaubt haben.
- Meine gesamte **Familie**, insbesondere **meine Eltern**, die mir das Studium nicht nur finanziell, sondern auch durch ihre Liebe und bedingungslosen Rückhalt in allen Lebenslagen ermöglicht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Malte Rolff, an Eides statt:

- dass diese Dissertation – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Felix Tuczek – nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt worden ist.
- dass diese Arbeit an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen hat und Teile dieser Arbeiten bislang nur wie oben angegeben in Fachmagazinen veröffentlicht worden sind.
- dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist.

Kiel, 08.10.2010
