

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

Universität Paderborn

Die Cu_M-Zentren der PHM und D β H: Modellierung auf Basis tripodaler N/S/O- Donorliganden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von

Patrick Josephs

aus Etteln

Paderborn, Oktober 2017

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und keine anderen Hilfsmittel oder Quellen als aufgeführt benutzt wurden.

Ort/Datum: Paderborn den 25.10.2017

Patrick Josephs

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden im Zeitraum vom 01.10.2014 bis zum 30.06.2017 durchgeführt.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Henkel

Zweitgutachter: PD. Dr. Hans Egold

Datum der Einreichung: 25.10.2017

Datum der Mündlichen Prüfung: 29.11.2017

Danksagung

Mein erster Dank gilt besonders Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel für die Gelegenheit in seinem Arbeitskreis zu promovieren und diese Arbeit anzufertigen. Ebenso möchte ich ihm für die interessante Themenstellung sowie für die freundliche Hilfsbereitschaft und wissenschaftlichen Diskussionen danken. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen im Labor bedanken. Herrn Dr. Adam Neuba, Herrn Dr. Jochen Ortmeyer und Frau Dr. Christine Nagel gilt hier mein besonderer Dank für die Unterstützung und Motivation während der praktischen Arbeiten im Labor und für die entspannte und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre sowie deren Hilfsbereitschaft. Zusätzlich gilt mein Dank Regina Meinhardt, Maike Tünnermann, Hatice Söyler und Yannik Vukadinovic aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bauer, welche mir bei Fragen während der praktischen Arbeit immer hilfreich zur Seite standen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn PD. Dr. Hans Egold für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit und für die Hilfestellung bei Fragen im Bereich der NMR-Analysen sowie neuer hilfreicher Anregungen. Für die Aufnahme zahlreicher NMR- bzw. IR-Spektren danke ich Frau Karin Stolte und Frau Andrea Harbarth. Herrn Dr. Ulrich Flörke, Herrn Dr. Heinz Weber, Frau Rodica Knaup und Frau Mariola Zukowski möchte ich für die Durchführung von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowie von massenspektrometrischen Untersuchungen und für ihre anregenden Diskussionen zu Problemstellungen danken. Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Christiane Gloger und Frau Maria Busse für die Durchführung zahlreicher Elementaranalysen bedanken. Zudem gilt mein Dank Herrn Dr. Adam Neuba für die Durchführung der Cyclovoltammetriemessung.

Miriam Wern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Schindler der Justus-Liebig-Universität in Gießen möchte ich an dieser Stelle danken für die Aufnahme und Durchführung der Stopped-Flow-Messungen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir während meiner Arbeit Freiräume geschaffen haben und mich unterstützt haben. Sie ermöglichten mir erst das Studium und brachten mir während dieser Zeit viel Verständnis entgegen.

Zuletzt gilt mein Dank meinem Freundeskreis, welcher mich in dieser Zeit immer unterstützt hat.

„Jemand hat mir mal gesagt, die Zeit würde uns wie ein Raubtier ein Leben lang verfolgen. Ich möchte viel lieber glauben, dass die Zeit unser Gefährte ist, der uns auf unserer Reise begleitet und uns daran erinnert, jeden Moment zu genießen. Denn er wird nicht wiederkommen. Was wir hinterlassen, ist nicht so wichtig, wie die Art, wie wir gelebt haben; denn letztlich, Nummer Eins, sind wir alle nur sterblich!“

Capt. Jean-Luc Picard

***Für meine Eltern, meine Familie und Freunde,
die mich immer unterstützt und motiviert haben.***

Abstract

Im Rahmen dieser Dissertation auf dem Gebiet der Bioanorganischen Chemie wurden neue Liganden auf Basis von N/S/O-Donorsystemen für ein- und mehrkernige Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe sowie Komplexsalze synthetisiert und charakterisiert. Diese sollen als biomimetische Modellkomplexe für die Modellierung der Enzyme Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) und Dopamin- β -Hydroxylase (D β H) fungieren. Strukturelle Modellkomplexe geben die native Umgebung der aktiven Zentren dieser Enzyme vereinfacht wieder und bieten der Forschung Einblick in die Struktur, Eigenschaften und Funktionsweise der Enzyme.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit lag der Focus auf der Synthese tripodal tri- und tetridentater Liganden mit N/S/O-Donorfunktionen und deren Charakterisierung durch unterschiedliche spektroskopische und spektrometrische Methoden. Durch vorangegangene Arbeiten und Forschungen konnten diese Systeme weiterentwickelt und ihr Potential als mögliche Ligandsysteme untersucht werden. Speziell konnten so neue Erkenntnisse über die Koordinationseigenschaften, spektroskopischen Eigenschaften und die Chemie dieser Liganden erhalten werden.

Diese Liganden wurden anschließend im zweiten Teil der Arbeit mit unterschiedlichen Kupfer(I/II)-Salzen zu Kupferkomplexen umgesetzt und diese im Anschluss charakterisiert und untersucht. Es konnten hierzu eine Vielzahl von Kupfer(I/II)-Komplexen und Komplexsalzen erhalten werden.

Vor allem durch die spektroskopischen und spektrometrischen Untersuchungen wurden neue Kenntnisse gewonnen. Hier wurden vor allem Untersuchungen zur Sauerstoffaktivierung von Kupfer(I)-Komplexsalzen mit in dieser Arbeit vorgestellten Schwefelguanidin-Liganden angestrebt. Diese stellen einen entscheidenden Schritt zum möglichen Verständnis der Struktur, Eigenschaften und Funktionsweise der Enzyme dar. Durch Kooperationen mit anderen Arbeitskreisen wurde zudem interdisziplinäre Untersuchungsmethoden eingebunden, welche das Potential der dargestellten Systeme untermauern und einen Ausblick auf weitere Erkenntnisse sowie Anwendungsmöglichkeiten bieten.

Abstract

Within the framework of this dissertation in the field of bioinorganic chemistry, new ligands based on N/S/O donor systems for single and multi-core copper(I) and copper(II) complexes have been synthesized and characterized. These complexes should function as biomimetic model complexes for the modeling of the enzymes peptidylglycine- α hydroxylating monooxygenase (PHM) and dopamine β -hydroxylase (D β H). Structural Model complexes simplify the native environment of the active centers of these enzymes in a simplified manner and offer research insight into the structure, properties and functionality of the enzymes.

In the first part of this thesis the focus was on the synthesis of tripodal tri- and tetradeятate ligands with N/S/O donor functions and their characterization by different spectroscopic and spectrometric methods. Through previous work and research, these systems were further developed and their potential as possible ligand systems were investigated. In particular, new findings on the coordination properties, spectroscopic properties and the chemistry of these ligands have been obtained.

In the second part of this dissertation these ligands were subsequently converted into copper complexes with different copper (I/II) salts and afterwards characterized and investigated. For this purpose, many copper (I/II) complexes and complexsalts could be obtained.

Above all, through spectroscopic and spectrometric investigations new knowledge could be obtained. Especially investigations on oxygen activation of copper(I) complexsalts with sulfurguanidine ligands presented in this work have been carried out. These are a decisive step towards the possible understanding of the structure, properties and functioning of the enzymes. Through interoperations with other working groups, interdisciplinary methods of investigation have been integrated which confirm the potential of these systems presented and provide an outlook on further findings and possible applications.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Bioanorganische Chemie	1
1.2 Metalloproteine und wichtige Metallionen.....	3
1.3 Chemie und Eigenschaften von Kupfer	5
1.4 Kupfer in Metalloproteinen und Metalloenzymen.....	9
1.5 Typ-Zentren von Kupferproteinen.....	11
1.5.1 Typ(I)-Kupferzentren („Blaue“ Kupferproteine).....	11
1.5.2 Typ(II)-Kupferzentren.....	14
1.5.3 Typ(III)-Kupferzentren.....	15
1.6 Sauerstoffaktivierung durch Kupferkomplexe	18
1.7 Die Peptidylglycin- α -Monooxygenase und die Dopamin- β -Hydroxylase ..	21
1.8 Stand der Forschung	25
1.8.1 Tripodale Ligandsysteme zur Modellierung von PHM und D β H.....	26
1.8.2 Modellkomplexe für PHM und D β H mit N-Donorsystemen	27
1.8.3 Modellkomplexe für PHM und D β H mit N/S-Donorsystemen.....	32
1.9 Guanidine als Systeme mit N-Donorfunktionen.....	34
1.9.1 Eigenschaften von Guanidinen	34
1.9.2 Synthese von Guanidinen	38
2 Ziel und Gliederung der Arbeit	40
2.1 Zielsetzung	40
2.2 Gliederung der Arbeit	44
3 Kupferkomplexe mit substituierten Triphenyl-Methanol-Liganden.....	45
3.1 Allgemeine synthetische und spektroskopische Aspekte	45
3.2 Die geometrischen Indices τ_4 und τ_5 (Strukturparameter).....	47
3.3 Substituierte Triphenyl-Methanol-Liganden L1-OH und L2-OH	48
3.3.1 Synthetische Aspekte der Liganden L1-OH und L2-OH.....	48
3.3.2 NMR-Spektroskopie der Liganden L1-OH und L2-OH	49

3.3.3	UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie der Liganden L1-OH und L2-OH	51
3.3.4	Kupferkomplexe mit den Liganden L1-OH und L2-OH	53
3.3.5	UV/Vis- und Emissionsspektroskopie der Komplexe K1 bis K6.....	66
3.3.6	Vergleich der Emissionsspektren der Liganden und Komplexe.....	72
3.4	Substituierter Triphenyl-Methanol-Ligand L3-OH.....	74
3.4.1	Synthetische Aspekte des Liganden L3-OH	74
3.4.2	Molekülstruktur von (o-NMe ₂ ^{Ph})(o-SMe ^{Ph}) ₂ MeOH L3-OH	75
3.4.3	NMR-Spektroskopie des Liganden L3-OH.....	78
3.4.4	UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie des Liganden L3-OH	84
3.4.5	Kupferkomplexe mit dem Liganden L3-OH.....	86
3.4.6	UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie des Komplexes K8	88
4	Kupferkomplexe mit Triaryl-Methanol-Liganden	90
4.1	Synthetische Aspekte der Liganden L4-OH und L5-OH.....	90
4.2	NMR-Spektroskopie von L4-OH und L5-OH	92
4.3	UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von L4-OH und L5-OH.....	93
4.4	Kupferkomplexe mit den Liganden L4-OH und L5-OH.....	95
4.5	UV/Vis- und Emissionsspektroskopie der Komplexe K9-K15.....	113
5	Kupferkomplexe mit aromatisch verbrückten Triaryl-Methanol-Liganden	118
5.1	Synthetische Aspekte der Liganden L6-OH bis L10-OH	118
5.2	Molekülstruktur von L6-OH	119
5.3	NMR-Spektroskopie von L6-OH.....	121
5.4	Kupferkomplexe mit L6-OH bis L10-OH.....	122
6	Tripodal tridentate Triphenyl-Methanol-Liganden	136
6.1	Synthetische Aspekte der Liganden L11-H und L12-H	136
6.2	Molekülstruktur von VL11-H	138
6.3	UV/Vis- Spektroskopie der Liganden L11-H und L12-H	140
6.4	Komplexierungsversuche mit L11-H und L12-H.....	141

7 Koordinationspolymer mit tripodal tridentaten Nitromethan-Trisguanidin-Liganden.....	143
7.1 Synthetische Aspekte der Liganden L13 bis L16.....	143
7.2 Kupferkoordinationspolymer mit $(\text{TMG}^{\text{Et}})_3\text{CNO}_2$ L13	145
8 Kupferkomplexsalze mit tripodal tetridentaten Schwefel-Guanidin-Liganden	
147	
8.1 Frühere Studien und Erkenntnisse	147
8.2 Synthetische Aspekte des Liganden L18.....	149
8.3 NMR-Spektroskopie des Liganden L18	150
8.4 Kupferkomplexsalze mit L17	151
8.5 Kupferkomplexsalze mit L18	152
8.6 Struktureller Vergleich mit $\text{N}_2\cdot(\text{Cl})$ und $\text{K}_2\text{3}\cdot(\text{Cl})$	155
8.7 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie der Komplexsalze.....	156
8.8 Sauerstoffaktivierung mit L18	158
8.9 Neue Untersuchungen mit L17	164
8.10 Cyclovoltammetrische Untersuchung an $\text{K}_2\text{3}\cdot(\text{Cl})$	165
9 Zusammenfassung.....	166
10 Experimenteller Teil	176
10.1 Allgemeine Anmerkungen zur Synthese der Liganden und der Kupferkomplexe	176
10.2 Spektroskopische und analytische Methoden	176
10.3 Synthese und Charakterisierung der Liganden	179
10.4 Synthese und Charakterisierung der Kupferkomplexe	205
Literaturverzeichnis	227
Abbildungsverzeichnis	240
Tabellenverzeichnis	245
Anhang	247

Abkürzungsverzeichnis

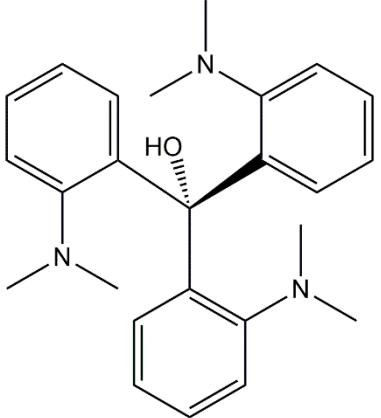
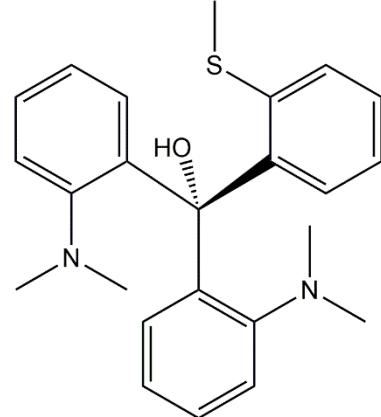
Me	Methyl-Rest
Et	Ethyl-Rest
Ph	Phenyl-Rest
Py	Pyridin-Rest
TMG	Tetramethylguanidin-Rest
DMEG	Dimethylethylguanidin-Rest
DPG	Dipiperidylguanidin-Rest
TEG	Tetraethylguanidin-Rest
V	Volt
Å	Ångström
v	Wellenzahl
λ	Wellenlänge
ε	Extinktionskoeffizient
nm	Nanometer
A	Ampere
mmol	Millimol
M	Mol
ml	Milliliter
g	Gramm
RT	Raumtemperatur
br	breit
s	Sigulett
d	Dublett
dd	Doppeldublett
t	Triplet
dt	Doppeltriplett
m	Multiplett
vw	very weak
w	weak
m	middle
s	strong
vs	very strong
C _{qua}	quartäres Kohlenstoffatom
C _{gua}	Guanidin-Kohlenstoff-Atom
Bppa	Bis(6-pivalamide-2-pyridylmethyl)-(2-pyridylmethyl)amin
TEMPO-H	2,2,2,6,-Tetramethylpiperidinhydroxid
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure

Liganden- und Komplexverzeichnis

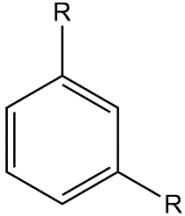
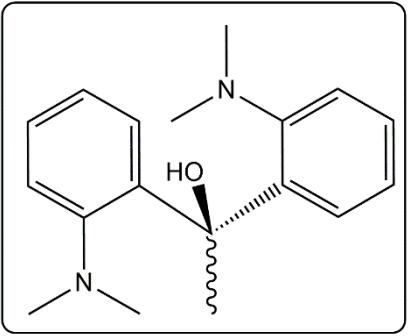
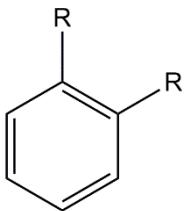
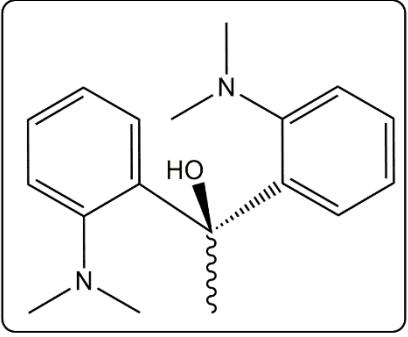
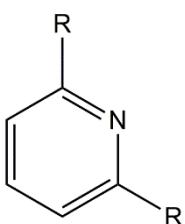
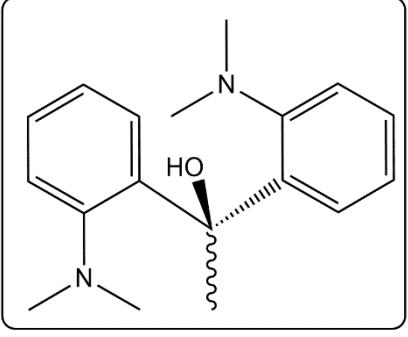
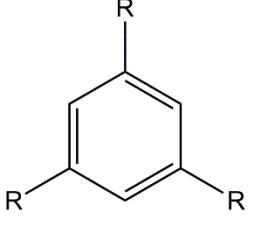
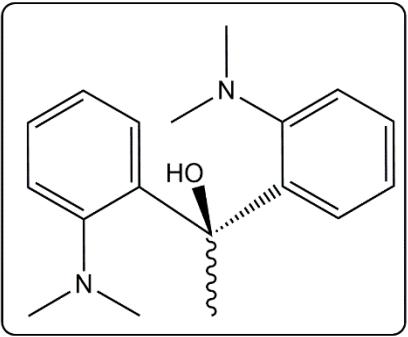
Anmerkungen

Die Liganden **L1-OH**, **L2-OH** und **L17** sowie die Komplexe und Komplexsalze **K1**, **K2**, **K3**, **K21-(BPh₄)** und **K22-(Cl)** wurden bereits im Rahmen meiner Bachelor-[¹⁴⁶] bzw. Masterarbeit[¹⁴⁵] synthetisiert und charakterisiert und werden in dieser Arbeit aufgegriffen und weiter untersucht. Die Liganden **L7-OH**, **L8-OH** und **L9-OH** und Komplexe sowie Komplexsalze **K17**, **K18-(H₂L7-OH)** und **K19-(CuCl₄)** sind im Rahmen der Bachelorarbeit[¹⁷⁶] von Herrn Grigory Golovanov unter meiner Betreuung synthetisiert und charakterisiert worden und werden hier weiter untersucht. Auskristallisierte Solvatmoleküle und Gegenionen wurden nicht aufgeführt. Die Komplexe sind hier im Folgenden ohne CH-Wasserstoffatome abgebildet.

Im Verlauf dieser Arbeit werden die Liganden der Komplexe auch in ihrem nicht-koordinierten Zustand als Liganden bezeichnet.

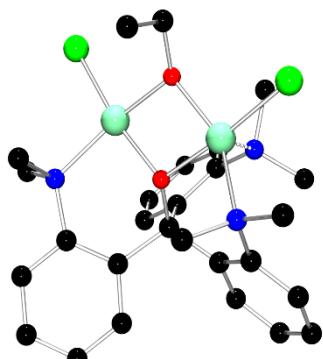
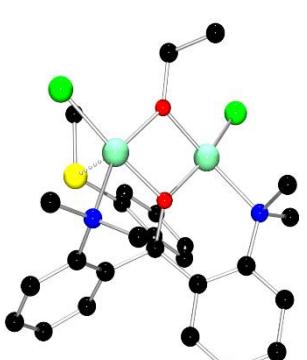
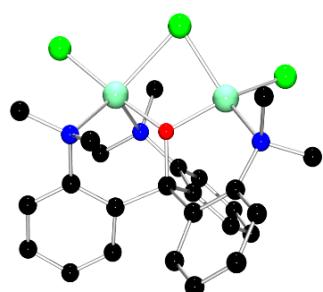
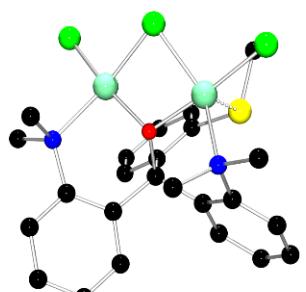
L1-OH ^[145]		$(o\text{-NMe}_2^{Ph})_3\text{MeOH}$
L2-OH ^[145]		$(o\text{-NMe}_2^{Ph})_2(o\text{-SMe}^{Ph})\text{MeOH}$

L3-OH		(o-NMe ₂ ^{Ph})(o-SMe ^{Ph}) ₂ MeOH
L4-OH		(o-NMe ₂ ^{Ph}) ₂ (Py)MeOH
L5-OH		(o-SMe ^{Ph}) ₂ (Py)MeOH
L6-OH	 R:	1,4-((o-NMe ₂ ^{Ph}) ₂ MeOH) ₂ Ph

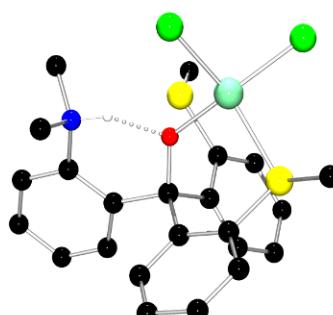
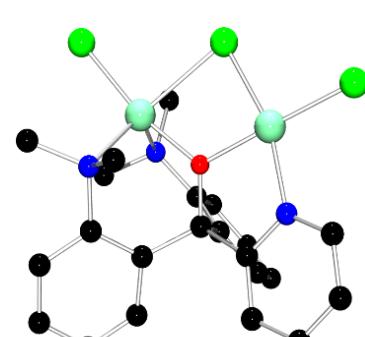
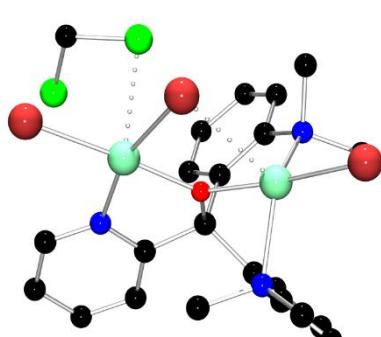
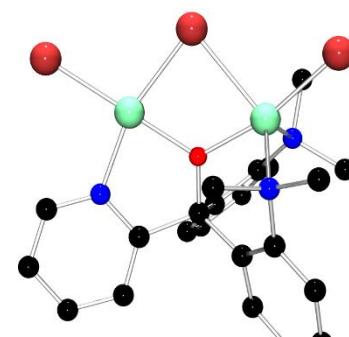
<p>L7-OH^[176]</p>		<p>R:</p> 	<p>1,3-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Ph</p>
<p>L8-OH^[176]</p>		<p>R:</p> 	<p>1,2-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Ph</p>
<p>L9-OH^[176]</p>		<p>R:</p> 	<p>1,5-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Py</p>
<p>L10-OH</p>		<p>R:</p> 	<p>1,3,5-((o-NMe₂^{Ph})₃MeOH)₃Ph</p>

L11-H		$(o\text{-NMe}_2^{\text{Ph}})_3\text{MeH}$
L12-H		$(o\text{-NMe}_2^{\text{Ph}})_2(o\text{-SMe}^{\text{Ph}})\text{MeH}$
L13	 R:	$(\text{TMG}^{\text{Ef}})_3\text{CNO}_2$
L14	 R:	$(\text{DMEG}^{\text{Ef}})_3\text{CNO}_2$

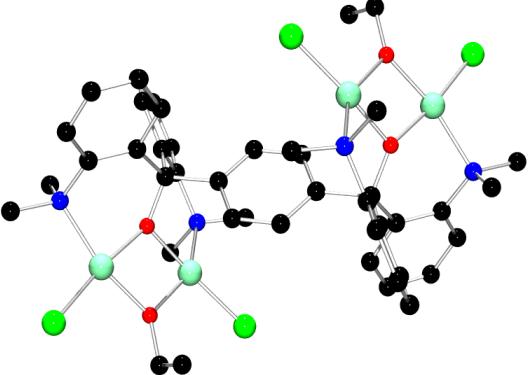
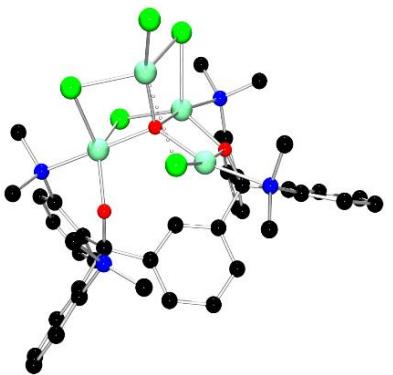
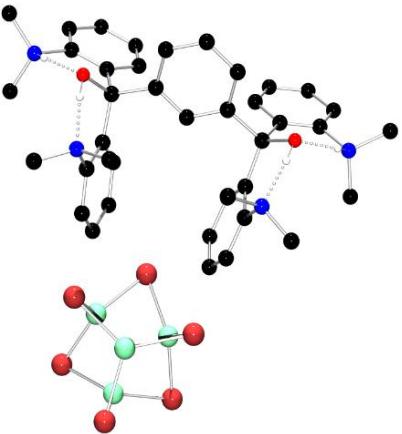
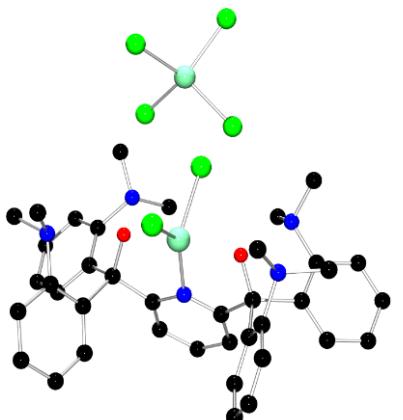
<p>L15</p>	<p>$\text{R}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{C}(\text{R})\text{R}$</p> <p>R:</p>	$(\text{DPG}^E)_3\text{CNO}_2$
<p>L16</p>	<p>$\text{R}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{C}(\text{R})\text{R}$</p> <p>R:</p>	$(\text{TEG}^E)_3\text{CNO}_2$
<p>L17^[146]</p>	<p>$\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_2$</p> <p>R:</p>	$(\text{TMG}^E)_2(\text{SEt}^E)_2\text{N}$
<p>L18</p>	<p>$\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}_2$</p> <p>R:</p>	$(\text{TMG}^E)_2(\text{SMe}^E)_2\text{N}$

<p>K1^[145]</p>		<p>[Cu₂(L1-O)Cl₂(EtO)]</p>
<p>K2^[145]</p>		<p>[Cu₂(L2-O)Cl₂(EtO)]</p>
<p>K3^[145]</p>		<p>[Cu₂(L1-O)Cl₃]</p>
<p>K4</p>		<p>[Cu₂(L2-O)Cl₃]</p>

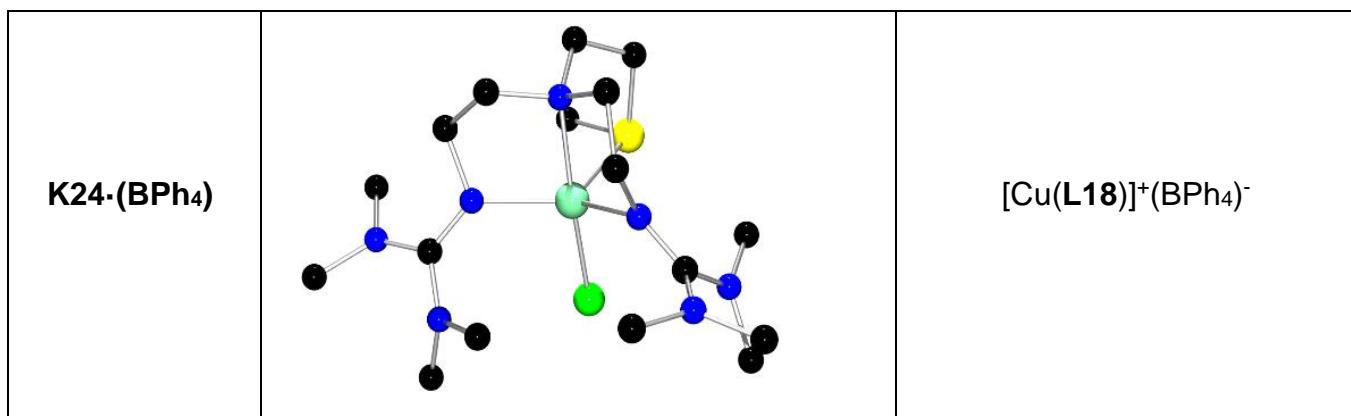
K5		$[\text{Cu}_2(\text{L1-O})\text{Br}_3]$
K6·2(OTf)		$[\text{Cu}_4(\text{L1-O})_2(\text{OH})_2(\text{O})]^{2+}(\text{OTf})_2$
K7·2(PF6)		$[\text{Cu}_4(\text{L1-O})_2(\text{OH})_2(\text{O})]^{2+}(\text{PF}_6)_2$

K8		[Cu(HL3-O)Cl ₂]
K9		[Cu ₂ (L4-O)Cl ₃]
K10		[Cu ₂ (L4-O)Br ₃ DCM]
K11		[Cu ₂ (L4-O)Br ₃]

K12		$[\text{Cu}(\text{HL4-O})\text{Br}_2]$
K13-(OTf)		$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L4-O})_2\text{OTf}]^+(\text{OTf})^-$
K14		$[\text{Cu}(\text{L5-O})\text{Cl}_3]$
K15		$[\text{Cu}_4(\text{L5-O})\text{Br}_6]$

K16		$[\text{Cu}_4(\text{L6-O})\text{Cl}_4(\text{EtO})_2]$
K17 ^[176]		$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L7-O})\text{Cl}_5\text{O}]$
K18·(H ₂ +L7-OH) ^[176]		$[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}(\text{H}_2\text{L7-OH})^{2+}$
K19·(CuCl ₄) ^[176]		$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L9-O})_2\text{Cl}_2]^{2+}(\text{CuCl}_4)^{2-}$

<p>K20·3(SbF₆)</p>		<p>$[\text{Cu}_3(\text{L13})_2]^{3+}(\text{SbF}_6)^{-3}$</p>
<p>K21·(BPh₄)^[146]</p>		<p>$[\text{Cu}(\text{L17})]^+(\text{BPh}_4)^-$</p>
<p>K22·(Cl)^[146]</p>		<p>$[\text{Cu}(\text{L17})\text{Cl}]^+(\text{Cl})^-$</p>
<p>K23·(Cl)</p>		<p>$[\text{Cu}(\text{L18})\text{Cl}]^+(\text{Cl})^-$</p>



1 Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde noch eine Einteilung der Chemie in die Bereiche der Organischen und der Anorganischen Chemie vorgenommen. Danach beschäftigte sich die Organische Chemie, nach der damaligen Einteilung, mit der „lebenden“ Materie, wohingegen sich die Anorganische Chemie mit der „toten“ Materie bzw. Natur befasste.^[1]

Jedoch war bereits 1828 diese Einteilung nicht mehr zeitgemäß, da es *F. Wöhler* gelang, Harnstoff aus Ammoniumcyanat herzustellen.^[2] Am Beispiel von Pottasche (K_2CO_3) zeigte sich, dass es möglich ist, organische Verbindungen als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von anorganischen Verbinden zu verwenden. Heute umfasst der Begriff der Organischen Chemie die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate. Hier sind ebenso Moleküle mit Heteroatomen wie Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff, Phosphor und Bor eingegliedert worden. Alle weiteren Verbindungen werden der Anorganischen Chemie zugeteilt. Allerdings gelang es nicht, mit dieser Einteilung auch Verbindungen, die sowohl organische als auch anorganische Elemente besitzen, hinreichend zu erfassen.^[1]

Bis in die 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden zum größten Teil nur rein organische Stoffe und Verbindungen untersucht, da die Analysenmethoden für anorganische Biomoleküle fehlten. Erst durch die Einführung und das Verständnis neuer Analyseverfahren und Geräte, wurde es möglich, auch biochemische Prozesse, welche auf anorganischen Elementen basieren, zu untersuchen und zu charakterisieren. Insbesondere die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und die Röntgenbeugung, lieferten neue Einblicke und Möglichkeiten, diese hochkomplexen Vorgänge zu entschlüsseln, zu verstehen und zu charakterisieren.^[1;3]

Bei diesen Untersuchungen konnten unter anderem in Peptidasen und Hydrolasen die Elemente Zink, Magnesium und Eisen sowie in Vitaminen, Oxidasen und Hämoglobin die Elemente Mangan, Kupfer und Eisen nachgewiesen werden. Neben diesen Nebengruppenelementen wurden auch zahlreiche Hauptgruppenelemente aus der dritten bis einschließlich sechsten Periode nachgewiesen. Zu diesen

Elementen gehören unter anderem Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Chlor.^[1]

Im Stoffwechsel eines lebenden Organismus spielen viele Metalloproteine sowie Metalloenzyme eine wichtige Rolle. Der Anteil der Metalloenzyme an allen Enzymen beträgt etwa 30%. Metalloenzyme und Metalloproteine entstanden im Laufe der Evolution lebender Organismen und entwickelten sich zu spezialisierten und hochwirksamen Biokatalysatoren, welche in der Lage sind, komplexe Stoffwechselmechanismen zu katalysieren und zu steuern. Vielfältige Funktionen üben Metallionen in aktiven Zentren von Metalloenzymen aus, wo sie als Cofaktoren fungieren. Das bekannteste Beispiel stellt das Hämoglobin dar. Dieses besitzt ein Eisen(II)-Atom, welches in der Lage ist Sauerstoff zu binden und diesen *in vivo* zu transportieren.^[4]

Im Elektrolythaushalt einer Zelle fungieren die Elemente Natrium und Kalium als Ionen für den Ladungsausgleich und spielen somit eine wichtige Rolle beim Ausbilden des osmotischen Gleichgewichtes und der Nervenreizleitung. In Kupfer-Schwefel- und Eisen-Schwefel- haltigen Proteinen (Ferredoxine) konnten für die Metallionen ebenfalls wichtige Rollen bei Elektronentransferprozessen nachgewiesen werden. Des Weiteren katalysieren kupfer- und manganhaltige Superoxiddismutinasen in der Zellatmungskette den Abbau von zellschädigenden Stoffwechselprodukten.^[1;3;5]

Da diese Vorgänge nicht mehr in die bereits bestehenden Forschungsgebiete einzugliedern waren, entstand mit Einfluss der Biochemie in den letzten Jahrzehnten aus der Anorganischen Chemie das interdisziplinäre Fachgebiet der Bioanorganischen Chemie. Unter anderem durch den Einfluss der Physik, der Biologie, der Lebensmittelchemie, der Medizin, der Pharmazie und der Ernährungs- und Agrarwissenschaften ergeben sich durch den Erkenntnis austausch enorme Vorteile für diese einzelnen Fachgebiete. Die Bioanorganische Chemie legt dabei ihren Forschungsschwerpunkt auf Metallionen und das Verständnis ihrer Bedeutung und direkten und unmittelbaren Funktion als Zentralatom von Metalloenzymen und anorganischer Verbindungen im lebenden Organismus.^[1;5d;6]

1.2 Metalloproteine und wichtige Metallionen

Um die im lebenden Organismus ablaufenden Stoffwechselvorgänge verstehen zu können, ist es wichtig, die Funktion, Struktur und Eigenschaften von Metallionen, welche an diesen Vorgängen beteiligt sind, zu erforschen und zu charakterisieren. Die Stoffwechselprozesse sind am aktiven Zentrum eines Metalloproteins fokussiert, wodurch dieses besonders in den Vordergrund der Forschung rückt.^[1;5d;7]

In biologischen Systemen gibt es eine Reihe von Beispielen für Verbindungen mit Metallionen, welche von essenzieller Bedeutung sind:^[1]

- Biominerale (z.B. Korallen, Perlen, Zähne und Knochen)
- Antibiotika
- Hormone
- Vitamine
- Metalloproteine (z.B. Hämoglobin)
- Coenzyme
- Metalloenzyme (z.B. Hydrolasen und Oxidasen)

Metalloproteine übernehmen im Organismus fünf zentrale Aufgabengebiete und lassen sich wie folgt beschreiben.^[6;8]

- Strukturelle Funktionen (tert. u. quat. Struktur von Proteinen wird beeinflusst)
- Elektronentransfer (Freisetzung, Aufnahme u. Speicherung von Elektronen)
- Speicherung und Transport
- Katalyse (Substratbindung, Aktivierung, Umwandlung)
- Sauerstofftransport (Freisetzung und Aufnahme von Sauerstoff)

Somit erfüllen Metalloproteine eine große Bandbreite an wichtigen Funktionen in den unterschiedlichsten Stoffwechselprozessen. Diese große Bandbreite wird durch die spezifischen Eigenschaften der Metallionen im Metalloprotein erreicht. Hierbei lassen sich die Metalloproteine in zwei essentielle Gruppen gliedern. Zum einen in die Gruppe der nichtenzymatisch aktiven Metalloproteine (z.B. Hämoglobin) und zum anderen in die Gruppe der enzymatisch aktiven Metalloproteine, die dann Metalloenzyme genannt werden. Sie sind essentiell für viele biologische Lebensfunktionen.^[8] Der Anteil der Metalloenzyme an allen bekannten Metalloproteinen beträgt etwa 50%.^[1;5d]

Metalloenzyme besitzen ein oder mehrere aktive Zentren, in denen ein oder mehrere Metallionen lokalisiert sind, welche aus der Reihe der Übergangsmetalle stammen. Somit ist die Funktion des Metallions im Metalloenzym als Cofaktor in den jeweiligen enzymatischen Prozessen sehr unterschiedlich.^[1;5b-d]

Eine Zusammenfassung verschiedenster Metalle, welche einen essentiellen Anteil an wichtigen biologischen Funktionen und Stoffwechselvorgängen haben, sind in der folgenden Tabelle 1.1 aufgeführt.^[5d]

Tab. 1.1: Metallionen mit Funktionen in mobilen und immobilen Prozessen^[5d]

Metall	Beteiligte Enzyme und Funktionen
Natrium	Regulierung des Osmotischen Gleichgewichts, Ladungsträger
Magnesium	Struktur, Isomerase, Hydrolase
Kalium	Regulierung des Osmotischen Gleichgewichts, Ladungsträger
Calcium	Ladungsträger, Struktur, Signalübertragung (Nervenreizleitung)
Vanadium	Fixierung von Stickstoff, Oxidase
Chrom	Noch nicht ganz aufgeklärt, möglicher Einfluss auf Glucosetoleranz
Mangan	Struktur, Photosynthese, Oxidase
Eisen	Speicherung und Transport von Sauerstoff, Fixierung von Stickstoff, Elektronenübertragungen, Oxidase
Cobalt	Übertragung von Alkylketten (Alkylierung), Oxidase
Nickel	Hydrolase, Hydrogenase
Kupfer	Transport von Sauerstoff, Elektronenübertragungen, Oxidase
Zink	Struktur, Hydrolase
Molybdän	Oxo-Transfer, Fixierung von Stickstoff, Oxidase
Wolfram	Dehydrogenase

Als wichtige Beispiele sind etwa Natrium und Kalium zu nennen, welche in synaptischen Vorgängen eine wichtige Rolle spielen. Sie sind zum Aufbau eines Ionengradienten und zum Ladungsausgleich bei der Nervenreizleitung (osmotisches Gleichgewicht) von essentieller Bedeutung. Ebenso ist Calcium an der Signalübertragung von Nervenzellen beteiligt und Zink übernimmt eine strukturelle Funktion bei der Transkription genetischer Informationen. Innerhalb des Blutes (Wirbeltiere) ist Eisen beim Sauerstofftransport von entscheidender Bedeutung. Es ist im Hämoglobin lokalisiert^[9] und fungiert dort als Träger von Sauerstoff und

verursacht die typische rote Farbe der Erythrozyten. Durch Superoxiddismutasen, in denen die Elemente Kupfer^[10] und Mangan^[11] zu finden sind, wird der Abbau von Toxinen und anderen zellschädigenden Produkten des Stoffwechsels in der Atmungskette gesteuert.^[1;4-5;12]

1.3 Chemie und Eigenschaften von Kupfer

Zusammen mit seinen Homologen Silber (Ag) und Gold (Au) steht Kupfer (Cu) in der 11. Gruppe oder auch der 1. Nebengruppe des Periodensystems. Mit einem Anteil von $5 \cdot 10^{-3}$ Gewichtsprozent an der Erdkruste ist es ein relativ seltenes Metall, aber dennoch das häufigste Metall innerhalb seiner Gruppe. Trotz ihres geringen Anteils an der Erdkruste sind Kupfer, Silber und Gold bereits seit frühester Zeit bekannt und fungieren bedingt durch ihre Duktilität als Münzmetalle.^[12]

Kupfer liegt in der Natur zum größten Teil gediegen und seltener in seiner elementaren Form vor. Die häufigsten Kupferverbindungen sind Carbonate, Oxide und Sulfide. Letztere haben hierbei den größten Anteil. Bei der Verwitterung von Sulfiden entstehen sauerstoffhaltige Mineralien. Zu den wichtigsten kupferhaltigen Mineralien zählen unter anderem Bornit (Cu_5FeS_4), Covellin (CuS), Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), Cuprit (Cu_2O), Chalkosin (Cu_2S), Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2]\text{CO}_3$) und Chalkopyrit (CuFeS_2). Das Chalkopyrit dient als das am häufigsten verwendete Ausgangsmineral zur Produktion und Herstellung von Rohkupfer. Die Darstellung von Rohkupfer verläuft hierbei über ein mehrstufiges Röst-Reduktionsverfahren, bei dem Siliciumdioxid (SiO_2) und Sauerstoff (O_2) eingesetzt werden.^[12-13]

Kupfer verfügt sowohl über eine hohe thermische als auch elektrische Leitfähigkeit, was es nach den Elementen Aluminium und Eisen zum wichtigsten Metall macht. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Kupfer in vielen Bereichen als Werkstoff und Gebrauchsmaterial eingesetzt. Die Elektroindustrie benutzt Kupfer bereits seit langem aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit bei der Herstellung von Platinen, Wärmetauschern als auch in Kabeln. Aufgrund seines hohen Redoxpotentials dient es häufig in sanitären Bereichen als Material für Wasserleitungen, da es beständig gegenüber Korrosion ist. Eben dieses hohe Redoxpotential macht man sich auch im Schiffsbau zu nutze. Kupfer fungiert hier in Form von Messing bei sogenannten Opferanoden am Schiffsrumph als

Korrosionsschutz. Dabei wird durch im Meerwasser gelöste Edelmetalle nicht das Eisen des Rumpfs, sondern die Opferanode korrodiert.^[13]

Kupfer wurde im Verlauf der Evolutionsgeschichte erst spät in biologische Systeme eingebunden, was an der urzeitlichen Atmosphäre vor etwa 3 Mrd. Jahren lag. Die photosynthetisch aktiven Organismen und Pflanzen produzierten in hohem Maße kupferhaltige Oxidationsäquivalente. Es kam zur sogenannten *Hill-Reaktion*, bei der Sauerstoff erzeugt wird. Dadurch wurden viele der wasserunlöslichen Kupfer(I)-Verbindungen zu Kupfer(II) oxidiert, welches besser in biologische Systeme integriert werden konnte.^[14]

Vor allem die zwei wichtigsten Legierungen des Kupfers, Messing und Bronze, sind heute in der Industrie und der modernen Welt von wichtiger Bedeutung. Im sogenannten Bronzezeitalter vor ca. 5000 Jahren wurde zum ersten Mal in Indien und Griechenland Bronze hergestellt, welches eine Legierung aus Kupfer und Zinn dargestellt und härter als reines Kupfer ist. Messing hingegen ist eine Legierung aus Kupfer und Zink. Die verschiedenen Messinglegierungen sind an ihrer prozentualen Zusammensetzung bezogen auf das enthaltene Zink unterscheidbar. Wichtige Messinglegierungen stellen hierbei Gelbmessig, Weißmessing und Rotmessing da. Vor allem Gelbmessing ist eine wichtige Legierung in der Industrie und wird hier vor allem zum Bau von Maschinenteilen benutzt.^[13]

Die häufigsten Oxidationsstufen des Kupfers sind +I und +II. Kupfer(I)-Komplexe und Kupfer(I)-Verbindungen besitzen eine d^{10} -Elektronenkonfiguration und weisen eine sehr variable Koordinationsgeometrie auf. Kupfer d^{10} -Verbindungen besitzen unter allen Kupferionen den schwächsten Lewis-Säure-Charakter. Auf Grund der fehlenden Ligandenfeldstabilisierungsenergie haben Kupfer(I)-Komplexe und Kupfer(I)-Verbindungen eine hohe Variabilität der Koordinationszahlen und eine mittelgroße Stabilität. Die variablen Geometrien von Kupfer d^{10} -Verbindungen lässt sich mit Hilfe weicher Donorliganden realisieren. Zu diesen weichen Donorliganden zählen zum Beispiel Sulfide ($R-S-R'$), Thiolate ($R-S^-$)^[15] und Triphenylphosphin (Ph_3P).^[16] Ungesättigte Stickstoff-Donorliganden sind ebenfalls in der Lage, Kupfer(I)-Verbindungen zu stabilisieren.^[17] Das Spektrum der möglichen Koordinationszahlen reicht bei diesen Verbindungen von zwei bis vier. Hierbei ändert sich mit der jeweiligen Koordinationszahl auch die Koordinationsgeometrie der Kupfer(I)-Komplexe und Kupfer(I)-Verbindungen. Bei der Koordinationszahl zwei

wird eine lineare Koordinationsgeometrie ausgebildet, und bei der Koordinationszahl drei ist eine trigonal-planare Geometrie zu beobachten. Verbindungen mit der Koordinationszahl vier zeigen eine tetraedrische Koordinationsgeometrie. Im Gegensatz zu Kupfer(I)-Verbindungen bevorzugen Kupfer(II)-Verbindungen härtere Donorliganden bzw. Liganden mit einem stärkeren Lewis-Base-Charakter. Zu diesen härteren Ligandsystemen gehören zum Beispiel Stickstoff- und Sauerstoffliganden. Kupfer(II)-Komplexe und Kupfer(II)-Verbindungen besitzen eine d^9 -Elektronenkonfiguration und sind in wässrigen Lösungen stabiler als Kupfer(I)-Verbindungen, was durch eine höhere Hydratationsenergie ermöglicht wird. In wässrigen Lösungen disproportionieren Kupfer(I)-Verbindungen zu elementaren Kupfer(0) und zu Kupfer(II). Bei Kupfer(II)-Verbindungen lassen sich verzerrt oktaedrische, quadratisch-pyramidalen und quadratisch-planaren Koordinationsgeometrien beobachten. Hierbei haben die Verbindungen entweder die Koordinationszahl vier (quadratisch-planar), fünf (quadratisch-pyramidal) oder sechs (oktaedrisch). Bei unterschiedlich besetzten entarteten Orbitalen tritt der sogenannte Jahn-Teller-Effekt auf.^[18] Durch die axiale Verzerrung der Liganden kommt es zu einer Veränderung der Energieniveaus der entarteten d-Orbitale. Hierbei wird ein höher besetztes entartetes d-Orbital in ein niedrigeres Energieniveau und ein niedriger besetztes entartetes d-Orbital in ein höheres Energieniveau verschoben, wodurch es zu einem Energiegewinn kommt. Des Weiteren ist es möglich, Kupfer(II)-Komplexe durch den Einsatz von Chelatliganden und den dabei erzeugten Chelateffekt zu stabilisieren.^[12-13;19]

Viele der bekannten Kupfersalze besitzen eine für den lebenden Organismus entgiftende Wirkung, können jedoch in hohen Konzentrationen auch eine giftige Wirkung haben. Kupfer dient darüber hinaus als Zentralatom in vielen Metalloproteinen, welche für den Stoffwechsel und das Überleben des Organismus essentielle Bedeutung haben. Im Körper des Menschen hat Kupfer eine Gesamtmasse von etwa 80 bis 120 mg und ist damit nach Eisen und Zink das dritthäufigste Spurenelement im Körper. Es ist vor allem in Knochen, Muskeln, Gehirn und Leber zu finden. Kupfer gehört daher zu den wichtigen essentiellen Spurenelementen, welche der Organismus über die Nahrung zu sich nehmen muss.^[19a] Bereits 1925 war die essentielle Wichtigkeit des Kupfers bekannt, jedoch konnten strukturelle Zusammenhänge erst in den letzten Jahrzehnten aufgeklärt werden.^[20] Der Mensch nimmt Kupfer durch Lebensmittel in Form von Fleisch,

Nüssen und Getreideprodukten wie etwa Brot auf, wobei der gesundheitlich empfohlene Tagesbedarf ca. 1.5 bis 3 mg beträgt. Bei einer unzureichenden Aufnahme von Kupfer über die Nahrung kann es zu Erkrankungen oder Mangelerscheinungen kommen. Zu diesen zählen vor allem Leberstörungen, sekundäre Anämien und Arterienschwäche.^[1;4c;12;21]

Auch durch genetische Defekte wie dem *Menke-Syndrom* kann es zu Störungen im Kupfermetabolismus im menschlichen Körper kommen.^[1;19a] Dabei kommt es zu einer Degeneration des Zentralen Nervensystems (ZNS). Vor allem spindelförmiges und krauses Haar gehören zu den spezifischen Symptomen dieser Erkrankung. Ein anderer genetischer Defekt mit Störung des Kupfermetabolismus ist der *Morbus Wilson*, welcher beim Ausbleiben einer Behandlung zum Tod führt. Bei dieser Krankheit sammeln sich im Gehirn und in der Leber größere Konzentrationen von Kupfer an, wodurch es diese Organe schädigt.^[22] Auch die [CuZn]-Superoxid-dismutase kann durch einen genetischen Defekt geschädigt sein. Es kommt dann zu einer amyotropischen Lateralsklerose,^[23] bei der es ebenfalls zu einer Degeneration der Nerven kommt.^[6]

Eine Vielzahl von Bakterien ist dazu in der Lage, größere Mengen an Kupfer gelöst in Wasser zu tolerieren, wozu der Mensch jedoch nicht in der Lage ist. Hier ist vor allem das Bakterium *Thiobacillus ferrooxidans* aus der Familie der Thiobacillusarten zu nennen. *Thiobacillus ferrooxidans* ist in der Lage, eine Konzentration von etwa 50 g Kupfer gelöst in einem Liter Wasser zu tolerieren und kann sogar schwerlösliche Kupfersalze in Lösung bringen.^[24] Diese spezielle Eigenschaft wird auch „bacterial leaching“ genannt und kann in der Industrie für großtechnische Verfahren genutzt werden. So wurden 1982 schon etwa 25% des weltweit hergestellten Rohkupfers im Wert von 1 Mrd. US-Dollar durch „bacterial leaching“ gewonnen.^[25] Andere aktuellere Quellen berichten von ca. 20%.^[26]

1.4 Kupfer in Metalloproteinen und Metalloenzymen

Im Laufe ihrer evolutionären Entwicklung haben sich kupferhaltige Proteine vor allem wegen ihrer hohen Redoxpotentiale zu einer Klasse wichtiger Enzyme entwickelt. Sie zählen somit im lebenden Organismus zu den entscheidenden und wichtigsten Schlüsselementen und sind somit für biologische Prozesse und verschiedene spezielle Redoxreaktionen von großer Bedeutung.^[19a] Viele verschiedene Metalloproteine sind in der Lage, aus ihren aktiven Zentren Redoxäquivalente für biologische Funktionen und Reaktionen bereit zu stellen. Vor allem Übergangsmetalle, aber auch Hauptgruppenmetalle, sind in der Lage, ihre Oxidationsstufe zu wechseln, was sie zu diesen speziellen Funktionen und Aufgaben befähigt. Kupfer beispielsweise hat für die unterschiedlichen biologischen Prozesse einen sehr günstigen und gut geeigneten Potentialbereich, welcher von 0.0 bis 0.8 V (vs. NHE)^[19a] reicht. Vor allem durch seine große Bioverfügbarkeit eignet sich das Redoxpaar Cu^I/Cu^{II} besonders gut für Elektronentransferprozesse und Redoxreaktionen im lebenden Organismus.^[21b;27] Die Variation des Potenzialbereichs wurde möglich, da von der Natur geeignete Liganden für die aktiven Zentren der Kupferproteine eingegliedert wurden. Hierbei handelt es sich um stickstoff-, schwefel-, und sauerstoffhaltige Liganden. Durch neuere spektroskopische Analyseverfahren in den letzten Jahren und der Untersuchung von Kupfer(I/II)-Verbindungen mit Cystein und Methionin zeigte sich, welchen Einfluss diese Thiolat- bzw. Thioetherliganden auf den Cu^I/Cu^{II}-Potentialbereich haben und in welchem Maße sie die spektrochemischen Eigenschaften der Kupferzentren beeinflussen. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die aktiven Zentren der untersuchten Kupferproteine so aufgebaut sind, dass sie sich besonders gut für Elektronentransferprozesse eignen. Dies liegt an der geringen aufzubringenden Reorganisationsenergie und dem Wechsel der Oxidationsstufe, wodurch eine relativ geringe Aktivierungsenergie für die jeweiligen Redoxreaktionen resultiert. Vor allem durch ihre Fähigkeit, Elektronen über eine große Strecke von mehr als 1000 pm zu transportieren, sind Kupferproteine bei Elektronentransferprozessen in biologischen Organismen von essentieller Bedeutung. Diese Fähigkeit ist auch bei der Photosynthese wichtig, da hier das kupferhaltige Metalloprotein als Elektronenreservoir dient und eine in der unmittelbaren Umgebung ablaufende Redoxreaktion unterstützt bzw. erst ermöglicht.^[28]

Insbesondere durch ihre Fähigkeit, Sauerstoff zu binden oder zu aktivieren, haben sich kupferhaltige Komplexmoleküle im Laufe der Zeit immer mehr zu wichtigen Metalloproteinen entwickelt. So dient das Kupferprotein Hämocyanin etwa zum Sauerstofftransport.^[29] Die [CuZn]-Superoxiddismutase regelt den Abbau von O_2^- -Radikalen und anderen schädlichen O_2 -Koppelprodukten des Metabolismus. Weitere kupferhaltige Metalloproteine sind zudem in Form von Oxygenasen und Oxidasen an der Umsetzung von Sauerstoff und in Form von N_2O -Reduktasen an der Reaktion von Sauerstoff zu Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen beteiligt. Zwei wichtige kupferhaltige Metalloenzyme sind die Tyrosinase und die Cytochrom-c-Oxidase.^[6] In der Atmungskette ist die Cytochrom-c-Oxidase für die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser zuständig. Die Tyrosinase ist wichtig bei der Biosynthese von Melanin, welches die Haut vor schädlicher UV-Strahlung schützt und für ihre Pigmentierung verantwortlich ist. Dabei hydroxyliert bzw. oxidiert die Tyrosinase Phenole durch Aktivierung von Sauerstoff. Die folgende Abbildung 1.1 gibt einen Überblick über kupferhaltige Proteine, welche in der Lage sind Sauerstoff zu aktivieren.^[6;19a;30]

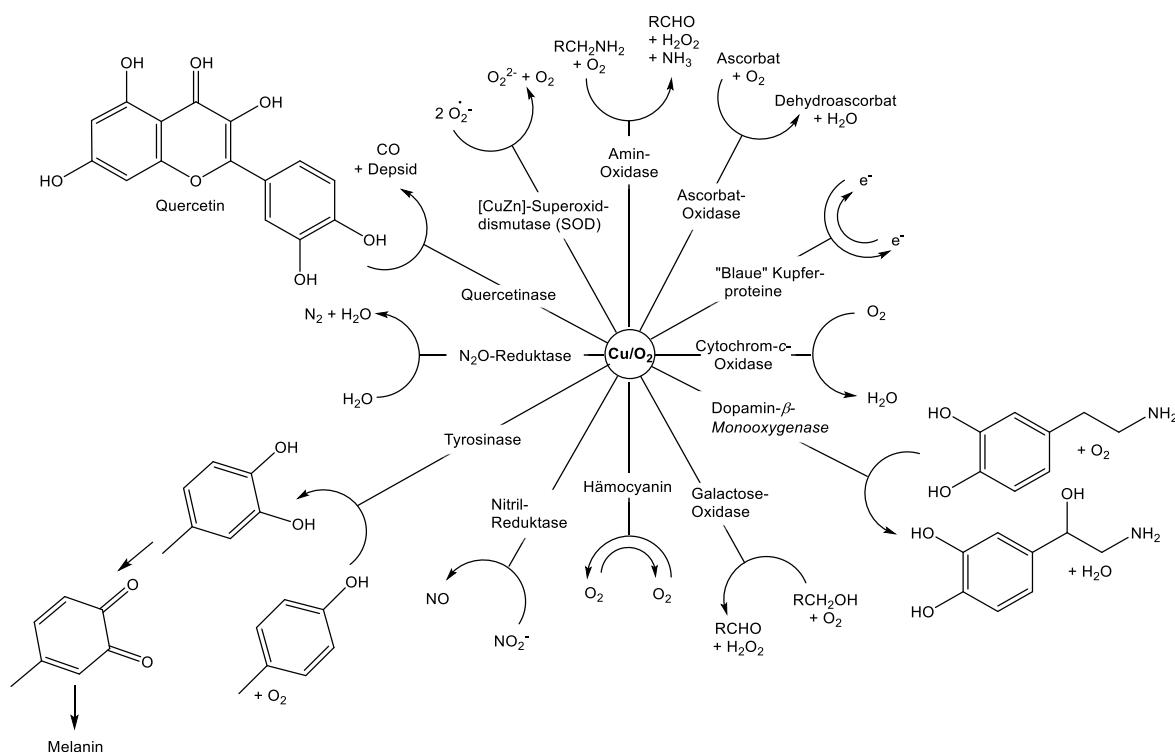


Abb. 1.1: Essentielle sauerstoffaktivierende kupferhaltige Metalloproteine und Metalloenzyme (entnommen und modifiziert)^[19a]

1.5 Typ-Zentren von Kupferproteinen

Unter Betrachtung der unterschiedlichen Eigenschaften sowie strukturellen und spektroskopischen Merkmale lassen sich kupferhaltige Metalloproteine, bezüglich ihrer Zentren, in drei verschiedene klassische Typen einteilen. Hierzu gehören die Typ(I)-, Typ(II)- und Typ(III)-Kupferzentren, welche sich durch charakteristische Eigenschaften und ihre Struktur unterscheiden. Diese klassische Einteilung ist heute jedoch nicht mehr zeitgemäß, da sich viele der neuen bekannten Kupferproteine keiner der klassischen Typzentren zuordnen lassen. Deshalb spricht man hier von den sogenannten nicht-klassischen Kupferzentren. Dazu gehören das CuA-Zentrum, Typ(II)/Typ(III)-Trimere, das CuZ-Zentrum und diverse Metallo-thionein-Kupferzentren (MT-Cu). Heute wird zwischen sieben verschiedenen Typen differenziert.^[31]

1.5.1 Typ(I)-Kupferzentren („Blaue“ Kupferproteine)

Die in Elektronentransferprozessen vorkommenden einkernigen Kupferzentren gehören zu den Typ(I)-Kupferzentren (Abb. 1.2). Sie werden auch als „blaue“ Kupferproteine bezeichnet.

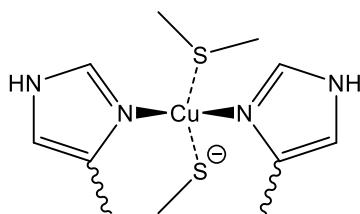


Abb. 1.2: Klassisches Typ(I)-Kupferzentrum^[1]

Zu diesem Typ gehören unter anderen die Metalloproteine Azurin^[32], Amicyanin^[33], Plastocyanin^[34], Stellacyanin^[35] und Caeruloplasmin^[36]. Das Caeruloplasmin kommt (neben vielen anderen kupferhaltigen Metalloproteinen) im menschlichen Körper vor und es besitzt drei Typ(I)-Kupferzentren. Für das Caeruloplasmin konnten darüber hinaus auch Funktionen als Oxidase und als Antioxidans ermittelt werden. Ebenso kann Caeruloplasmin Eisen mobilisieren und oxidieren.^[36-37] Vor allem das Azurin und Plastocyanin wurden bisher sehr ausführlich erforscht. Unter anderem wurden bereits kristallografisch die Strukturen der aktiven Zentren und die der umgebenden Proteinhüllen aufgeklärt und charakterisiert. Das Metalloprotein Azurin ist häufig in gramnegativen Bakterien zu finden und ist dort an der Photosynthese beteiligt. Des Weiteren fungiert es zwischen zwei an einer Membran gebundenen Redoxpartnern

als Ladungsträger. Bei der Photosynthese von Cyanobakterien wird dem Plastocyanin eine bedeutende Rolle zugeschrieben. Cyanobakterien sind in grünen Algen und höheren Pflanzenorganellen zu finden, wobei das Plastocyanin hier für den benötigten Elektronentransfer vom Photosystem I zum Photosystem II zuständig ist.^[38] Auch in der Antikrebsforschung zeigte Azurin zusammen mit Cytochrom-c 551 cytotoxische Aktivität.^[39] Bei der Kristallisation von Azurin und Plastocyanin Anfang der 90er Jahre konnte bei Azurin, mit einem Kupfer(II)-Ion, eine stark verzerrte tetraedrische Geometrie des aktiven Zentrums festgestellt werden. Dieser Tetraederwinkel wichen um bis zu 22° vom idealtypischen Wert von 109.5° ab (Abb. 1.3).^[1;28]

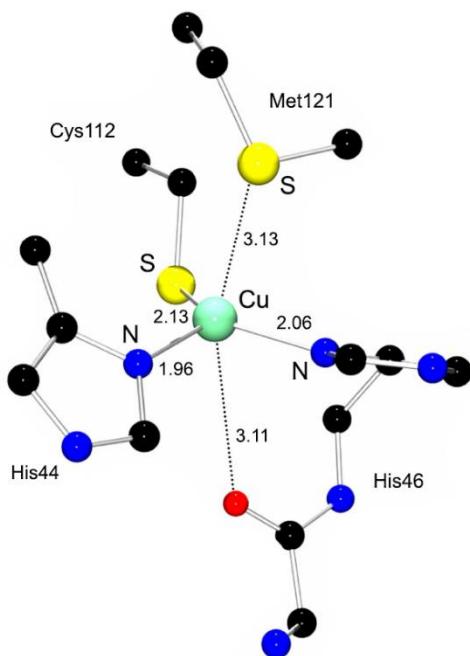


Abb. 1.3: Aktives Zentrum (ohne CH-Wasserstoffe) des kupferhaltigen Metalloenzyms Azurin^[32a] (entnommen aus Dissertation A. Neuba)^[40]

Im Azurin sind ein Cystein- und zwei Histidinreste an das Kupferatom koordiniert, wodurch eine verzerrt trigonal-planare Geometrie erzeugt wird, wie sie typisch ist für Kupfer(I)-Zentren. Das Kupferatom ist dabei aus der Ebene verschoben, wobei die Verschiebung bei Azurin 0.1 Å und bei Plastocyanin 0.4 Å beträgt. Zusätzlich wird das Kupferzentrum axial durch einen Methionin- und einen Carbonylrest, welche sich in der zweiten Ligandsphäre befinden, stabilisiert. Durch den Einfluss des Methioninrests, welcher die Verschiebung des Kupferatoms aus der planaren Ebene bewirkt, lässt sich auch von einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie sprechen oder auch einer 3+1-Koordination. Durch die Wechselwirkung mit dem axialen Carbonylrest kann sogar von einer verzerrten trigonal-bipyramidalen

Koordinationsgeometrie gesprochen werden. Diese kann auch als eine 3+1+1-Koordination bezeichnet werden.^[32a;41]

In den beiden mit Azurin verwandten kupferhaltigen Metalloproteinen Laccase^[42] und Caeruloplasmin^[36;43], welche neben Typ(I)- auch Typ(II)- und Typ(III)-Zentren enthalten, ist ein Kupfer(II)-Atom lokalisiert, welches nicht von Carbonyl- bzw. Methioninresten umgeben ist. Somit kommt es hier zu einer reinen trigonal-planaren Koordinationsgeometrie.^[44] Für Typ(I)-Kupferzentren ist eine meist stark verzerrte tetraedrische Koordinations-geometrie charakteristisch. Diese Koordination wird von stickstoff- und schwefelhaltigen Donorliganden stabilisiert und wird zusätzlich durch die umgebende Proteinhülle fixiert. Zentren mit einem tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Ion bevorzugen weichere schwefelhaltige Liganden wie beispielsweise Thiolatliganden (z.B. Cystein). Im Gegensatz dazu bevorzugen Zentren mit Kupfer(II)-Ionen härtere stickstoffhaltige Donorliganden und bilden quadratisch-planare, quadratisch-pyramide und oktaedrische Koordinationsgeometrien aus. Dabei besteht ein Kompromiss zwischen den einzelnen Koordinationsgeometrien. Man spricht hier auch von einem entatischen Zustand, da zwischen der stark verzerrten tetraedrischen Geometrie (Cu^I) und der quadratisch-planaren Geometrie (Cu^{II}) nur ein geringer Unterschied besteht. Dadurch wird bei einer Änderung der Oxidationsstufe die Reorganisationsenergie auf ein Minimum herabgesetzt, wodurch die Elektronentransferprozesse sehr schnell verlaufen und beschleunigt werden. Das gleiche Verhalten konnte auch bei eisen- und schwefelhaltigen Cytochromproteinen beobachtet werden.^[1] Durch UV/Vis-Spektroskopie zeigte sich, dass Typ(I)-Kupferzentren im oxidierten Zustand starke Absorptionsbanden zeigen. Diese liegen in einem Bereich von ca. 450 bis etwa 600 nm. Auch wird der Bereich von 600 bis 625 nm angegeben.^[45] Der ermittelte molare Extinktionskoeffizient (ϵ) ist hier $>2000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Es kommt bei der Anregung mit visuellem Licht zu Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen (LMCT), welche für die charakteristische Blaufärbung der Typ(I)-Zentren verantwortlich sind. Dabei handelt es sich um einen $S\rightarrow Cu^{II}$ -LMCT-Übergang. Bei diesem Übergang wird Ladungsdichte aus einem Orbital eines koordinierten Schwefel-liganden in ein Orbital des Kupfer(II)-Zentralatoms übertragen.^[46] Auch zeigte sich in cyclovoltammetrischen Untersuchungen, dass sowohl Kupfer(I)- als auch Kupfer(II)-Proteine mit einem Typ(I)-Kupferzentrum hohe Redoxpotentiale besitzen. Der beobachtete Potentialbereich reicht dabei von 0.18 bis 1 V.^[43;47] Erklären lässt sich dies durch

eine Abweichung von der quadratisch-planaren oder auch quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie.^[1;28;48]

1.5.2 Typ(II)-Kupferzentren

Typ(II)-Kupferzentren sind auch als sogenannte „nicht blaue“ Kupferzentren bekannt. Diese Zentren kommen vor allem in verschiedene Amin-Oxidasen^[48] in Bakterien und Tieren vor. Aber auch andere Metalloenzyme, wie die Galactose-Oxidase,^[49] die [CuZn]-Superoxiddismutase (SOD) und die Cytochrom-c-Oxidase (CCO) sind hier zu nennen. Mit Hilfe von organischen Coenzymen aktivieren Typ(II)-Kupferzentren Sauerstoff, um ihn in biologische Systeme und Substrate einzugliedern. Im Typ(II)-Kupferzentrum koordinieren drei Histidinreste das Kupfer. Durch Koordination eines Wassermoleküls kommt es zur Ausbildung einer annähernd quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie (Abb. 1.4). Darüber hinaus konnten im Bereich der UV/Vis-Spektroskopie nur geringe Absorptionsbanden und verbotene Übergänge beobachtet werden. Die Extinktionskoeffizienten dieser Übergänge und Banden sind kleiner als $1000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.^[1;6]

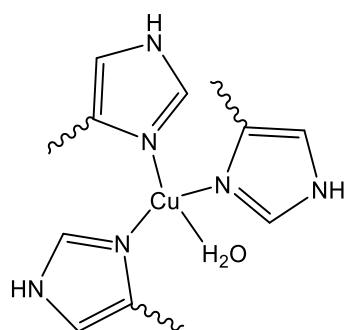


Abb. 1.4: Klassisches Typ(II)-Kupferzentrum^[1]

Ein wichtiger Vertreter von Metalloproteinen mit einem Typ(II)-Kupferzentrum ist die Dopamin- β -Hydroxylase (D β H). Dieses Metalloenzym besitzt acht Typ(II)-Kupferzentren und ist in der Nebenniere lokalisiert. Es ist für die Hydroxylierung von Dopamin zu Noradrenalin zuständig, einer Vorstufe des L-Adrenalins, die auch als Epinephrin bekannt ist.^[1;28] Auch die Galactose-Oxidase besitzt ein Typ(II)-Kupferzentrum. In seiner desaktivierten reduzierten Form besitzt dieses Metalloenzym eine quadratisch-pyramidal Koordinationsgeometrie. Dabei wird das Kupfer durch zwei Histidin- und einen apikalen Tyrosinrest koordiniert. Daneben koordiniert ein weiterer modifizierter Tyrosinrest mit einer kovalenten Einfachbindung zu einem Cysteinrest. Die Koordination wird durch ein Wassermolekül komplettiert. In der aktiven oxidierten Form ist diese Stelle durch ein

über den Sauerstoff gebundenes Galactose-Substrat besetzt. Die Vermutung, dass das Kupfer der Galactose-Oxidase die Oxidationsstufe +III besitzt, konnte durch spektroskopische Untersuchungen widerlegt werden. Es kommt zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen dem als Radikal vorliegenden Tyrosinrest und dem Kupfer(II)-Ion.^[50] Die Galactose-Oxidase weist hier eine katalytische Wirkung bei der Oxidation des Galactose-Substrats und der Oxidation von primären Alkoholen zu Aldehyden auf. Hierbei wird Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) reduziert. Das Kupfer(I)-Atom der reduzierten Form der Galactose-Oxidase stellt dabei jedoch nur ein einzelnes Elektron zur Verfügung. Die restlichen benötigten Elektronen müssen daher durch die Liganden des Kupfer(I)-Atoms bereitgestellt werden. In diesem Fall dient der koordinierte Tyrosinrest als Elektronendonator.^[50]

1.5.3 Typ(III)-Kupferzentren

Klassische Typ(III)-Kupferzentren treten als Dimere auf, bei denen Kupfer von jeweils drei Histidinresten koordiniert ist. Hierbei erfolgt die Koordination jeweils über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs im Histidinrest. Typ(III)-Kupferzentren besitzen im desaktivierten Zustand eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie (Abb.1.5). Die Kupferatome haben unterschiedliche Bezeichnungen, so wird das N-terminale Kupferion als Cu_A - und das C-terminale Kupferion als Cu_B -Atom bezeichnet. Die Kupferatome haben einen Abstand von $3.7 (\pm 0.3) \text{ \AA}$ ^[6]

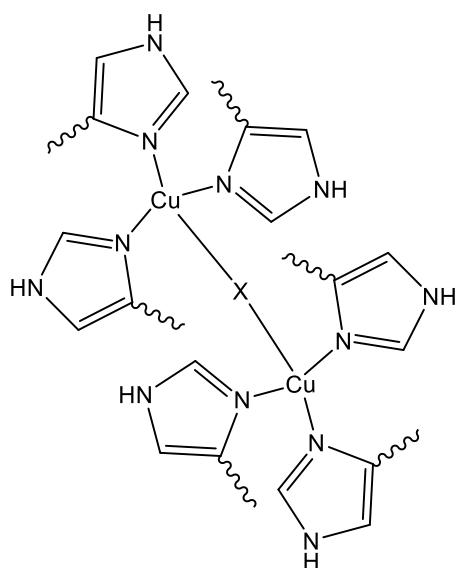


Abb. 1.5: Klassisches Typ(III)-Kupferzentrum^[1]

Diese Kupferzentren sind außerdem dafür bekannt, Sauerstoff im lebenden Organismus zu transportieren und zu aktivieren. Bei der Sauerstoffaktivierung wird dann Sauerstoff *side-on* als $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -peroxo-Spezies gebunden (Abb. 1.6). Es kommt zu einer Veränderung des Abstands der Kupferatome und der Koordinationsgeometrie von einer trigonal-planaren zu einer quadratisch-pyramidalen Anordnung. Der Abstand eines axial koordinierten Histidinrests wird durch die Koordination mit dem Sauerstoff verlängert.^[1;5d;6]

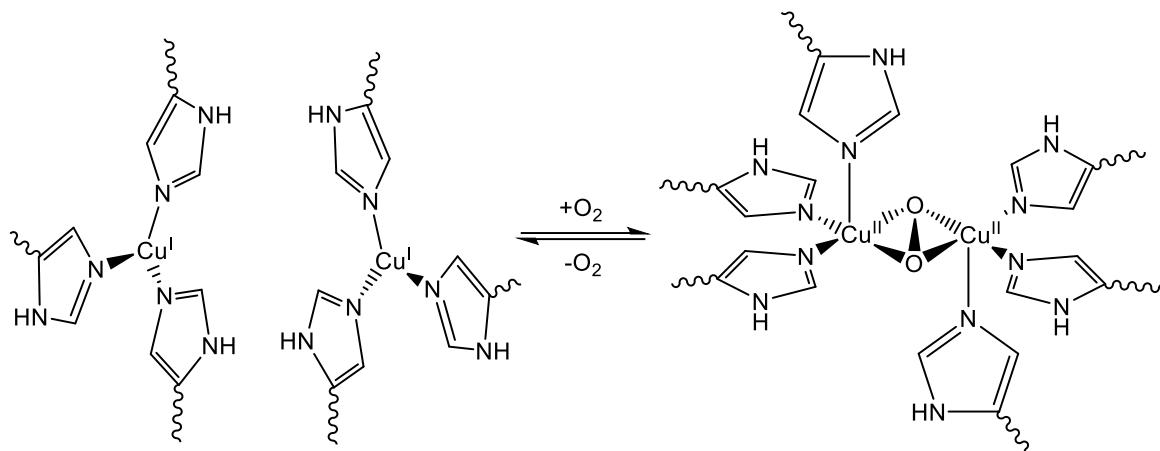


Abb. 1.6: Koordinationsgeometrie der Typ(III)-Kupferzentren (hier speziell Hämocyanin) desaktiviert (**links**) und sauerstoffaktiviert (**rechts**)^[1;5d;6]

Neben dem Hämocyanin (Abb. 1.6) gibt es noch viele weitere essentielle Kupferproteine, welche ein zweikerniges Typ(III)-Kupferzentrum besitzen. Hierzu zählen unter anderen die Catechol-Oxidase, die Tyrosinase und viele verschiedene andere Oxidasen und Monooxygenasen. Jedoch ist eine genauere Einteilung der unterschiedlichen Proteine in Klassen sehr schwierig. Dies liegt vor allem an der hohen Heterogenität der unterschiedlichen Zentren. Es gelingt jedoch eine Einteilung für den lebenden Organismus in Bezug auf ihre Funktion, Sequenz und Struktur.^[1;50c;51]

Bei einer Einteilung der kupferhaltigen Metalloproteine mit einem Typ(III)-Kupferzentrum nach ihrer Funktion ergeben sich jedoch auch Nachteile, da diese Einteilung nicht einheitlich sind. Die Einteilung nach Struktur und Sequenz ist daher sinnvoller. Am Beispiel von Hämocyanin können hier sogenannte Superfamilien aufgeführt werden. Es wird zwischen den Mollusken-Hämocyaninen und den Arthropoden-Hämocyaninen unterschieden. Die aktiven Zentren dieser beiden Familien sind zu einem bestimmten Anteil homolog, jedoch unterscheiden sie sich in ihrer tertiären als auch quartären Struktur und ihrer jeweiligen Funktion.^[1]

Untersuchungen mit UV/Vis-Spektroskopie zeigten, dass sich Typ(III)-Kupferzentren unterschiedlich verhalten, was auf einen unterschiedlichen Oxygenierungszustand zurückzuführen ist. Im sauerstoffaktivierten Zustand sind beide Kupferzentren als eine Kupferperoxid-Spezies verbrückt, was einen antiferromagnetischen Effekt hervorruft.^[52] Dadurch können im UV/Vis-Spektrum zwei starke Absorptionsbanden im Bereich von 330 bis 365 nm beobachtet werden. Der Extinktionskoeffizient liegt für diese Absorptionen bei etwa $20000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.^[53] Es handelt sich bei diesem Übergang um einen π_{σ}^* -Cu^{II}-CT-Übergang des Peroxids. Im Bereich des sichtbaren Lichts treten zwei weitere Banden im Bereich von 580 bis 600 nm auf. Hier kommt es zu einem π_{σ}^* -Cu-d_{x2-y2}-CT-Übergang des Peroxids. Der Extinktionskoeffizient liegt bei dieser Absorption in einem Bereich von 1000 bis $5800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Im desaktivierten Zustand des Typ(III)-Kupferzentrums sind diese Banden jedoch nicht zu beobachten, sodass mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie die Ausbildung einer Kupfer-Sauerstoffspezies bzw. eine Aktivierung des Zentrums mit Sauerstoff beobachtet werden kann.^[30;52b;54]

1.6 Sauerstoffaktivierung durch Kupferkomplexe

Die Sauerstoffaktivierung durch Kupferenzyme und Kupferproteine ist in der Bioanorganischen Chemie von großer Bedeutung. Im Laufe der letzten Jahre wurden immer wieder neue Übersichtsartikel veröffentlicht und erweitert. Angefangen bei *Schindler*^[55] 2000 und durch *Tolman et al.*,^[56] *Karlin et al.*^[57] und *Stack et al.*^[58] im Jahr 2004. Erst in den Jahren 2011 bzw. 2015 wurden weitere Übersichtsartikel von *Decker und Tuczek et al.*^[59] und *Stack et al.*^[60] veröffentlicht, die zeigen, wie aktuell und attraktiv die Erforschung dieser Systeme ist. Eine Vielzahl von essentiellen Stoffwechselvorgängen werden durch kupfer- und eisenhaltige Metalloproteine katalysiert,^[61] welche dazu in der Lage sind, Sauerstoff zu aktivieren (vgl. Abb. 1.1).^[1]

So haben sauerstoffaktivierende Kupferproteine eine wichtige Funktion bei der Reduktion von Substraten zu Peroxiden in einer Zwei-Elektronen-Reduktion, wie zum Beispiel durch die Amin-, die Galactose- und die Catechol-Oxidase. Weiterhin sind sie dazu in der Lage, reversibel Sauerstoff zu binden, wie beispielweise durch Hämocyanin. Auch bei der Hydroxylierung von aliphatischen und aromatischen Substraten durch die Kupferproteine Tyrosinase, Methan-Monooxygenase, Peptidylglycin- α -Monooxygenase (PHM)^[62] und der Dopamin- β -Hydroxylase (D β H) kommt ihnen einen bedeutende biologische Rolle zu. In der Cytochrom-c-Oxidase dienen sauerstoffaktivierende Kupferproteine als Protonen-Pumpen und in der Laccase, der Fet3p, der Ascorbat-Oxidase und im Caeruloplasmin reduzieren sie Sauerstoff zu Wasser und oxidieren gleichzeitig das Substrat.^[30;63]

Durch spektroskopische Untersuchungen und quantenmechanische Berechnungen der einzelnen Kupfer-Sauerstoffspezies konnte gezeigt werden, dass es Zusammenhänge zwischen der geometrischen Struktur, den elektronischen Eigenschaften und der Funktion gibt. Ebenso konnten für die H-Abspaltung aus bestimmten Substraten und der reduktiven Spaltung der O-O-Bindung bei der Entstehung von Wasser bereits detaillierte Reaktionsabläufe entwickelt werden. Des Weiteren konnten mechanistische Einblicke für die reversible Bindung von Sauerstoff und der Hydroxylierung von Substraten durch Kupferproteine erhalten werden. Dies spielt insbesondere bei der Erforschung der Kupferenzyme Peptidylglycin- α -Monooxygenase und der Dopamin- β -Hydroxylase eine entscheidende Rolle.^[62-63;64]

Dabei verläuft die Aktivierung von Sauerstoff durch verschiedene Kupferproteine über Sauerstoffzwischenstufen, wobei diese Zwischenstufen ungewöhnliche geometrische Strukturen und spektroskopische Eigenschaften zeigen. Die folgende Tabelle 1.2 zeigt bereits untersuchte und charakterisierte Kupfer(II)-Sauerstoffspezies, die durch Sauerstoffbegasung von Kupfer(I)-Komplexen entstanden sind.^[56;58]

Tab. 1.2: Bereits bekannte und charakterisierte Kupfer(II)-Sauerstoffspezies^[56;58]

Cu:O ₂	Cu(II)		UV/Vis: λ _{max} [nm]	ε [M ⁻¹ cm ⁻¹]	Ref.
1:1		η¹-superoxide	400-430 580-600	4000-8000 1000-1700	[65]
		η¹-hydroperoxide O-O 1.46 Cu-O 1.89	380 660 830	890 150 250	[66]
		η²-superoxide O-O 1.22 Cu-O 1.84	450-510 660-700	200-300 40-90	[67]
2:1		trans-μ_{1,2}-peroxide Cu...Cu 4.36 O-O 1.43 Cu-O 1.85	435 520-550 590-625	2400-3000 9000-15000 7000	[53;68]
		μ₂-η²:η²-peroxide Cu...Cu _{avg} 3.51 O-O _{avg} 1.42 Cu-O _{avg} 1.92	330-365 530-600	20000 850	[21b;69]
		η¹-superoxide	-	-	[58]
4:1		cis-μ₄-η²:η²-peroxide Cu...Cu 2.99/3.03 O-O 1.45 Cu-O 1.95	390 580	9500 600	[58]
		trans-μ₄-η²:η²-peroxide Cu...Cu 2.90/3.90 O-O 1.50 Cu-O _{avg} 1.99	360 630	3100 260	[58]

Bei der Sauerstoffaktivierung durch diverse Kupfer(I)-Modellkomplexe konnten bereits einige Kupfer-Sauerstoffspezies dargestellt und spektroskopisch durch beispielsweise UV/Vis-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten konnten durch intensivierte Forschung und die Verbesserung spektroskopischer Methoden die

Zwischenstufen immer besser isoliert und untersucht werden. Heute werden bei diesen Untersuchungen schwach koordinierende Anionen, aprotische Lösungsmittel und tiefe Temperaturen benötigt. Durch die tieferen Temperaturen in neueren Untersuchungen wurde die Lebenszeit instabiler Kupfer-Sauerstoffspezies verlängert. In früheren Untersuchungen musste auf koordinierende Anionen und höhere Temperaturen zurückgegriffen werden. Hier wurde beobachtet, dass Kupfer(I)-Komplexe mit Sauerstoff im Verhältnis 4:1 reagieren, ohne dass die Zwischenstufen isoliert werden konnten.

Ebenso wurden bereits verschiedene Kupfer(III)-Sauerstoffspezies synthetisiert und charakterisiert, welche in der folgenden Tabelle 1.3) beschrieben werden.^[56;58;70]

Tab. 1.3: Bereits bekannte und charakterisierte Kupfer(III)-Sauerstoffspezies^[56;58;70]

Cu:O ₂	Cu(III)		UV/Vis: λ_{max} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	Ref.
1:1		η^2-peroxo O-O 1.44 Cu-O 1.85	400-420 600	2400-3000 220	[71]
2:1		bis(μ-oxo) Cu...Cu _{avg} 2.80 O-O _{avg} 2.32 Cu-O _{avg} 1.82	290-330 390-430	10000- 12000 13000- 15000	[72]
		μ-1,1-hydroperoxo	350-395 450 630	3000-4200 1600 400	[73]
3:1		bis(μ_3-oxo) Cu...Cu _{avg} 2.65/2.71 O-O _{avg} 2.32 Cu ^{II} -O _{avg} 1.98 Cu ^{III} -O _{avg} 1.85	290 355 480 620	12500 15000 1400 800	[74]
		bis(μ_3-oxo)	-	-	[75]

Um den Prozess der Sauerstoffaktivierung besser zu verstehen, müssen Untersuchungen und Messungen zur Sauerstoffaktivierung von Kupfer(I)-Komplexen bei tiefen Temperaturen ablaufen. Die Bildung, Existenz und den Zerfall von CuO-1:1-Spezies, wie einer η^2 -superoxo- (Abb. 1.7 A) oder einer η^1 -superoxo-

Cu^{II}-Spezies (Abb. 1.7 **B**) kann so genauer beobachtet werden. Durch tiefere Temperaturen verringern sich die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 (Bildung und Zerfall) dieser Spezies.

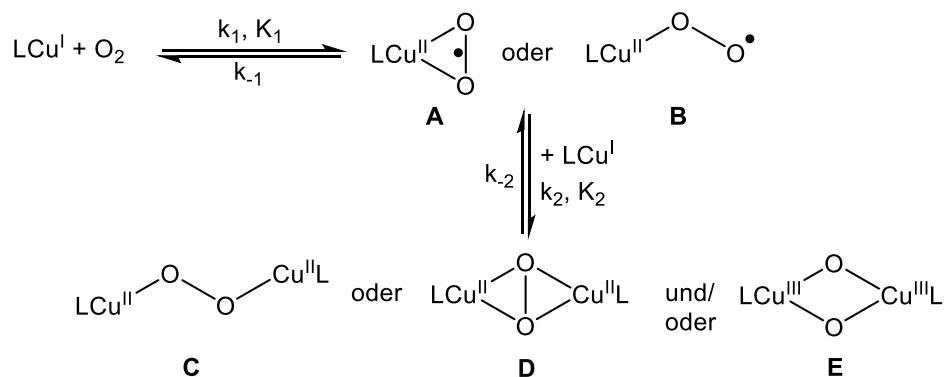


Abb. 1.7: Bildung und Zerfall verschiedener Kupfer-Sauerstoffspezies und kinetischer Zusammenhang^[56;58;76]

Für CuO-2:1-Spezies (Abb. 1.7 **C-E**) wird ebenfalls durch tiefere Temperaturen die Lebenszeit erhöht und die Spezies stabilisiert.^[56;58;76]

1.7 Die Peptidylglycin- α -Monooxygenase und die Dopamin- β -Hydroxylase

Die Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) und die Dopamin- β -Hydroxylase (D β H) sind zwei Beispiele für schwefelhaltige Kupferproteine, welche in der Lage sind, Sauerstoff zu aktivieren und in biologische Systeme einzubinden. Dabei hydroxiliert die D β H in benzylischer Position und die PHM in aliphatischen Positionen. Beide Enzyme sind dazu in der Lage, Sauerstoff zu binden und unter Bildung von Wasser in das Substrat einzubauen. Bei diesem Vorgang dient Ascorbat als Protonen- und Elektronenlieferant und wird zu Dehydroascorbat oxidiert. (Abb. 1.8).^[62;64e;64f;77] Bei der Nervenreizleitung kommt der D β H eine wichtige Rolle zu. In einer biokatalytischen Synthese werden durch die D β H Catecholamine dargestellt. Diese Catecholamine fungieren als eine wichtige Klasse von Neurotransmittern. In der Nebenniere katalysiert D β H außerdem die Synthese von Noradrenalin, einer Vorstufe des L-Adrenalin, aus Dopamin.

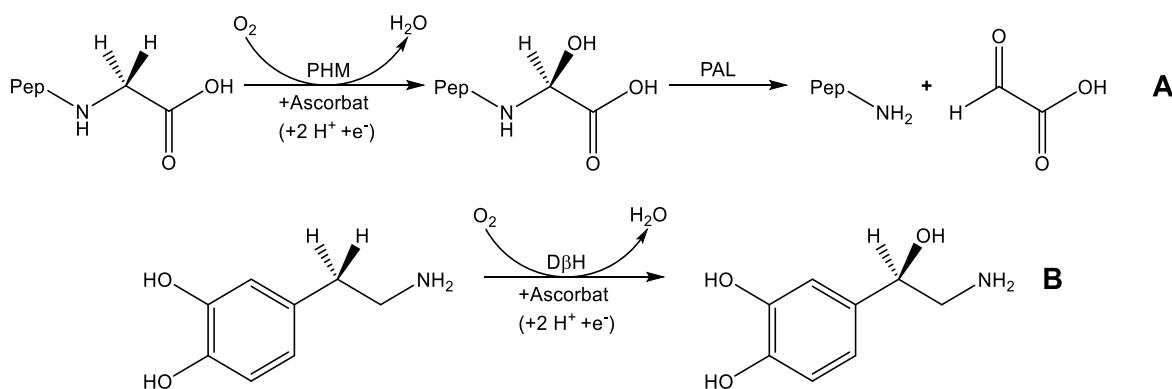


Abb. 1.8: Katalytische Hydroxylierung aliphatischer und benzylidischer Substrate durch PHM (A) bzw. $D\beta H$ (B)^[62;64e;64f;77]

Die PHM ist zusammen mit der Peptidylglycin- α -amidierenden Lyase (PAL) ein essentieller Bestandteil des bifunktionalen Kupfermetalloenzymes Pepitidylglycin- α -amidierende Monooxygenase (PAM).^[64c;78] Dieses Metalloenzym ist für die biokatalytische Synthese von Peptidamiden zuständig. Des Weiteren ist es dazu in der Lage, N- und O-Desalkylierungen sowie Sulfoxidationen zu katalysieren.^[79] Die PHM ist für die Hydroxylierung des Peptids vor der Spaltung mit PAL zuständig. Hierbei stellen die Peptidamide ebenfalls eine wichtige Gruppe von Neurotransmittern und Hormonen dar und sind somit ebenfalls an der Nervenreizleitung beteiligt.^[63a;64a;64c;77;80]

Der strukturelle Aufbau der PHM (mit aktiven Zentrum) konnte bereits mit Röntgenbeugungsexperimenten aufgeklärt werden. Die Struktur des aktiven Zentrums ist sowohl in seiner oxidierten Form^[62] als auch der reduzierten Form^[64b] bekannt. Die PHM besitzt in ihrem aktiven Zentrum zwei Kupferzentren, welche als Cu_M - bzw. als Cu_H -Zentrum bezeichnet werden. Ebenfalls gebräuchliche Bezeichnungen sind Cu_A für das Cu_M -Zentrum bzw. Cu_B für das Cu_H -Zentrum. In der oxidierten Form des aktiven Zentrums sind die beiden Kupferzentren 11 Å^[62] voneinander entfernt.

Das Cu_M -Zentrum besitzt drei Donorfunktionen, wobei es sich um zwei Histidinreste (N-Donorfunktionen) und einen Methioninrest (S-Donorfunktion) handelt. Dadurch wird um das Cu_M -Atom ein trigonal-planare Koordinationsgeometrie ausgebildet. Zusätzlich wird durch einen axial schwach gebundenen Hydroxyliganden oder ein Wassermolekül eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie erzeugt. Mit Ausnahme eines fehlenden Cysteinrestes gleicht das Cu_M -Zentrum einem Typ(I)-Kupferzentrum. Das Cu_H -Zentrum besitzt im Gegensatz zum Cu_M -Zentrum eine rein

stickstoffhaltige Koordinationsumgebung. Hier sind drei Histidinreste (N-Donorfunktionen) koordiniert und es besitzt zwei Koordinationslücken, weshalb eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie beobachtet werden kann (Abb. 1.9). Das Cu_H-Zentrum ist somit ein klassisches Typ(II)-Kupferzentrum. Das Cu_M-Zentrum ist das Zentrum, an dem das Substrat gebunden und hydroxiliert wird. Das Cu_H-Zentrum dient als Elektronenlieferant.^[81]

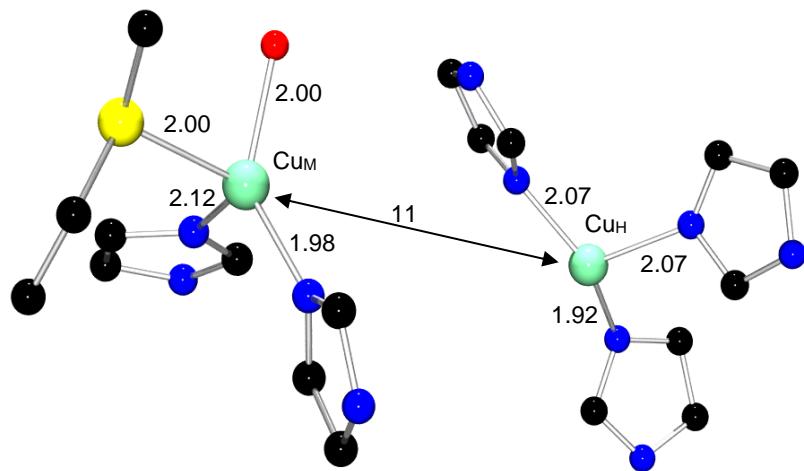


Abb. 1.9: Molekülstruktur der PHM. Hier: aktives Zentrum im oxidierten Zustand. (Bindungslängen und Atomabstände in Å)^[62]

Zudem wurden Untersuchungen mittels Röntgenbeugung eines Einkristalls durchgeführt, um die Struktur der PHM in der reduzierten Form aufzuklären. Es konnte die Distanz der beiden Kupferzentren mit 10.4 Å bestimmt werden.^[64c] In der substratgebundenen Form liegt der Abstand zwischen 10.6^[77] und 10.7 Å.^[64b] Der Kupfer-Methionin-Abstand wurde für die Oxidationszustände ebenfalls mit Hilfe von EXAFS-Untersuchungen ermittelt und liegt bei 2.53 Å (Cu^I) und 2.81 Å (Cu^{II}).^[82]

Aufgrund der Resultate dieser Untersuchungen zeigte sich, dass es durch die Bindung des Substrats und der Reduktion zu keiner großen Änderung der Cu-Cu-Abstände und der räumlichen Struktur kommt. Nur einen Histidinrest (His108) und ein in der Nähe befindlicher Glutaminrest (Gln170) werden in der reduzierten Form der PHM über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden. In der oxidierten Spezies ist es ein Wassermolekül, welches die Reste miteinander verbindet.^[64b] Weiter geht man davon aus, dass das aktive Zentrum der D β H analog zu dem der PHM aufgebaut ist. Ungeachtet ihrer unterschiedlichen Größe teilen sich die Enzyme je nach Quelle 28%^[77] bis 32 % ihrer Aminosäuresequenzen.^[83]

Ein entscheidender Hinweis zu einem möglichen Katalysemechanismus lieferte vor allem die Röntgenstrukturanalyse von Amzel *et al.*,^[84] wobei ein *end-on* gebundenes

Sauerstoffmolekül am Cu_M -Zentrum nachgewiesen wurde. Der $\text{Cu}_M\text{-O-O}$ -Winkel beträgt hier 110° und der O-O-Abstand 1.23 \AA , was für eine η^1 -superoxo- Cu^{II} -Spezies, nicht aber für eine η^1 -hydroperoxo- Cu^{II} -Spezies spricht (Abb. 1.10).

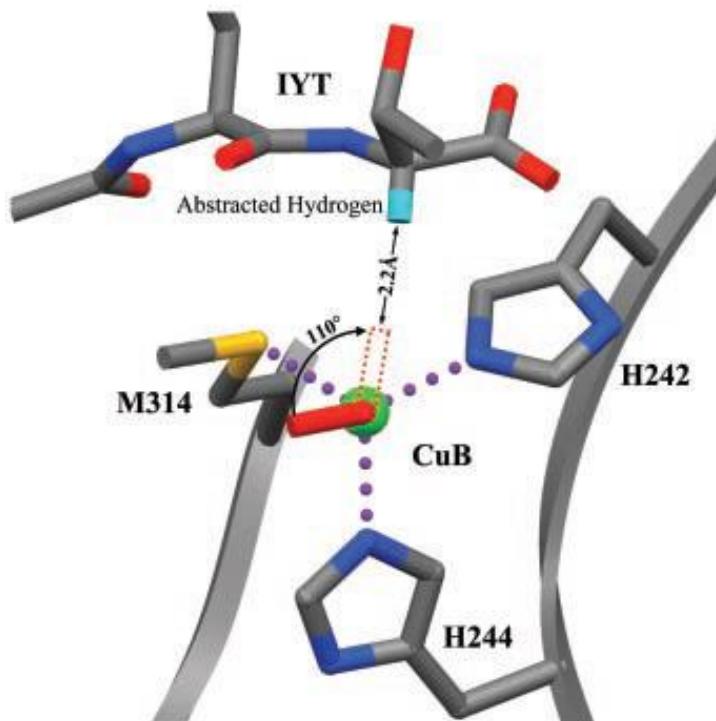


Abb. 1.10: Schematische Darstellung eines am Cu_M -Zentrum gebundenen und mit Röntgenstrukturanalyse verifizierten Sauerstoffmoleküls (entnommen aus Amzel et al.)^[84]

Im von Amzel et al. postulierten Katalysezyklus wird davon ausgegangen, dass Sauerstoff und Substrat im katalytischen Zentrum lokalisiert sind (Abb. 1.11). Der Sauerstoff bindet am Cu_M -Zentrum unter der Ausbildung einer η^1 -superoxo- Cu^{II} -Spezies und der Oxidation von Cu_M^{I} zu Cu_M^{II} . Anschließend findet ein Elektronentransfer vom Cu_H -Zentrum und eine Protonierung des Sauerstoffes statt und es bildet sich eine η^1 -hydroperoxo- Cu^{II} -Spezies. Durch eine erneute Protonierung und Abspaltung von Wasser entsteht dann ein Kupferoxo-Intermediat ($[\text{L}_3\text{Cu}_M=\text{O}]^{2+}$ -Einheit). Dieses ist analog zur $[\text{Fe}^{IV}=\text{O}]^{2+}$ -Einheit im Enzym Cytochrom P450.^[85]

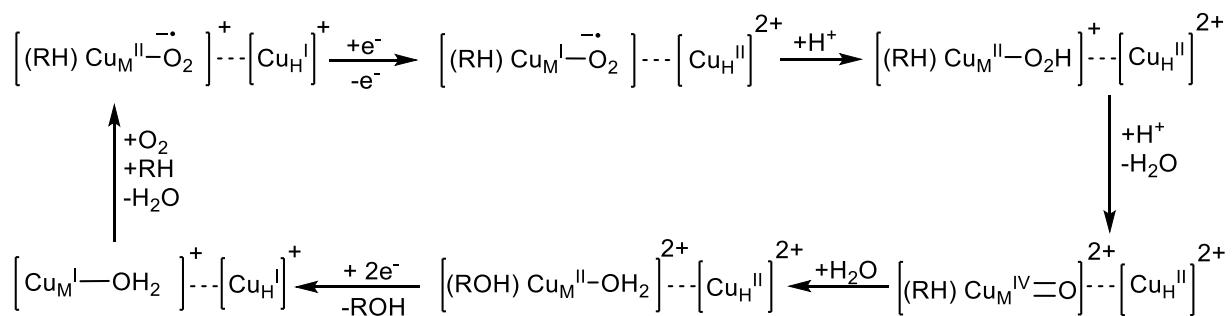


Abb. 1.11: Von Amzel et al. postulierte Katalysezyklus der PHM und der D β H (entnommen und modifiziert)^[64d;84]

Die $[\text{Cu}_M^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ -Einheit ist nun in der Lage, mit einem weiteren Wassermolekül das im katalytischen Zentrum gebundene Substrat zu hydroxylieren. Am zweiwertigen Cu_M -Zentrum ist noch Wasser gebunden und das Produkt wird freigesetzt. Durch die Aufnahme weiterer Elektronen von außen (Ascorbat) werden beide Kupferzentren wieder reduziert und sind danach einwertig. Anschließend steht das Enzym wieder für einen neuen Katalysezyklus zur Verfügung.^[64d-f] Es gibt aber auch andere Vorschläge für diesen Katalysemechanismus die hier erwähnt werden sollen. So wurden verschiedene Reaktionsschema von *Solomon et al.*,^[86] *Yoshizawa et al.*,^[87] und *Klinman*^[83b] entwickelt.

Neben der PHM und der $\text{D}\beta\text{H}$ gibt es noch ein weiteres Enzym, welches für Hydroxylierungen im Organismus bekannt ist, die Tyramin- β -Monoxygenase ($\text{T}\beta\text{M}$).^[88] Dieses Enzym ist für die Umsetzung von Tyramin zu Octapamin, einem wichtigen Neurotransmitter, zuständig.^[89] Es wird davon ausgegangen, dass $\text{T}\beta\text{M}$ analog zu $\text{D}\beta\text{H}$ aufgebaut ist und beide Enzyme strukturell zu 39% und sequenziell zu 55% übereinstimmen.^[90]

1.8 Stand der Forschung

Seit der Strukturaufklärung der aktiven Zentren der Peptidylglycin- α -hydroxylierenden Monoxygenase (PHM) und der Dopamin- β -Hydroxylase ($\text{D}\beta\text{H}$) und insbesondere des Cu_M -Zentrums ist es das Ziel der Koordinations- und Biochemiker, Modellsysteme für eine adäquate Beschreibung der nativen Zentren zu finden.^[7a] Mit Hilfe dieser Modellsysteme ist es möglich, die elektronischen, strukturellen und funktionellen Eigenschaften der aktiven Zentren nachzubilden, zu untersuchen und zu verstehen. Zudem ist es möglich, Einblick in die redoxchemischen und katalytischen Funktionen und Eigenschaften zu erhalten. Kleine Modellsysteme bieten den Vorteil, dass sie sehr gut handhabbar sind, da ihnen die fixierende Proteinhülle des nativen Vorbildes fehlt. Im Folgenden soll ein kleiner Überblick über bereits bestehende und untersuchte Modellsysteme gegeben werden, insbesondere über die verwendeten Ligandsysteme, welche die native erste Koordinationsosphäre des Enzyms modellieren. Im weiteren Verlauf werden die bereits mit diesen Ligandsystemen synthetisierten und charakterisierten Kupfermodellkomplexe vorgestellt. Es ist allerdings nicht trivial, Sauerstoffspezies eines einkernigen Kupferkomplexes zu erhalten und zu charakterisieren. Dieses liegt darin begründet,

dass diese Spezies die Tendenz haben, zu sauerstoffverbrückten zweikernigen Kupfer-Sauerstoffspezies zu dimerisieren. Diese sind jedoch mit der Tyrosinase verwandt.^[91]

1.8.1 Tripodale Ligandsysteme zur Modellierung von PHM und D β H

Tripodale Liganden sind Liganden, die eine C₃-Symmetrie besitzen. Es sind tri- bzw. tetridentate Liganden (Abb. 1.12). Dabei besitzen die tripodal tridentaten Liganden Kohlenstoff- oder Siliciumatome mit einem organischen Rest (CR, SiR), welches die Donorfunktionen miteinander verknüpft (Abb. 1.22 **A**).^[92] Bei tripodal tetridentaten Liganden werden die Donorfunktionen hingegen durch eine weitere Donorfunktion verknüpft. Hierbei spielen vor allem Silicate, Borate und die Elemente Bor, Stickstoff und Phosphor eine wichtige Rolle (Abb. 1.22 **B**). Tripodale Liganden sind vor allem in der homogenen Katalyse sehr beliebt, da sie dazu in der Lage sind, ein koordiniertes Metallion abzuschirmen. Man spricht hier auch von einer sogenannten Chelatisierung oder einem Chelatkomplex. Es wird eine weitere Koordinationsstelle freigelassen, an der der katalytische Vorgang oder die Bindung eines weiteren Liganden stattfinden kann.^[92-93]

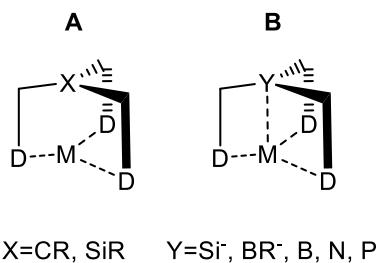


Abb. 1.12: Tridentate (**A**) und tetridentate (**B**) tripodale Ligandsysteme^[92-93]

Im Fall der Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase und der Dopamin- β -Hydroxylase gibt es verschiedene Ansätze, um aus tri- oder tetridentaten tripodalen Ligandensystemen Modellkomplexe zu synthetisieren. Die verwendeten Liganden besitzen entweder ein reines N-Donorsystem oder aber ein N/S-Donorsystem. Im Folgenden sollen einige dieser Modellkomplexe mit entsprechendem Ligandensystem vorgestellt werden.

1.8.2 Modellkomplexe für PHM und D β H mit N-Donorsystemen

Schon früh wurden viele Versuche unternommen, einkernige Kupfer-Sauerstoffspezies zu isolieren und zu charakterisieren. Es zeigte sich, dass dies allerdings schwierig ist, da diese Spezies zu einer Dimerisierung zu zweikernigen Spezies neigen. Diese Spezies können als Modelle für das Typ(III)-Kupferzentrum, wie es in der Tyrosinase vorkommt, angesehen werden. Um die ungewollte Dimerisierung zu verhindern, wurden Ligandsysteme entwickelt, die sterisch anspruchsvoller und deshalb in der Lage waren, das Kupferzentralatom abzuschirmen und somit die Ausbildung einer einkernigen Kupfer-Sauerstoffspezies zu begünstigen. Im Jahr 1994 entwickelten *Kitajima et al.* einen Liganden weiter, der bereits dafür bekannt war, mit Sauerstoff in Lösung Dimere auszubilden. Dabei kam es zu der Ausbildung einer $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -peroxo-Cu^{II}-Spezies. Der Ligand wurde modifiziert, sodass er nun sterisch anspruchsvoller war. Durch die Sauerstoffbegasung des Kupfer(I)-Komplexes **Ki1** ([Cu^I(3-^tBu-5-ⁱPr-Pz)₃BH]) (Abb. 1.13) mit diesem neuen Liganden bei -50°C gelang ihnen die Synthese einer *side-on* η^2 -superoxo-Cu^{II}-Spezies.^[94]

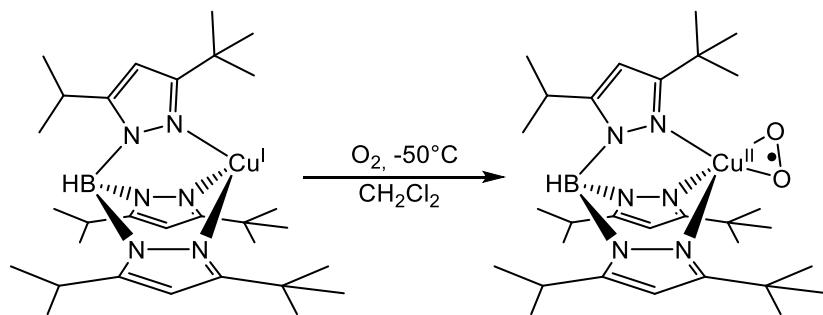


Abb. 1.13: Der Modellkomplex **Ki1** (links) und dessen η^2 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[94]

Das Kupferatom besitzt eine Koordinationsgeometrie, welche am besten als quadratisch-pyramidal bezeichnet werden kann, mit zwei N-Donorfunktionen und den Sauerstoffen als Grundfläche. Die Cu-N-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 1.99 bis 2.25 Å. Die O-O-Bindungslänge und der Cu-O-O-Bindungswinkel betragen 1.22 Å bzw. 70.6°. In UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zeigte die η^2 -superoxo-Cu^{II}-Spezies charakteristische Banden bei 352 und 510 nm sowie eine schwach ausgeprägte Schulter bei 660 nm. Die Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich von 230 bis 2300 M⁻¹·cm⁻¹. Ebenso zeigte eine bei -20°C isolierte Spezies in IR-Untersuchungen eine für eine η^2 -superoxo-Cu^{II}-Spezies charakteristische Schwingungsbande bei 1112 cm⁻¹.^[94] 1998 gelang es *Masuda et al.* mit dem Komplex **Ma1** ([Cu^{II}(bppa)](ClO₄)₂) in

Acetonitril bei Raumtemperatur, eine η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies (Abb. 1.14) zu isolieren. Diese Spezies ist ein wichtiges Sauerstoff-Transfer-Mediat im Katalysezyklus der PHM und der $D\beta H$ (vgl. Abb. 1.11).^[66]

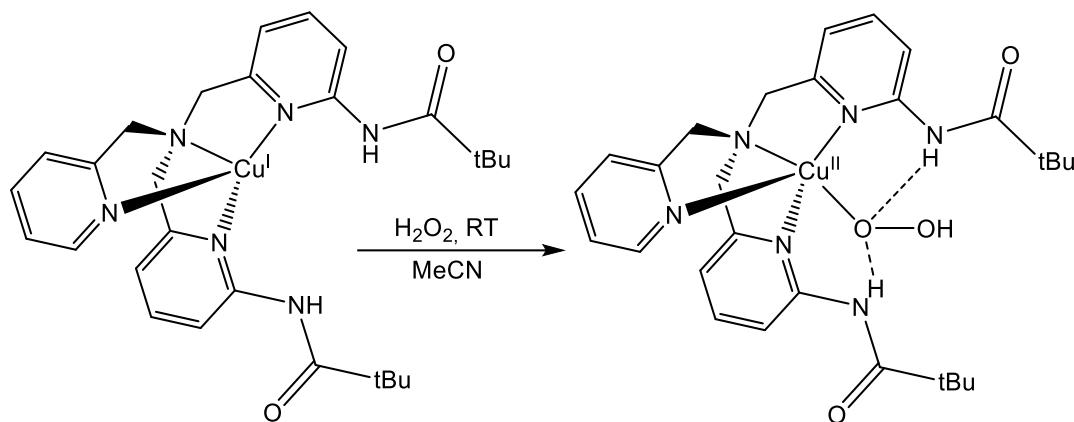


Abb. 1.14: Der Modellkomplex **Ma1** (links) und dessen η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[66]

Die η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies wird ebenso als Schlüsselintermediat in den Katalysemechanismen der Galaktose Oxidase (GO)^[95] und der [CuZn]-Superoxiddismutase (SOD) vermutet.^[96]

In der UV/Vis-Spektroskopie zeigte diese Spezies Absorptionsbanden bei 380, 660 und 830 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten in einem Bereich von 150 bis 890 M⁻¹·cm⁻¹. Ihr ESR-Spektrum ist mit einer trigonal-bipyramidalen Koordination des Kupfers vereinbar. In späteren Resonanz-Raman-Untersuchungen wurde eine starke Bande bei 856 cm⁻¹ gefunden, welche charakteristisch ist für eine Peroxospezies. Durch Kristallisation konnte eine Einkristallstruktur bestimmt werden.^[66]

Im Jahr 2003 konnten *Masuda et al.* eine η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies aus dem Kupfer(II)-Komplex **Ma2** ([Cu^{II}((Py^{bz})₂N'Bu)MeOH](ClO₄)₂) mit Triethylamin und Wasserstoffperoxid bei -78°C in Aceton darstellen (Abb. 1.15).^[97]

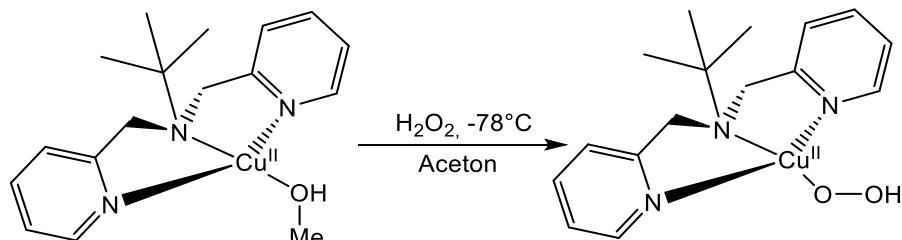


Abb. 1.15: Der Modellkomplex **Ma2** (links) und dessen η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[97]

In UV/Vis-Untersuchungen bei -78°C konnten Absorptionsbanden bei 350, 564 und 790 nm mit Extinktionskoeffizienten von 55 bis 3400 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ beobachtet werden. In weiteren Untersuchungen mittels ESR und im Vergleich zu dem bereits 1998 untersuchten System^[66] wird hier ebenfalls ein stark koordinierendes Hydroperoxid angenommen. Das Kupfer ist hier quadratisch-planar koordiniert. Auch mittels ESI-Massenspektrometrie und durch Resonanz-Raman-Untersuchungen wurde die η^1 -hydroperoxy-Cu^{II}-Spezies bestätigt.^[97] In früheren Untersuchungen zeigte sich, dass Kupferkomplexe mit einem $(\text{Py}^{Bz})_3\text{N}$ - und einem $(\text{NMe}_2^{\text{et}})_3\text{N}$ -Ligand bei einer Sauerstoffbegasung zu dinuklearen Sauerstoff-Spezies führen. Die Liganden waren damit nicht in der Lage, das Kupferzentralatom vor einer Dimerisierung über eine Sauerstoffbrücke zu schützen.^[98]

2004 konnten Sundermeyer *et al.* dann den Kupfer(I)-Komplex **Su1** ($[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{TMG}^{\text{et}})_3\text{N}](\text{SbF}_6)$) synthetisieren. Der verwendete $(\text{TMG}^{\text{et}})_3\text{N}$ -Ligand^[99] war sterisch anspruchsvoller und sollte so die Ausbildung einer mononuklearen Kupfer-Sauerstoffspezies begünstigen und diese stabilisieren. Durch Sauerstoffbegasung von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{TMG}^{\text{et}})_3\text{N}](\text{SbF}_6)$ bei -55°C in Aceton wurde eine η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies erhalten (Abb. 1.16).^[100] Diese steht im Verdacht ein wichtiges Sauerstoff-Intermediat im Katalyzyklus der PHM und der D β H (vgl. Abb. 1.11) zu sein.

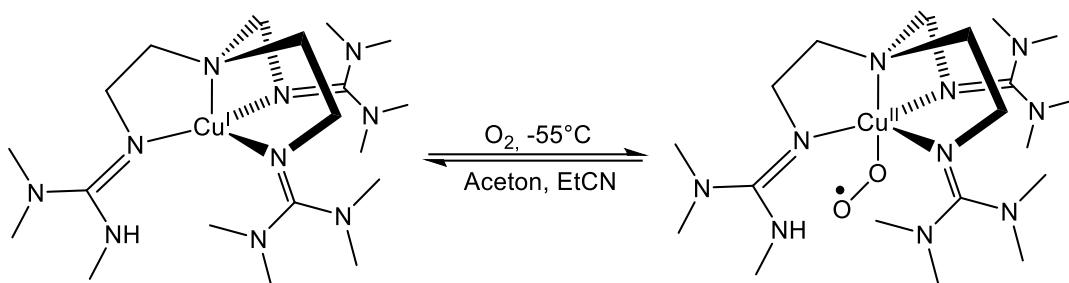


Abb. 1.16: Der Modellkomplex **Su1** (links) und dessen η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[100]

Durch die mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgte Bildung der Sauerstoffspezies konnten in Aceton als auch in Propionitril zwei Absorptionsbanden bei 442 und 690 nm beobachtet werden, welche stabil waren. Dies deutet darauf hin, dass eine stabile η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies beobachtet wurde und es zu keiner Dimerisierung kam. Dabei erwies sich die Bindung des Sauerstoffs als vollständig reversibel. Durch Resonanz-Raman-Untersuchungen in Aceton bei -70°C wurde eine Bande bei 1117 cm^{-1} gefunden, welche ebenfalls auf eine *end-on* gebundene Superox-Spezies hindeutet.^[100] Diese Ergebnisse konnten später bei IR-Untersuchungen in

Aceton bei -80°C bestätigt werden, wo ebenfalls eine Bande bei 1122 cm^{-1} beobachtet wurde. Diese experimentellen Ergebnisse decken sich zudem mit Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen an dieser Kupfer-Sauerstoffspezies. Die Röntgenstruktur ergab, dass das Kupfer trigonal-bipyramidal koordiniert ist. Axial ist ein $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Molekül *end-on* koordiniert, wobei die O-O-Bindungslänge 1.28 \AA und der Cu-O-O-Bindungswinkel 123.53° beträgt.^[101] Diese Ergebnisse decken sich gut mit denen von *Amzel et al.*, welche in der PHM eine O-O-Bindungslänge von 1.23 \AA und einen Cu-O-O-Bindungswinkel von 110° feststellen konnten.^[84]

Karlin et al. synthetisierten und untersuchten 2007 die Kupfer(II)-Komplexe **Ka1** ($[\text{Cu}^{\text{II}}((\text{Py}^{\text{bz}})_2\text{o-(p-tBu-Ph)-Py}^{\text{bz}}\text{N})\text{OC}(\text{CH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$)^[102] und **Ka2** ($\text{Cu}^{\text{II}}((\text{Py}^{\text{bz}})_2\text{o-(p-NMe}_2\text{-Ph)-Py}^{\text{bz}}\text{N})\text{OC}(\text{CH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$)^[103] mit einem trigonal tetradentaten Ligandsystem (Abb. 1.17 **A** und **B**).

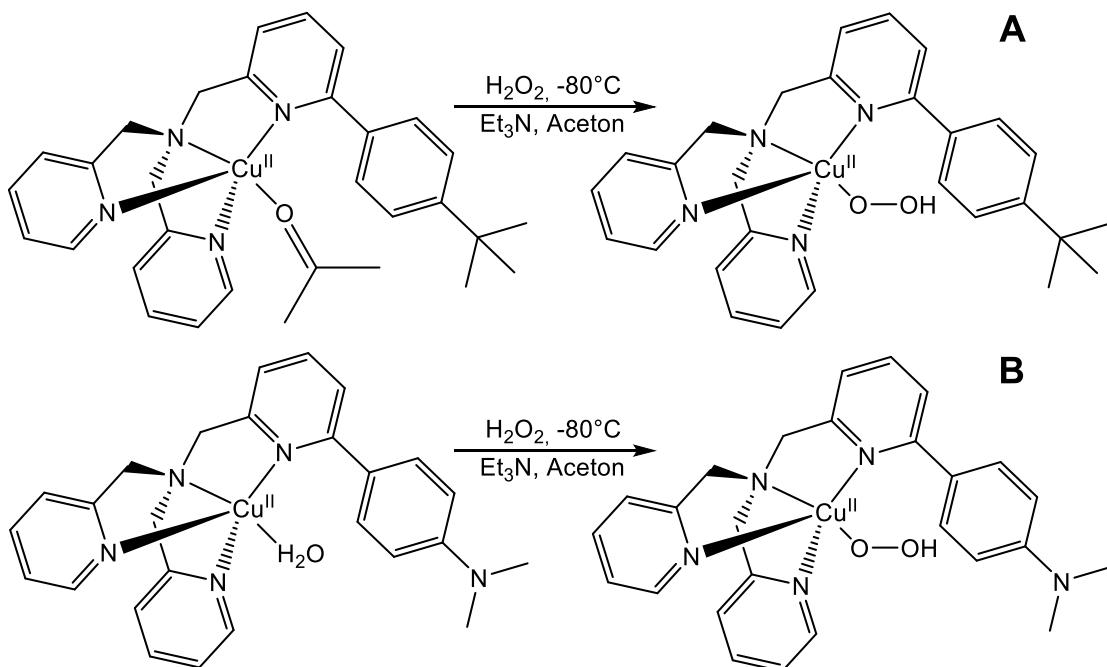


Abb. 1.17: Die Modellkomplexe **Ka1** (**A**) und **Ka2** (**B**) (links) und deren η^1 -hydroperoxy- Cu^{II} -Spezies (rechts)^[102-103]

Beide Komplexe wurden bei -80°C in Aceton mit Triethylamin (Et_3N) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) umgesetzt. Dabei konnten zwei η^1 -hydroperoxy- Cu^{II} -Spezies beobachtet werden. Der mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) umgesetzte Komplex **Ka1** zeigte im UV/Vis-Spektrum eine Absorptionsbande bei 380 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $1500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Diese Bande wurde einem $\text{-OOH} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -LMCT Übergang zugeordnet. Auch durch die Messung eines

ESR-Spektrums konnte eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie des Kupfers bestätigt werden, was für eine Koordination eines $\cdot\text{OOH}$ -Restes spricht. Ebenso wurde die η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt.^[102]

Auch der Komplex **Ka2** wurde spektroskopisch untersucht. Die Verifizierung der η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies erfolgte hierbei über massenspektrometrische Untersuchungen. Es konnte ein Peak bei 429.02 m/z beobachtet werden. Bei einer Umsetzung mit $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ konnte erwartungsgemäß ein Peak bei 433.15 m/z verifiziert werden. Die η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies ist allerdings nur bei -80°C stabil.^[103] Zwei Jahre später entwickelten *Itoh et al.* den Kupfer(I)-Komplex **It1** ($[\text{Cu}^{\text{l}}((\text{Py}^{\text{et}})(\text{o-X-Ph}^{\text{et}}\text{N}^{\text{et}}\text{N})^{\text{et}}\text{O})\text{N}](\text{PF}_6)$) mit X = H, OMe und NO₂. Bei der Sauerstoffbegasung bildete dieser eine η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies aus (Abb. 1.18).^[104]

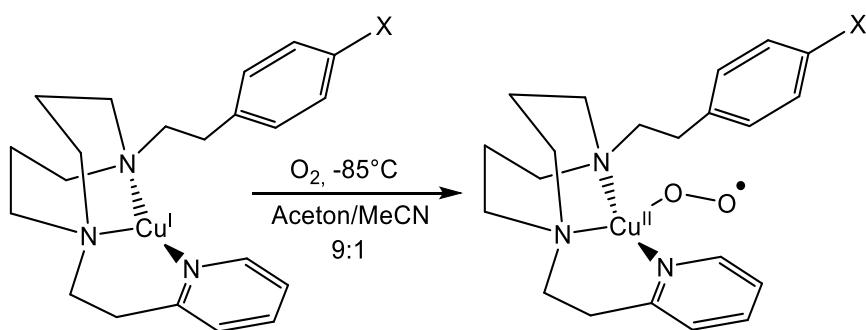


Abb. 1.18: Der Modellkomplex **It1** (links) und dessen η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[104]

Bei der mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgten Aktivierung des Sauerstoffes konnten drei Absorptionsbanden bei 397, 570 und 705 nm beobachtet werden, wobei die molaren Extinktionskoeffizienten in einem Bereich von 850 bis 4200 M⁻¹·cm⁻¹ lagen. Dies deutete auf die Ausbildung einer η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies hin. Anschließende ESR-Messungen zeigten, dass die Ergebnisse gut im Einklang mit der in der enzymatischen Spezies gefundenen η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies stehen. In Resonanz-Raman-Messungen mit Sauerstoffisotopen zeigten sich zwei Banden bei 968 und 1033 cm⁻¹, welche sich bereits gut mit früheren Erkenntnissen decken und eine Postulierung der η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies zulassen.^[104]

Vor zwei Jahren synthetisierten *Karlin et al.* einen weiteren tripodal tetridentaten Liganden, welcher zu dem Kupfer(I)-Komplex **Ka3** ($[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{o-(p-NMe}_2\text{-Py}^{\text{bz}}\text{)}_2(\text{NMe}_2^{\text{et}}\text{N})](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$) umgesetzt wurde (Abb. 1.19).^[65b]

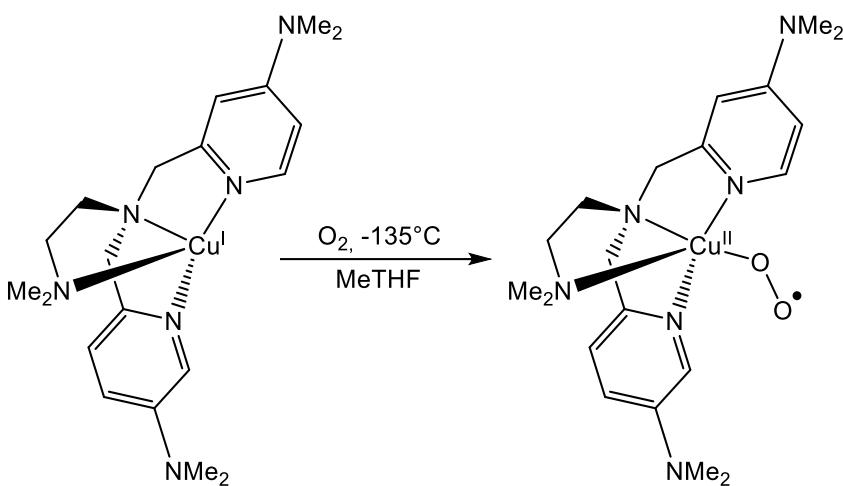


Abb. 1.19: Der Modellkomplex **Ka3** (links) und dessen η^1 -superoxide-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[65b]

In der spektroskopischen Untersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigten sich Absorptionsbanden bei 426, 534 und 605 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten im Bereich von 1900 bis 2200 M⁻¹·cm⁻¹. Diese deuteten auf die Ausbildung einer η^1 -superoxide-Cu^{II}-Spezies hin, welche in einem Gleichgewicht mit einer trans- μ -1,2-peroxy-Cu^{II}-Spezies steht.^[65b]

1.8.3 Modellkomplexe für PHM und D β H mit N/S-Donorsystemen

Neuere Studien von *Kodera et al.* und *Karlin et al.* verfolgen das Ziel einer möglichst genauen Modellierung der nativen Koordinationsumgebung für das Kupferatom. Daher wurden bereits Versuche vorgenommen, Modellkomplexe mit tripodal-tetridentaten Liganden herzustellen, in denen die vierte N-Donorfunktion durch eine O-^[65b] oder auch eine S-Donorfunktion^[105] ersetzt wurde. Diese Komplexe zeigten jedoch bei der Begasung mit Sauerstoff bei tiefen Temperatur die Ausbildung von Kupfersauerstoff-Dimeren. Hier konnten sowohl eine trans- μ -1,2-peroxy-Cu^{II}- oder eine bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies beobachtet werden. Auch können beide Spezies miteinander im Gleichgewicht vorliegen. Jedoch wurde bei diesen Systemen keine η^1 -superoxide-Cu^{II}- oder η^1 -hydroperoxy-Cu^{II}-Spezies beobachtet.

2001 synthetisierten *Kodera et al.* den Kupfer(I)-Komplex **Ko1** ([Cu^I((Py^{bz})₂(PhS^{et})N)Cl](ClO₄)). Bei diesem Komplex wurde die Methionin-schwefelfunktion des Enzyms durch ein Phenylsulfid modelliert. Die Umsetzung des Komplexes mit Wasserstoffperoxid ergab eine bis(μ -hydroxo)-Cu^{II}-Spezies, die mit weiteren 2.5 Äquivalenten Wasserstoffperoxid eine η^1 -hydroperoxy-Cu^{II}-Spezies bildet (Abb. 1.20).^[105c]

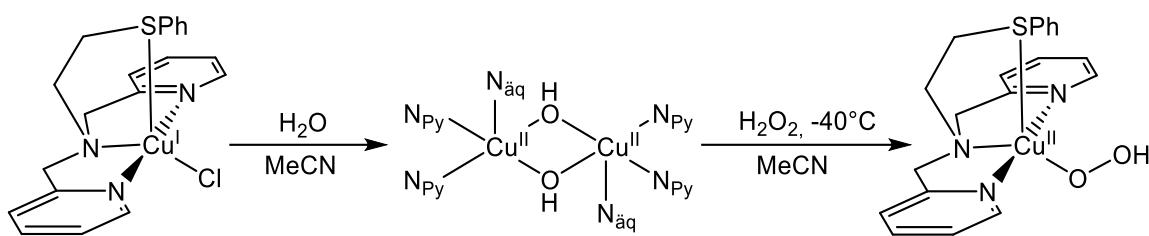


Abb. 1.20: Der Modellkomplex **Ko1** (links) und dessen η^1 -hydroperoxy-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[105c]

Dieser Komplex zeigt in der UV/Vis-Spektroskopie zwei Banden bei 357 und 600 nm mit Extinktionskoeffizienten von 4300 bzw. $140 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit anderen Arbeiten, die ein fünffach koordiniertes Kupferatom mit einem $\cdot\text{OOH}$ -Liganden behandeln.^[43;53;66;106] Es deckte sich jedoch nicht mit Arbeiten über ein vierfach koordiniertes Kupferatoms mit $\cdot\text{OOH}$ -Liganden,^[107] was die Vermutung zulässt, dass der zuvor mit 2.60 \AA schwach koordinierte Phenylsulfid noch immer am Kupferzentralatom koordiniert ist.^[105c] Vor zwei Jahren synthetisierten *Karlin et al.* zudem einen neuen Kupfer(I)-Komplex **Ka4** ($[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{o-(p-NMe}_2\text{-Py}^{b2})_2(\text{o-MePh}^{b1}\text{S}^{ef})\text{N}](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$) mit einem sterisch anspruchsvollen tripodalen tetradentaten Liganden mit einem N₃S Donorsystem (Abb. 1.21).^[65b]

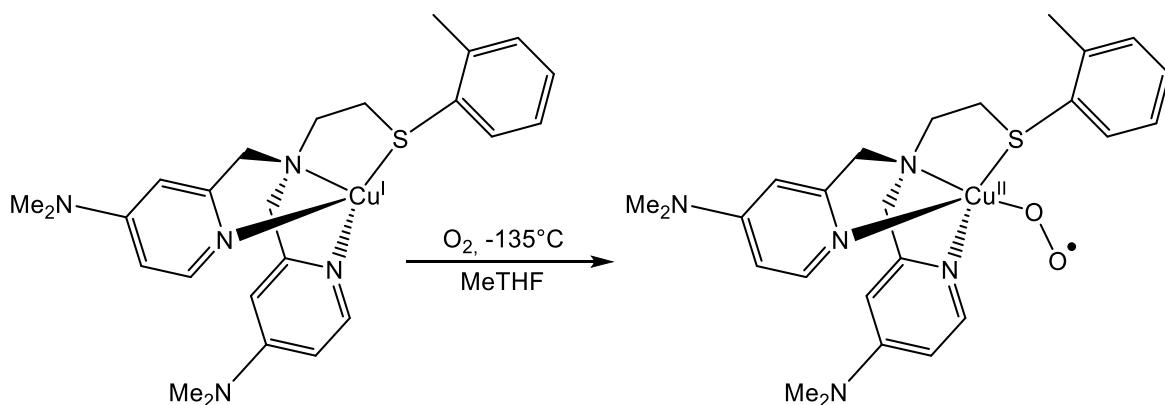


Abb. 1.21: Der Modellkomplex **Ka4** (links) und dessen η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (rechts)^[65b]

In der durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgten Begasung mit Sauerstoff zeigten sich drei Absorptionsbanden bei 425, 534 und 604 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten im Bereich von 3500 bis $6600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Bande bei 425 nm ($\epsilon = 3500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) lässt sich einer η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies zuordnen. Die Absorptionsbanden zwei bei 534 nm ($\epsilon = 6500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 604 nm ($\epsilon = 6600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) deuten auf eine trans- μ -1,2-peroxo-Cu^{II}-Spezies hin. Diese steht scheinbar im Gleichgewicht zur η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies. In Resonanz-Raman-Untersuchungen bei -196°C zeigte sich zusätzlich eine charakteristische Schwingungsbande bei 1117 cm^{-1} , welche ein weiteres Indiz für die Ausbildung einer

η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies ist. In ersten Reaktivitätsstudien konnte beobachtet werden, dass die Reaktivität bei der OH- bzw. CH-Aktivierung mit dieser η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies mit N₃S-Donorsatz größer ist als die Reaktivität von bereits bekannten Systemen mit einem N₄-Donorsatz. Diese Beobachtungen führen zu der Annahme, dass der in der PHM und der D β H koordinierte Methioninschwefel die Superoxo-Spezies aktiviert und deren Elektrophilie erhöht. Ausgehend von dieser Spezies kann nun auch die Synthese der entsprechenden η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies erfolgen und mit dieser weitere kinetische Reaktivitätsstudien durchgeführt werden.^[65b]

1.9 Guanidine als Systeme mit N-Donorfunktionen

1.9.1 Eigenschaften von Guanidinen

Wie in Kapitel 1.8 zu sehen ist, stellt die Synthese neuer Modellkomplexe für Koordinationschemiker eine wichtige und zugleich schwierige Aufgabe dar. Bei diesen Modellkomplexen handelt es sich in der Regel um kleine Moleküle, welche die spektroskopischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften des zu Grunde liegenden Enzyms aufweisen sollen. Hier kommt es vor allem auf die Wahl eines geeigneten Donorsystems für die Koordination des Metallions an. Oftmals sind die Donorsysteme so angeordnet, dass es zu einem Chelateffekt kommt und somit das Metallion abgeschirmt wird. Viele der in der Natur vorkommenden Enzyme verwenden als Donorfunktion für ihre im aktiven Zentrum lokalisierten Metallionen den Aminosäurerest Histidin. So ist Histidin auch in den aktiven Zentren der PHM und der D β H zu finden (vgl. Kap. 1.7). Um die basische δ -Imindonorfunktion des Histidins zu modellieren, wurden im Laufe der Zeit pyridin- und aminbasierte Donorsysteme als auch Schiff-Basen verwendet.^[56;108]

In den letzten Jahren entwickelte sich Guanidine als eine neue stickstoffhaltige Ligandenklasse, welche in der Lage ist, die Donoreigenschaften des Histidins sehr gut wiederzugeben. In ersten Untersuchungen stellte sich sogar heraus, dass Guanidine die Histidin-Donorfunktion der Enzyme besser modelliert als die auf Pyridin, Aminen oder Schiff-Basen basierenden Donorsysteme.^[109] Guanidine sind Imidoderivate des Harnstoffes.^[110] Obwohl die Synthese einer Guanidinverbindung bereits im Jahr 1861 durch Strecker *et al.*^[111] erfolgreich war, konnte erst im Jahr

2007 natürlich vorkommendes Guanidin als Co-Kristallisat kristallisiert und mittels Röntgenbeugungsexperimenten strukturell charakterisiert werden (Abb. 1.22).^[112]

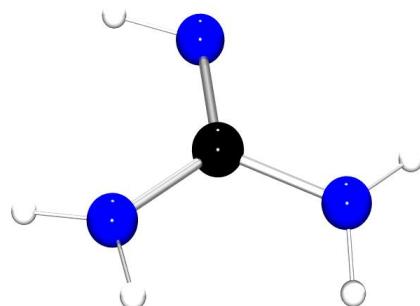


Abb. 1.22: Einkristall Molekülstruktur von Guanidin (entnommen aus: Klapötke et al.^[112])

Auffällig war, dass die NH_2 -C-Bindungen im Mittel mit etwa 1.35 Å gegenüber der N-C-Doppelbindung (1.295(2) Å) ebenfalls verkürzt waren und man somit auch von einem Doppelbindungscharakter sprechen kann. Der zentrale Kohlenstoff des Guanidins ist sp^2 -hybridisiert und somit ist die CN_3 -Einheit planar.^[112] Erst 2009 konnte durch Yamada et al. das Guanidin eigenständig kristallisiert werden.^[113] In der Natur kommt Guanidin als Struktureinheit in der Aminosäure Arginin vor.^[114] Zusätzlich ist es auch in den Stoffen Kreatin und Kreatinin^[115] sowie der in der DNA und RNA befindlichen Nukleinbase Guanin zu finden (Abb. 1.23).^[116]

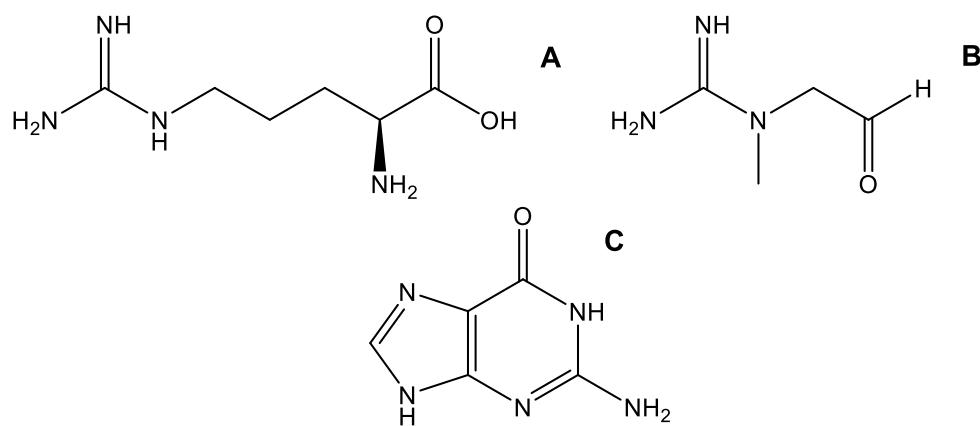


Abb. 1.23: Guanidin als Struktureinheit in Arginin **A**, Kreatin **B** und Guanin **C**

Bis zur Synthese von sogenannten Protonenschwämmen galten substituierte Guanidine als die stärksten neutralen organischen Basen.^[117] Insbesondere die pK_B -Werte von ca. 0 gegenüber denen von Aminen (≈4) und Imidazolen (≈7)^[118], sowie ein pK_s -Wert von etwa 13.6^[119] unterstützten dies. Die hohe Basizität der Guanidine ist vor allem durch die Möglichkeit der Delokalisierung der positiven Ladung

(protonierte Form) zu erklären.^[120] Durch verschiedene Resonanzstrukturen kann dies veranschaulicht werden (Abb. 1.24).

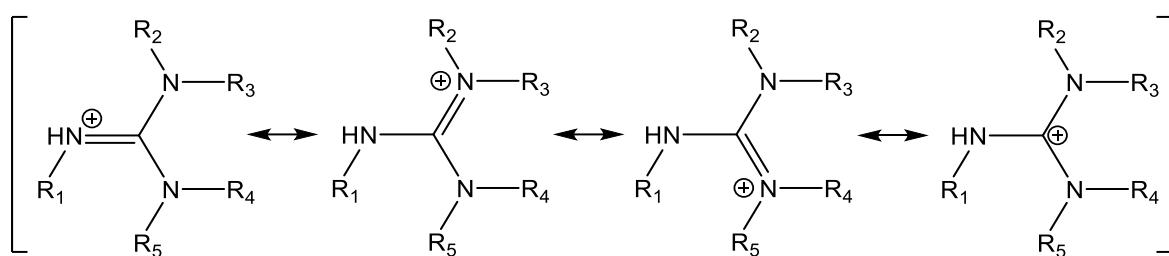


Abb. 1.24: Resonanzstrukturen des protonierten Guanidins^[121]

Vor allem die Art und Anzahl der am Stickstoff befindlichen Substituenten haben einen entscheidenden positiven oder aber auch negativen Effekt auf die Basizität. Wird beispielsweise ein Wasserstoff-Substituent am Guanidin durch einen Methyl-Substituenten ersetzt, so sinkt die Basizität, was auf die nicht mehr symmetrischen Resonanzstrukturen zurückzuführen ist.

Durch Aryl- und Akzeptor-Substituenten kann dieser Effekt noch verstärkt werden, da diese gute Elektronendonoren darstellen. Werden alle Substituenten durch Methylgruppen ersetzt, steigt die Basizität wieder, da es zu einer sogenannten Hyperkonjugation der Methylgruppen kommt, welche die Asymmetrie der Resonanzstrukturen kompensiert. Wird jedoch wieder eine der Methylgruppen gegen eine Phenylgruppe ausgetauscht, wird dieser Effekt wieder geschwächt und die Basizität verringert sich.^[120] Vor allem sterisch anspruchsvolle Gruppen führen zu einer Verringerung der Basizität, was auf die Aufhebung der Hyperkonjugation durch Torsion der Substituenten zurückzuführen ist.^[122]

Die Tabelle 1.4 veranschaulicht diese Zusammenhänge und zeigt die Variation der Basizität durch unterschiedliche Substituenten, was für die unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften der Guanidine mit verantwortlich ist. Guanidine zeigen neben der Basizität und ihrer Fähigkeit zu einer starken σ -Donor-Bindung vom sp^2 -hybridisierten Stickstoff zum Metallion auch weitere wichtige Eigenschaften, welche sie für weitere Untersuchungen interessant machen. Es können π - und π^* -Wechselwirkungen auftreten, wie sie bei Amidoliganden und Schiff-Basen auftreten, weshalb Guanidine die Eigenschaften dieser Liganden in sich vereinen.^[123]

Tab. 1.4: pK_s -Werte konjugierter Säuren unterschiedlich substituierter Guanidine^[120]

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	$pK_s (H_2O)$	$pK_s (MeCN)$
H	H	H	H	H	13.6	-
Me	H	H	H	H	13.4	-
Ph	H	H	H	H	10.77	-
Ac	H	H	H	H	8.20	-
H	Me	Me	Me	Me	13.6	23.3
Me	Me	Me	Me	Me	15.6	25.0
Ph	Me	Me	Me	Me	12.18	20.6
<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	13.8	-
-(CH ₂) ₃ -		-(CH ₂) ₃ -		H	-	25.96
-(CH ₂) ₃ -		-(CH ₂) ₃ -		Me	-	25.43

Vor allem für die Synthese und Darstellung von Modellkomplexen für biologische Systeme sind Guanidine von großem Interesse.^[124] In der Natur kommen Guanidingerüste nicht nur als Substrukturen vor (siehe Abb. 1.23), sondern auch in mono- und dianionischer Form. Ebenso sind auch, wie bereits erwähnt, neutrale und protonierte Guanidine bekannt. Die anionischen Guanidine und ihre Derivate sind bereits in der Komplexchemie gut erforscht und etabliert.^[125] *Lappert et al.* konnten bereits im Jahr 1970 mit anionischen Guanidinen homoleptische Zirconium- und Titankomplexe darstellen.^[126] Danach folgten *Arnold et al.* mit dem Einsatz von monoanionischen Guanidinderivaten bei Ringöffnungspolymerisationen.^[127] Auch bei der Synthese von verschiedenen Titankomplexen^[128] und der katalytischen Hydroaminierung von Alkinen fanden anionische Guanidine bereits Anwendung.^[129] In der neutralen und der kationischen Form sind Guanidine dazu in der Lage, Metallionen aus dem gesamten Periodensystem zu koordinieren und diese in den unterschiedlichsten Oxidationsstufen zu stabilisieren und eine große Anzahl an Geometrien zu ermöglichen.^[109] Die kationischen Guanidine sind vor allem als resonanzstabilisierte Gegenionen von Komplexanionen bekannt.^[130] *Petz et al.* gelang die Synthese mehrerer Übergangsmetallcarbonylkomplexe, bei denen ein kationisches Hexamethylguanidinium als Gegenion fungiert.^[131] Die peralkylierten Guanidine werden erst seit knapp 30 Jahren komplexchemisch systematisch untersucht.^[132] Allerdings wurde bereits 1965 von *Longhi et al.* ein neutrales

Tetramethylguanidin in der Komplexsynthese verwendet.^[133] Es wurde mit Übergangsmetallsalzen zu entsprechenden Komplexen umgesetzt. In den darauffolgenden Jahren wurden sie jedoch nur wenig eingesetzt.^[134]

1.9.2 Synthese von Guanidinen

Es wurden im Laufe der Jahre unterschiedliche Methoden zur Darstellung von Guanidinen entwickelt. Schon 1884 entwickelte *Rathke* eine Synthese, bei der ein Thioharnstoffderivat mit Methyliodid oder einem anderen Methylierungsreagens alkyliert wird und dieses Intermediat im Anschluss mit einem primären Amin unter Bildung eines protonierten Guanidins und einem Methanthiol reagiert (Abb. 1.25).^[135] Allerdings zeigte sich, dass diese Methode für die Darstellung sterisch anspruchsvoller Guanidine nicht geeignet ist. Die Ausbeute dieser Synthese lag lediglich bei 21%,^[119] doch konnte die Ausbeute durch die Zugabe von Quecksilber(II)-Chlorid auf 70% gesteigert werden, da das Methanthiol abgefangen wurde. Jedoch wurde diese Methode wegen des giftigen Charakters des Quecksilbers kontrovers diskutiert.^[136]

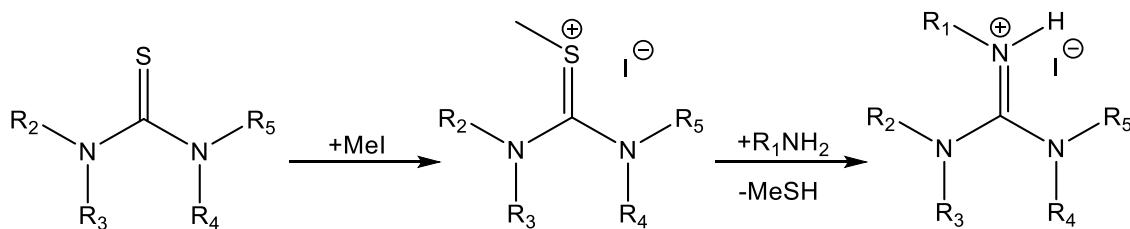


Abb. 1.25: Guanidinsynthese nach *Rathke*^[119;135]

Später zeigte sich, dass es möglich ist, zwei tetrasubstituierte Guanidine über eine Alkylkette zu koppeln.^[122a] *Henkel et al.* berichteten 2000 über die erfolgreiche Kopplung zweier Guanidine mit einer C₃-Spacer-Einheit (Abb. 1.26), jedoch wurde auch mitgeteilt, dass Umsetzungen mit einem C₄- und einem C₅-Spacer nicht erfolgreich waren. Die Synthese wies somit eine hohe Selektivität bei einer guten Ausbeute auf.^[137]

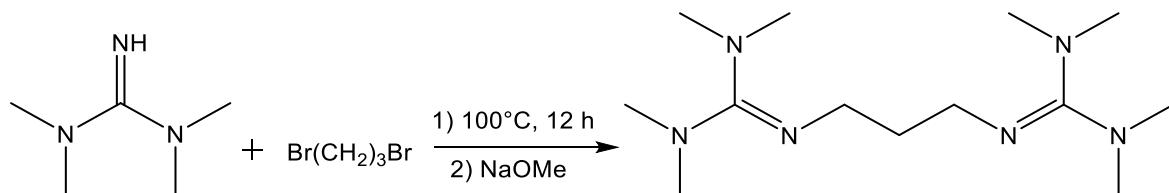


Abb. 1.26: Kopplung von zwei Guanidinen mit 1,3-Brompropan^[137]

Die gängigste Methode zur Synthese von Guanidinen wurde bereits 1960 von *Eilingsfeld et al.* entwickelt^[138] und von *Kantlehner et al.* im Jahr 1984 verbessert.^[139]

Der Vorteil dieser Synthese ist, dass sie ausgehend von einem beliebigen Harnstoffderivat und einem primären Amin, die Synthese einer Vielzahl unterschiedlichster Guanidine ermöglicht (Abb. 1.27). Hierbei entsteht durch Umsetzung des Harnstoffes mit Phosgen ein sogenanntes Chlorformamidiniumchlorid-Salz (*Vilsmeier*-Salz). Dieses Salz kann aber auch mit weniger giftigem Oxalylchlorid nach *Himmel et al.* hergestellt werden.^[140] Oxalylchlorid ist zudem flüssig und daher besser handhabbar. Vor allem der Einsatz von äquimolaren Mengen an Triethylamin als Hilfsbase bei der Reaktion des *Vilsmeier*-Salzes mit dem primären Amin konnte die Ausbeute dieser Methode signifikant steigern.^[139] Nach diesem Schritt liegt das Guanidin protoniert vor, und mit Hilfe einer konzentrierten Kaliumhydroxidlösung kann das freie Guanidin gewonnen werden.

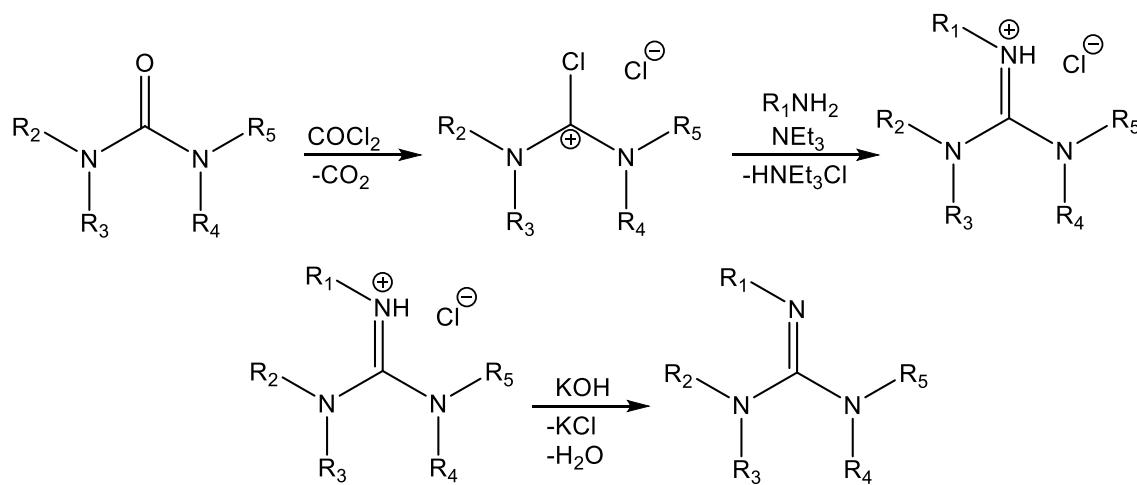


Abb. 1.27: Guanidinsynthese nach *Kantlehner et al.*^[139]

2 Ziel und Gliederung der Arbeit

2.1 Zielsetzung

Derzeit ist es ein erklärtes Ziel vieler Koordinations- und Biochemiker, neue Ligandensysteme und entsprechende Übergangsmetallverbindungen zur Modellierung der jeweiligen untersuchten biochemischen Vorgänge und für Metalloenzyme zu synthetisieren.

Übergangsmetallhaltige Enzyme haben essentielle Funktionen und Aufgaben in Stoffwechselvorgängen im lebenden Organismus. In Metalloenzymen wird die angrenzende erste Koordinationssphäre in vielen Fällen durch stickstoff-, sauerstoff- und schwefelhaltige Aminosäurereste besetzt. Um die Stoffwechselvorgänge und die an ihnen beteiligten Metalloenzyme in ihrer Struktur und Funktion besser verstehen zu können, ist es ein Ziel, Modellkomplexe zu entwickeln, welche hierrüber Aufschluss geben können. Diese Modellkomplexe dienen einer vereinfachten Untersuchung der Metalloenzyme, da sie durch das Fehlen einer Proteinhülle einfach dargestellt werden können sowie die native Koordinationsumgebung des aktiven Zentrums gut modellieren können.

Kupferhaltige Metalloenzyme stellen eine interessante hocheffiziente und in ihrer Funktion einzigartige Gruppe von Bio-Metall-Molekülen dar. Zu dieser Gruppe gehören auch die Tyrosinase, die Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) und die Dopamin- β -Hydroxylase (D β H), welche im lebenden Organismus für die Hydroxylierung verschiedenster Substrate zuständig sind. Diese Enzyme besitzen, je nach Kupferzentrum, entweder eine rein stickstoffhaltige oder eine stickstoff-schwefelhaltige erste Koordinationssphäre. Besonders interessant sind die Cu²⁺-Zentren der PHM und der D β H, da vermutet wird, dass die Hydroxylierung der Substrate über einkernige Kupfer-Sauerstoffspezies an diesen Zentren katalysiert wird. In der Vergangenheit wurden bereits Versuche unternommen, mit tripodal tridentaten oder tripodal tetridentaten Ligandensystemen mit N- oder N/S-Donorfunktionen die erste Koordinationssphäre dieser Metalloenzyme zu modellieren (vgl. Kap. 1.8). Die Forschungsgruppen um *Kitajima et al.*, *Sundermeier et al.*, *Schindler et al.* und *Karlin et al.* entwickelten Modell-

verbindungen, welche Sauerstoff und Wasserstoffperoxid als η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies oder η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies *end-on* binden und aktivieren (vgl. Kap. 1.8). Vor allem sterisch anspruchsvolle Liganden mit guten N-Donoreigenschaften stabilisieren diese Spezies.^[98] Andere von *Kitawaga et al.*^[141] und *Karlin et al.*^[65b;105b;142] dargestellte und untersuchte Systeme zeigen ebenfalls eine Bindung und Aktivierung des Sauerstoffs. Allerdings konnten nur dimerisierte Kupfer-Sauerstoffspezies beobachtet werden oder es kam in schwefelhaltigen Systemen zu einer Oxidation des Schwefels zu Sulfoxiden. Aus diesem Grund sind kaum Systeme bekannt, in denen nach der Sauerstoffaktivierung eine Thioetherfunktion (**Ka4**) weiterhin am Kupferatom koordiniert.

Anmerkung

Im Verlauf dieser Arbeit werden nicht koordinierte Verbindungen, die im späteren Verlauf als Liganden fungieren sollen, als Liganden bezeichnet.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz zur Modellierung des Cu_M-Zentrums basiert auf der Verwendung literaturbekannter und neu zu entwickelnder tripodal tridentater und tripodal tetridentaten Liganden mit Heteroatom-Donorsätzen (Abb. 2.1). Dabei sollten Systeme synthetisiert werden, die eine aliphatische oder aromatische C₂-Spacer-Einheit besitzen.

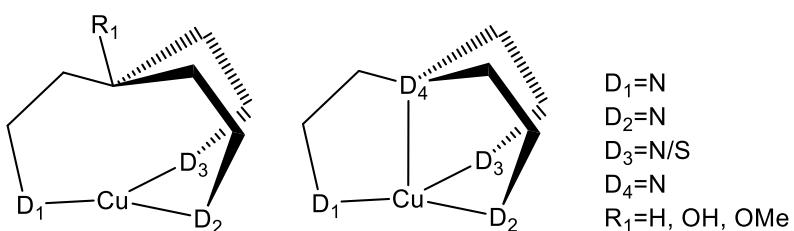


Abb. 2.1: Angestrebte Liganden- bzw. Komplexstruktur

Für die Synthese neuer Liganden sollen verschiedene Ansätze verfolgt werden. So wird eine von *Adolf Baeyer*^[143] entwickelte Synthese aufgegriffen und modifiziert. Mit dieser Synthese sollen substituierte Triphenyl- und Triaryl-Methanol-Liganden mit einer tripodal tetridentaten Ligandensphäre dargestellt werden. Diese Substanzklasse ist komplexchemisch noch wenig erforscht, obwohl sie sehr leicht zugänglich ist. Jedoch stellt diese Ligandenklasse aufgrund der freie Drehbarkeit um den verbrückenden Kohlenstoff ein höchst variables System dar.^[144] Erste Untersuchungen zeigten, dass die Synthese einkerniger Kupferkomplexe schwierig

ist.^[145] Durch weitere Modifizierungen der Donorfunktionen der Ligandensysteme und durch die Umsetzung mit halogenfreien Kupfer(I/II)-Salzen sowie nicht koordinierenden Lösungsmitteln sollte in dieser Arbeit die Darstellung von einkernigen Kupferkomplexen ermöglicht werden. Über Grignardreaktionen nach *Adolf Baeyer* sollen zusätzliche auf Triaryl-Methanol basierende Liganden mit zwei oder mehreren Donorsystemen, welche aromatisch verbrückt werden, dargestellt werden. Diese Liganden sollen tripodal tridentate Donorzentren besitzen. Mit N₂O-Donorsätzen sollte so die Möglichkeit erforscht werden, die beiden nativen Kupferzentren Cu_M und Cu_H miteinander zu verknüpfen.

Ein weiterer Ansatz verfolgt die Synthese von tripodal tridentaten Liganden mit Guanidin-Donorfunktionen. Diese Liganden besitzen einen N₃-Donorsatz und sind möglicherweise besser dazu in der Lage, die natürliche Umgebung des Cu_M-Zentrums zu modellieren als bereits bestehende Systeme mit N₄-, bzw. N₃S-Donorsätzen. Durch Reduzierung der Anzahl an Donorfunktion sollte die Elektronendichte am Kupfer minimiert werden. Hierzu soll eine apikale N-Donorfunktion durch eine Kohlenstoffeinheit ersetzt werden. Diese Liganden sollen anschließend in weiteren Untersuchungen mit Kupfer(I/II)-Salzen umgesetzt werden, wodurch einkernige chelatartige Kupferkomplexe entstehen sollen und diese im Anschluss strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden sollen. Insbesondere die sterisch anspruchsvollen Guanidine sollen eine Dimerisierung eines möglichen Kupfer(I)-Komplexes bei einer Aktivierung von Sauerstoff verhindern.

Den tripodal tridentaten Guanidinliganden fehlt jedoch eine Thioether-Donorfunktion, weshalb ein weiterer Fokus dieser Arbeit in weiterführenden Untersuchungen an bereits bestehenden N₃S-Guanidinsystem liegt. Diese wurden mit Sauerstoff bei tiefer Temperatur umgesetzt, um diesen zu aktivieren. Hier kam es jedoch zur Bildung von Kupfer-Sauerstoffdimeren. Auch war durch die Dimerisierung eine Koordination des Thioethers am Kupfer nicht mehr gegeben.^[40;146] Jedoch besteht die Möglichkeit, dass bei noch tieferen Temperaturen das Ziel einer einkernigen Kupfer-Sauerstoffspezies am Vorbild der Enzyme erhalten werden kann und so auch die Koordination des Thioethers weiterhin ermöglicht wird, da die Koordinationsstelle nicht durch ein zweites Sauerstoffatom besetzt wird. Da tiefere Temperaturen die Kinetik einer Dimerisierung hemmen,

sollen neue Tieftemperaturmessungen zur Sauerstoffaktivierung mit diesen bekannten Systemen durchgeführt werden. Bei ersten Hinweisen auf eine η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies soll diese durch Resonanz-Raman- und EXAFS-Untersuchungen verifiziert werden. Ebenso sind auch Reaktivitätsstudien geplant. Zusätzlich zu diesen weiterführenden Untersuchungen soll die Möglichkeit einer Synthese eines neuen Schwefel-Guanidinliganden mit einem modifizierten Thioetherrest erforscht werden. Durch Austausch eines Ethyl- gegen einen Methylrest soll der Thioether besser an ein Kupfer(I)-Atom koordinieren können. Nach der Synthese eines solchen Liganden soll dieser mit Kupfer(I/II)-Salzen umgesetzt werden und die entsprechenden Komplexe spektroskopisch sowie strukturell charakterisiert werden. Auch mit diesem neuen System sollen Tieftemperaturmessungen zur Sauerstoffaktivierung erfolgen.

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich daher wie folgt zusammenfassen:

- Synthese, Modifizierung und Charakterisierung neuer substituierter Triphenyl- und Triaryl-Methanol-Liganden und deren Kupferkomplexe
- Synthese und Charakterisierung neuer aromatisch verbrückter tripodal-tridentater (auf Triaryl-Methanol basierender) Liganden und deren Kupferkomplexe
- Synthese und Charakterisierung neuer tripodal tridentater Liganden mit sterisch anspruchsvollen Guanidin-Donorfunktion und deren Kupferkomplexe
- Weiterführende Studien an bereits bekannten Schwefel-Guanidinsystemen mit N₃S-Donorsatz und deren Sauerstoffaktivierung mit Kupferkomplexen
- Synthese und Charakterisierung neuer Schwefel-Guanidin-Liganden mit N₃S-Donorsatz und deren Potenzial zur Sauerstoffaktivierung mit entsprechenden Kupferkomplexen

Um diese Ziele zu erreichen und Informationen über Struktur, Funktion und Eigenschaften neuer Verbindungen zu erhalten, sollen verschiedene spektroskopische und spektrometrische Methoden zur Charakterisierung verwendet werden. Zusätzlich ist die Kristallisation und anschließende Untersuchung mit Röntgenbeugungsexperimenten geplant.

2.2 Gliederung der Arbeit

Zunächst befasst sich diese Arbeit mit weiterführenden Untersuchungen von Triphenyl- und Triaryl-Methanol-Liganden und ihren vielseitigen und variablen Koordinationseigenschaften. Zusätzlich wurden neue Liganden synthetisiert, mit denen es möglich seien soll, auch einkernige Kupferkomplexe darzustellen. Die resultierenden Kupferkomplexe und Komplexsalze sollen als mögliche Modellkomplexe für das Cum-Zentrum der PHM und der D β H fungieren und näher untersucht werden.

Weiter wird untersucht, ob aromatisch verbrückte Triphenyl-Methanol-Liganden in der Lage sind, durch ihren hohen sterischen Raumanspruch als geeignete Liganden zur Modellierung zu fungieren oder zwei einkernige Kupferzentren miteinander zu verknüpfen.

Es werden zudem neuartige substituierte Triphenyl-Methan-Derivate vorgestellt, welche ebenfalls komplexchemisch noch nicht eingesetzt worden sind. Bei der Synthese dieser Liganden kam es zu einer N-Dealkylierungsreaktion bei gleichzeitiger Reduktion. Diese Reaktionen sind noch wenig erforscht, sind aber für die chemische Industrie von großem Interesse. Auch mit diesen Ligandensystemen werden Komplexierungs- und Kristallisationsversuche unternommen.

Auf Basis eines Nitromethangerüsts mit über C₅-Spacer-Einheiten gebundener Guanidinfunktionen sollen diese als neue tripodal tridentate Liganden mit einer N₃-Funktionalität fungieren. Diese Liganden haben einen großen sterischen Anspruch und sollen so das Kupfer bei einer Begasung mit Sauerstoff gegen eine Dimerisierung durch eine Sauerstoffbrücke abschirmen.

In einer früheren Arbeit^[40;146] wurde bereits ein tripodal tetradentates Ligandensystem mit Schwefel-Guanidin-Donorfunktionen synthetisiert und näher untersucht. Bei der Sauerstoffaktivierung eines Kupfer(I)-Komplexes mit diesem Ligandensystem wurden bisher vielversprechende Ergebnisse erhalten. Daher wurde das System in dieser Arbeit weiter untersucht, modifiziert und verbessert.

3 Kupferkomplexe mit substituierten Triphenyl-Methanol-Liganden

3.1 Allgemeine synthetische und spektroskopische Aspekte

Der Fokus der Arbeit liegt auf der Synthese neuer tripodal tridentater und tripodal tetridentater Liganden. Es sollten Ligandensysteme entwickelt oder bereits bestehende Systeme weiter untersucht, verbessert und modifiziert werden. Die Synthese dieser Liganden erfolgte unter streng anaeroben Bedingungen und in absolutierten Lösungsmitteln. Als Schutzgas wurde ausschließlich Argon (Ar) benutzt. Die Synthese der Komplexe erfolgte je nach verwendetem Kupfersalz in einer Glove-Box oder unter Schlenkbedingungen im Abzug.

Die substituierten Triphenyl-Methanol-Derivate stellen die erste Klasse bereits bekannter Ligandensysteme dar. In früheren Studien zeigte sich, dass die Synthese einkerniger Kupferkomplexe mit dieser Ligandenklasse schwierig ist, jedoch zeigten sie auch, dass diese Systeme über ein hohes Maß an Variabilität verfügen. Es wurden bisher nur wenige Triphenyl-Methanol-Derivate als Liganden in der Komplexchemie der Übergangsmetalle eingesetzt oder näher untersucht, obwohl diese Systeme sehr leicht synthetisch zugänglich und gut handhabbar sind.^[145] Die koordinationschemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Liganden und Komplexe wurden weiter untersucht und charakterisiert. Des Weiteren wurde versucht, die Hydroxyfunktion der Triphenyl-Methanol-Derivate auf unterschiedliche Art und Weise zu alkylieren oder zu reduzieren.

Die Charakterisierung sowie die spektroskopischen Untersuchungen der synthetisierten Liganden und Komplexe werden mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden vorgenommen. Es kommen NMR-, Massen-, IR-, UV- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie zum Einsatz. Zusätzlich wird mittels Einkristallstrukturanalyse und Elementaranalyse der Aufbau der Liganden und ihrer Komplexe bestimmt.

Mittels UV/Vis-Spektroskopie sollen die möglichen elektronischen Übergänge innerhalb der Liganden und der Komplexe untersucht werden. Um diese Übergänge

zu bestimmen, ist es nötig bereits literaturbekannte Systeme zu recherchieren und die postulierten Übergänge zusammenzufassen. Die folgenden Tabellen 3.1 und 3.2 geben einen Überblick der möglichen beobachtbaren Übergänge im UV/Vis-Spektrum.

Tab. 3.1: Mögliche ligandzentrierte Übergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Literaturverweis
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<<200	[147]
$\pi \rightarrow \pi^*$	<190 - 400 (Übergang im Aromat oder Guanidin-Iminfunktion)	[148]
$n \rightarrow \pi^*$	<190 - 310 (n = freies Elektronenpaar)	[148b]

Tab. 3.2: Mögliche Metall-Ligand-Übergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Literaturverweis
$\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{N}(\pi^*)\text{-MLCT}$	ca. 200 – 435	[148a;149]
$\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{-LMCT}$	ca. 280 – 400	[148b;149-150]
$\text{S}(\sigma, \pi) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{-LMCT}$	ca. 400 – 800	[149;151]
$\text{Cu}^{\text{I/II}} \rightarrow \text{X-} (\text{X} = \text{Cl, Br, I})\text{-MLCT}$	ca. 300 – 400	-
$\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{-MMCT}$	ca. 450 – 500	[151a]
$\text{Cu}(\text{d}) \rightarrow \text{Cu}(\text{d})$	ca. 500 – 700	[148b;148c]

3.2 Die geometrischen Indices τ_4 und τ_5 (Strukturparameter)

In der Koordinationschemie und der Kristallographie lassen sich für vierfach und fünffach koordinierte Systeme strukturelle Parameter oder auch geometrische Indices τ berechnen. Diese sind jedoch nur ein semiquantitatives Maß, um den Zustand zwischen zwei idealtypischen Polyedern zu beschreiben.

Für ein fünffach koordiniertes System lässt sich der sogenannte τ_5 -Wert berechnen. Dazu werden die beiden größten Winkel des Koordinationspolyeders α und β bestimmt, wobei β der größere der beiden Winkel ist. Addison *et al.*^[152] stellten zur Berechnung des Wertes folgende Gleichung (Gl. 3.1) auf.

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ} \approx -0.01667\alpha + 0.01667\beta \quad (3.1)$$

Liegt der errechnete Wert nahe 0, so lässt sich die Koordinationsgeometrie als quadratisch-pyramidal beschreiben. Liegt der Wert jedoch näher an 1 oder ist gleich 1, liegt eine trigonal-bipyramidale Geometrie vor.^[152]

Ein vierfach koordiniertes System lässt sich durch den zu berechnenden τ_4 -Wert beschreiben. Hier wird idealtypisch zwischen einer quadratisch-planaren und einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie unterschieden. Liegt der τ_4 -Wert nahe 0, so liegt eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vor, bei einem Wert um 1 liegt eine tetraedrische Geometrie vor. 2007 stellten Yang *et al.* zur Berechnung des Wertes die folgende Gleichung (Gl. 3.2) auf.^[153]

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2 \cdot 109.5^\circ} \approx -0.00709\alpha - 0.00709\beta + 2.55 \quad (3.2)$$

Dabei entspricht der Winkel 109.5° dem idealtypischen Tetraederwinkel.^[153] Im Jahr 2015 entwickelten Okuniewski *et al.* einen differenzierten Parameter τ_4' , welcher ähnlich zu τ_4 ist, aber die untersuchten Strukturen besser differenziert (Gl. 3.3).^[154]

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - 109.5^\circ} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - 109.5^\circ} \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55 \quad (3.3)$$

3.3 Substituierte Triphenyl-Methanol-Liganden L1-OH und L2-OH

3.3.1 Synthetische Aspekte der Liganden L1-OH und L2-OH

Die Synthese dieser substituierten Triphenyl-Methanole erfolgt durch eine angepasste und modifizierte Grignardsynthese von *Adolf Baeyer*.^[143] Es erfolgte die Synthese von $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_3\text{MeOH}$ **L1-OH** ausgehend von Methyl-*N,N*-Dimethylanthranilat. Dieses wurde im Verhältnis 1:2 mit einer zuvor hergestellten Grignard-Spezies aus Magnesium und 2-Brom-*N,N*-dimethylanilin (DMA) unter Schlenkbedingungen umgesetzt (Abb. 3.1).

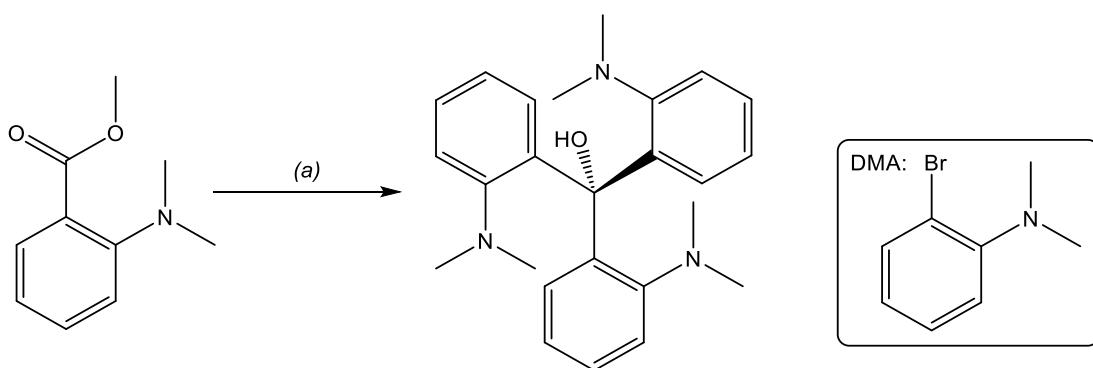


Abb. 3.1: Synthese von $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_3\text{MeOH}$ (**L1-OH**)^[145]

(a) Mg, DMA, NH₄Cl, 12 h, RT

Die Synthese von $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_2(o\text{-SMe}^{Ph})\text{MeOH}$ **L2-OH** erfolgte analog zu der von **L1-OH**. Jedoch wurde hier als Ausgangssubstanz Methyl-2-(mehtylthio)benzoat (Abb. 3.2) verwendet. Die beiden Liganden **L1-OH** und **L2-OH** wurden mit Ausbeuten von 51.6% und 27.5% erhalten.^[145]

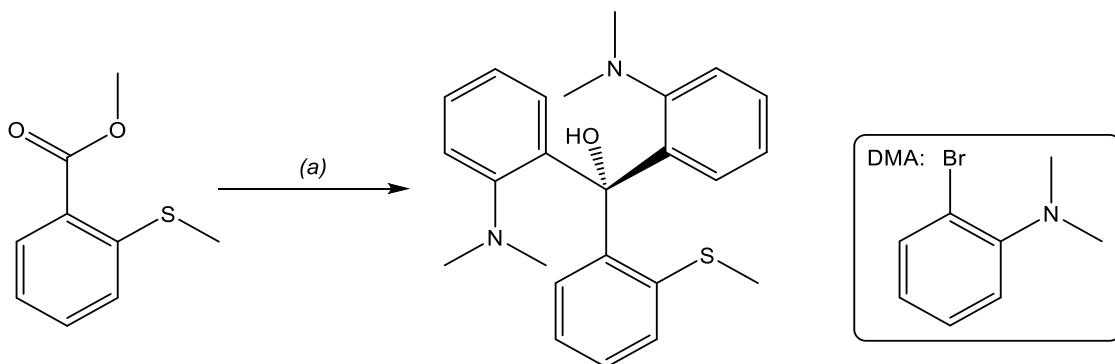


Abb. 3.2: Synthese von $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_2(o\text{-SMe}^{Ph})\text{MeOH}$ (**L2-OH**)^[145]

(a) Mg, DMA, NH₄Cl, 12 h, RT

3.3.2 NMR-Spektroskopie der Liganden L1-OH und L2-OH

Bereits in den früheren Studien zeigten sich bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass es durch eine in den Ligandensystemen ausgebildete N...HO-Wasserstoffbrückenbindung zu interessanten Relaxationseffekten kommt (Abb. 3.3).

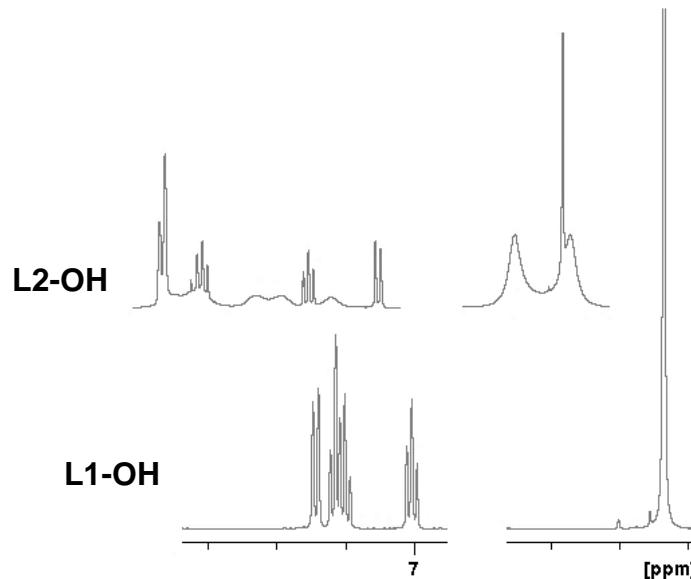


Abb. 3.3: ^1H -NMR-Spektren von **L1-OH** (blau) und **L2-OH** (rot) bei 303 K^[145]

So zeigte sich, dass es zu einer Verkürzung des FID bei **L2-OH** kommt und die Signale der Methylgruppen am Stickstoff verbreitert werden. Durch temperaturabhängige Messungen konnte beobachtet werden, dass dieser Effekt mit der Geschwindigkeit des Wechsels der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Stickstoffatomen begründet ist. Betrachtet man das ^1H -NMR-Spektrum von **L1-OH**, ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Der Wechsel der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung verläuft so schnell, dass immer nur zwei der drei Dimethylaminogruppen mit der Hydroxyfunktion wechselwirken und die dritte Dimethylaminogruppe noch frei drehbar ist und ein scharfes Signal liefert.^[145] Daher wurde eine Tieftemperaturmessung von ^1H -NMR-Spektren von **L2-OH** in Chloroform-d1 (CDCl_3) durchgeführt (Abb. 3.4). Es zeigte sich, dass bei niedrigeren Temperaturen die Signale der Protonen der Dimethylaminogruppe immer schärfer werden. Ebenso ist eine Verschärfung der Signale der aromatischen Protonen der zugehörigen Phenylringe zu beobachten. Der Austausch der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Dimethylaminogruppen ist nun so

verlangsamt, dass immer eine Dimethylaminogruppe frei drehbar ist und somit ein scharfes Signal gibt.

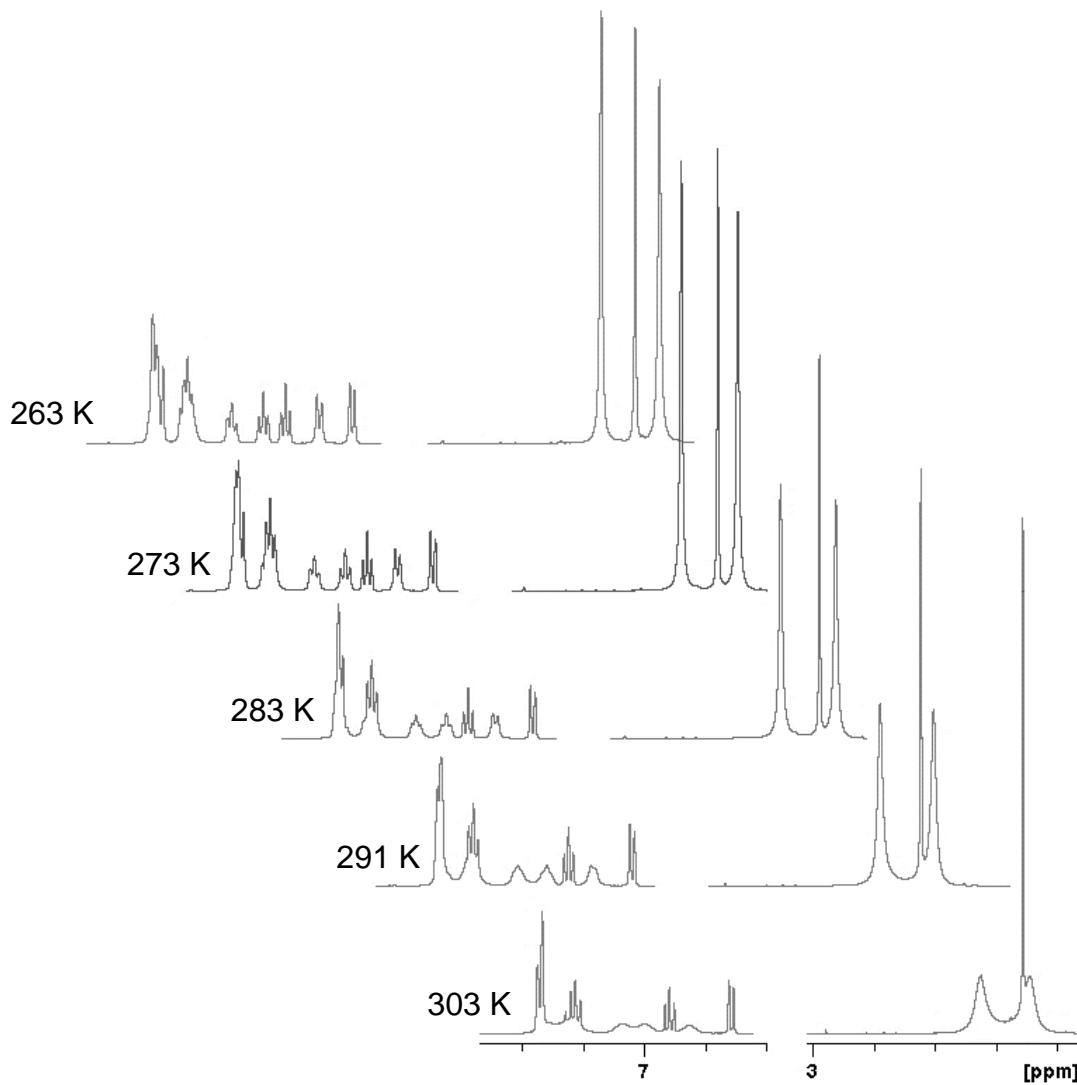


Abb. 3.4: ¹H-NMR-Tieftemperurmessung von **L2-OH** in CDCl₃

Auch die Gruppe von *Pozharskii et al.* konnte bei der Untersuchung von verschiedenen triarylschen Methanolderviataen diesen Effekt sowohl im ¹H-NMR- als auch im ¹³C-Spektrum beobachten.^[155]

3.3.3 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie der Liganden L1-OH und L2-OH

In UV/Vis-Spektroskopischen Untersuchungen der Liganden **L1-OH** und **L2-H** zeigten diese jeweils einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die Messungen fanden in absoluten Acetonitril bei Raumtemperatur statt. Die Konzentration der Acetonitrillösung betrug $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ (Abb. 3.5).

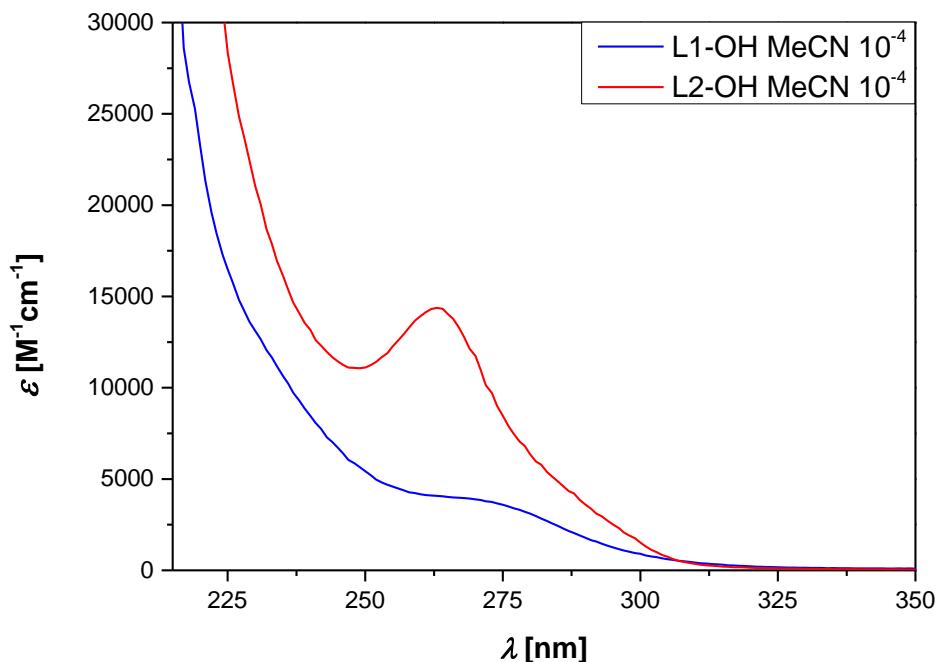


Abb. 3.5: UV/Vis-Spektren von **L1-OH** (blau) und **L2-OH** (rot)

Durch die aromatischen Phenylringe können im UV/Vis-Spektrum jeweils ein starker $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beobachtet werden. Diese treten im Bereich von 260 und 265 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von 3900 und 14300 M⁻¹·cm⁻¹ auf (Tab. 3.3).

Tab. 3.3: UV/Vis-Übergänge von **L1-OH** und **L2-OH**

Ligand	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ϵ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
L1-OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	265	3900
L2-OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	14300

Ebenso wurden die Emissionseigenschaften von **L1-OH** und **L2-OH** untersucht. Dazu wurden die zuvor in der UV/Vis-Spektroskopie ermittelten Absorptionsbanden auf Emissionen untersucht. **L1-OH** und **L2-OH** wurden in Acetonitril (MeCN) gelöst und eine Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ hergestellt. Diese wurde

dann jeweils mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Ex} = 260$ nm angeregt und auf Emission untersucht (Abb. 3.6). Beide Liganden zeigen ein sehr ähnliches Emissionsverhalten. So treten jeweils Emissionsmaxima bei ca. 400 nm auf.

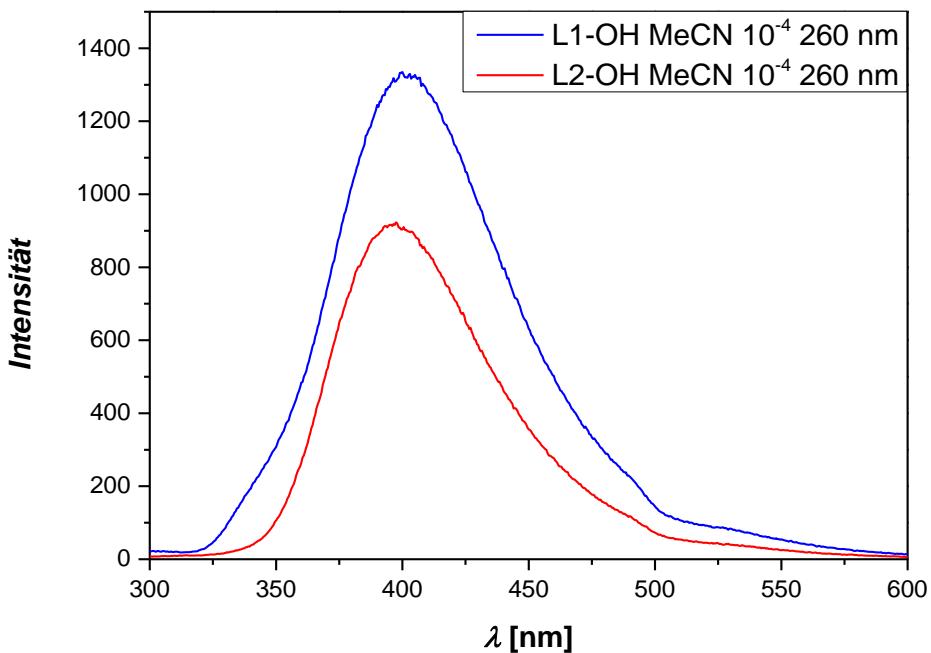


Abb. 3.6: Fluoreszenz-Spektren von **L1-OH** (blau, $\lambda_{Ex} = 260$ nm) und **L2-OH** (rot, $\lambda_{Ex} = 260$ nm) in MeCN

3.3.4 Kupferkomplexe mit den Liganden L1-OH und L2-OH

$[Cu_2(L1-O)Cl_2(EtO)] K1$ und $[Cu_2(L2-O)Cl_2(EtO)] K2$

Es konnten in den früheren Studien bereits Kupferkomplexe mit den Liganden **L1-OH** und **L2-OH** erhalten werden. Hier wurden die Liganden in Ethanol mit Natriumhydroxid und Kupfer(II)-Chlorid umgesetzt, wobei sich grüne Kristalle bildeten. Durch Röntgenbeugungsexperimente mit diesen Kristallen konnten die Molekülstruktur im Kristall der Verbindungen aufgeklärt werden. Die Komplexe **K1** (Abb. 3.7) und **K2** (Abb. 3.8) sind zweikernige Kupfer(II)-Komplexe, welche über den Sauerstoff des Liganden und einem Ethanolatrest verbrückt wurden.

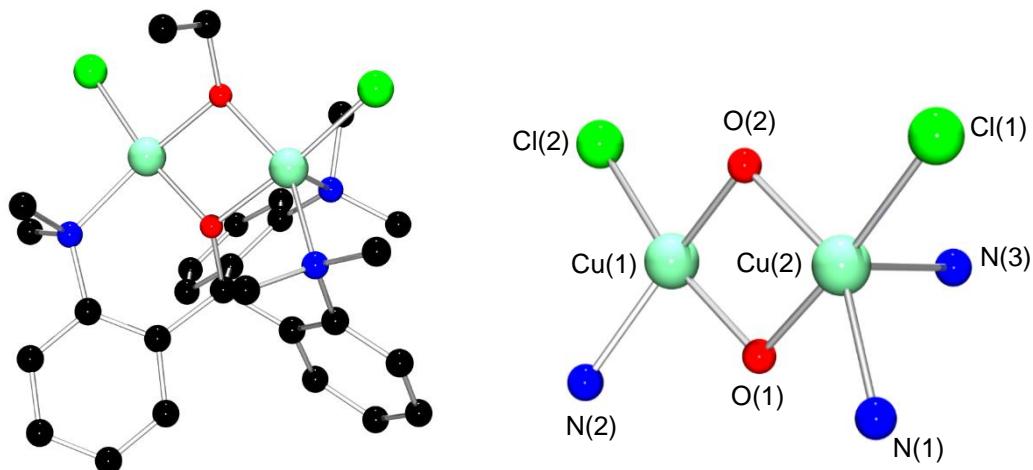


Abb. 3.7: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K1** (links) und Cu/N/O/Cl-Gerüst (rechts)^[145]

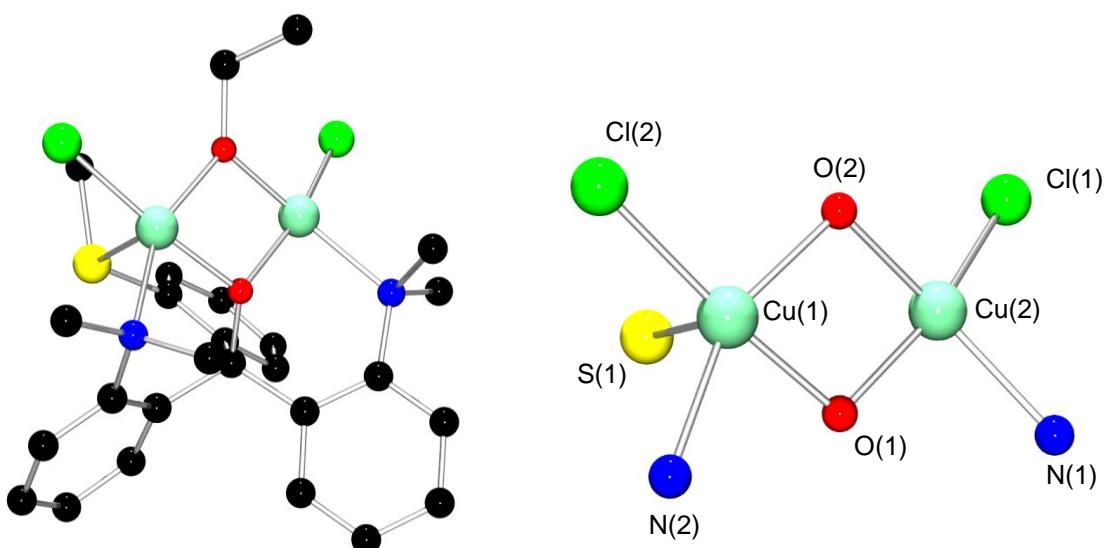


Abb. 3.8: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K2** (links) und Cu/N/O/S/Cl-Gerüst (rechts)^[145]

Sie kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ (**K1**) bzw. in der Raumgruppe $P2_1/n$ (**K2**). Terminal ist jeweils ein Chlorid gebunden und die Kupferatome sind vierfach und fünffach koordiniert. Hierbei ist eines der Kupferatome verzerrt quadratisch-planar koordiniert und das zweite Kupferatom quadratisch-pyramidal. Das erste Kupferatom wird von zwei Dimethylaminogruppen und einem Chlor koordiniert. Zusätzlich wird es durch die Sauerstoffbrücken des Triphenyl-Methanols und eines Ethanolats koordiniert, wodurch sich ein viergliedriger Metalla-Heterozyclus ausbildet. Das zweite Kupferatom wird zusätzlich noch durch eine weitere Dimethylaminogruppe (**K1**) oder einen Methylthioether (**K2**) koordiniert.^[145]

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Komplexe sind in der folgenden Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tab. 3.4: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexe **K1** und **K2**^[145]

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K1	Cu(1)-O(1)	1.907(2)	O(1)-Cu(1)-O(2)	76.5(1)
	Cu(1)-O(2)	1.947(2)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84.6(1)
	Cu(1)-N(1)	2.079(2)	O(2)-Cu(1)-Cl(1)	98.5(1)
	Cu(1)-Cl(1)	2.210(1)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	99.9(1)
	Cu(1)-N(3)	2.641(2)	O(1)-Cu(2)-O(2)	77.3(1)
	Cu(2)-O(1)	1.903(2)	O(1)-Cu(2)-N(2)	89.3(1)
	Cu(2)-O(2)	1.919(2)	O(2)-Cu(2)-Cl(2)	96.5(1)
	Cu(2)-N(2)	2.056(2)	N(2)-Cu(2)-Cl(2)	98.8(1)
	Cu(2)-Cl(2)	2.205(1)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	104.2(1)
			Cu(2)-O(2)-Cu(1)	102.1(1)
Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K2	Cu(1)-O(1)	1.906(2)	O(1)-Cu(1)-O(2)	77.4(1)
	Cu(1)-O(2)	1.917(2)	O(1)-Cu(1)-N(1)	86.7(1)
	Cu(1)-N(1)	2.083(2)	O(2)-Cu(1)-Cl(1)	100.0(1)
	Cu(1)-Cl(1)	2.179(1)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	102.7(1)
	Cu(1)-Cu(2)	2.996(1)	O(1)-Cu(1)-Cu(2)	38.2(1)
	Cu(2)-O(1)	1.907(2)	O(1)-Cu(2)-O(2)	76.8(1)
	Cu(2)-O(2)	1.942(2)	O(1)-Cu(2)-N(2)	83.3(1)
	Cu(2)-N(2)	2.096(2)	O(2)-Cu(2)-Cl(2)	98.6(1)
	Cu(2)-Cl(2)	2.206(1)	N(2)-Cu(2)-Cl(2)	101.0(1)
	Cu(2)-S(1)	2.755(2)		

Interessanterweise zeigte sich noch ein weiter erstaunlicher Effekt. Es ist möglich, dass die apikale N- bzw. S-Donorfunktion auch an das andere Kupferatom koordinieren kann und in Lösung beide Kupferkomplexe nebeneinander existieren. Diese Komplexe verhalten sich dann wie Bild und Spiegelbild.

[Cu₂(L1-O)Cl₃] K3 und [Cu₂(L2-O)Cl₃] K4

Da es zu einer Verbrückung über den Sauerstoff des Liganden und einem Ethanolat aus dem Lösungsmittel kam, wurden Synthesen in einem nichtkoordinierenden Lösungsmittel angestrebt. Aus diesem Grund wurden die Synthese der Komplexe [Cu₂(L1-O)Cl₃] K3 und [Cu₂(L2-O)Cl₃] K4 in Tetrahydrofuran durchgeführt. Die Umsetzung der Liganden L1-OH und L2-OH wurde unter Schlenkbedingungen und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Wichtig bei der Synthese war es, die Reihenfolge der Reagenzien einzuhalten. Zur Deprotonierung der Hydroxyfunktion des Liganden wurde Natriumhydrid eingesetzt. Dies wirkt auch als Reduktionsmittel und würde das Kupfer, wenn es zuvor zugegeben würde, von Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduzieren.

Der Komplex K3 wurde durch Umsetzung von L1-OH in absoluten Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid und Kupfer(II)-Chlorid erhalten. Die Molekülstruktur im Kristall konnte mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten aufgeklärt werden (Abb. 3.9).^[145] Der Komplex K4 wurde durch eine analoge Synthese mit dem Liganden L2-OH dargestellt und strukturell charakterisiert (Abb. 3.10).

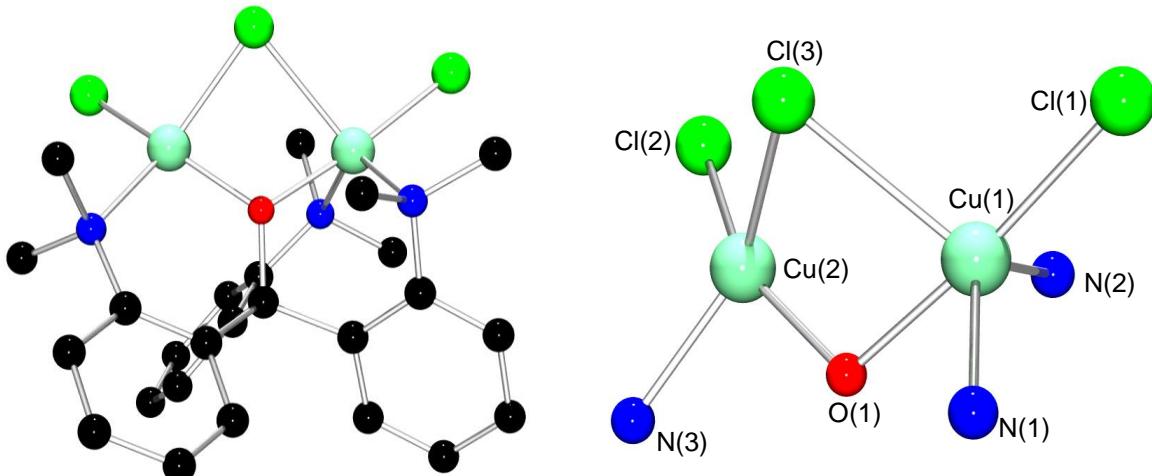


Abb. 3.9: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K3 (links) und Cu/N/O/Cl-Gerüst (rechts)^[145]

Die Komplexe K3 (Abb. 3.9) und K4 (Abb. 3.10) sind zweikernige Kupfer(II)-Komplexe, welche über den Sauerstoff des Liganden und einem Chlorid verbrückt wurden. Beide Komplexe kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca. Sie ähneln sich stark und unterscheiden sich darin, dass eine der Dimehtylaminogruppen gegen eine Methylthiogruppe ausgetauscht wird. In beiden Komplexen ist jeweils das Cu(1)-Atom fünffach und das Cu(2)-Atom vierfach

koordiniert. Dadurch weist das Cu(1)-Atom eine verzerrt trigonal-bipyramidale und das Cu(2)-Atom eine verzerrt quadratisch-planare Koordinations-geometrie auf. Das Cu(1)-Atom wird von dem terminalen Chloratom Cl(1) und dem verbrückenden Chloratom Cl(3) sowie vom verbrückenden Sauerstoff O(1) des Liganden, koordiniert.

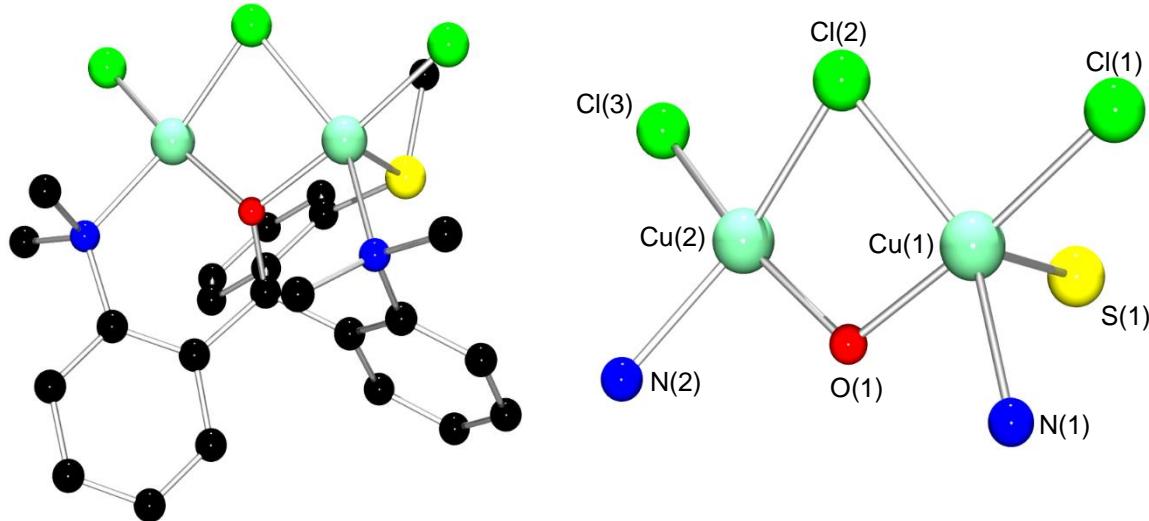


Abb. 3.10: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K4** (links) und Cu/N/O/S/Cl-Gerüst (rechts)

Der fünfte Koordinationspartner ist im Komplex **K3** das Stickstoffatom N(3) einer Dimethylaminogruppe und im Komplex **K4** das Schwefelatom S(1) einer Methylthiogruppe. Die trigonale Bipyramide wird in **K3** durch die Atome Cl(3), N(1) und N(3) definiert und in **K4** durch die Atome Cl(3), N(1) und S(1). Das Sauerstoffatom O(1) und das terminale Chloratom Cl(1) komplettieren axial die trigonale Bipyramide.

Die Bindungswinkel der trigonal-planaren Grundebenen der ausgebildeten Bipyramiden in beiden Komplexen variiert für **K3** in einem Bereich von 108.6(1) bis 131.0(1)° und für **K4** in einem Bereich von 98.1(2) bis 151.0(1)°. Die Ebene in **K4** weicht somit stärker von der idealtypischen trigonal-planaren Geometrie ab als die in **K3**. Dies lässt den Schluss zu, dass in **K4** der Methylthioether nur schwach koordiniert ist, was durch die Cu(1)-S(1)-Bindungslänge von 2.618(7) Å unterstützt wird. Man kann unter diesem Gesichtspunkt auch sagen, dass hier für das Cu(1)-Atom eine quadratisch-pyramidale Koordination vorliegt.

In der folgenden Tabelle 3.5 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden Komplexe aufgeführt.

Tab. 3.5: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexe **K3**^[145] und **K4**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K3	Cu(1)-O(1)	1.900(3)	O(1)-Cu(1)-N(1)	81.5(1)
	Cu(1)-N(1)	2.135(4)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	175.0(1)
	Cu(1)-Cl(1)	2.218(1)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	100.6(1)
	Cu(1)-N(2)	2.239(4)	O(1)-Cu(1)-N(2)	85.4(1)
	Cu(1)-Cl(3)	2.525(1)	N(1)-Cu(1)-N(2)	131.1(1)
	Cu(2)-O(1)	1.873(3)	Cl(1)-Cu(1)-N(2)	96.5(1)
	Cu(2)-N(3)	2.043(4)	O(1)-Cu(1)-Cl(3)	77.9(1)
	Cu(2)-Cl(2)	2.201(1)	N(1)-Cu(1)-Cl(3)	114.2(1)
	Cu(2)-Cl(3)	2.327(1)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(3)	97.1(1)
			N(2)-Cu(1)-Cl(3)	108.6(1)
			O(1)-Cu(2)-N(3)	90.8(1)
			O(1)-Cu(2)-Cl(2)	155.6(1)
			N(3)-Cu(2)-Cl(2)	102.0(1)
			O(1)-Cu(2)-Cl(3)	83.7(1)
			N(3)-Cu(2)-Cl(3)	141.1(1)
K4	Cu(1)-O(1)	1.913(1)	Cl(2)-Cu(2)-Cl(3)	98.2(1)
	Cu(1)-N(1)	2.119(2)	Cu(2)-Cl(3)-Cu(1)	77.3(1)
	Cu(1)-Cl(1)	2.208(7)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	107.1(1)
	Cu(1)-Cl(3)	2.397(6)		
	Cu(1)-S(1)	2.618(7)		
	Cu(2)-O(1)	1.920(2)		
	Cu(2)-N(2)	2.078(2)		
	Cu(2)-Cl(2)	2.185(7)		
	Cu(2)-Cl(3)	2.206(7)		

In **K3** ist das Stickstoffatom mit einer Bindungslänge von 2.239(4) Å viel stärker an der Cu(1)-Atom koordiniert und hat somit auch einen größeren Einfluss auf die Koordinationsgeometrie. Die quadratisch-planare Ebene des Cu(2)-Atoms ist in **K3** etwas stärker verzerrt als in **K4**. Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Ebene variieren in **K3** von 83.7(1) bis 102.0(1)° und in **K4** von 82.6(1) bis 99.4 (1)°.

Darüber hinaus bilden die beiden verbrückenden Atome O(1) und Cl(3) eine Kante aus, die sich die beiden Koordinationspolyeder teilen und somit kantenverknüpft sind.

Für die Komplexe **K3** und **K4** lassen sich für beide Kupferatome jeweils die τ_4 -Werte nach Gleichung 3.2 als auch die τ_5 -Werte nach Gleichung 3.1 berechnen. Der τ_5 -Wert von 0.732 bestätigt für das Cu(1)-Atom in **K3** eine trigonal-bipyramidale und der τ_4 -Wert von 0.425 für das Cu(2)-Atom eine quadratisch-planare Geometrie. Der τ_4 -Wert liegt nahe an 0.5, weshalb auch eine verzerrt tetraedrische Betrachtungsweise in Frage kommt. Für den Komplex **K4** wurden die Werte ebenfalls nach Gleichung 3.2 berechnet. Es ergibt sich für **K4** ein τ_5 -Wert von 0.402, was für eine quadratisch-pyramidale Geometrie des Cu(1)-Atoms spricht und einen τ_4 -Wert von 0.329 was auf eine quadratisch-planare Koordination des Cu(2)-Atoms hinweist.

Die Cu-Cl-Bindungslängen sind in beiden Komplexen sehr ähnlich und variieren für **K3** von 2.201(1) bis 2.525(1) Å und für **K4** von 2.185(7) bis 2.397(6) Å. Der Vergleich der terminal koordinierten Chloratome zeigt, dass der Einfluss des fünften Koordinationspartners durchaus gegeben ist, da dieser die Elektronendichte am Cu(1)-Atom erhöht und somit die übrigen Bindungslängen leicht verlängert sind gegenüber denen am Cu(1)-Atom. Die Cu-N-Bindungslängen sind in beiden Komplexen ebenfalls vergleichbar und liegen in einem Bereich von 2.043(4) bis 2.239(4) Å. Die Cu₂OCl(3)-Einheiten (viergliedriger Metalla-Heterozyklen) sind unterschiedlich stark verzerrt. Der Abstand des Cl(3)-Atoms von der Cu₂O(1)-Ebene beträgt für **K3** 1.272 Å und für **K4** 0.367 Å.

[Cu₂(L1-O)Br₃] K5

Durch die Komplexe **K3** und **K4** zeigte sich, dass es trotz des Verzichtes auf ein koordinierendes Lösungsmittel es dennoch zu einer Verbrückung kommt und man einen zweikernigen Kupferkomplex erhält. Die Verbrückung wird über ein weiteres Chloratom und erneut über den Sauerstoff des Liganden ermöglicht. Der nächste Schritt bestand darin, das verwendete Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Chlorid gegen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Bromid auszutauschen.

Bei ersten Untersuchungen wurde der Komplex [Cu₂(L1-O)Br₃] **K5** erhalten. Hierbei wurde der Ligand **L1-OH** mit Kupfer(II)-Bromid umgesetzt. Es konnten Kristalle

dargestellt werden, welche mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht wurden, um die Molekülstruktur im Kristall aufzuklären (Abb. 3.11).

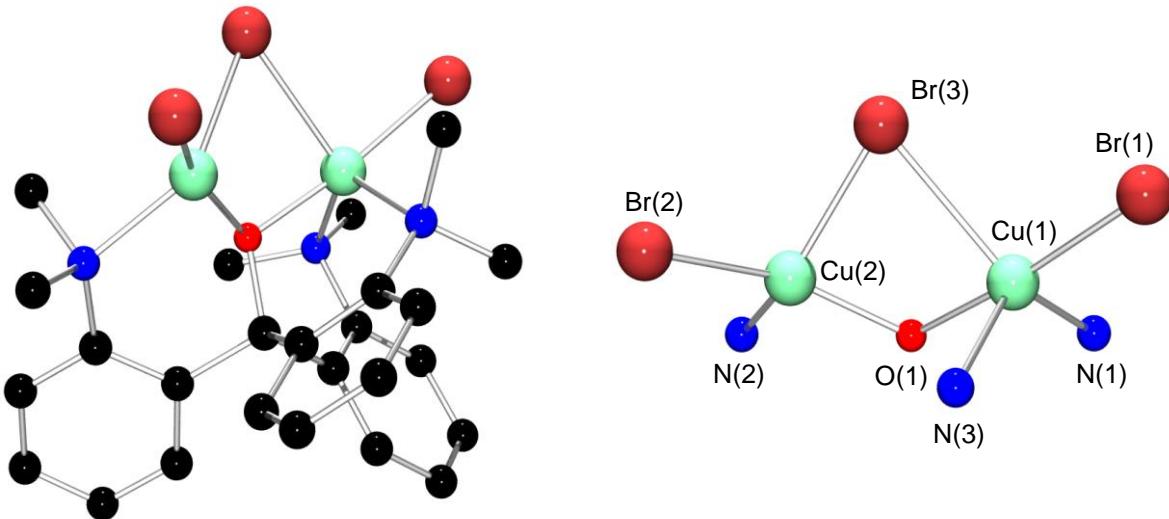


Abb. 3.11: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K5** (links) Cu/N/O/Br-Gerüst (rechts)

Der Komplexe **K5** (Abb. 3.11) ist ein zweikerniger Kupfer(II)-Komplex, welcher über den Sauerstoff des Liganden und einem Bromatom verbrückt wurde (viergliedriger Metalla-Heterozyclus). Er kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca. Die Komplexe **K3** und **K5** sind isotyp und unterscheidet sich darin, dass die Chloride gegen Bromide ausgetauscht wurden. In beiden Komplexen ist jeweils das Cu(1)-Atom fünffach und das Cu(2)-Atom vierfach koordiniert. Dadurch weist das Cu(1)-Atom eine verzerrt trigonal-bipyramidal und das Cu(2)-Atom eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Das Cu(1)-Atom wird in **K5** im Gegensatz zu **K3** von dem terminalen Bromatom Br(1) und dem verbrückenden Bromatom Br(3) sowie vom verbrückenden Sauerstoff O(1) des Liganden koordiniert. Der fünfte Koordinationspartner des Cu(1)-Atoms in **K5** ist ein Stickstoffatom N(3) einer Dimethylaminogruppe. Die trigonale Bipyramide wird in **K5** durch die Atome Br(3), N(1) und N(3) definiert und axial durch das terminale Bromatom Br(1) komplettiert. Dem Cu(2)-Atom in **K5** fehlt der fünfte Koordinationspartner, besitzt aber sonst die gleichen vier Koordinationspartner wie das Cu(1)-Atom. Es wird mit dem terminalen Bromatom Br(2), dem verbrückenden Bromatom Br(3), dem verbrückenden Sauerstoff O(1) des Liganden und dem Stickstoffatom N(2) eine verzerrt quadratisch-planare Ebene definiert. In dieser Ebene ist das Cu(2)-Atom gut zentriert und das Stickstoffatom N(2) verzerrt die Ebene.

In Tabelle 3.6 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes **K5** aufgeführt.

Tab. 3.6: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K5**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K5	Cu(2)-Br(3)-Cu(1)		Cu(2)-Br(3)-Cu(1)	74.9(2)
	O(1)-Cu(1)-N(1)		O(1)-Cu(1)-N(1)	82.3(1)
	O(1)-Cu(1)-N(3)		O(1)-Cu(1)-N(3)	86.8(1)
	N(1)-Cu(1)-N(3)		N(1)-Cu(1)-N(3)	126.0(1)
	Cu(1)-Br(1)	2.351(1)	O(1)-Cu(1)-Br(1)	174.1(1)
	Cu(2)- Br(2)	2.317(1)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	97.8(1)
	Cu(2)- Br(3)	2.425(1)	N(3)-Cu(1)-Br(1)	97.8(1)
	Cu(1)- Br(3)	2.710(1)	O(1)-Cu(1)-Br(3)	78.3(1)
	Cu(1)-O(1)	1.893(2)	N(1)-Cu(1)-Br(3)	128.5(1)
	Cu(1)-N(1)	2.172(3)	N(3)-Cu(1)-Br(3)	100.1(1)
	Cu(1)-N(3)	2.268(3)	Br(1)-Cu(1)-Br(3)	97.2(2)
	Cu(2)-O(1)	1.911(2)	O(1)-Cu(2)-N(2)	88.3(1)
	Cu(2)-N(2)	2.071(3)	O(1)-Cu(2)-Br(2)	156.8(1)
			N(2)-Cu(2)-Br(2)	102.7(1)
			O(1)-Cu(2)-Br(3)	85.8(1)
			N(2)-Cu(2)-Br(3)	135.9(1)
			Br(2)-Cu(2)-Br(3)	99.5(2)
			Cu(1)-O(1)-Cu(2)	110.7(1)

Die Bindungswinkel der trigonal-planaren Grundebenen der ausgebildeten Bipyramiden in den Komplexen variiert für **K5** in einem Bereich von 100.1(1) bis 128.5(1)° und kommen denen von **K3** recht nahe. Die Stickstoffatome N(1) und N(3) haben eine Cu(1)-N-Bindungslänge von 2.172(3) bzw. 2.268(3) Å. Im Gegensatz zu **K3** ist somit also in **K5** nicht das zweite Stickstoffatom schwächer gebunden als das andere, sondern das verbrückende Bromatom. Vergleicht man die Cu-Br-Bindungslängen von Cu(1) in **K5**, so lässt sich erkennen, dass die Bindung des verbrückenden Bromids länger ist, als die des verbrückenden Chlorids in **K3**, nämlich 2.351(5) zu 2.7104(5) Å, was zu erwarten war. Die quadratisch-planare Ebene des Cu(2)-Atoms ist in **K5** vergleichbar mit der in **K3**. Die Bindungswinkel der quadratischen Ebene variieren in **K5** von 85.8(1) bis 102.7(1)°, wobei das Stickstoffatom aus der Ebene heraussteht und die quadratisch-planare Grundebene verzerrt. Darüber hinaus bilden die beiden verbrückenden Atome O(1) und Br(3) eine Kante aus, die sich die beiden Koordinationspolyeder teilen und somit kanten-verknüpft sind.

Für den Komplex **K5** lassen sich für beide Kupferatome jeweils der τ_4 -Wert nach Gleichung 3.2 als auch der τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1 berechnen. Der berechnete τ_5 -Wert von 0.761 bestätigt für das Cu(1)-Atom eine trigonal-bipyramidale und der τ_4 -Wert von 0.477 für das Cu(2)-Atom weist auf eine stark verzerrt quadratisch-planare Geometrie hin. Der τ_4 -Wert von 0.477 liegt zudem sehr nahe am Punkt, wo ein Übergang von einer quadratisch-planaren zu einer tetraedrischen Geometrie stattfindet. Somit ist auch eine stark verzerrt tetraedrische Betrachtungsweise möglich. Die Cu-Br-Bindungslängen des Cu(2)-Atoms sind mit 2.3172(5) und 2.4246(5) Å vergleichbar mit der Bindungslänge des terminalen Br(1)-Atoms am Cu(1)-Atom (2.351(5) Å). Ein Vergleich der terminal koordinierten Chloratome in **K3** zeigt, dass die Bindungslängen der terminalen Bromatome in **K5**, dass die Cu-Br-Bindungen um ca. 0.1 Å länger sind, was durch einen größeren Ionenradius der Bromide zu erklären ist. Betrachtet man zudem die Bindungslängen der beiden Kupferatome in **K5**, so lässt sich erkennen, dass der Einfluss des fünften Koordinationspartners durchaus gegeben ist, da dieser die Elektronendichte am Cu(1)-Atom erhöht und somit die übrigen Bindungslängen leicht verlängert sind. Vergleicht man die Bindungslängen der Cu-N-Bindungslängen so lässt sich zeigen, dass diese sich nicht signifikant unterscheiden und in einem Bereich von 2.071(3) bis 2.268(3) Å liegen. Die Cu₂O(1)Br(3)-Einheit in **K5** ist wie die Cu₂O(1)Cl(3)-Einheit in **K3** stark verzerrt. Der Abstand des Br(3)-Atoms von der Cu₂O(1)-Ebene beträgt für **K5** 1.211 Å.

[Cu4(L1-O)2(OH)2(O)]2+(OTf)2 K6·2(OTf), [Cu4(L1-O)2(OH)2(O)]2+(PF6)2 K7·2(PF6)

Durch den Komplexe **K5** zeigte sich, dass der Austausch des Kupfersalzes von Chlorid-Gegenionen (**K3**) zu Bromid-Gegenionen (**K5**) zu einem isotopen zweikernigen Kupferkomplex führt. Als nächstes wurde nun eine Synthese von Kupferkomplexen angestrebt, in denen auf den Gebrauch von halogenhaltigen Kupfersalzen verzichtet wurde. Zu diesem Zweck wurden die Liganden **L1-OH** und **L2-OH** mit den Kupfersalzen Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Trifluoromethansulfonat, Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(II)-Trifluoromethansulfonat und Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat umgesetzt.

Es konnten zwei isostrukturelle vierkernige Kupferkomplexsalze [Cu4(L1-O)2(OH)2(O)]2+(OTf)2 K6·2(OTf) und [Cu4(L1-O)2(OH)2(O)]2+(PF6)2 K7·2(PF6) erhalten werden. In der folgenden Strukturdiskussion werden allerdings nur die

Komplexkationen näher betrachtet, welche mit **K6** und **K7** bezeichnet werden. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur und werden durch Packungseffekte im Kristall unterschiedlich verzerrt. Es konnten Kristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht wurden, um die Molekülstrukturen der Verbindungen im Kristall aufzuklären (Abb. 3.12).

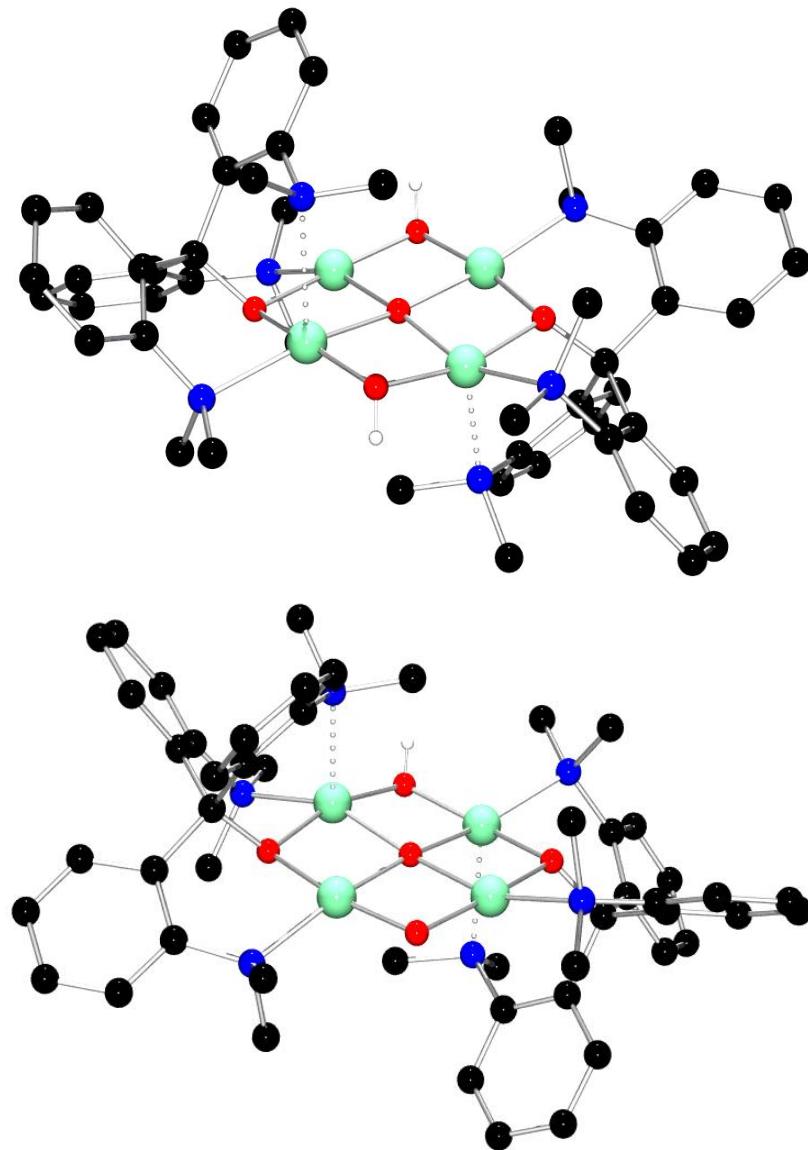


Abb. 3.12: Molekülstrukturen (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von **K6** (oben) und **K7** (unten)

Die Komplexsalze **K6·2(OTf)** (Abb. 3.12 oben) und **K7·2(PF₆)** (Abb. 3.12 unten) besitzen vierkernige Kupfer(II)-Komplexkationen und kristallisieren in den Raumgruppen **P1** (**K6·2(OTf)**) bzw. **P2₁/n** (**K7·2(PF₆)**). Die vier Kupferatome sind über einen zweifach negativgeladenen Sauerstoff und zwei Hydroxybrücken verbrückt. Die zweifach negative μ_4 -O-Brücke und die einfach negativen μ_2 -OH-Brücken stammen vermutlich aus dem bei **K6** eingesetzten Natriumhydroxyd und bei **K7** vermutlich aus Resten des nicht umgesetzten Liganden. Zudem wurde

Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat eingesetzt, jedoch wurde ein Komplexsalz erhalten bei dem alle vier Kupferatome die Oxidationsstufe +II aufwiesen. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass das Kupfer im organischen Lösungsmittel zu Cu(II) und Cu(0) disproportioniert ist.^[74b] In **K6·2(OTf)** kristallisierten neben dem Komplexkation auch noch zwei Triflat- und in **K7·2(PF₆)** zwei Hexafluorophosphat-Gegenionen mit aus. Leider waren die Daten bei der Röntgenstrukturanalyse der Molekülstruktur des **K7·2(PF₆)** nicht hinreichend genug, dass die zweite μ_2 -OH-Brücke bestätigt werden konnte. Jedoch ist ihre Existenz naheliegend. Die folgende Abbildung (Abb. 3.13) zeigt die Cu/N/O/H-Gerüste der Komplexkationen von **K6** (links) und von **K7** (rechts).

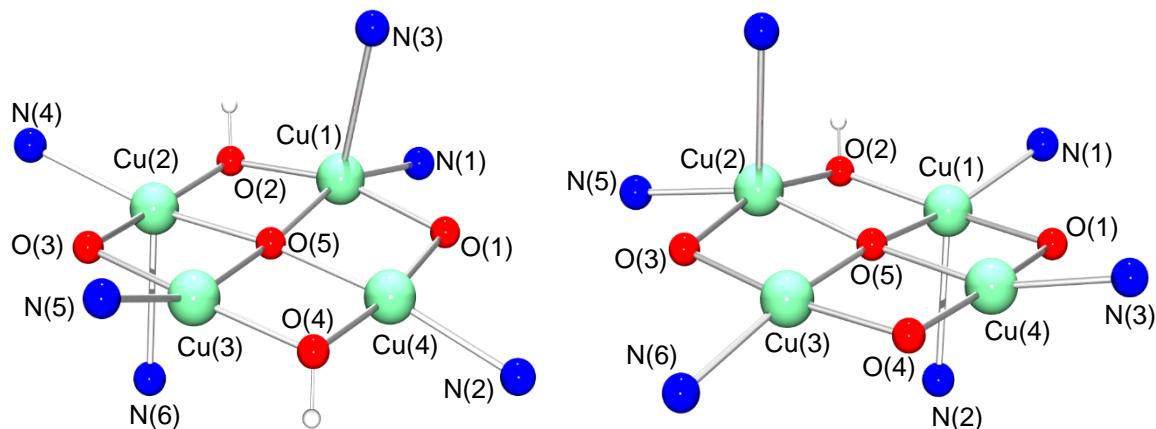


Abb. 3.13: Cu/N/O/H-Gerüste von **K6** (links) und **K7** (rechts)

Es lässt sich erkennen, dass beide Komplexkationen isostrukturell sind. Die Koordinationsgeometrien aller vier Kupferatome der Komplexkationen lassen sich am besten als verzerrt quadratisch-planar beschreiben. Jedes Kupferatom besitzt die gleichen Koordinationspartner. Hierzu gehören ein Stickstoff einer Dimethylaminogruppe, einen verbrückenden μ_4 -Sauerstoff, eine μ_2 -OH-Brücke und der verbrückende Sauerstoff eines Liganden. In **K6** und **K7** werden die Kupferatome Cu(1) und Cu(2) zusätzlich axial durch ein weiteres Stickstoffatom koordiniert. Die Cu-N-Bindungslängen dieser Koordination in beiden Komplexkationen sind recht lang und betragen 2.497 bzw. 2.542 Å (**K6**) und 2.464(5) bzw. 2.478(5) Å (**K7**). Die Koordinationsgeometrie kann somit für diese Kupferatome als erweitert angesehen werden und entspricht einer sogenannten 4+1 Koordination, jedoch ist der Einfluss dieser Stickstoffe nur gering. Durch die Koordination des Stickstoffes der dritten Dimethylaminogruppe entstehen somit für beide Kupferatome und in beiden Komplexkationen quadratisch-pyramidal Koordinationsgeometrien.

Für beide Komplexkationen lassen sich für alle vier Kupferatome die τ_4 -Werte nach Gl. 3.2 berechnen und somit die verzerrt quadratisch-planaren Geometrien bestätigen. Für die Kupferatome variieren die τ_4 -Werte im Bereich von 0.160 bis 0.230 (**K6**) bzw. von 0.170 bis 0.279 (**K7**). Die Koordinationspolyeder beider Komplexkationen sind über gedachte Kanten zwischen den verbrückenden Sauerstoffen kantenverknüpft. Ausgewählte Strukturparameter sind für **K6** der folgenden Tabelle 3.7 zu entnehmen.

Tab. 3.7: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexkations **K6**

Komplexkation	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K6	Cu(1)-O(1)	1.878(3)	O(1)-Cu(1)-O(2)	164.9(1)	O(5)-Cu(3)-N(5)	158.0(2)
	Cu(1)-O(2)	1.894(3)	O(1)-Cu(1)-O(5)	84.7(1)	O(1)-Cu(4)-O(4)	171.2(1)
	Cu(1)-O(5)	2.014(3)	O(2)-Cu(1)-O(5)	86.7(1)	O(1)-Cu(4)-O(5)	86.0(1)
	Cu(1)-N(1)	2.087(4)	O(1)-Cu(1)-N(1)	84.8(2)	O(4)-Cu(4)-O(5)	86.2(1)
	Cu(1)-N(3)	2.542	O(2)-Cu(1)-N(1)	99.7(2)	O(1)-Cu(4)-N(2)	89.3(1)
	Cu(2)-O(3)	1.859(3)	O(5)-Cu(1)-N(1)	160.7(1)	O(4)-Cu(4)-N(2)	99.2(2)
	Cu(2)-O(2)	1.872(3)	O(3)-Cu(2)-O(2)	168.1(2)	O(5)-Cu(4)-N(2)	166.3(2)
	Cu(2)-O(5)	2.042(3)	O(3)-Cu(2)-O(5)	84.6(1)	Cu(4)-O(1)-Cu(1)	98.3(1)
	Cu(2)-N(4)	2.113(4)	O(2)-Cu(2)-O(5)	86.5(1)	Cu(2)-O(2)-Cu(1)	97.8(2)
	Cu(2)-N(6)	2.497	O(3)-Cu(2)-N(4)	82.8(2)	Cu(2)-O(3)-Cu(3)	98.0(2)
	Cu(3)-O(3)	1.881(3)	O(2)-Cu(2)-N(4)	103.3(2)	Cu(3)-O(4)-Cu(4)	95.6(2)
	Cu(3)-O(4)	1.883(4)	O(5)-Cu(2)-N(4)	159.5(2)	Cu(3)-O(5)-Cu(4)	91.1(1)
	Cu(3)-O(5)	1.949(3)	O(3)-Cu(3)-O(4)	173.3(1)	Cu(3)-O(5)-Cu(1)	174.3(2)
	Cu(3)-N(5)	2.059(4)	O(3)-Cu(3)-O(5)	86.7(1)	Cu(4)-O(5)-Cu(1)	90.9(1)
	Cu(4)-O(1)	1.875(3)	O(4)-Cu(3)-O(5)	87.2(1)	Cu(3)-O(5)-Cu(2)	90.0(1)
	Cu(4)-O(4)	1.896(3)	O(3)-Cu(3)-N(5)	87.9(2)	Cu(4)-O(5)-Cu(2)	171.7(2)
	Cu(4)-O(5)	1.972(3)	O(4)-Cu(3)-N(5)	98.9(2)	Cu(1)-O(5)-Cu(2)	88.8(1)
	Cu(4)-N(2)	2.060(4)				

Die übrigen Cu-N-Bindungslängen in beiden Komplexkationen entsprechen den Erwartungen und der Größenordnung der Bindungen in den Komplexen **K1** bis **K4**. So variieren sie für **K6** in einem Bereich von 2.059(4) bis 2.113(4) Å und für **K7** in einem Bereich von 2.044(4) bis 2.115(5) Å. Die Bindungslängen der Cu-O-Bindungen des Sauerstoffs des Triphenyl-Methanol-Gerüsts sind in beiden Komplexkationen nahezu identisch und sind im Mittel 1.873 (**K6**) bzw. 1.875 Å (**K7**) lang. Ebenso verhält es sich mit den Cu-O-Bindungen des zentralen μ -Sauerstoffs. Diese sind im Mittel 1.994 (**K6**) bzw. 2.000 Å (**K7**) lang. Auffällig ist, dass die Cu-O(5)-Bindungslänge der Kupferatome Cu(1) und Cu(2) mit der zentralen μ_4 -O-Brücke gegenüber den der Kupferatome Cu(3) und Cu(4) in beiden Komplexkationen etwa 0.1 Å länger ist. Dies liegt vermutlich am Einfluss des fünften

Koordinationspartners, da dieser Elektronen zum Kupfer verschiebt und die Elektronendichte am Kupfer erhöht, was zur Folge hat, dass die übrigen Bindungslängen verlängert werden (Tab. 3.7 und 3.8).

Tab. 3.8: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K7**

Komplex-kation	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K7	Cu(1)-O(1)	1.864(4)	O(1)-Cu(1)-O(2)	169.2(2)	O(3)-Cu(3)-N(6)	88.8(2)
	Cu(1)-O(2)	1.873(4)	O(1)-Cu(1)-O(5)	85.1(2)	O(4)-Cu(3)-N(6)	99.4(2)
	Cu(1)-O(5)	2.043(4)	O(2)-Cu(1)-O(5)	85.7(2)	O(5)-Cu(3)-N(6)	164.4(2)
	Cu(1)-N(1)	2.106(5)	O(1)-Cu(1)-N(1)	82.3(2)	O(1)-Cu(4)-O(4)	173.0(2)
	Cu(1)-N(2)	2.478(5)	O(2)-Cu(1)-N(1)	104.4(2)	O(1)-Cu(4)-O(5)	87.2(2)
	Cu(2)-O(3)	1.872(4)	O(5)-Cu(1)-N(1)	157.6(2)	O(4)-Cu(4)-O(5)	86.5(2)
	Cu(2)-O(2)	1.878(4)	O(1)-Cu(1)-N(2)	87.2(2)	O(1)-Cu(4)-N(3)	87.2(2)
	Cu(2)-O(5)	2.038(4)	O(2)-Cu(1)-N(2)	98.3(2)	O(4)-Cu(4)-N(3)	99.7(2)
	Cu(2)-N(5)	2.115(5)	O(5)-Cu(1)-N(2)	88.0(2)	O(5)-Cu(4)-N(3)	160.6(2)
	Cu(2)-N(4)	2.464(5)	N(1)-Cu(1)-N(2)	109.7(2)	Cu(1)-O(1)-Cu(4)	97.8(2)
	Cu(3)-O(3)	1.887(4)	O(3)-Cu(2)-O(2)	163.1(2)	Cu(1)-O(2)-Cu(2)	99.4(2)
	Cu(3)-O(4)	1.893(4)	O(3)-Cu(2)-O(5)	84.6(12)	Cu(3)-O(4)-Cu(4)	95.7(2)
	Cu(3)-O(5)	1.965(4)	O(2)-Cu(2)-O(5)	85.7(2)	Cu(4)-O(5)-Cu(3)	91.5(2)
	Cu(3)-N(6)	2.068(5)	O(3)-Cu(2)-N(5)	82.9(2)	Cu(4)-O(5)-Cu(2)	174.5(2)
	Cu(4)-O(1)	1.879(4)	O(2)-Cu(2)-N(5)	101.6(2)	Cu(3)-O(5)-Cu(2)	90.5(2)
	Cu(4)-O(4)	1.896(4)	O(5)-Cu(2)-N(5)	158.0(2)	Cu(4)-O(5)-Cu(1)	89.67(2)
	Cu(4)-O(5)	1.957(4)	O(3)-Cu(2)-N(4)	87.6(2)	Cu(3)-O(5)-Cu(1)	172.0(2)
	Cu(4)-N(3)	2.044(5)	O(2)-Cu(2)-N(4)	106.2(2)	Cu(2)-O(5)-Cu(1)	89.0(2)
			O(5)-Cu(2)-N(4)	89.9(2)	Cu(4)-O(5)-Cu(2)	174.5(2)
			N(5)-Cu(2)-N(4)	107.6(2)	Cu(3)-O(5)-Cu(2)	90.6(2)
			O(3)-Cu(3)-O(4)	171.7(2)	Cu(4)-O(5)-Cu(1)	89.7(2)
			O(3)-Cu(3)-O(5)	86.23(2)	Cu(3)-O(5)-Cu(1)	172.0(2)
			O(4)-Cu(3)-O(5)	86.3(2)	Cu(2)-O(5)-Cu(1)	89.0(2)

Auch die Cu-O-Bindungen der μ_2 -OH-Brücken sind in beiden Komplexkationen nahezu identisch, so betragen sie im Mittel in **K6** 1.886 und in **K7** 1.885 Å. Die mittleren N-Cu-N-Bindungswinkel sind ebenfalls in beiden Komplexkationen vergleichbar. So betragen sie in **K6** 107.1 und in **K7** 108.7°. Für einen idealtypischen Winkel der quadratisch-planaren Grundebene und der Höhenachse einer quadratischen Pyramide von 90°, weichen diese Winkel also deutlich ab. Die quadratisch-pyramidalen Koordination der Kupferatome Cu(1) und Cu(2) ist in beiden Komplexkationen somit stark verzerrt. Vergleicht man die O-Cu-O-Winkel so zeigt sich, dass diese in beiden Komplexen im Mittel gleich groß sind. Für **K6** beträgt der mittlere Bindungswinkel 86.1 und für **K7** 85.9°. Betrachtet man die vier Kupferatome mit den μ_2 -OH-Brücken und den Sauerstoffen der Liganden, so bilden diese eine

Raute aus, bei der die Kupferatome auf den jeweiligen Kanten liegen. Diese Raute ist fast quadratisch-planar jedoch leicht verzerrt.

3.3.5 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie der Komplexe K1 bis K6

UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe K1 und K2

Bereits in vorangegangenen Untersuchungen wurden die beiden Komplexe **K1** und **K2** mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Absorptionsspektren beider Komplexe ähnelten sich sehr, und es kam zu ligandzentrierten Charge-Transfer-Übergängen (LLCT-Übergänge) sowie zu Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen (LMCT-Übergänge) (Abb. 3.14). Die Absorptionsbanden bei 229 nm können entweder $n \rightarrow \pi^*$ - oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergängen zugeordnet werden, jedoch ist aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang wahrscheinlicher. Die Absorptionsbanden von 253 bis 275 nm stimmen gut mit Literaturdaten eines $N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ -LMCT oder eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergangs überein. Jedoch sind die zugehörigen Extinktionskoeffizienten zu niedrig für einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang. Ebenso deuten die niedrigen Extinktionskoeffizienten von 300 bzw. 500 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ der breiten Banden bei ca. 800 nm auf $Cu(d) \rightarrow Cu(d)$ -Übergänge hin. Die Messungen fanden in absoluten Dichlormethan bei Raumtemperatur statt. Die untersuchte Dichlormethanlösung wies eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ auf.^[145]

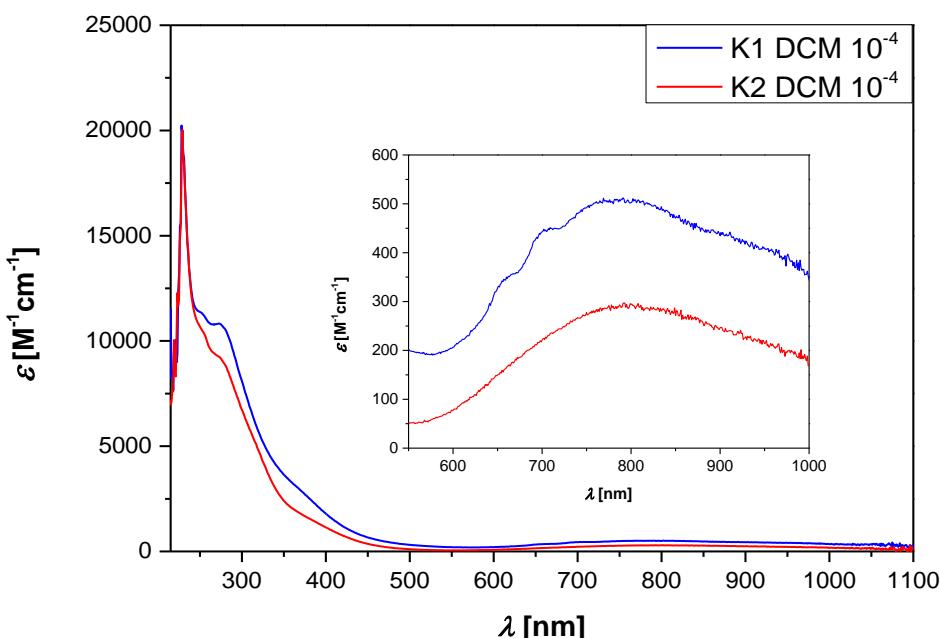


Abb. 3.14: UV/Vis-Spektren von **K1** (blau) und **K2** (rot)^[145]

Die Tabelle 3.9 zeigt die beobachteten UV/Vis-Übergänge der beiden Komplexe **K1** und **K2**.

Tab. 3.9: UV/Vis-Übergänge der Komplexe **K1** und **K2**^[145]

Komplex	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]
K1	$\pi \rightarrow \pi^*$	229	21000
	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}-LMCT$	253	11200
	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}-LMCT$	275	10800
	$Cu(d) \rightarrow Cu(d)$	800	500
K2	$\pi \rightarrow \pi^*$	229	20000
	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}-LMCT$	254	10500
	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}-LMCT$	275	9800
	$Cu(d) \rightarrow Cu(d)$	800	300

UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe **K3** bis **K5**

Die Absorptionsspektren der drei Komplexe **K3**, **K4** und **K5** ähneln sich sehr aufgrund vergleichbarer Absorptionsbanden von 265 bis 317 nm mit Extinktionskoeffizienten von 1000 bis 10800 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ (Abb. 3.15).

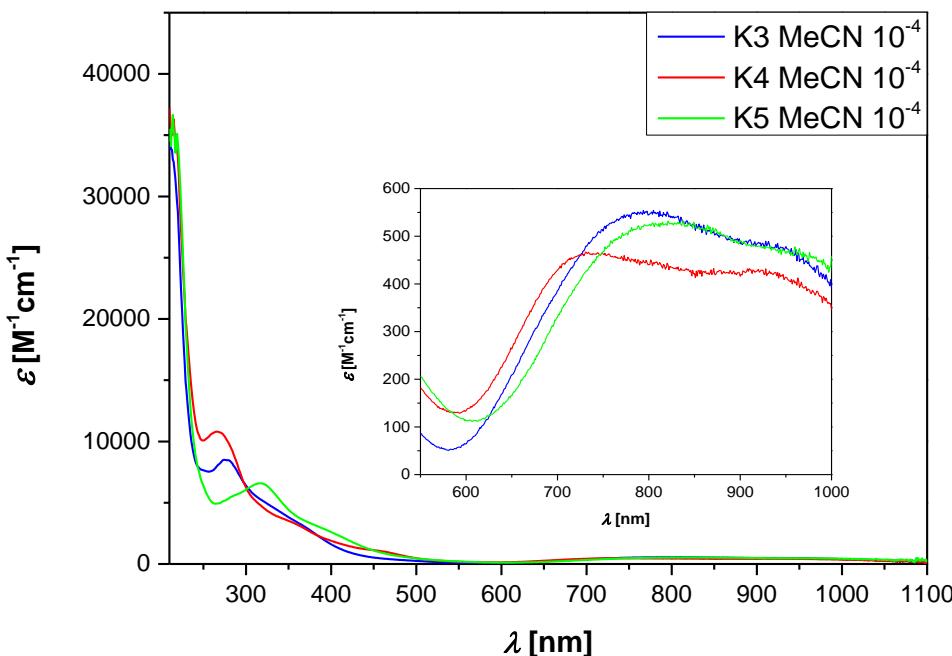


Abb. 3.15: UV/Vis-Spektren von **K3** (blau), **K4** (rot) und **K5** (grün)

Diese können $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergängen zugeordnet werden. Die Banden von 365 bis 455 nm mit Extinktionskoeffizienten von 1000 bis 10800 M⁻¹·cm⁻¹ gehören wahrscheinlich zu N(σ) \rightarrow Cu^{II}-LMCT-Übergängen. Die Absorptionsbanden von 730 bis 950 nm lassen sich aufgrund ihrer Extinktionskoeffizienten und ihrer Energie wahrscheinlich Cu(d) \rightarrow Cu(d)-Übergängen zuordnen. Die Messungen fanden in absoluten Acetonitril bei Raumtemperatur statt. Die untersuchte Acetonitrillösung wies eine Konzentration von 1·10⁻⁴ mol·L⁻¹ auf.

Die Tabelle 3.10 zeigt die beobachteten UV/Vis-Übergänge der Komplexe **K3**, **K4** und **K5**.

Tab. 3.10: UV/Vis-Übergänge der Komplexe **K3**, **K4** und **K5**

Komplex	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
K3	$\pi \rightarrow \pi^*$	265	10800
	N(σ) \rightarrow Cu ^{II} -LMCT	365	3600
	N(σ) \rightarrow Cu ^{II} -LMCT	455	1000
	Cu(d) \rightarrow Cu(d)	730	460
	Cu(d) \rightarrow Cu(d)	920	400
K4	$\pi \rightarrow \pi^*$	277	8500
	N(σ) \rightarrow Cu ^{II} -LMCT	365	3200
	Cu(d) \rightarrow Cu(d)	792	550
	Cu(d) \rightarrow Cu(d)	940	480
K5	$\pi \rightarrow \pi^*$	317	6600
	N(σ) \rightarrow Cu ^{II} -LMCT	400	2600
	Cu(d) \rightarrow Cu(d)	820	520
	Cu(d) \rightarrow Cu(d)	950	460

Die Emissionseigenschaften der Komplexe **K3**, **K4** und **K5** wurden mittels Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurden die Komplexe in Acetonitril gelöst und eine Lösung mit einer Konzentration von 1·10⁻⁴ mol/L hergestellt. Die drei Komplexe zeigen ein sehr ähnliches Emissionsverhalten. Die Anregungswellenlänge von **K3** betrug 275 nm und es konnte eine starke (372 nm) und zwei schwächere (475 und 525 nm) Emissionsbanden detektiert werden. Für den

Komplex **K4** wurde eine Anregungswellenlänge von 265 nm gewählt. Hierbei zeigte das Emissionsspektrum eine starke Emissionsbande bei ca. 400 nm. Bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm zeigt **K5** eine schwache Emissionsbande bei ca. 370 nm (Abb. 3.16).

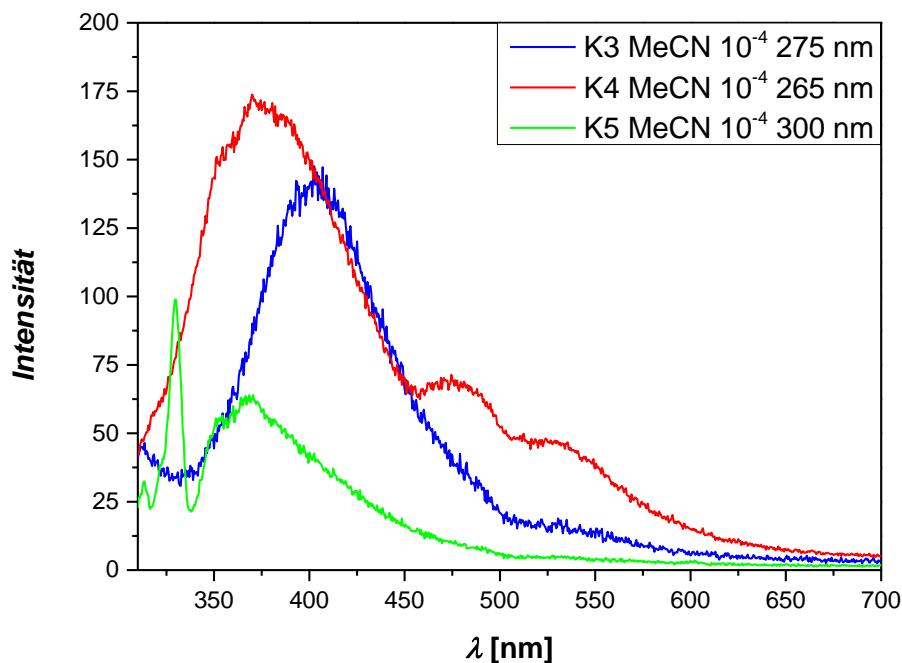


Abb. 3.16: Fluoreszenz-Spektren der halogenverbrückten Komplexe: **K3** (blau, $\lambda_{Ex} = 275$ nm), **K4** (rot, $\lambda_{Ex} = 265$ nm) und **K5** (grün, $\lambda_{Ex} = 300$ nm)

UV/Vis-Spektroskopie des Komplexsalzes **K6·2(OTf)**

Bei Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie des Komplexsalzes **K6·2(OTf)** können mehreren Charge-Transfer-Übergänge (Abb. 3.17) beobachtet werden. Die Messungen fanden in absoluten Acetonitril bei Raumtemperatur statt. Die untersuchte Acetonitrillösung wies eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ auf.

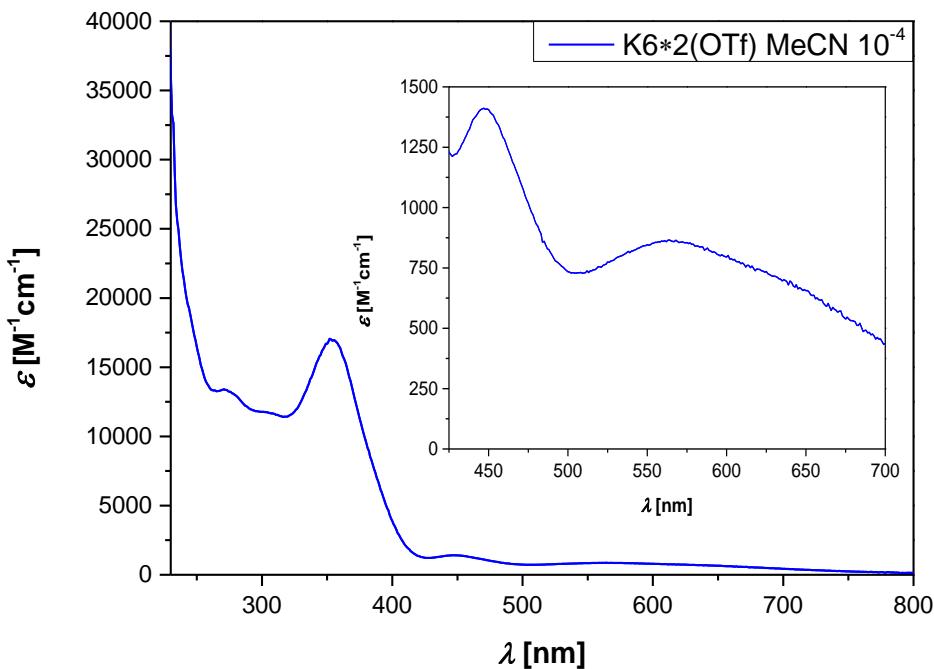


Abb. 3.17: UV/Vis-Spektrum von **K6·2(OTf)**

Die Tabelle 3.11 zeigt die beobachteten UV/Vis-Übergänge des Komplexsalzes **K6·2(OTf)**.

Tab. 3.11: UV/Vis-Übergänge des Komplexsalzes **K6·2(OTf)**

Komplex-salz	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
K6·2(OTf)	$\pi \rightarrow \pi^*$	277	13100
	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ -LMCT	305	11800
	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ -LMCT	352	16900
	$Cu(d) \rightarrow Cu(d)$	450	1400
	$Cu(d) \rightarrow Cu(d)$	565	900

Der Absorptionsbande bei 277 nm könnte ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang zugrunde liegen, was mit den hohen Extinktionskoeffizienten von 13100 M⁻¹·cm⁻¹ im Einklang steht. Für die Absorptionsbanden bei 305 und 352 nm kommen zwei $N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ -

LMCT-Übergänge in Frage. Es treten zusätzlich zwei weitere schwache Absorptionsbanden bei ca. 450 nm ($1400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und bei 565 nm ($900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf. Diese Übergänge lassen sich am ehesten zwei schwachen Cu(d)→Cu(d)-Übergängen zuordnen.

Die Emissionseigenschaften des Komplexsalzes **K6·2(OTf)** wurde anschließend untersucht. Hierbei wurden die erhaltenen Daten aus der UV/Vis-Spektroskopie herangezogen und die dort detektierten Absorptionsbanden auf Emissionen untersucht. Hierzu wurde das Komplexsalz in Acetonitril gelöst und eine Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ hergestellt. Als Anregungswellenlänge wurde 270 nm gewählt (Abb. 3.18).

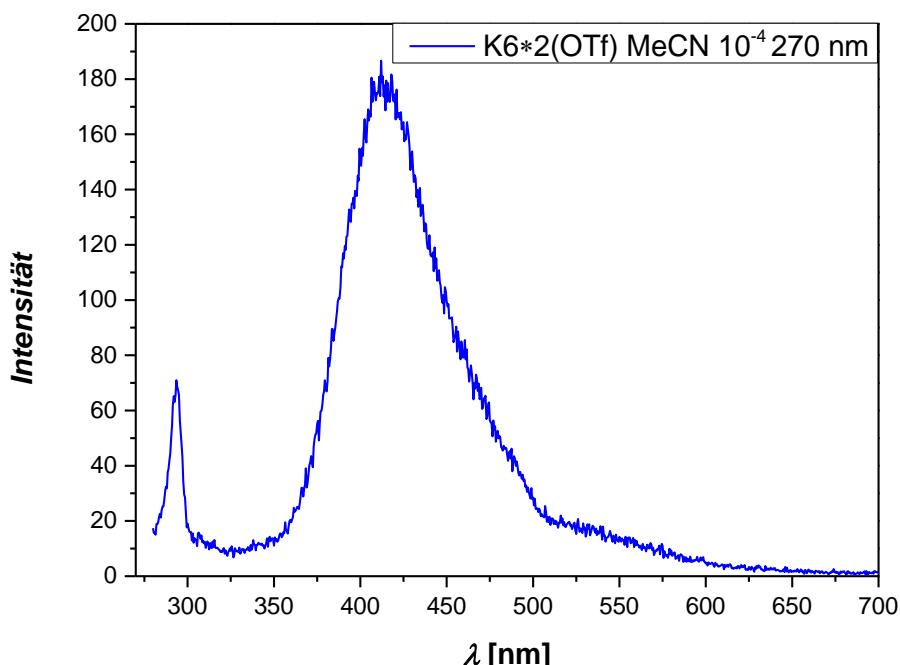


Abb. 3.18: Fluoreszenz-Spektrum von: **K6·2(OTf)** (blau, $\lambda_{\text{Ex}} = 270 \text{ nm}$)

Dabei zeigte das Komplexsalz eine intensive Emissionsbande bei 410 nm und eine schwächere Bande bei ca. 530 nm, die scheinbar etwas von der vorherigen Bande überlagert wird.

3.3.6 Vergleich der Emissionsspektren der Liganden und Komplexe

Es ist möglich die Emissionsspektren der Liganden **L1-OH** und **L2-OH** mit denen der Komplexe **K1** bis **K5** und dem Komplexsalz **K6-2(OTf)** zu vergleichen (Abb. 3.19). Dazu wurden die Liganden bei einer mittleren Detektorsensitivität und die Komplexe und das Komplexsalz bei einer hohen Detektorsensitivität gemessen. Die Konzentration betrug $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ und die Messungen wurden in Acetonitril durchgeführt. Die jeweiligen Anregungswellenlängen resultierten aus den beobachteten Absorptionsmaxima aus der UV/Vis-Spektroskopie.

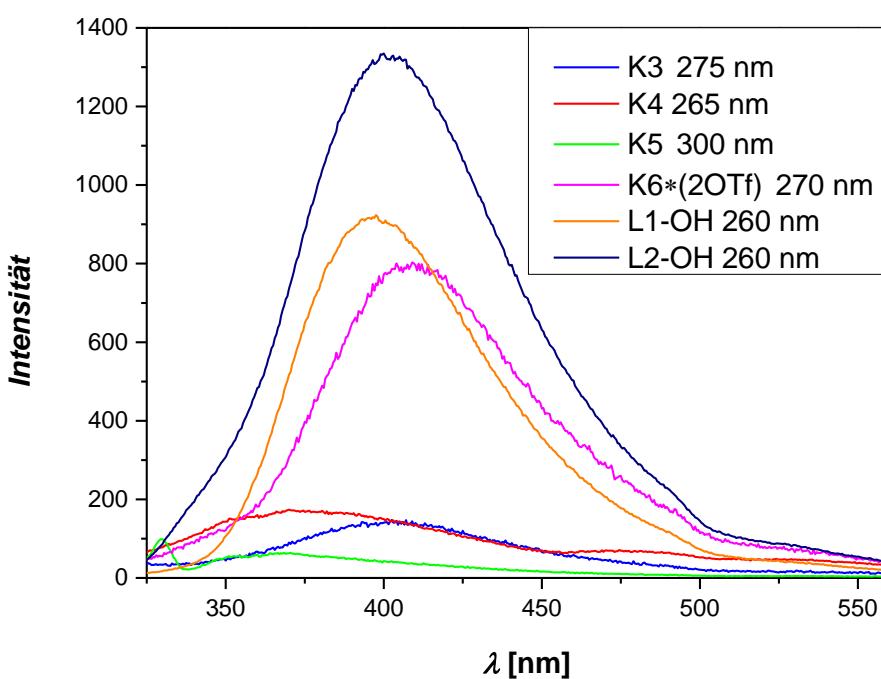


Abb. 3.19: Vergleich der Fluoreszenz-Spektren der Liganden und der Komplexe

Bei diesen Messungen ließ sich beobachten, dass die Emission der Liganden **L1-OH** und **L2-OH** bei gleicher Konzentration, annähernd gleicher Anregungswellenlänge und einer niedrigeren Detektorsensitivität dennoch eine höhere Intensität aufweisen als die Komplexe **K3** bis **K5**. Die Emissionsbanden der Liganden treten in einem Bereich von ungefähr 370 bis 410 nm auf (Abb. 3.19). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass vermutlich ein Elektron aus einem π -Orbital der Liganden in ein π^* -Orbital angeregt wird. In den Untersuchungen der Komplexe **K3** bis **K5** fallen diese Elektronen jedoch wahrscheinlich nur anteilig zurück in den Grundzustand. Die Fluoreszenz wird durch die Koordination im Komplex somit gequencht. Für die angeregten Elektronen bestehen somit mehrere Möglichkeiten. Die Elektronen könnten vom π^* -Orbital in ein freies Hybridorbital des Liganden oder des Kupfers zurückfallen und bei diesem Vorgang emittieren. Eine andere

Möglichkeit wäre, dass die angeregten Elektronen strahlungslos zurückfallen. Die dabei abgegebene Energie könnte in Schwingungszustände übertragen worden sein.

Auffällig ist, dass die Intensität der Emissionsbande des Komplexsalzes **K6-2(OTf)** annähernd so hoch ist wie die der Liganden. Da in diesem Komplex keine Halogenide koordiniert sind, kann das Quenching der Fluoreszenz in den Komplexen **K3** bis **K5** auch auf die Halogenide zurückzuführen sein.

3.4 Substituierter Triphenyl-Methanol-Ligand L3-OH

3.4.1 Synthetische Aspekte des Liganden L3-OH

Da die Synthese einkerniger Kupferkomplexe mit den Liganden $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_3\text{MeOH}$ (**L1-OH**) und $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_2(o\text{-SMe}^{Ph})\text{MeOH}$ (**L2-OH**) trotz Variation der verwendeten Kupfersalze nicht erfolgreich war, wurde die Synthese eines neuen Liganden angestrebt. Die vorangegangen Komplexierungsversuche zeigten, dass die Dimethylaminogruppen scheinbar schlechte Donoreigenschaften besitzen.

Daher wurde einer der zwei Phenylringe mit Dimethylaminogruppe durch einen Phenylring mit Methylthioethergruppe ausgetauscht. Dadurch soll erreicht werden, dass es zu keiner Verbrückung und damit Ausbildung eines zweikernigen Komplexes (viergliedriger Metalla-Heterozyclus) kommt. Die Synthese von $(o\text{-NMe}_2^{Ph})(o\text{-SMe}^{Ph})_2\text{MeOH}$ **L3-OH** erfolgte ausgehend von Methyl-*N,N*-Dimethylanthranilat. Dieses wurde im Verhältnis 1:2 mit einer zuvor hergestellten Grignard-Spezies aus Magnesium und 2-Bromo-Thioanisol (BTA) unter Schlenkbedingungen umgesetzt (Abb. 3.14).

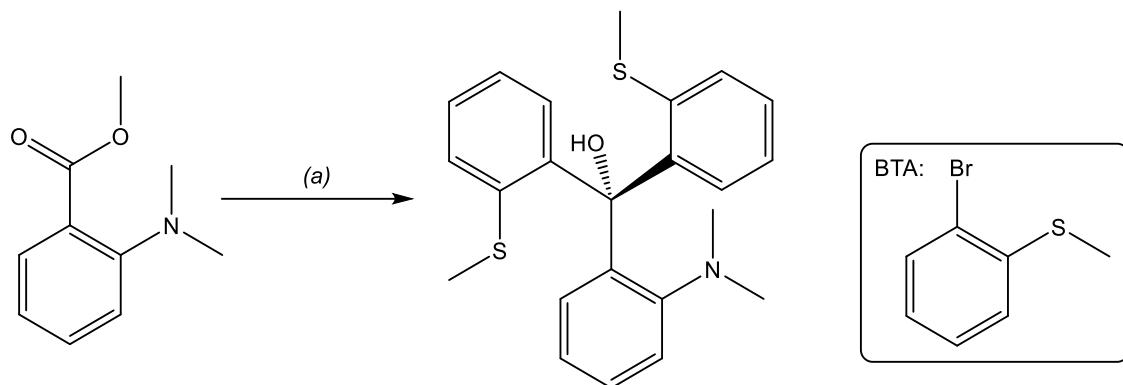


Abb. 3.20: Synthese von $(o\text{-NMe}_2^{Ph})(o\text{-SMe}^{Ph})_2\text{MeOH}$ (**L3-OH**)

(a) Mg, BTA, NH_4Cl , 12 h, RT

3.4.2 Molekülstruktur von (o-NMe₂^{Ph})(o-SMe^{Ph})₂MeOH L3-OH

Der tripodal tetradentate Ligand (o-NMe₂^{Ph})(o-SMe^{Ph})₂MeOH **L3-OH** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n. Die Dimethylaminogruppe weist eine stark verzerrte trigonal-planare Geometrie auf. Durch den Raumanspruch des freien Elektronenpaares am Stickstoff entspricht sie eher einer trigonal-pyramidalen Geometrie, was typisch ist für einen sp³-hybridisierten Stickstoff. Dies konnte auch bereits in den Liganden **L1-OH** und **L2-OH** beobachtet werden.^[145]

Für die Kristallisation wurde der Ligand **L3-OH** in Dichlormethan gelöst und anschließend über Gasphasendiffusion von Diethylether in Form gelber nadelförmigen Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

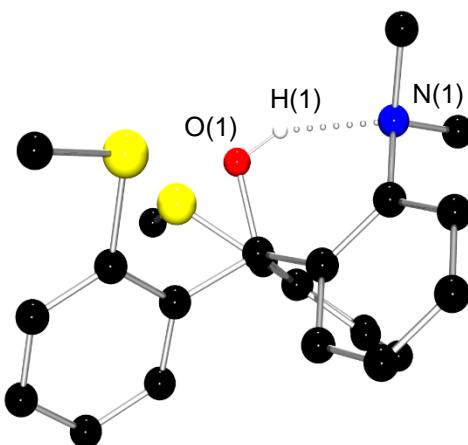


Abb. 3.21: Molekülstruktur im Kristall von **L3-OH** (ohne CH-Wasserstoffe)

Betrachtet man die C-N-Bindungslängen der Dimethylaminogruppen, so fällt auf das diese in allen drei Liganden (**L1-OH** bis **L3-OH**) nahezu gleich sind und in einem Bereich von 1.434(2) bis 1.470(2) Å liegen. Auch die Bindungswinkel weichen kaum voneinander ab. So liegen die C-N-C-Bindungswinkel alle in einem Bereich von 110.0(1) und 114.3(1)° (siehe Tab. 3.12). Das zentrale Kohlenstoffatom C(1) weist eine tetraedrische Geometrie auf. Im Mittel betragen die O-C(1)-C-Bindungswinkel in **L3-OH** 109.54° und entsprechen so sehr gut dem idealtypischen Tetraederwinkel (**L1-OH** 107.2° und **L2-OH** 108.8°). Zudem besitzt der Ligand **L3-OH** eine helikale Chiralität. Deren Achse verläuft durch die C(1)-O(1)-Bindung und es lassen sich die beiden Phenylringe mit Methylthioether-Substituenten ineinander überführen. In der folgenden Tabelle 3.12 sind einige wichtige ausgewählte Strukturparameter der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** aufgeführt.

Tab. 3.12: Ausgewählte Strukturparameter der Liganden **L1-OH**^[145], **L2-OH**^[145] und **L3-OH**

Ligand	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
L1-OH	N(1)-C(16)	1.454(2)	C(16)-N(1)-C(17)	112.3(1)
	N(1)-C(17)	1.469(2)	C(16)-N(1)-C(18)	112.3(1)
	N(1)-C(18)	1.470(2)	C(17)-N(1)-C(18)	110.8(1)
	N(2)-C(26)	1.438(2)	C(26)-N(2)-C(27)	113.0(1)
	N(2)-C(27)	1.450(2)	C(26)-N(2)-C(28)	114.3(1)
	N(2)-C(28)	1.457(2)	C(27)-N(2)-C(28)	110.3(1)
	N(3)-C(36)	1.441(2)	C(36)-N(3)-C(37)	114.0(1)
	N(3)-C(37)	1.456(2)	C(36)-N(3)-C(38)	112.0(1)
	N(3)-C(38)	1.463(2)	C(37)-N(3)-C(38)	111.6(1)
	O(1)-C(1)	1.431(2)	O(1)-C(1)-C(11)	109.6(1)
	N(1) ... H(1)	1.947	O(1)-C(1)-C(21)	103.0(1)
	O(1)-H(1)	0.840	O(1)-C(1)-C(31)	108.8(1)
			O(1)-H(1) ... N(1)	143.1
L2-OH	N(1)-C(16)	1.449(4)	C(16)-N(1)-C(17)	111.4(3)
	N(1)-C(17)	1.436(5)	C(16)-N(1)-C(18)	111.4(3)
	N(1)-C(18)	1.475(5)	C(17)-N(1)-C(18)	111.3(3)
	N(2)-C(26)	1.458(5)	C(26)-N(2)-C(27)	113.3(3)
	N(2)-C(27)	1.466(5)	C(26)-N(2)-C(28)	114.1(3)
	N(2)-C(28)	1.458(5)	C(27)-N(2)-C(28)	110.0(3)
	S(1)-C(7)	1.784(4)	O(1)-C(1)-C(2)	109.2(3)
	S(1)-C(8)	1.795(4)	O(1)-C(1)-C(11)	105.7(3)
	O(1)-C(1)	1.426(4)	O(1)-C(1)-C(21)	111.5(3)
	N(1) ... H(1)	1.917	C(7)-S(1)-C(8)	102.6(2)
	O(1)-H(1)	0.820	O(1)-H(1) ... N(1)	149.1
L3-OH	S(1)-C(26)	1.774(2)	C(26)-S(1)-C(27)	102.1(1)
	S(1)-C(27)	1.798(2)	C(36)-S(2)-C(37)	102.2(1)
	S(2)-C(36)	1.777(2)	C(16)-N(1)-C(17)	113.9(2)
	S(2)-C(37)	1.802(2)	C(16)-N(1)-C(18)	112.9(2)
	O(1)-C(1)	1.424(2)	C(17)-N(1)-C(18)	110.7(2)
	N(1)-C(16)	1.456(3)	O(1)-C(1)-C(11)	110.3(2)
	N(1)-C(17)	1.466(3)	O(1)-C(1)-C(21)	112.2(2)
	N(1)-C(18)	1.467(3)	O(1)-C(1)-C(31)	106.1(2)
	N(1) ... H(1)	1.896	O(1)-H(1) ... N(1)	146.0
	O(1)-H(1)	0.840		

Zusätzlich wurde auch im Liganden **L3-OH** die in NMR-Untersuchungen (siehe Kap. 3.3.3) postulierte N...HO-Wasserstoffbrückenbindung durch diese Röntgenbeugungsexperimente bestätigt. Die Bindungslänge der Brücke ist mit 1.896 Å kürzer als die der Liganden **L1-OH** und **L2-OH** (1.947 bzw. 1.917 Å). Vor der Annahme, dass es zu einem Austausch der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung, zwischen den Dimethylaminogruppen kommt, ist eine Tendenz zu erkennen. So scheint die Bindung kürzer zu werden, je weniger Dimethylaminogruppen mit dem Wasserstoff wechselwirken können. Dadurch ist der einzelne Stickstoff N(1) in

L3-OH stärker an der an der Bindung beteiligt und die Bindung wird kürzer und stabiler.

Die durch Röntgenbeugung erhaltenen Daten der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** lassen sich mit denen von *Pozharskii et al.* vergleichen. Die synthetisierten Triaryl-Methanol- und Biphenyl-Methanol-Derivate wurden von *Pozharskii et al.* kristallisiert und beschrieben. In NMR-Untersuchungen ist auch hier eine N...HO-Wasserstoffbrückenbindung zu beobachten. Die H-N-Bindungslängen variieren für alle Verbindungen in einem Bereich von 1.74 bis 2.03 Å. Auch der O-H...N-Bindungswinkel unterliegt einer großen Variation. So liegen sie in einem Bereich von 143.1 bis 162°. In der folgenden Tabelle 3.14 werden diese Bindungslängen und Winkel aufgeführt und können verglichen werden.

Tab. 3.13: Strukturparameter von Verbindungen mit N...HO-Brückenbindung

Verbindung	N-H-Bindungslänge [Å]	O-H...N-Bindungswinkel [°]
L1-OH	1.95	143
L2-OH	1.92	149
L3-OH	1.90	146
A	1.82	146
B	1.74	152
C	1.79	154
D	1.90	145
E	2.03	162

3.4.3 NMR-Spektroskopie des Liganden L3-OH

Auch der Ligand **L3-OH** wurde mit NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 3.22), wobei dieser wie **L2-OH** (vgl. Abb. 3.3) interessante Relaxationseffekte zeigte.

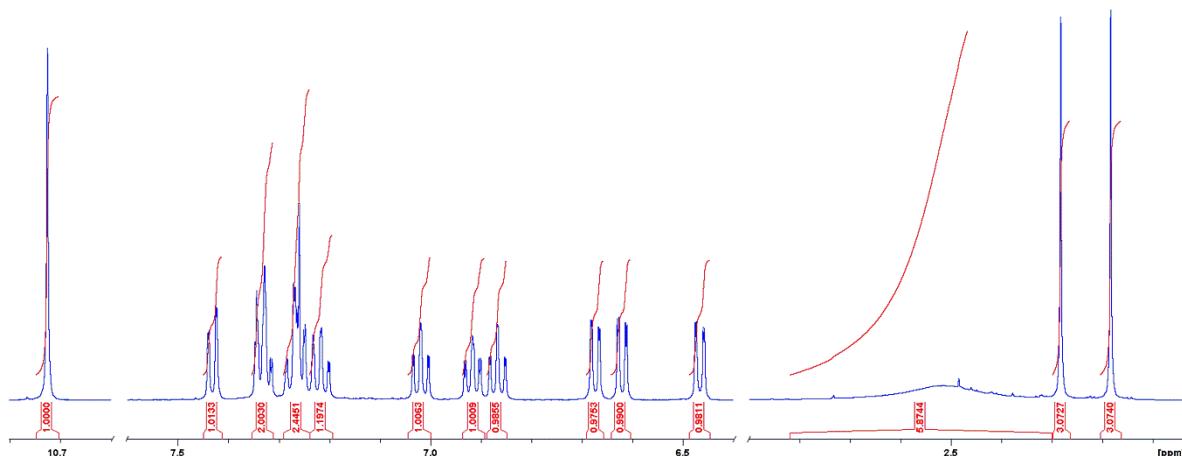


Abb. 3.22: ^1H -NMR-Spektrum von **L3-OH** bei 303 K

Die Signale der Protonen der Methylgruppen des Stickstoffes zeigten hier im ^1H -NMR-Spektrum eine breite Bande bei etwa 2.51 ppm (Abb. 3.23).

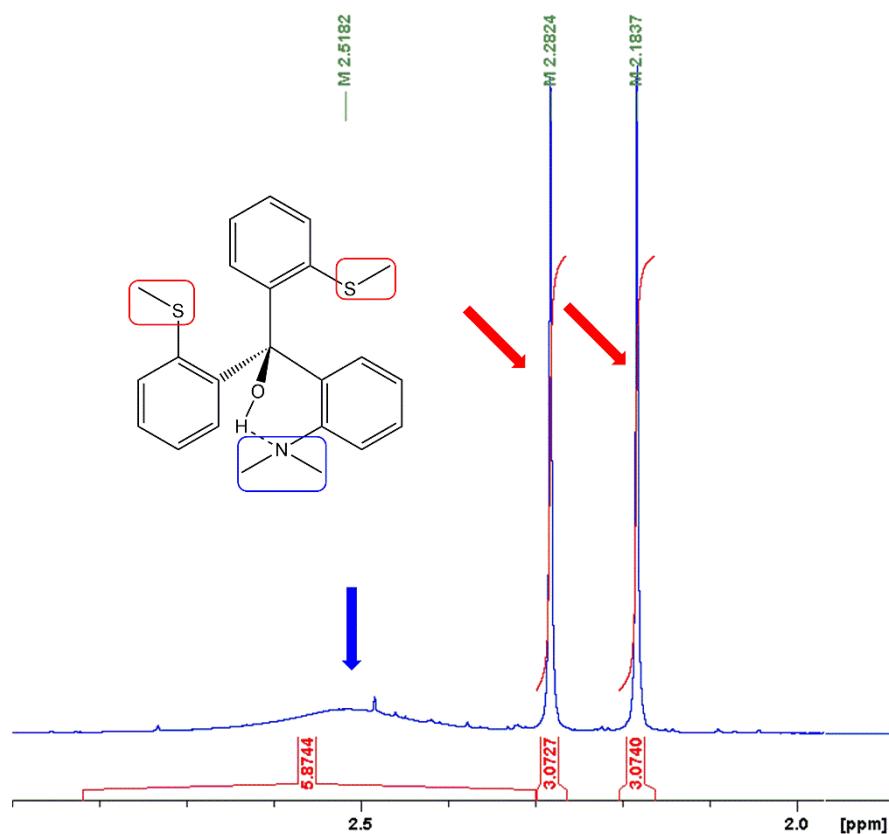


Abb. 3.23: ^1H -NMR-Spektrum von **L3-OH** aliphatischer Bereich in Chloroform-d₁ bei 303 K

Dies lässt sich mit einer eingeschränkten Drehbarkeit der Dimethylaminogruppe erklären. Denn wie in **L1-OH** und **L2-OH** kann sich auch in **L3-OH** eine N...HO-Wasserstoffbrückenbindung ausbilden. Diese hindert die Dimethylaminogruppe und den Phenylring an ihrer Rotation. Die Signale im aliphatischen Bereich lassen sich somit eindeutig zuordnen (siehe Abb. 3.23). Ebenso sind die Phenylringe mit den substituierten Methylthioether in ihrer freien Drehbarkeit eingeschränkt. Dies ist im ^1H -NMR-Spektrum in Chloroform-d₁ gut zu erkennen, da die Methylprotonen dieser Funktionen im zeitlichen Mittel des NMR nicht chemisch äquivalent sind und es zu zwei separaten Signalen kommt (Abb. 3.23). Dieser Effekt wird auch als Anisotropie bezeichnet.

Führt man die Messung in Dimethylsulfoxid-d₆ bei 100°C durch, so zeigt sich, dass bedingt durch die höhere Temperatur die Rotation der Phenylringe mit Thioetherfunktion nun wieder so schnell ist, dass die beiden Signale der Methylgruppen zu einem leicht verbreiterten Signal zusammenfallen (Abb. 3.24).

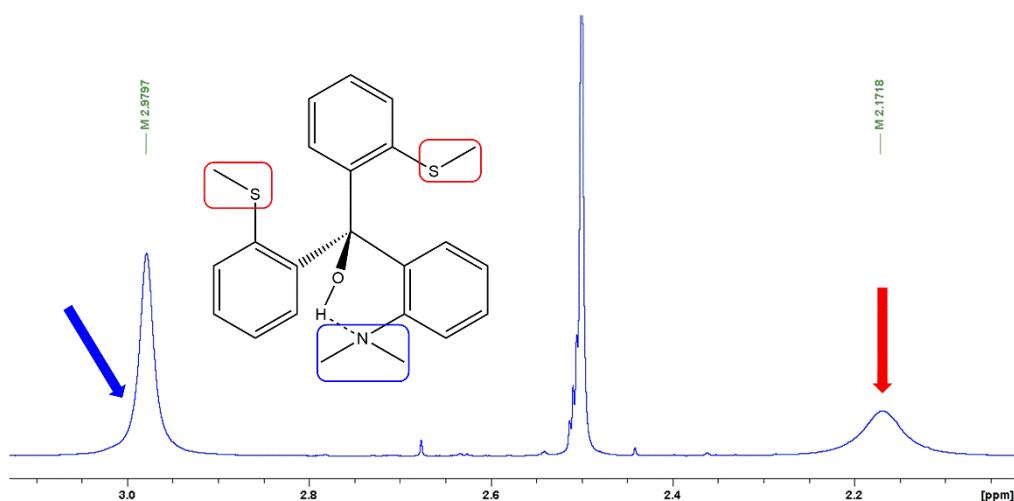


Abb. 3.24: ^1H -NMR-Spektrum von **L3-OH** aliphatischer Bereich in Dimethylsulfoxid-d₆ bei 373 K

Die Signale der Protonen des Phenylrings mit Dimethylaminogruppe sind anders als die Methylprotonen scharf und nicht verbleiert, sodass hier der Effekt der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung scheinbar nur die Methylprotonen des Stickstoffs betrifft (siehe Abb. 3.25). Die Signale waren so gut aufgelöst, dass einzelne Doppeldoublets und Doppeltripletts den jeweiligen aromatischen Systemen zugeordnet werden konnten und ebenso die Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten (siehe Kap. 10).

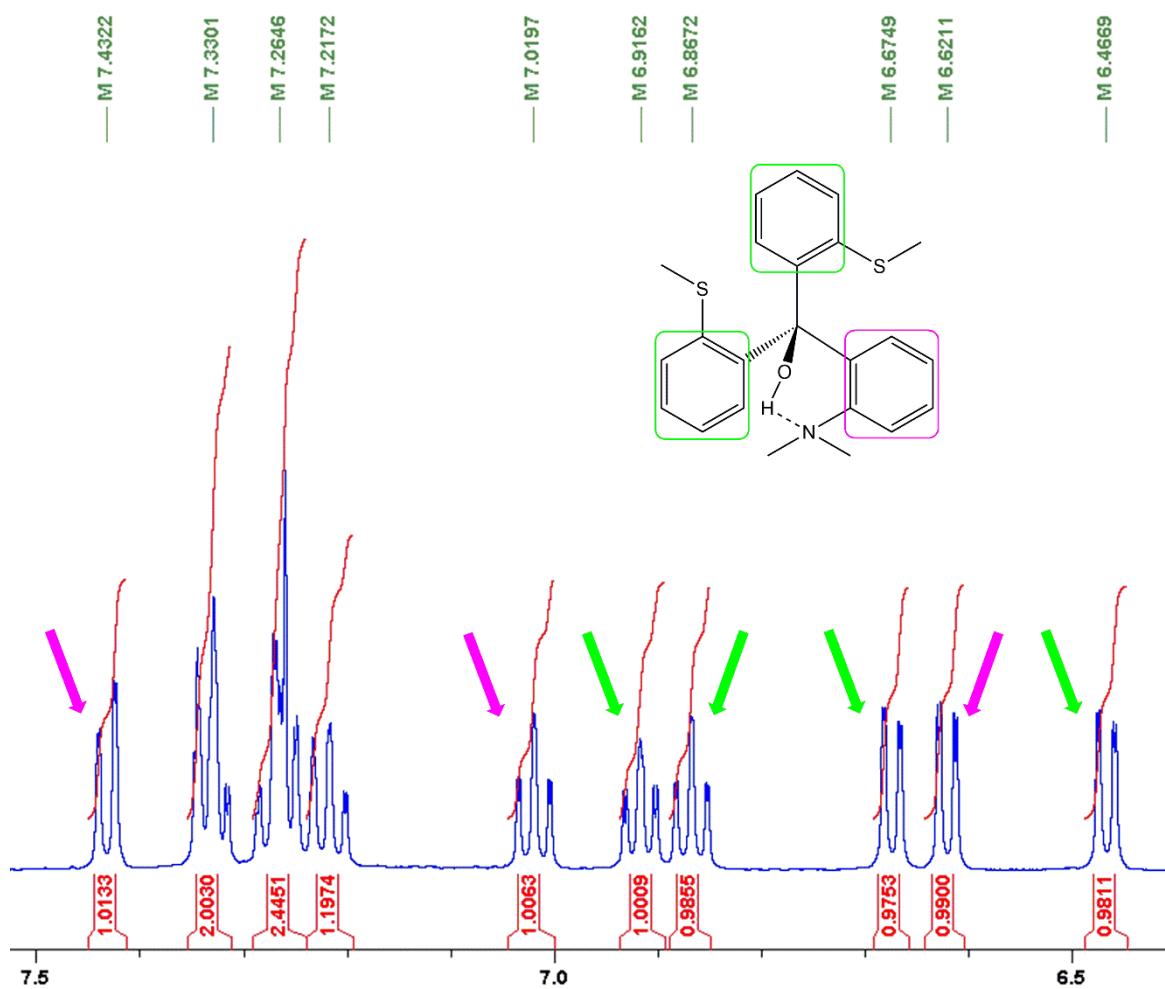


Abb. 3.25: ^1H -NMR-Spektrum von L3-OH aromatischer Bereich bei 303 K

Auch das Singulett des Protons der Hydroxygruppe, welches durch die Ausbildung der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung zu tiefen Feld verschoben wurde, zeigt ein scharfes Signal im ^1H -NMR-Spektrum und ist somit ebenfalls nicht von dem Effekt betroffen (Abb. 3.26). Die Verschiebung zu 10.73 ppm resultiert aus der Entschirmung des Protons durch den Einfluss der elektronegativen Atome Sauerstoff und Stickstoff.

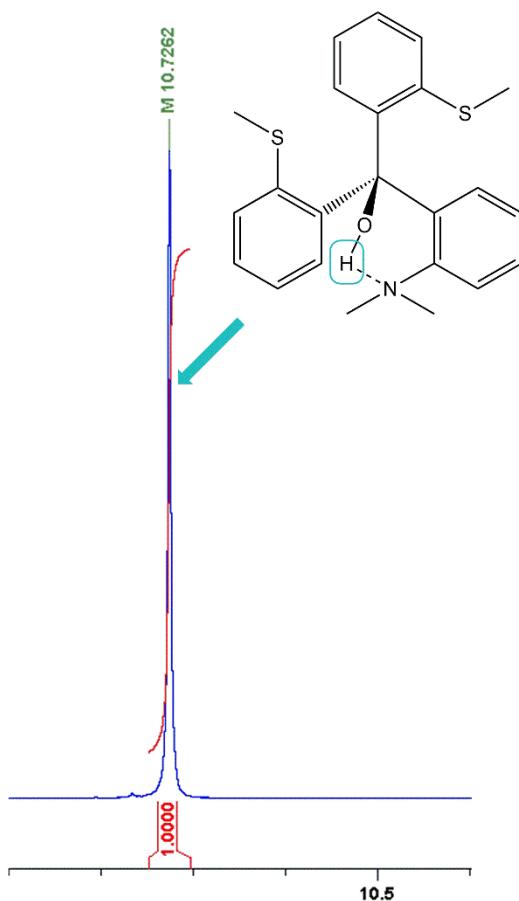


Abb. 3.26: ¹H-NMR-Spektrum von **L3-OH** tiefes Feld bei 303 K

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 3.27) konnte keine Verbreiterung der Signale beobachtet werden.

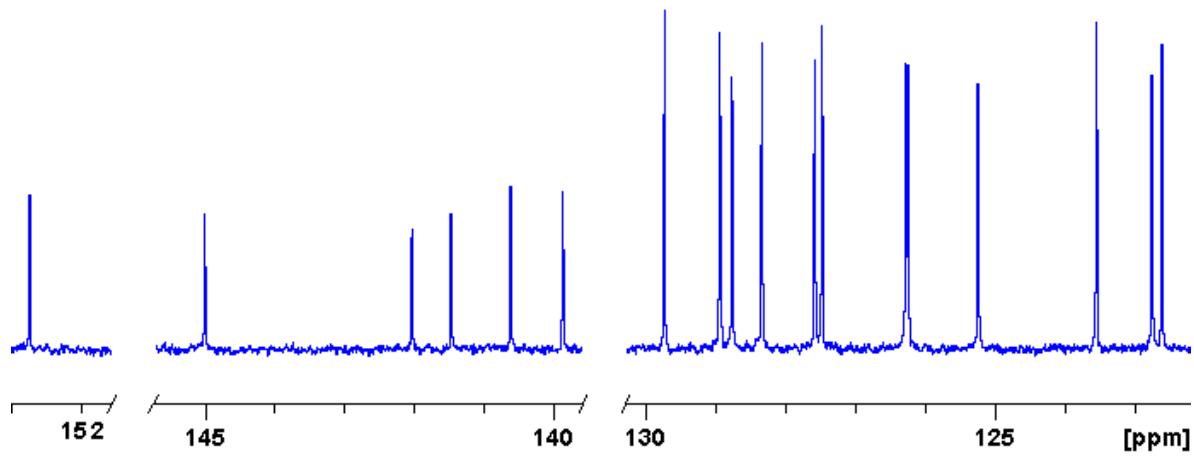


Abb. 3.27: ¹³C-NMR-Spektrum von (o-NMe₂^{Ph})(o-SMe₂^{Ph})₂MeOH **L3-OH** bei 303 K

Die chemischen Verschiebungen der Singulets der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung der Liganden **L1-OH**, **L2-OH** und **L3-OH** lassen sich mit denen bereits literaturbekannter und substituierter Triaryl-Methanol- und Biphenyl-Methanol-

Derivaten vergleichen (Abb. 3.28). *Pozharskii et al.* konnten bei den Untersuchungen dieser Systeme ebenfalls die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beobachten.^[155-156]

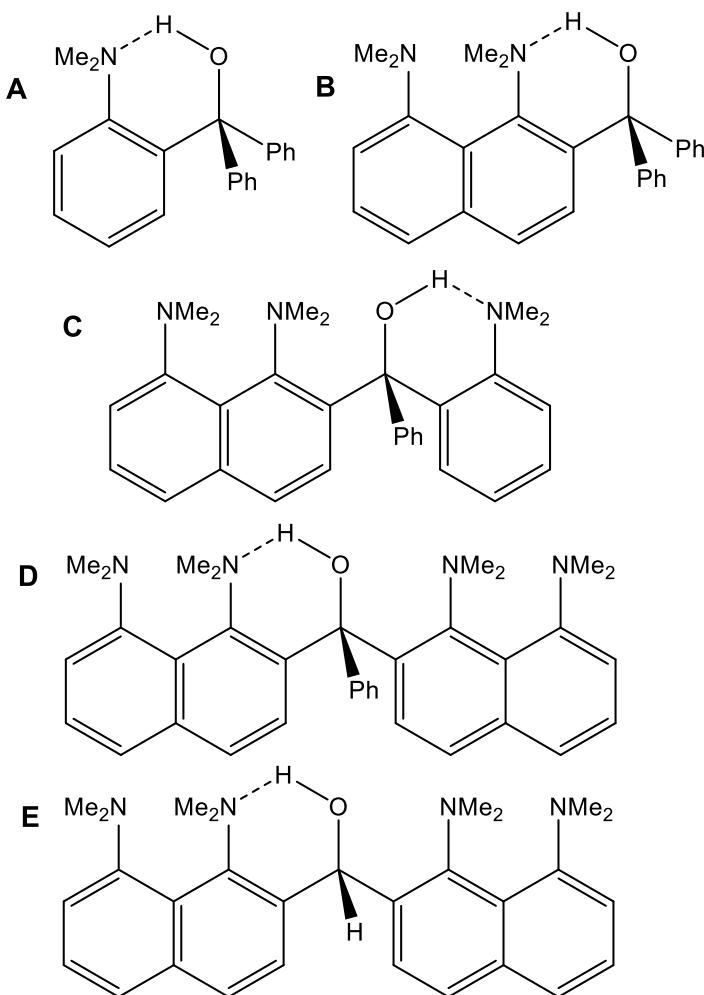


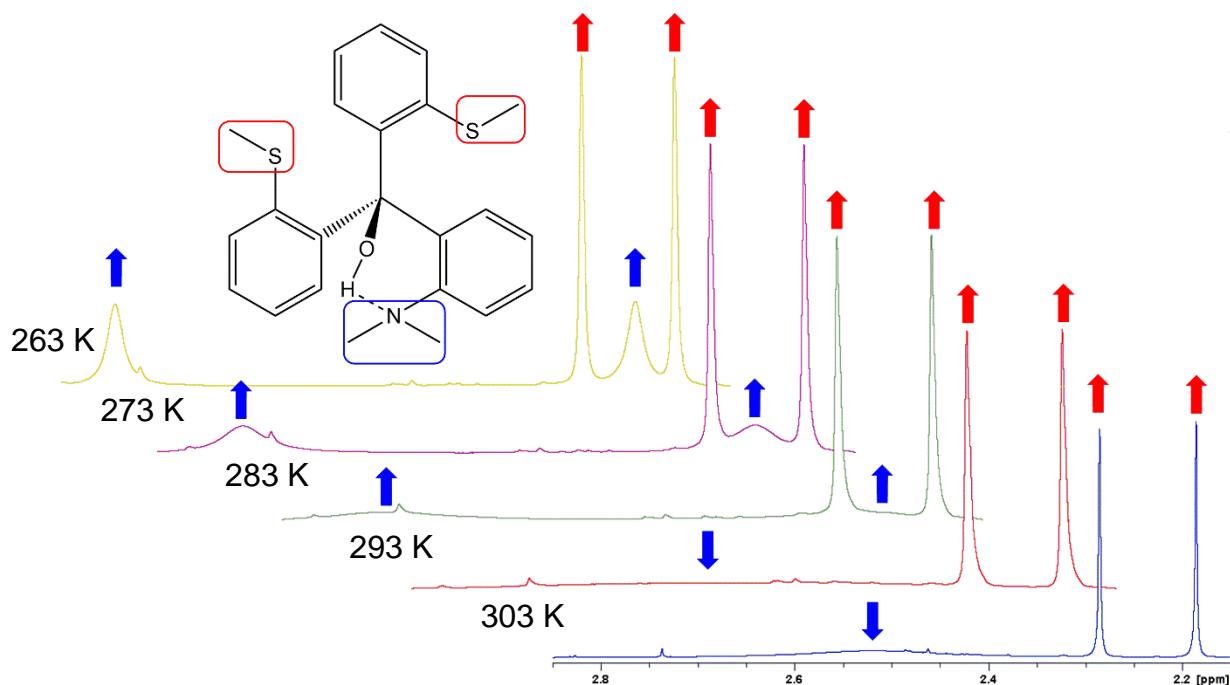
Abb. 3.28: Übersicht der untersuchten Verbindungen von *Pozharskii et al.*^[155-156]

Vergleicht man die in den ^1H -NMR-Spektren der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** auftretenden chemischen Verschiebungen mit denen von *Pozharskii et al.*, so lässt sich erkennen, dass diese sehr gut mit diesen übereinstimmen. Die Singulets der Protonen der Hydroxygruppen sind bis auf **E** alle zu tiefem Feld verschoben. Die chemischen Verschiebungen variieren in einem Bereich von 5.36 bis 10.78 ppm. Der Wert der chemischen Verschiebung von **E** beträgt 5.36 ppm. Vermutlich hängt dies damit zusammen, dass die Verbindung lediglich zwei aromatische Ringe besitzt. Die beobachteten chemischen Verschiebungen der Verbindungen von *Pozharskii et al.* und der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** sind in Tabelle 3.14 aufgelistet.

Tab. 3.14: Übersicht der chemischen Verschiebungen der OH-Signale^[145;155-156]

Verbindung	T [°C]	δ [ppm] in CDCl_3
L1-OH	20	9.79
L2-OH	20	10.47
L3-OH	20	10.78
A	20	9.80
B	25	10.56
C	30	10.22
D	20	10.78
E	20	5.36

Es zeigte sich bisher in **L2-OH**, dass es zu einer Verkürzung des FID (Free Induction Decay) kommt und die Signale der Protonen der Methylgruppen am Stickstoff verbreitert werden (siehe Kap. 3.2.2). Im ^1H -NMR-Spektrum des rein stickstoffhaltigen Liganden **L1-OH** ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Erst bei einer Tieftemperaturmessung von ^1H -NMR-Spektren von **L3-OH** bis -10°C zeigt sich der gleiche Effekt, wie er auch im Liganden **L2-OH** auftritt (Abb. 3.29).

**Abb. 3.29:** ^1H -NMR-Tieftemperaturmessung von **L3-OH** in CDCl_3

Durch die Erniedrigung der Temperatur wird der Austausch der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung zwischen den einzelnen Stickstoffatomen verlangsamt. Es kommt bei einem sehr schnellen Austausch (wie in **L1-OH**) oder einer Verlangsamung des Austausches (Tieftemperaturmessungen von **L2-OH** und **L3-OH**) bis nahe zum

Stillstand, zu scharfen Signalen der Methylprotonen. Es verschwindet bei **L3-OH** die breite Bande bei 2.51 ppm und das Signal spaltet zu zwei schmaleren und spitzeren Singulets bei 2.24 und 2.78 ppm auf. Die Singulets der Methylprotonen der Thioetherfunktion werden ebenfalls spitzer und schmäler.

3.4.4 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie des Liganden L3-OH

In UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen des neuen Liganden **L3-OH** zeigte dieser $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die Messung fand in absolutem Acetonitril bei Raumtemperatur und einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$ statt. (Abb. 3.30). Zum Vergleich wurden die Spektren der beiden Liganden **L1-OH** und **L2-OH** herangezogen.

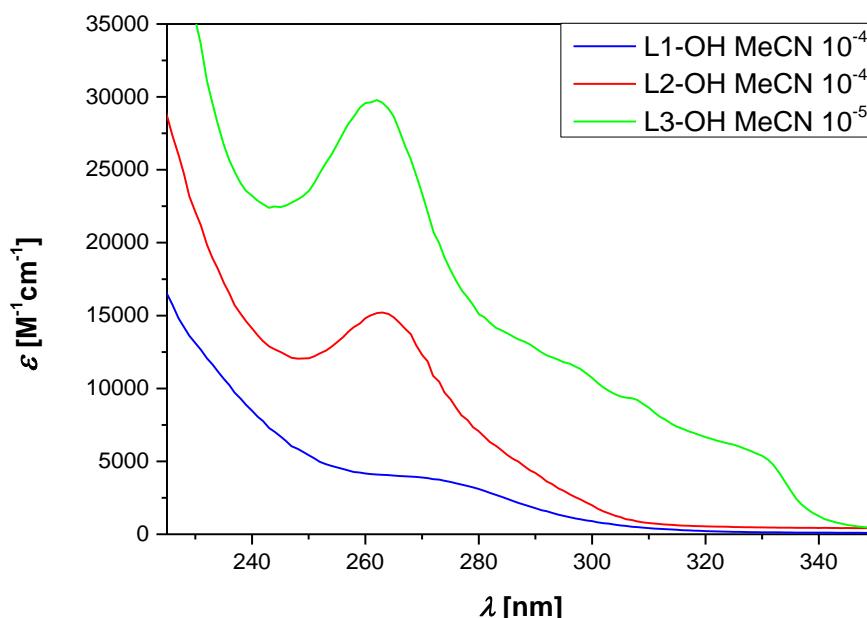


Abb. 3.30: UV/Vis-Spektrum von **L1-OH** (blau), **L2-OH** (rot) und **L3-OH** (grün)

Durch die aromatischen Phenylringe können im UV/Vis-Spektrum starke $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge beobachtet werden. Diese treten im Bereich von 262 und 328 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von 5500 und 29800 M $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$ auf (Tab. 3.15).

Tab. 3.15: UV/Vis-Übergänge von **L3-OH**

Ligand	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [M $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$]
L3-OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	262	29800
	$\pi \rightarrow \pi^*$	298	11300
	$\pi \rightarrow \pi^*$	308	9200
	$\pi \rightarrow \pi^*$	328	5500

Weiter wurden die Emissionseigenschaften von **L3-OH** untersucht. Hierzu wurde der Ligand **L3-OH** in Acetonitril gelöst ($1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹). Diese Lösung wurde mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Ex} = 260$ nm angeregt und die Emission detektiert (Abb. 3.31).

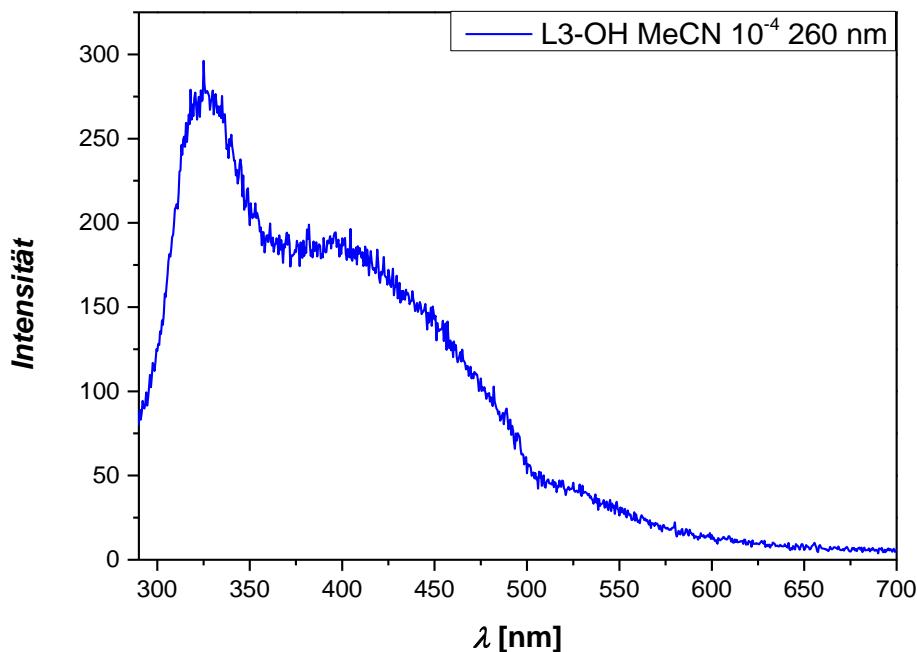


Abb. 3.31: Fluoreszenz-Spektrum von **L3-OH** ($\lambda_{Ex} = 260$ nm) in MeCN

Das Spektrum zeigt drei Emissionsmaxima bei etwa 325, 395 und 525 nm. Es ist möglich, dass hier ein angeregtes Elektron aus einem π^* -Orbital über mehrere Energieniveaus zurück in den Grundzustand fällt, wobei es Licht emittiert.

3.4.5 Kupferkomplexe mit dem Liganden L3-OH

$[Cu(HL3-O)Cl_2]$ K8

Mit dem Liganden **L3-OH** konnte ein Kupferkomplex erhalten werden. Der Ligand **L3-OH** wurde in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid und Kupfer(II)-Chlorid umgesetzt. Es konnten Kristalle erhalten und die Molekülstruktur im Kristall aufgeklärt werden. Der Komplex $[Cu(HL3-O)Cl_2]$ **K8** ist ein einkerniger Kupfer(II)-Komplex (Abb. 3.32), bei dem die vorher beobachtete Ausbildung von viergliedrigen Metalla-Heterozyklen (**K1** bis **K5**) ausblieb.

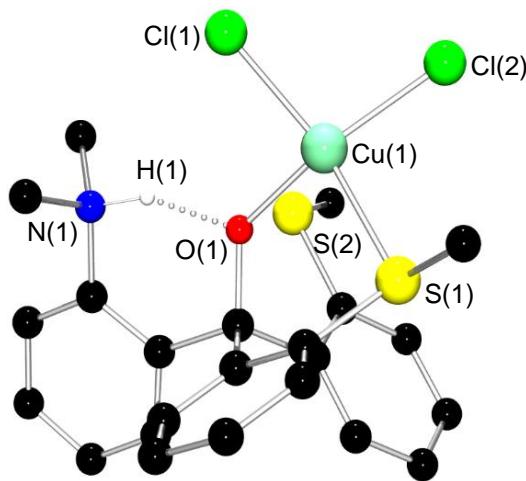


Abb. 3.32: Molekülstruktur im Kristall von **K8** (ohne CH-Wasserstoffe)

Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ zusammen mit einem Molekül Acetonitril aus. Das Kupfer(II)-Atom ist vierfach koordiniert und es sind zwei terminale Chloratome gebunden. Ebenfalls wird es durch eine der zwei Methylthioetherfunktionen und dem Sauerstoff des Liganden umgeben. Somit bestehen durch die zwei terminalen Chloride und den Sauerstoff drei negative Ladungen. Das Kupfer(II)-Atom liefert zwei positive Ladungen, wodurch sich eine Ladungsdifferenz von -1 ergibt. Es konnte ein Proton am Stickstoff der Dimethylaminogruppe gefunden werden. Dieses sorgt für den Ladungsausgleich und bildet darüber hinaus, wie im Liganden **L3-OH**, auch im entsprechenden Komplex **K8** eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass das Proton am Sauerstoff lokalisiert ist. Jedoch deutet die Cu-O-Bindungslänge mit 1.890(2) Å auf einen deprotonierten Sauerstoff hin. Das Kupferatom könnte darüber hinaus auch in der Oxidationsstufe +III vorliegen. Allerdings sprechen hier die etwas längeren Bindungslängen eher für Kupfer(II).

Das Stickstoffatom weist mit seinen Kohlenstoffatomen und dem Proton der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung eine trigonal-pyramidalen Geometrie auf. Die Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Atoms ist stark verzerrt quadratisch-planar. Berechnet man den τ_4 -Wert nach Gl. 3.2, so zeigt sich, dass dieser mit 0.378 kleiner als 0.5 ist und somit dieses Ergebnis bestätigt wird.

Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Ebenen um das Kupfer(II)-Atom im Komplex variieren für **K8** in einem Bereich von 88.5(1) bis 98.9°(1) (Tab. 3.16).

Tab. 3.16: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K8**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K8	Cu(1)-O(1)	1.890(2)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	156.5(1)
	Cu(1)-Cl(1)	2.218(1)	O(1)-Cu(1)-Cl(2)	90.7(1)
	Cu(1)-Cl(2)	2.250(1)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	98.9(1)
	Cu(1)-S(1)	2.360(1)	O(1)-Cu(1)-S(1)	88.5(1)
	S(1)-C(16)	1.782(3)	Cl(1)-Cu(1)-S(1)	93.4(1)
	S(1)-C(17)	1.802(3)	Cl(2)-Cu(1)-S(1)	150.2(1)
	S(2)-C(26)	1.776(3)	C(16)-S(1)-C(17)	103.7(2)
	S(2)-C(27)	1.803(4)	C(16)-S(1)-Cu(1)	101.2(1)
	O(1)-C(1)	1.420(3)	C(17)-S(1)-Cu(1)	108.2(1)
	O(1)…H(1)	1.542	C(26)-S(2)-C(27)	102.3(2)
	N(1)-H(1)	0.930	C(1)-O(1)-Cu(1)	130.3(2)
			O(1)…H(1)-N(1)	149.4

Die Cu(1)-S(1)-Bindungslänge beträgt 2.360(1) Å und ist somit kürzer als in den Komplexen **K2** und **K4**, was den Erwartungen entspricht, da diese eine fünften Koordinationspartner besitzen. Die Cu-Cl-Bindungslängen betragen in **K8** 2.218(1) und 2.250(1) Å und sind somit gut mit denen der terminalen Chloratome in den Komplexen **K1** bis **K4** vergleichbar. Die Cu-O-Bindungslänge ist ebenfalls nahezu identisch mit denen in den Komplexen **K1** bis **K5**. Die O(1)-H(1)-Bindungslänge der ausgebildeten intramolekularen O…HN-Wasserstoffbrückenbindung beträgt 1.621 Å und der ausgebildete Winkel 149.4°.

3.4.6 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie des Komplexes K8

Das Absorptionsspektrum des Komplexes **K8** ähnelt denen der Komplexe **K3** bis **K5**. Dabei sind mehreren Charge-Transfer-Übergänge zu beobachten (Abb. 3.33). Die Messungen fanden in absoluten Acetonitril bei Raumtemperatur und bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ statt.

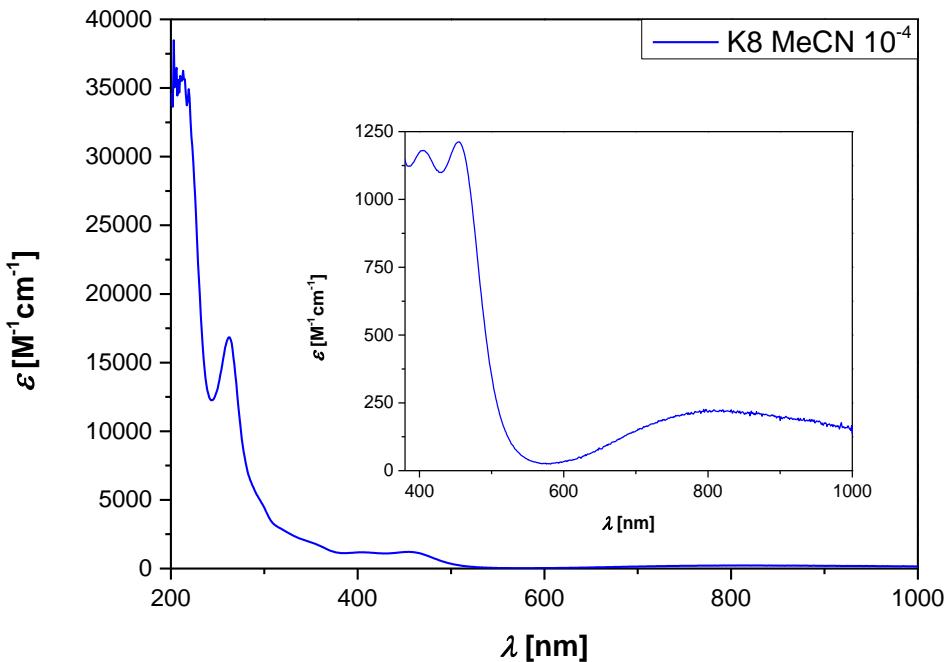


Abb. 3.33: UV/Vis-Spektrum von **K8**

Die Absorptionsbande bei 262 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von etwa $8500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ könnte einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang zugeordnet werden (Tab. 3.17).

Tab. 3.17: UV/Vis-Übergänge des Komplexes **K8**

Komplex	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
K8	$\pi \rightarrow \pi^*$	262	16600
	$\pi \rightarrow \pi^*$	298	4700
	$\pi \rightarrow \pi^*$	340	2100
	$\text{S}(\sigma, \pi) \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{-LMCT}$	405	1200
	$\text{S}(\sigma, \pi) \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{-LMCT}$	455	1200
	$\text{Cu(d)} \rightarrow \text{Cu(d)}$	800	200

Die Absorptionsbanden bei 298 und 340 nm mit Extinktionskoeffizienten von 4700 bzw. $2100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ stimmen gut mit einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang überein. Es treten zwei weitere schwache Absorptionsbanden bei ca. 405 nm ($1200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und bei 455 nm ($1200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf. Diese Übergänge lassen sich am ehesten zwei $\text{S}(\sigma, \pi) \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{-LMCT}$ -Übergängen zuordnen. Zusätzlich ist auch ein schwacher $\text{Cu}(\text{d}) \rightarrow \text{Cu}(\text{d})$ -Übergang bei 800 nm zu beobachten mit einem kleinen Extinktionskoeffizienten von etwa $200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Die Emissionseigenschaften des Komplexes **K8** wurden mittels Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht (Abb. 3.34). Hierzu wurde die im Voraus durchgeführte Untersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie herangezogen. Die dort detektierten Absorptionsbanden wurden auf Emissionen untersucht. Dabei wurden der Komplex in Acetonitril gelöst und eine Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ hergestellt. Der Komplex zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 260 nm zwei stärkere Emissionsbanden bei etwa 350 und 490 nm.

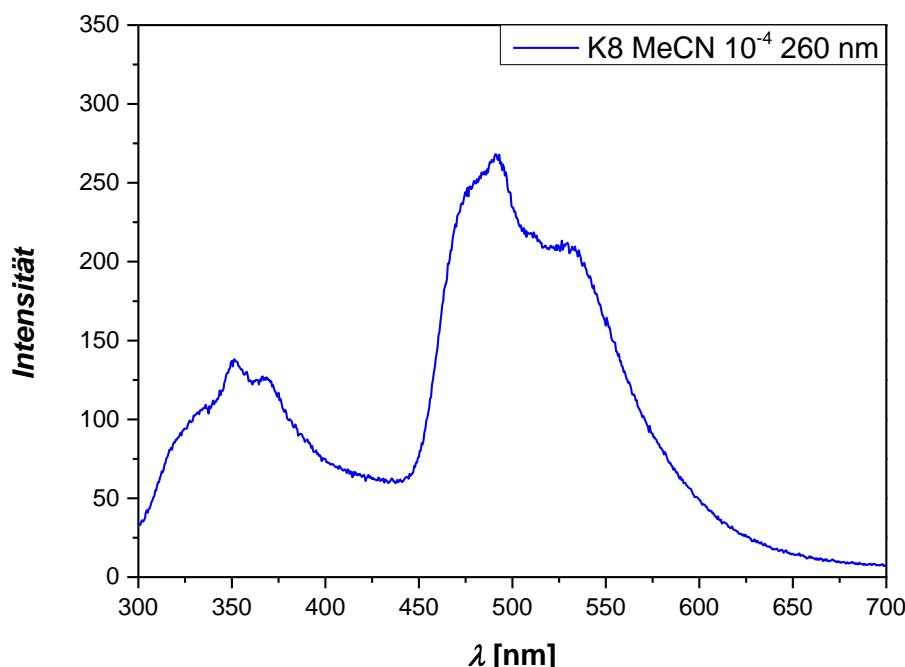


Abb. 3.34: Fluoreszenz-Spektren des Komplexes **K8** ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$)

4 Kupferkomplexe mit Triaryl-Methanol-Liganden

4.1 Synthetische Aspekte der Liganden L4-OH und L5-OH

Eine weitere Klasse von tripodal tetradentaten Liganden sind Triaryl-Methanole. Ausgehend von den bisherigen Erfahrungen und Ergebnissen wurden die Synthese dieser neuen Liganden angestrebt, bei denen ein in ortho-Position substituierter Phenylring durch Pyridin ausgetauscht werden sollte. Auch hier wurde eine Grignardsynthese analog zu der der Liganden **L1-OH**, **L2-OH** und **L3-OH** verwendet, und es konnten die zwei neuen Liganden $(o\text{-NMe}_2\text{Ph})_2(\text{Py})\text{MeOH}$ **L4-OH** und $(o\text{-SMe}^{\text{Ph}})_2(\text{Py})\text{MeOH}$ **L5-OH** erhalten werden (Abb. 4.1). Die Ausbeuten beider Liganden lagen bei 58.5% (**L4-OH**) und 66.8% (**L5-OH**).

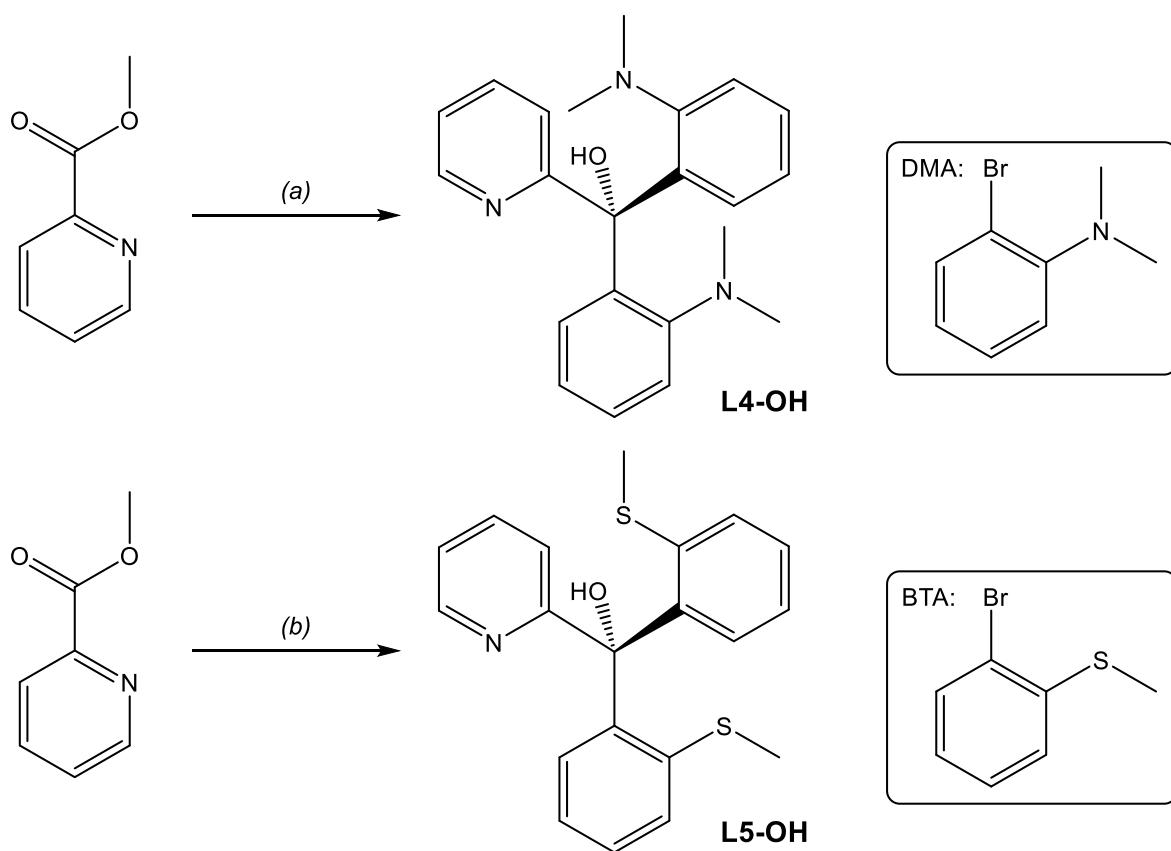


Abb. 4.1: Synthese von **L4-OH** (oben) und **L5-OH** (unten)

(a) Mg, DMA, NH_4Cl , 12 h, RT, (b) Mg, BTA, NH_4Cl , 12 h, RT

(b) Mg, BTA, NH_4Cl , 12 h, RT

Durch den Austausch einer Dimethylaminogruppe durch Pyridin wurde die C-Spacer-Einheit um ein Kohlenstoffatom verkürzt. Ebenso zeigte sich durch den Komplex **K8**, dass die Methylthioetherfunktionen scheinbar eine größere Affinität zum Kupfer besitzen als der Stickstoff einer Dimethylaminofunktion.

Es sollte zusätzlich eine Grignardspezies aus Magnesium (Mg) und 2-Bromopyridin (BP) mit Methyl-Pyridin-2-carboxylat zu einem entsprechenden, bereits literaturbekannten Liganden $(\text{Py})_3\text{MeOH}$ umgesetzt werden (Abb. 4.2). Jedoch war diese Reaktion nicht erfolgreich. Ebenso war die Umsetzung mit der Grignardspezies aus Magnesium (Mg) und 2-Bromopyridin (BP) mit Methyl-*N,N*-Dimethylantranilat zu dem Liganden $(\text{o-NMe}_2\text{Ph})(\text{Py})_2\text{MeOH}$ erfolglos (Abb. 4.2 unten).

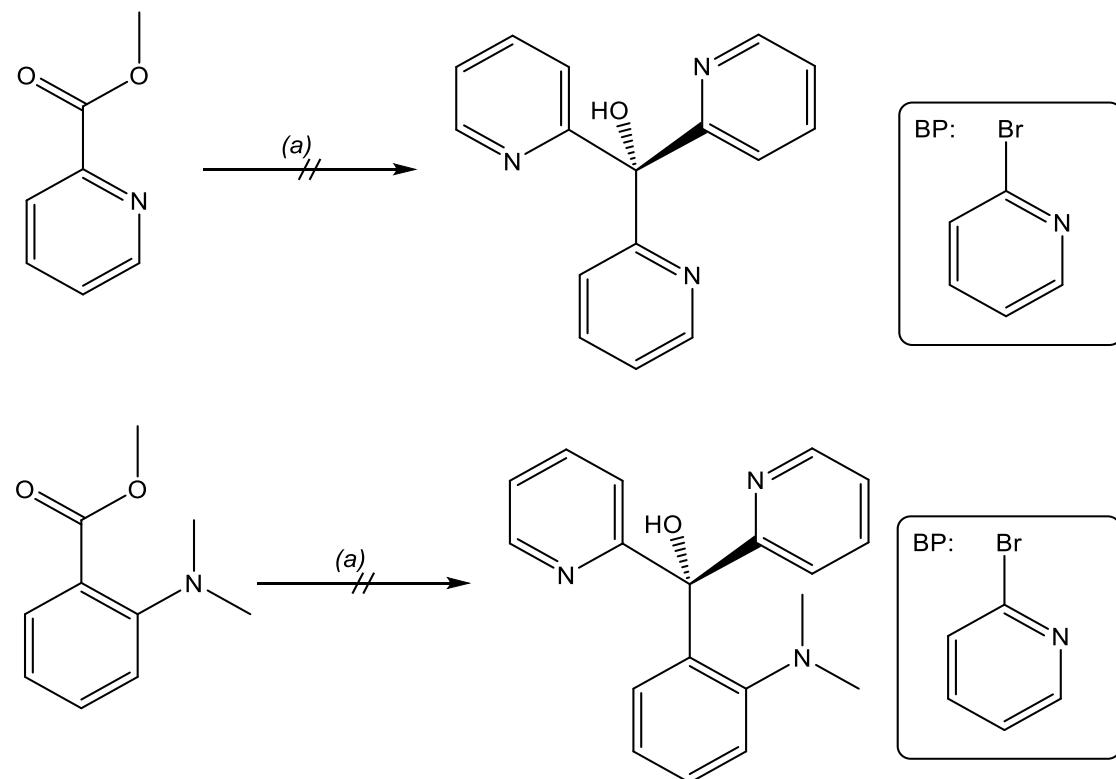


Abb. 4.2: Angestrebte und erfolglose Ligandsynthesen

(a) Mg, BP, NH_4Cl , 12 h, RT

4.2 NMR-Spektroskopie von L4-OH und L5-OH

Im Folgenden soll auf die ^1H -NMR-Spektren der Liganden **L4-OH** und **L5-OH** eingegangen werden. So wurden die Spektren in Chloroform-d₁ bei einer Temperatur von 30°C aufgenommen. Es zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum von **L4-OH**, wie bei den Liganden **L1-OH** bis **L3-OH**, die Ausbildung einer N...HO-Wasserstoffbrückenbindung aufgrund des Austausches eines Protons mit den Dimethylaminogruppen (Abb. 4.3).

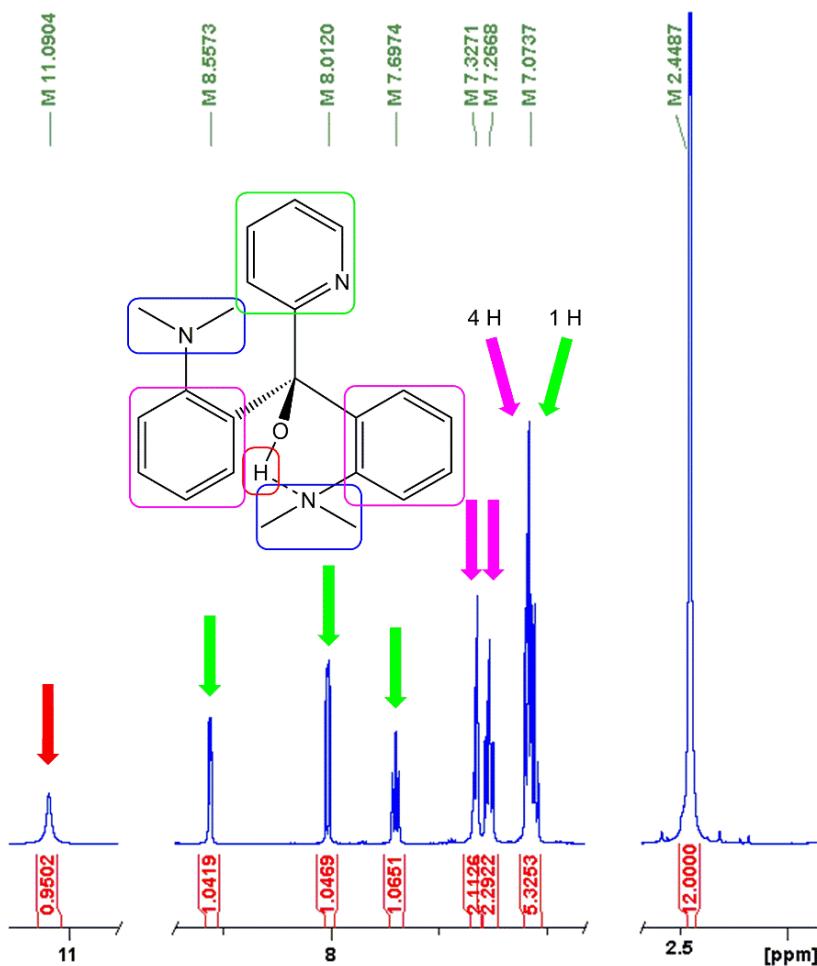


Abb. 4.3: ^1H -NMR-Spektrum von **L4-OH** bei 303 K

Auch im Liganden **L4-OH** ist somit, bedingt durch die zwei Dimethylaminogruppen, die Ausbildung der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung zu beobachten. Das Proton dieser Brücke zeigt ein Signal (Singulett) bei 11.09 ppm und ist zu tiefem Feld verschoben. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit den vorangegangenen Beobachtungen der Liganden **L2-OH** und **L3-OH** (siehe Kap. 3.3.3).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **L5-OH** ist dieser Effekt jedoch nicht mehr zu beobachten (Abb. 4.4). Hier wurden die zwei Phenylringe mit einer Dimethylaminogruppe gegen Phenylringe mit einer Methylthioethergruppe ausgetauscht. Einen Hinweis auf eine N...HO-Wasserstoffbrückenbindung mit dem Stickstoff des Pyridins ist nicht zu beobachten. Die Zuordnung der Signale erfolgte soweit möglich, da sich im aromatischen Bereich bei etwa 7.2 ppm die Signale überlagern.

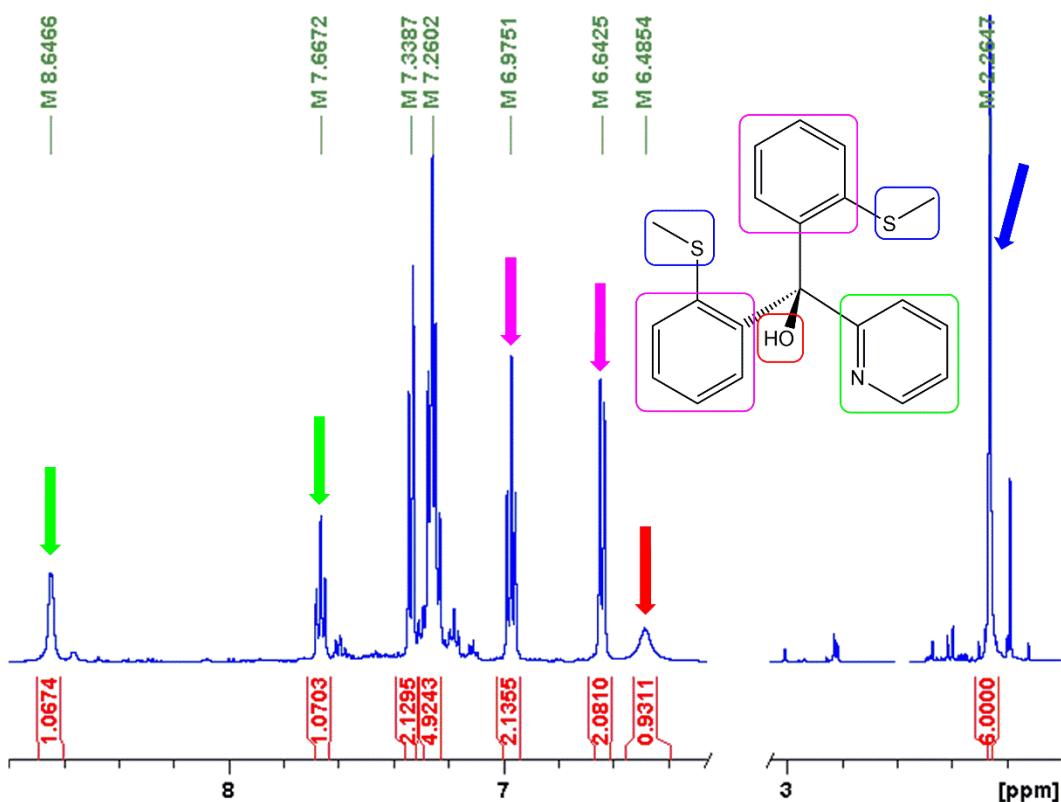


Abb. 4.4: ^1H -NMR-Spektrum von **L5-OH** bei 303 K

Wie sich aus dem Spektrum erkennen lässt, ist das breite Singulett des Protons der Hydroxygruppe nicht zu tiefen Feld verschoben und somit nicht stark entschirmt.

4.3 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von **L4-OH** und **L5-OH**

In UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Liganden **L4-OH** und **L5-OH** zeigten diese $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die Messungen fanden in absoluten Acetonitril mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei Raumtemperatur statt (Abb. 3.5). In **L4-OH** ist dieser bei ca 262 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von $5600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ zu beobachten. Im Spektrum von **L5-OH** können die Banden bei ca. 215 und 260 nm jeweils einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen. Die zugehörigen Extinktionskoeffizienten betragen 21400 bzw. $13700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

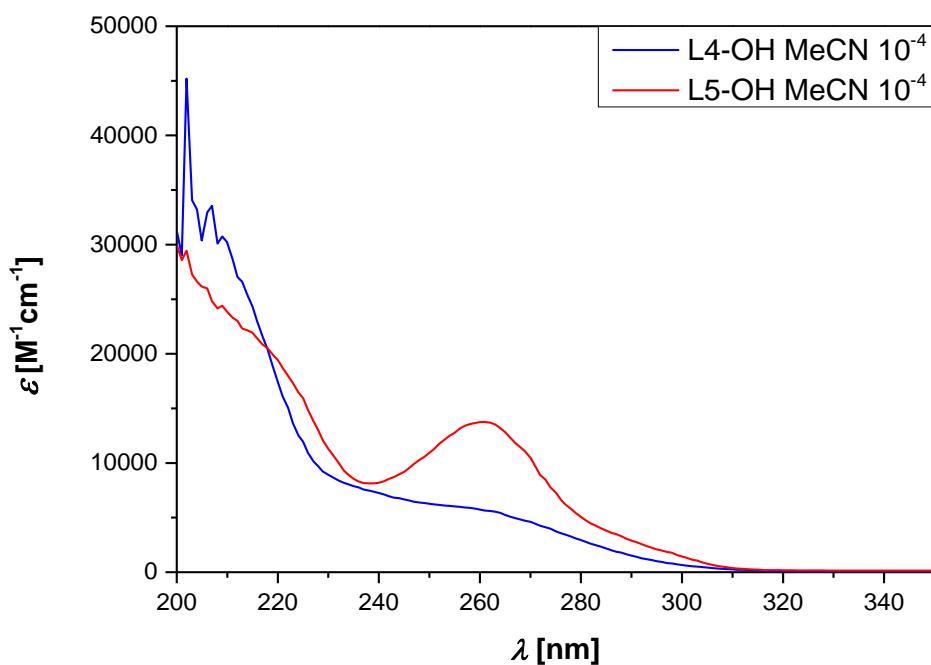


Abb. 4.5: UV/Vis-Spektrum von **L4-OH** (blau) und **L5-OH** (grün)

Die beobachteten Absorptionsbanden und zugehörigen Extinktionskoeffizienten der Liganden sind in der folgenden Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1: UV/Vis-Übergänge von **L4-OH** und **L5-OH**

Ligand	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
L4-OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	262	5600
L5-OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	215	21400
	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	13700

Anschließend wurden die Emissionseigenschaften der Liganden **L4-OH** und **L5-OH** untersucht. Dazu wurden die Liganden in Acetonitril mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L gelöst. Die Lösungen wurde jeweils mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Ex} = 250$ nm angeregt und die Emission detektiert. Hierbei zeigte sich, dass beim Liganden **L4-OH** zwei Emissionsbanden zu beobachten sind, eine bei 439 nm und eine zweite schwächere Bande bei ca. 525 nm. Der Ligand **L5-OH** zeigt im Vergleich zu **L4-OH** dagegen nur sehr geringere Emission (Abb. 4.6). Bei gleichen Einstellungen und Bedingungen kann lediglich nur eine schwache Emissionsbande bei ca. 341 nm beobachtet werden.

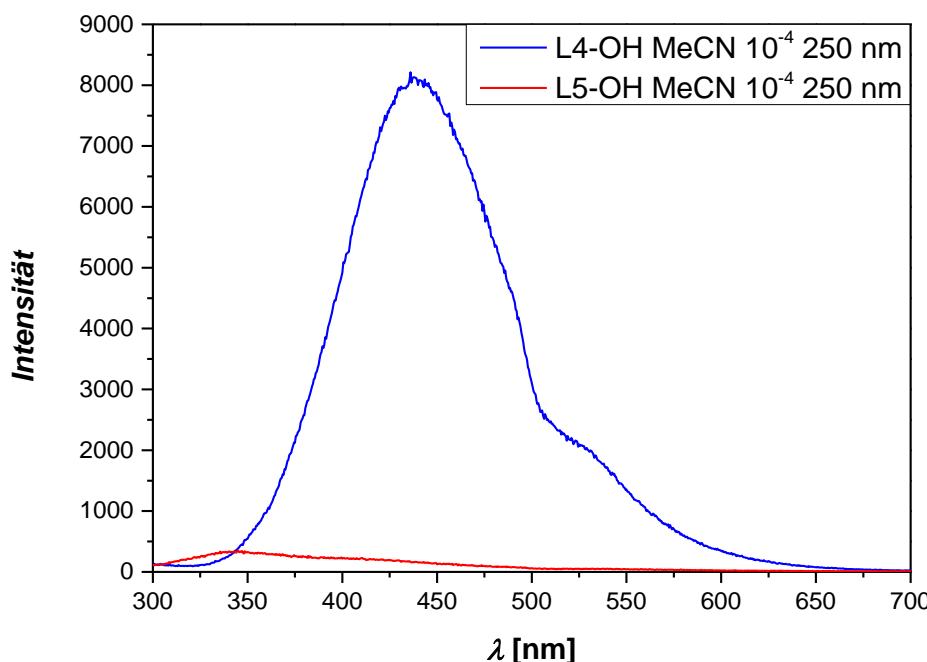


Abb. 4.6: Fluoreszenz-Spektren von **L4-OH** (blau, $\lambda_{Ex} = 250$ nm) und **L5-OH** (rot, $\lambda_{Ex} = 250$ nm) in MeCN

4.4 Kupferkomplexe mit den Liganden L4-OH und L5-OH

$[\text{Cu}_2(\text{L4-O})\text{Cl}_3]$ **K9**

Es wurde eine Modifizierung der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** durch Austausch der substituierten Phenylringe mit Dimethylaminogruppen gegen Pyridin angestrebt. Es folgten wie in Kapitel 3 erneute Komplexierungsversuche, bei denen auch mit verschiedenen Lösungsmitteln experimentiert wurde und ebenso mit verschiedenen Kupfer(I/II)-Salzen.

Auch hier war das erklärte Ziel, die Synthese eines einkernigen Kupferkomplexes. Dabei wurde der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L4-O})\text{Cl}_3]$ **K9** erhalten. Bei der Synthese wurde der Ligand **L4-OH** in absoluten Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mit Natriumhydrid deprotoniert. Die Umsetzung zum Komplex fand durch Kupfer(II)-Chlorid statt. Es konnten Kristalle erhalten werden und die Molekülstruktur im Kristall des Komplexes aufgeklärt werden (Abb. 4.7). **K9** ist ein zweikerniger Kupfer(II)-Komplex, welcher über den Sauerstoff des Liganden und einem Chlorid verbrückt wurde (viergliedriger Metalla-Heterozyclus). Er kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Der Komplex ähnelt stark dem Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L1-O})\text{Cl}_3]$ **K3** und unterscheidet sich darin, dass das Sauerstoffatom O(1) mit einem C_2 -Spacer, dem

Stickstoffatom N(3) des Pyridins und dem Kupferatom Cu(2) einen Fünfring ausbildet (**K3**: Sechsring). Zudem ist der Komplex isotyp zum Komplex **K11**.

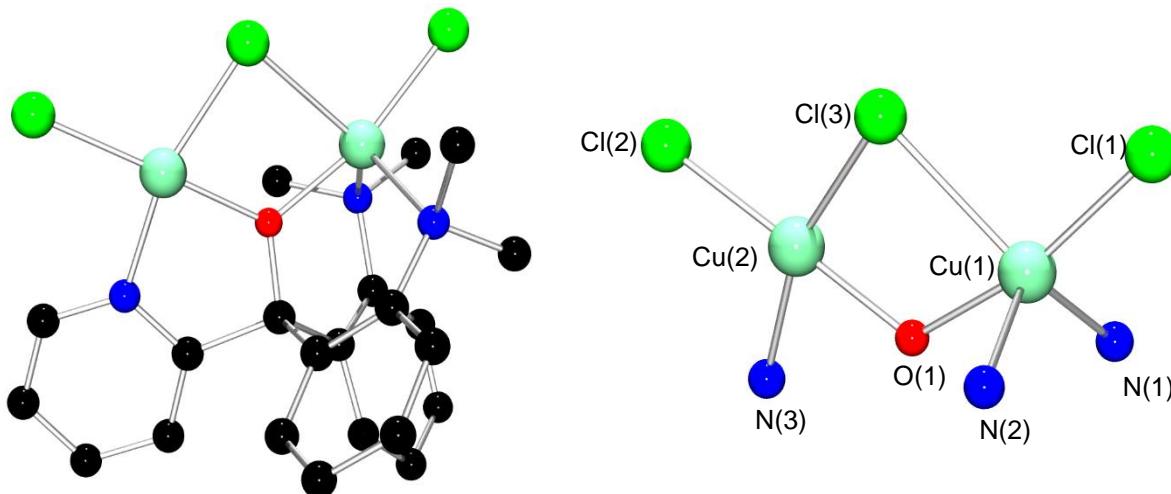


Abb. 4.7: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K9** (links) und Cu/N/O/Cl-Gerüst (rechts)

Durch eine Dimethylaminogruppe, die in ortho-Position an einem Phenylring gebunden ist, entsteht in **K1** bis **K5** ein stabilerer Sechsring. Hier ist in beiden Komplexen jeweils das Cu(1)-Atom fünffach und das Cu(2)-Atom vierfach koordiniert. Dadurch weist das Cu(1)-Atom eine verzerrt trigonal-bipyramidal und das Cu(2)-Atom eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Das Cu(1)-Atom wird in **K9**, genau wie in **K3**, von dem terminalen Chloratom Cl(1) und verbrückenden Chloratom Cl(3) sowie vom verbrückenden Sauerstoff O(1) des Liganden, koordiniert. Der vierte und fünfte Koordinationspartner sind in **K9** die Stickstoffatome N(1) und N(3) zweier Dimethylaminogruppen. Die trigonale Bipyramide wird in **K9** durch die Atome Cl(3), N(1) und N(2) in ihrer trigonal-planaren Grundfläche definiert und axial durch O(1) und Cl(1) komplettiert. Das Ergebnis einer trigonal-planaren Bipyramide wird durch den τ_5 -Wert von 0.62, berechnet nach Gl. 3.1, bestätigt. Allerdings liegt der Wert nahe am Wert 0.5, so dass auch eine verzerrt quadratisch-pyramidalen Betrachtungsweise möglich ist.

Dem Cu(2)-Atom in **K9** fehlt der fünfte Koordinationspartner (ein weiteres Stickstoffatom), es besitzt aber sonst die gleichen vier Koordinationspartner wie das Cu(1)-Atom. Es wird mit dem terminalen Chloratom Cl(2) und verbrückenden Chloratom Cl(3) sowie vom verbrückenden Sauerstoff O(1) des Liganden und dem Stickstoffatom N(3) eines Pyridins eine verzerrt quadratisch-planare Ebene definiert. In dieser Ebene ist das Cu(2)-Atom gut zentriert und das Stickstoffatom

N(3) verzerrt die quadratisch-planare Geometrie leicht. Der berechnete τ_4 -Wert nach Gleichung 3.2 beträgt 0.139 und bestätigt die quadratisch-planare Geometrie.

In Tabelle 4.2 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes **K9** aufgeführt.

Tab. 4.2: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K9**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K9	Cu(1)-O(1)	1.876(4)	O(1)-Cu(1)-N(1)	83.6(2)
	Cu(1)-N(1)		O(1)-Cu(1)-Cl(1)	167.3(2)
	Cu(1)-Cl(1)		N(1)-Cu(1)-Cl(1)	100.4(2)
	Cu(1)-N(2)		O(1)-Cu(1)-N(2)	87.3(2)
	Cu(1)-Cl(3)		N(1)-Cu(1)-N(2)	118.5(2)
	Cu(2)-O(1)		Cl(1)-Cu(1)-N(2)	101.1(2)
	Cu(2)-N(3)		O(1)-Cu(1)-Cl(3)	74.9(1)
	Cu(2)-Cl(2)		N(1)-Cu(1)-Cl(3)	130.1(2)
	Cu(2)-Cl(3)		Cl(1)-Cu(1)-Cl(3)	93.6(1)
			N(2)-Cu(1)-Cl(3)	105.1(2)
			O(1)-Cu(2)-N(3)	79.9(2)
			O(1)-Cu(2)-Cl(2)	178.4(2)
			N(3)-Cu(2)-Cl(2)	98.7(2)
			O(1)-Cu(2)-Cl(3)	82.3(1)
			N(3)-Cu(2)-Cl(3)	162.1(2)
			Cl(2)-Cu(2)-Cl(3)	99.0(1)
			Cu(2)-Cl(3)-Cu(1)	83.9(1)
			Cu(1)-O(1)-Cu(2)	118.3(2)

Die Bindungswinkel der verzerrt trigonal-planaren Grundebenen der ausgebildeten Bipyramiden in beiden Komplexen lassen sich vergleichen. Im Komplex **K9** variieren sie in einem Bereich von 105.1(2) bis 130.1(2)° und kommen denen von **K3** recht nahe. Die Stickstoffatome dieser Ebene haben in **K3** eine Bindungslänge von 2.135(4) bzw. 2.239(4) Å und in **K9** 2.109(6) bzw. 2.203(5) Å und sind somit gut vergleichbar. Wie in **K3** ist in **K9** nicht das zweite Stickstoffatom schwächer gebunden als das andere, sondern das verbrückende Halogenatom. Vergleicht man die Cu-Cl-Bindungslängen von Cu(1) und Cl(3) in **K3** und **K9**, so lässt sich erkennen, dass die Bindung des verbrückenden Chlorids in den Komplexen gleich lang ist nämlich 2.525(1) zu 2.562(2) Å. Die quadratisch-planare Ebene des Cu(2)-Atoms ist in **K9** vergleichbar mit der in **K3**. Die Bindungswinkel der quadratischen Ebene variieren in **K3** von 82.6(1) bis 99.4(1)° und in **K9** von 79.9(2) bis 99.0(1)° und stimmen somit gut überein. Darüber hinaus bilden die beiden verbrückenden Atome

O(1) und Cl(3) eine Kante aus, die sich die beiden Koordinationspolyeder teilen und somit kantenverknüpft sind.

Die Cu-Cl-Bindungslängen des Cu(2)-Atoms sind mit 2.187(2) und 2.266(2) Å mit der des terminalen Cl(1)-Atoms am Cu(1)-Atom (2.200(2) Å) vergleichbar. Der Vergleich der terminal koordinierten Chloratome in **K3** und **K9** zeigt, dass deren Bindungslängen gleich lang und vergleichbar sind. Vergleicht man zudem die Bindungslängen der beiden Kupferatome in **K9**, so zeigt sich, dass der Einfluss des fünften Koordinationspartners gegeben ist. Vor allem in der Cu(1)-Cl(3)-Bindungslänge von 2.565(2) Å im Gegensatz zur Cu(2)-Cl(3) Bindungslänge von 2.266(2) Å ist dessen Einfluss zu erkennen, da der fünfte Koordinationspartner die Elektronendichte am Cu(1)-Atom erhöht. Betrachtet man die Bindungslängen der Cu-N-Bindungen, so zeigt sich, dass sich diese leicht unterscheiden und in einem Bereich von 1.973(6) bis 2.203(5) Å liegen.

Die Cu₂OCl-Einheiten in **K3** und **K9** sind unterschiedlich stark verzerrt. Der Abstand des Cl(3)-Atoms von der Cu₂O(1)-Ebene beträgt für **K3** 1.272 Å und für **K9** 0.285 Å.

[Cu₂(L4-O)Br₃DCM] **K10** und [Cu₂(L4-O)Br₃] **K11**

Wie bereits beim Komplex **K5** bestand nun der nächste Schritt darin, dass verwendete Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Chlorid gegen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Bromid auszutauschen. Bei ersten Untersuchungen wurden die Komplexe [Cu₂(L4-O)Br₃] **K10** (Abb. 4.8) und [Cu₂(L4-O)Br₃] **K11** erhalten.

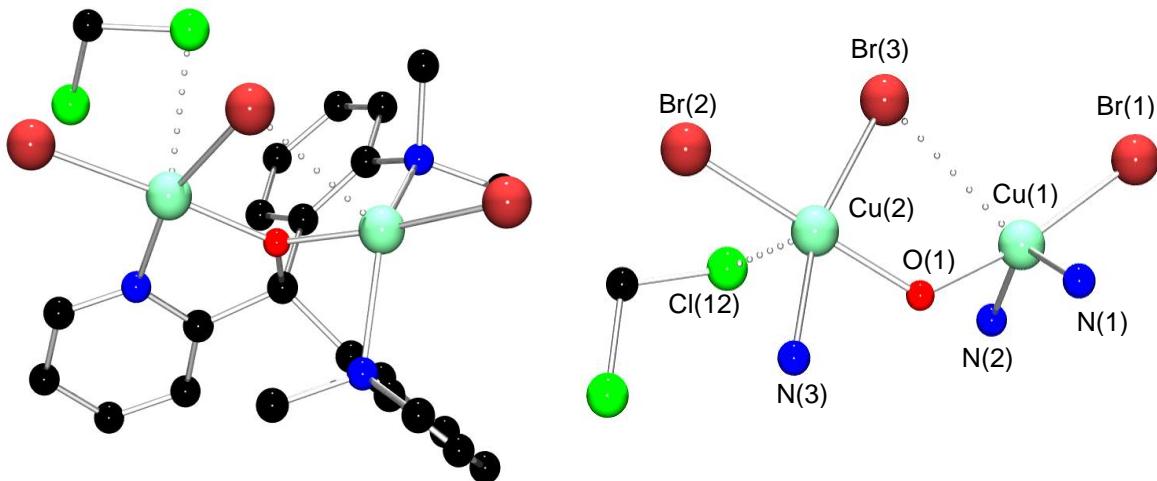


Abb. 4.8: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K10** (links) und Cu/N/O/Br/Cl (rechts)

Bei der Synthese von **K10** wurde der Ligand **L4-OH** in absoluten Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mit Natriumhydrid deprotoniert. Die Umsetzung zum Komplex fand durch Kupfer(II)-Bromid statt. Die erhaltenen Einkristalle wurden mit Hilfe von Röntgenbeugungs-experimenten untersucht, um die Molekülstruktur im Kristall des Komplexes **K10** aufzuklären.

Der Komplex **K11** (Abb. 4.9) wurde in der gleichen Synthese erhalten. Nachdem **K10** von der Dichlormethanlösung aus der er kristallisierte abgetrennt wurde, wurde die Lösung aufbewahrt und es kristallisierte **K11** zusammen mit **K12** aus. Die Strukturdiskussion von **K12** erfolgt im Anschluss.

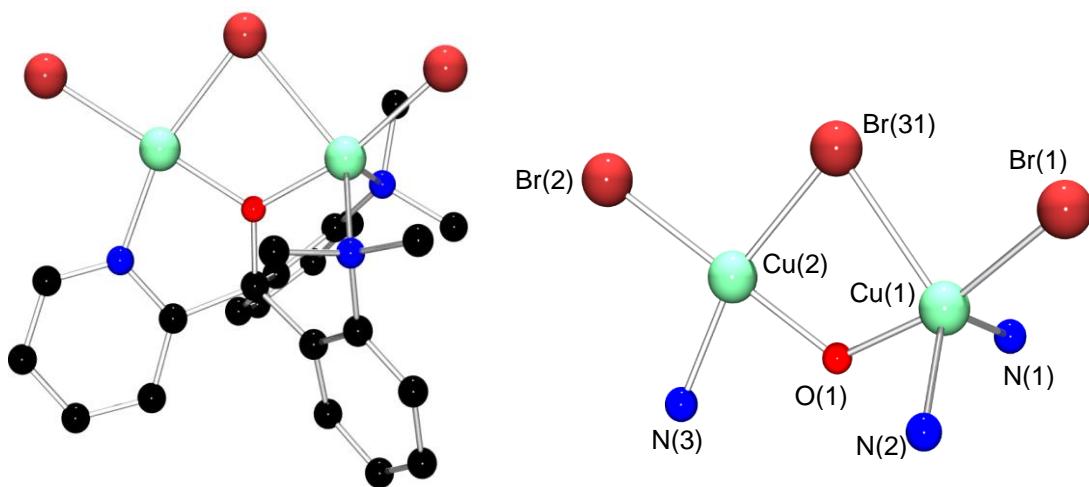


Abb. 4.9: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K11** (links) und Cu/N/O/Br-Gerüst (rechts)

Der Komplex **K11** kristallisiert in Form von dunkelgrünen nadelförmigen Kristallen aus und der Komplex **K12** als hellgrüne kristalline Plättchen. Diese Kristalle waren miteinander verwachsen und konnten mechanisch nicht voneinander getrennt werden, um weitere analytische Untersuchungen durchzuführen. Allerdings gelang es von beiden Komplexen eine Molekülstruktur im Kristall zu erhalten.

Die Komplexe **K10** (Abb. 4.8) und **K11** (Abb. 4.9) sind zweikernige Kupfer(II)-Komplexe. Hier ist **K10** über den Sauerstoff des Liganden verbrückt. Im Komplex **K11** hingegen werden die Kupferzentren zusätzlich zum Sauerstoff des Liganden durch dem Bromid Br(31) verbrückt (viergliedriger Metalla-Heterozyklus). Es handelt es sich bei dem verbrückenden Bromatom Br(31) um ein Bromatom mit sogenannter Splitlage. Dadurch sind 87(2)% der Moleküle in der Zelle über Br(31) und 13(2)% über das Bromatom Br(32) verbrückt. Der Komplex **K10** kristallisiert orthorombisch in der Raumgruppe Pbca und der Komplex **K11** monoklin in der Raumgruppe P2₁/c.

Beide Komplexe ähneln sich stark und unterscheiden sich darin, dass in **K10** die Bindungslänge des verbrückenden Bromatoms Br(3) und dem Kupferatom Cu(1) so lang ist, dass im Gegensatz zu **K11** nur von einer Wechselwirkung zu sprechen ist. Am Cu(2)-Atom des Komplexes **K10** ist gegenüber **K11** zusätzlich noch eine Wechselwirkung zwischen dem Chlor eines Dichlormethanmoleküls und dem Kupfer zu beobachten. Im Komplex **K10** ist das Cu(1)-Atom fünffach und Cu(2)-Atom vierfach koordiniert. Dadurch weist das Cu(1)-Atom eine quadratisch-planare und das Cu(2)-Atom eine verzerrt trigonal-bipyramidal Koordinationsgeometrie auf. Das Cu(1)-Atom wird von dem terminalen Bromatom Br(1), dem Sauerstoffatom O(1) des Liganden und den zwei Stickstoffatomen N(1) und N(2) zweier Dimethylamino-gruppen koordiniert. Zusätzlich wird es durch das schwächer gebundenen verbrückenden Bromatom Br(3) koordiniert. Das Cu(2)-Atom hingegen wird dem terminalen Bromatom Br(2), dem verbrückenden Br(3), dem Sauerstoffatom O(1) und dem Stickstoffatom N(3) des Pyridins koordiniert. Berechnet man den τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1 für das Cu(1)-Atom, so ergibt sich ein Wert von 0.604, was ebenfalls eher für eine trigonal-bipyramidal Geometrie spricht, jedoch auch eine verzerrt quadratisch-pyramidal Betrachtungsweise zulässt. In Tabelle 4.3 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes **K10** aufgeführt.

Tab. 4.3: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K10**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K10			O(1)-Cu(1)-N(2)	87.3(1)
			O(1)-Cu(1)-N(1)	82.4(1)
			N(2)-Cu(1)-N(1)	134.2(1)
	Cu(1)-O(1)	1.871(3)	O(1)-Cu(1)-Br(1)	170.4(1)
	Cu(1)-N(2)	2.138(4)	N(2)-Cu(1)-Br(1)	98.3(1)
	Cu(1)-N(1)	2.173(4)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	99.0(1)
	Cu(1)-Br(1)	2.340(1)	N(1)-Cu(1)-Br(3)	111.9
	Cu(1)-Br(3)	2.979	N(2)-Cu(1)-Br(3)	105.8
	Cu(2)-O(1)	1.911(3)	O(1)-Cu(2)-N(3)	79.9(1)
	Cu(2)-N(3)	2.020(4)	O(1)-Cu(2)-Br(2)	176.1(1)
	Cu(2)-Br(2)	2.3469(7)	N(3)-Cu(2)-Br(2)	99.1(1)
	Cu(2)-Br(3)	2.4205(7)	O(1)-Cu(2)-Br(3)	83.9(1)
				N(3)-Cu(2)-Br(3)
				162.6(1)
				Br(2)-Cu(2)-Br(3)
				96.7(1)
				Cu(1)-O(1)-Cu(2)
				128.2(2)

Die Koordinationsgeometrie des Cu(2)-Atoms kann erweitert werden und als eine 4+1 Geometrie angesehen werden. Das Chlor eines mit auskristallisierten Dichlormethanmoleküls wechselwirkt jedoch kaum mit dem Cu(2)-Atom. Das Cu(2)-Atom wird lediglich um 0.094 Å aus der quadratisch-planaren eben hinaus in Richtung des Chloratoms verzerrt. Die Bindungswinkel der verzerrt quadratisch-planaren Grundebene liegen in einem Bereich von 79.9(1) bis 99.1(1)°. Durch den berechneten τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1, lässt sich dieses Ergebnis zusätzlich bestätigen. Dieser beträgt 0.236 und liegt somit deutlich unter 0.5 und weist somit eher auf eine quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie hin.

Im Komplex **K11** ist das Cu(1)-Atom fünffach und das Cu(2)-Atom vierfach koordiniert. Dadurch weist das Cu(1)-Atom eine verzerrt trigonal-bipyramidalen und das Cu(2)-Atom eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Das Cu(1)-Atom wird von dem terminalen Bromatom Br(1), dem verbrückenden Bromatomen mit Splitlage Br(31) und Br(32), dem verbrückenden Sauerstoff O(1) sowie den zwei Stickstoffatomen N(1) und N(2) zweier Dimethylaminogruppen koordiniert. Die trigonale Bipyramide wird durch die Atome Br(31) / B(32), N(1) und N(2) definiert, wobei im weiteren Verlauf dieser Strukturdiskussion nur Br(31) näher betrachtet werden wird. Die Bipyramide wird axial durch das Bromatom Br(1) und das verbrückende Sauerstoffatom O(1) komplettiert. Die Bindungswinkel der trigonal-planaren Ebene um das Kupferatom Cu(1) variieren in **K11** von 116.5(1)° bis 120.1(2)°. Der τ_5 -Wert nach Gleichung 3.2 beträgt für das Cu(1)-Atom 0.662 und weist somit ebenfalls auf eine trigonal-bipyramidalen Geometrie hin.

Dem Cu(2)-Atom fehlt der fünfte Koordinationspartner (ein zweites Stickstoffatom), besitzt aber sonst die gleichen vier Koordinationspartner wie das Cu(1)-Atom. Es wird mit dem terminalen Bromatom Br(2), dem verbrückenden Bromatom Br(3) dem verbrückenden Sauerstoffatom O(1) sowie dem Stickstoffatom N(2) eine verzerrt quadratisch-planare Ebene definiert. Die Bindungswinkel dieser Ebene liegen in einem Bereich von 80.1(2) bis 99.9(1)°. Somit ist sie ähnlich verzerrt wie die Ebene in **K10**. In dieser Ebene ist das Cu(2)-Atom gut zentriert und das Bromatom Br(31) verzerrt die Ebene leicht. Der berechnete τ_4 -Wert nach Gleichung 3.2 beträgt für das Cu(2)-Atom 0.128 und deutet somit auf eine leicht verzerrte quadratisch-planaren Geometrie hin und unterstützt diese Diskussion. Darüber hinaus bilden die beiden

verbrückenden Atome O(1) und Br(31) eine Kante aus, die sich die beiden Koordinationspolyeder teilen und somit kantenverknüpft sind.

In beiden Komplexen ist wieder die Ausbildung eines Fünfrings zwischen dem Cu(2)-Atom, dem Stickstoffatom des Pyridins, einer C₂-Spacereinheit und dem Sauerstoffatom O(1) zu beobachten. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass die Bindung des verbrückenden Bromids und dem Cu(1)-Atom verlängert ist. Somit könnte durch den weiteren Einsatz von Pyridin als Donorfunktion auch eine Verbrückung verhindert werden und ein einkerniger Komplex erhalten werden. In Tabelle 4.4 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes **K11** aufgeführt.

Tab. 4.4: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K11**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K11			O(1)-Cu(1)-N(2)	84.3(2)
			O(1)-Cu(1)-N(1)	86.1(2)
			N(2)-Cu(1)-N(1)	120.1(2)
			O(1)-Cu(1)-Br(1)	167.1(1)
			N(2)-Cu(1)-Br(1)	100.1(1)
	Cu(1)-O(1)	1.878(3)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	101.9(1)
	Cu(1)-N(2)	2.101(4)	O(1)-Cu(1)-Br(31)	75.9(1)
	Cu(1)-N(1)	2.219(4)	N(2)-Cu(1)-Br(31)	127.4(2)
	Cu(1)-Br(1)	2.342(1)	N(1)-Cu(1)-Br(31)	106.7(2)
	Cu(1)-Br(31)	2.668(3)	Br(1)-Cu(1)-Br(31)	91.2(1)
	Cu(2)-O(1)	1.914(3)	O(1)-Cu(2)-N(3)	80.1(2)
	Cu(2)-N(3)	1.984(4)	O(1)-Cu(2)-Br(2)	179.8(1)
	Cu(2)-Br(2)	2.334(1)	N(3)-Cu(2)-Br(2)	99.9(1)
	Cu(2)-Br(31)	2.402(4)	O(1)-Cu(2)-Br(31)	82.2(1)
			N(3)-Cu(2)-Br(31)	162.2(1)
			Br(2)-Cu(2)-Br(31)	97.8(1)
			Cu(2)-Br(31)-Cu(1)	80.6(1)
			Cu(2)-Br(32)-Cu(1)	82.9(5)
			Cu(1)-O(1)-Cu(2)	120.0(2)

Die Cu-Br-Bindungslängen der terminal koordinierten Bromide sind in beiden Komplexen nahezu identisch und variieren lediglich von 2.336(9) bis 2.347(1) Å. Vergleicht man jedoch die Cu(1)-Br-Bindungslängen der verbrückenden Bromide, Br(3) in **K10** und Br(31) in **K11**, mit den Längen 2.979 und 2.668(3) Å, so zeigt sich

der deutliche Einfluss des Chlorids vom Dichlormethan und des Fünfrings der mit dem Cu(2)-Atom ausgebildet wird. Denn in **K10** wird aufgrund dieser Gegebenheiten die Bindung verlängert. Auch können Packungseffekte im Kristall hier eine Rolle spielen. Die Cu-N-Bindungslängen sind beiden Komplexen vergleichbar und liegen in einem Bereich von 1.984(4) bis 2.219(4) Å. Die Cu-O-Bindungslängen sind ebenfalls in beiden Komplexen vergleichbar und variieren von 1.871(3) und 1.914(3) Å.

Die Cu₂OBr-Einheiten beider Komplexe sind unterschiedlich stark verzerrt. Der Abstand des Br(3)-Atoms von der Cu₂O(1)-Ebene beträgt für **K10** 0.391 Å und für das Br(31)-Atom in **K11** 0.461 Å.

[Cu(HL4-O)Br₂] **K12**

Mit dem Liganden **L4-OH** konnten bereits die Kupferkomplexe **K9** bis **K11** erhalten werden. Der Komplex **K12** kristallisierte in Form hellgrüner Plättchen zusammen mit **K11** aus einer abgetrennten Dichlormethanlösung des Komplexes **K10** aus. Durch Röntgenbeugungsexperimente mit diesen hellgrünen kristallinen Plättchen konnte die Molekülstruktur im Kristall des Komplexes aufgeklärt werden. Der Komplex **K12** ist ein einkerniger Kupfer(II)-Komplex (Abb. 4.10), bei dem die beobachtete Verbrückung, wie sie in den Komplexen **K9** bis **K10** beobachtet werden kann, ausblieb.

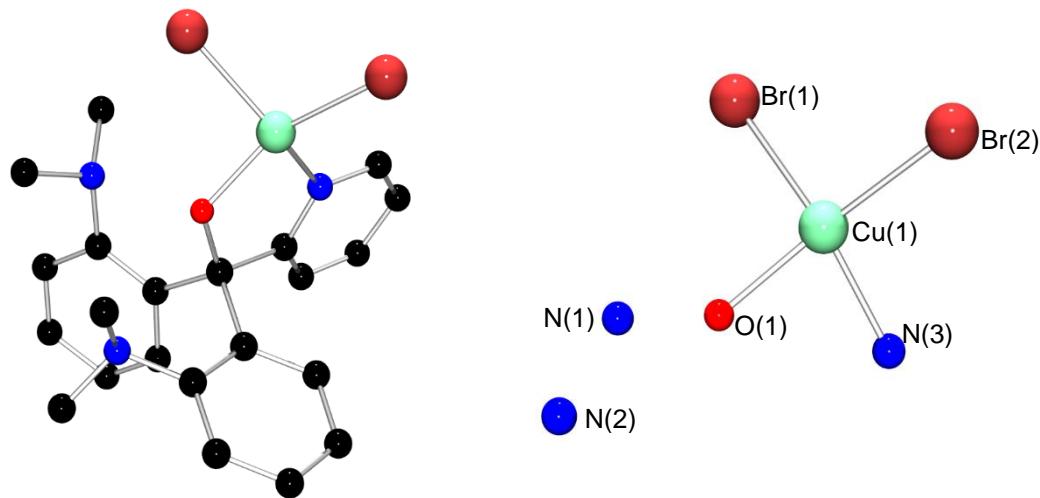


Abb. 4.10: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K12** (links) und Cu/N/O/Br-Gerüst (rechts)

Der Komplex kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Kupfer(II)-Zentralatom ist vierfach koordiniert und wird von zwei terminalen Bromatomen koordiniert.

Ebenfalls wird es durch den Stickstoff des Pyridins und dem deprotonierten Sauerstoff des Liganden koordiniert. Durch die zwei terminalen Bromide und dem Sauerstoff entsteht eine negative Ladungsbilanz von -3. Das Kupfer(II)-Atom liefert zwei positive Ladungen, wodurch sich eine Ladungsdifferenz von -1 ergibt. Es konnte jedoch nicht aus den Daten ein Proton am Stickstoff einer der Dimethylaminogruppen verfeinert werden. Die Ausrichtung des N(1)-Atoms lässt jedoch die Vermutung zu, dass dieses protoniert vorliegt und sich eine intramolekulare O...HN-Wasserstoffbrückenbindung wie in **K8** ausbildet. Dieses Proton am Stickstoff sorgt für den Ladungsausgleich. Die Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Atoms ist stark verzerrt quadratisch-planar. Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Ebenen um das Kupfer(II)-Atom im Komplex variieren für **K12** in einem Bereich von 82.3(5) bis 99.7(4)°. Der berechnete τ_4 -Wert nach Gleichung 3.2 bestätigt dieses Ergebnis und beträgt 0.443.

Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als 0.5, wo ein Übergang von einer quadratisch-planaren hin zu einer tetraedrischen Geometrie zu beobachten ist, sodass auch eine stark verzerrte tetraedrische Geometrie in Betracht gezogen werden muss. Die Cu-N_{Py}-Bindungslänge beträgt im Komplex **K12** 2.001(1) Å und deckt sich somit sehr gut mit den Ergebnissen der Komplexe **K10** und **K11**. Ebenso verhält es sich mit den Bindungslängen der terminalen Bromide und der Cu-O-Bindungslänge.

In Tabelle 4.5 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes **K12** aufgeführt.

Tab. 4.5: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K12**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K12	Cu(1)-O(1)	1.928(1)	O(1)-Cu(1)-N(3)	82.3(5)
	Cu(1)-N(3)	2.001(1)	O(1)-Cu(1)-Br(2)	153.2(3)
	Cu(1)-Br(2)	2.365(4)	N(3)-Cu(1)-Br(2)	99.7(4)
	Cu(1)-Br(1)	2.398(4)	O(1)-Cu(1)-Br(1)	93.4(3)
			N(3)-Cu(1)-Br(1)	144.4(4)
			Br(2)-Cu(1)-Br(1)	99.6(1)

[Cu(H₂L4-O)₂OTf]⁺(OTf)⁻ K13·(OTf)

Durch die Komplexe **K10** bis **K11** zeigte sich, dass es trotz des Austausches des Kupfersalzes mit Chlorid-Gegenionen zu Bromid-Gegenionen es dennoch zu einer Verbrückung mit dem Sauerstoff des Liganden **L4-OH** kommt und zweikernige Kupferkomplexe erhalten werden. Jedoch ließ sich erkennen, dass die Bindungslängen der Cu-Br-Cu-Brücke verlängert wurden und in **K10** sogar 2.979 Å betrug, was aber durchaus den Erwartungen entspricht. Als nächstes wurde wie bei den Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** eine Synthese von Kupferkomplexen angestrebt, in denen auf den Gebrauch von halogenhaltigen Kupfersalzen verzichtet wurde. Dadurch sollte eine Verbrückung über ein Halogenidatom unterbunden werden. Zu diesem Zweck wurden die Liganden **L4-OH** und **L5-OH** mit den Kupfersalzen Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Trifluoromethansulfonat ($\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{OTf}$), Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(II)-Trifluoromethansulfonat ($\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{OTf}_2$) und Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluorophosphat ($\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$) umgesetzt.

Es konnte so das Komplexsalz **[Cu(H₂L4-O)₂OTf]⁺(OTf)⁻ K13·(OTf)** erhalten werden. Der Ligand **L4-OH** wurde dazu in absoluten Ethanol gelöst und anschließend mit Natriumhydroxid deprotoniert. Die Darstellung zum Komplex **K13·(OTf)** fand durch die Zugabe von Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(II)-Trifluoromethansulfonat statt. Es konnten Kristalle erhalten werden, welche mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht wurden und Molekülstruktur im Kristall aufgeklärt werden konnte (Abb. 4.11 links). In der folgenden Diskussion wird das Komplexkation von **K13·(OTf)** als **K13** bezeichnet.

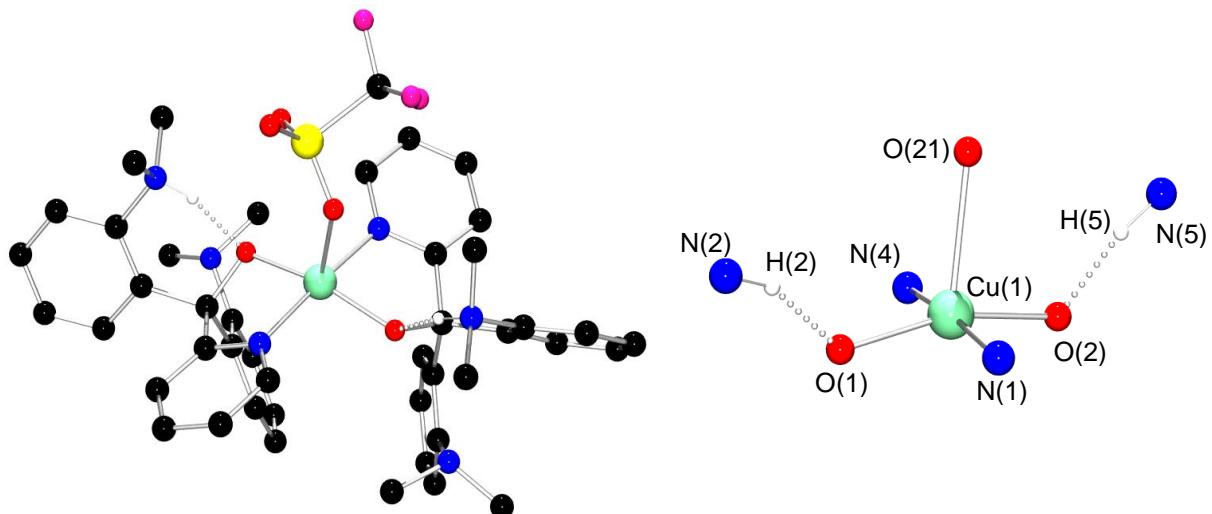


Abb. 4.11: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von **K13** (links) Cu/N/O/H-Gerüst (rechts)

Der Komplex kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Kupfer(II)-Zentralatom wird von zwei Ligandmolekülen koordiniert. Es ist fünffach koordiniert durch zwei Pyridinstickstoffatome, zwei Sauerstoffatome und axial durch den Sauerstoff eines Trifluoromethansulfonats. Durch die drei koordinierten negativen Sauerstoffe, einem weiteren nicht koordinierten Trifluoromethansulfonats und dem zweiwertigen Kupferatom, lässt sich eine Ladungsdifferenz von -2 ermitteln. Jedoch konnte jeweils ein Proton an einer der Dimethylaminogruppen der Ligandmoleküle verfeinert werden. Diese sorgen für den Ladungsausgleich und bilden darüber hinaus zwei intramolekulare $O \cdots H-N$ -Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Die Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Atoms lässt sich sehr gut als quadratisch-pyramidal beschreiben. Betrachtet man die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Grundebene dieser Pyramide, so lässt sich erkennen, dass sie in einem Bereich von $81.5(1)$ und $97.9(1)^\circ$ variieren. In Tabelle 4.5 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexkations **K13** aufgeführt.

Tab. 4.6: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexkations **K13**

Komplexkation	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungswinkel [°]
K13			O(2)-Cu(1)-O(1)	163.8(1)
			O(2)-Cu(1)-N(4)	82.2(1)
			O(1)-Cu(1)-N(4)	97.9(1)
	Cu(1)-O(2)	1.927(3)	O(2)-Cu(1)-N(1)	96.7(1)
	Cu(1)-O(1)	1.933(3)	O(1)-Cu(1)-N(1)	81.5(1)
	Cu(1)-N(4)	1.973(3)	N(4)-Cu(1)-N(1)	173.9(1)
	Cu(1)-N(1)	1.981(3)	O(2)-Cu(1)-O(21)	90.7(1)
	Cu(1)-O(21)	2.385(3)	O(1)-Cu(1)-O(21)	105.4 (1)
	O(1) ...H(2)	1.668	N(4)-Cu(1)-O(21)	90.6(1)
	O(2) ...H(5)	1.607	N(1)-Cu(1)-O(21)	95.5(1)
			N(2)-H(2)...O(1)	157.2
			N(5)-H(5)...O(2)	165.0

Durch die O-Cu-O- und N-Cu-N-Bindungswinkel von $163.8(1)^\circ$ und $173.9(1)^\circ$ wird deutlich, dass das Kupferatom durch die Koordination des Trifluoromethansulfonats aus der Ebene heraus um etwa 0.2 \AA axial verzerrt wird. Die O(21)-Cu(1)-N/O-Bindungswinkel betragen im Mittel 95.5° . Formal besitzt das Komplexkation **K13** einen N_2O_3 -Donorsatz und bietet axial die Möglichkeit einer weiteren Koordination. Die quadratisch-pyramidal Geometrie wird durch einen τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1 von 0.168 bestätigt.

Die Cu-N_{Py}-Bindungslängen betragen im Komplexkation 1.981(3) bzw. 1.973(3) Å und decken sich somit sehr gut mit den Ergebnissen der Komplexe **K9** bis **K12**. Ebenso verhält es sich mit den Cu-O-Bindungslängen der quadratisch-planaren Grundebene, welche in einem Bereich von 1.927(3) bis 1.933(3) Å liegen und nahezu identisch sind. Die Cu(1)-O(21)-Bindungslänge hingegen ist ca. 0.4 Å länger und beträgt 2.385(3) Å. Die zwei intramolekular ausgebildeten O...HN-Wasserstoffbrückenbindungen besitzen eine O-H-Bindungslänge von 1.607 bzw. 1.668 Å, wodurch sie stabiler und stärker sind als die N...HO-Wasserstoffbrückenbindungen der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH**. Die N-H-O-Bindungswinkel der in **K13** beobachteten Brücken betragen dabei 157.2 und 165.0°.

[Cu(L5-O)Cl₃] **K14**

Durch die Erfahrungen mit den tripodal tetridentaten Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** wurde auch die Modifizierung des Liganden **L4-OH** angestrebt. Es wurden die Dimethylaminofunktionen durch Methylthioetherfunktionen ausgetauscht. Der daraus erhaltene Ligand ((o-SMe^{Ph})₂(Py)MeOH) **L5-OH** wurde anschließend auch in verschiedenen Experimenten mit verschiedenen Kupfersalzen umgesetzt.

Hierbei wurde der Ligand in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid und Kupfer(II)-Chlorid umgesetzt. Es konnten so grüne nadelförmige Kristalle erhalten werden und die Molekülstruktur im Kristall des Komplexes aufgeklärt werden (Abb. 4.12).

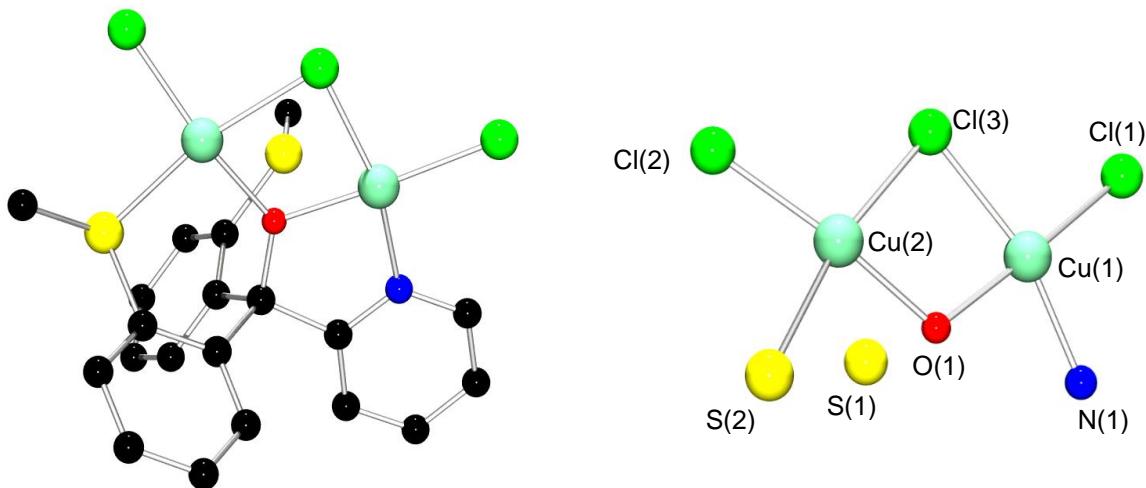


Abb. 4.12: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K14** (links) und Cu/N/O/S/Cl-Gerüst (rechts)

Der Komplex **K14** ist ein zweikerniger Kupfer(II)-Komplex, bei dem es erneut zu einer Verbrückung über ein Chloratom und dem Sauerstoff des Liganden kommt (vielgliedriger Metalla-Heterozyklus). Der Komplex kristallisiert monoklin in der

Raumgruppe C2/c. Das Cu(1)- und das Cu(2)-Atom sind vierfach koordiniert, wodurch sie eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie aufweisen. Diese ist bei dem Cu(2)-Atom stärker verzerrt als die des Cu(1)-Atoms. Das Cu(1)-Atom wird in **K14** von dem terminalen Chloratom Cl(1), dem verbrückenden Chloratom Cl(3) sowie vom verbrückenden Sauerstoff O(1) des Liganden koordiniert. Der vierte Koordinationspartner ist das Stickstoffatom N(1) des Pyridins und über den Sauerstoff O(1) und einer C₂-Spacer-Einheit wird erneut ein stabiler Fünfring ausgebildet. Das Cu(2)-Atom wird terminal durch ein Chloratom Cl(2) sowie das verbrückenden Chloratom Cl(3) und das Sauerstoff O(1) koordiniert. Der vierte Koordinationspartner ist der Schwefel S(2) einer Methylthioetherfunktion. Die zweite Methylthioetherfunktion koordiniert an keines der beiden Kupferatome.

Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Ebene variieren von 82.1(1) bis 99.7(1)°. Es lässt sich für das Cu(1)-Atom nach Gleichung 3.2 ein τ_4 -Wert von 0.136 berechnen. Dieser bestätigt das Ergebnis der Diskussion einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie. Es zeigt sich, dass die quadratisch-planare Koordination des Cu(2)-Atoms wesentlich stärker verzerrt ist, als die des Cu(1)-Atoms. Hier beträgt nach Gleichung 3.2 der errechnete τ_4 -Wert 0.214.

In Tabelle 4.7 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexes **K14** aufgeführt.

Tab. 4.7: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes **K14**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K14	Cu(1)-O(1)	1.920(2)	O(1)-Cu(1)-N(1)	82.1(1)
	Cu(1)-N(1)	1.964(2)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	176.7(1)
	Cu(1)-Cl(1)	2.213(9)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	99.7(1)
	Cu(1)-Cl(3)	2.297(1)	O(1)-Cu(1)-Cl(3)	82.6(1)
	Cu(2)-O(1)	1.934(2)	N(1)-Cu(1)-Cl(3)	164.1(1)
	Cu(2)-Cl(2)	2.196(1)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(3)	95.4(1)
	Cu(2)-S(2)	2.315(1)	O(1)-Cu(2)-Cl(2)	161.3(1)
	Cu(2)-Cl(3)	2.344(1)	O(1)-Cu(2)-S(2)	88.0(1)
			Cl(2)-Cu(2)-S(2)	95.9(1)
			O(1)-Cu(2)-Cl(3)	81.1(1)
			Cl(2)-Cu(2)-Cl(3)	95.5(1)
			S(2)-Cu(2)-Cl(3)	168.6(1)
			Cu(1)-Cl(3)-Cu(2)	85.8(1)

Die Cu-Cl-Bindungslängen der terminalen Chloratome betragen 2.213(9) bzw. 2.196(1) Å und sind damit sehr gut mit denen in den Komplexen **K1** bis **K4** vergleichbar. Die Cu-Cl(3)-Bindungslängen sind mit 2.297(1) und 2.344(1) Å nahezu gleich lang. Die Cu-N_{Py}-Bindungslänge beträgt im Komplex **K14** 1.964(2) Å und deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen der Komplexe **K9** bis **K13-(OTf)**. Ebenso verhält es sich mit den Cu-O-Bindungslängen, welche in eine Länge von 1.920(2) und 1.934(2) Å aufweisen. Die Cu₂OCl-Einheit ist nur sehr leicht verzerrt. Der Abstand des Cl(3)-Atoms von der Cu₂O(1)-Ebene beträgt für **K14** 0.181 Å.

[Cu₄(L5-O)Br₆] **K15**

Der nächste Schritt bestand nun darin, dass verwendete Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Chlorid (**K14**) gegen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Bromid auszutauschen. Dabei wurde der Komplex [Cu₄(L5-O)Br₆] **K15** erhalten. Der Ligand **L5-OH** wurde in absoluten Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mit Natriumhydrid deprotoniert. Die Umsetzung zum Komplex fand durch Kupfer(II)-Bromid statt. Es konnten Kristalle erhalten werden und die Molekülstruktur im Kristall des Komplexes aufgeklärt werden (Abb. 4.13).

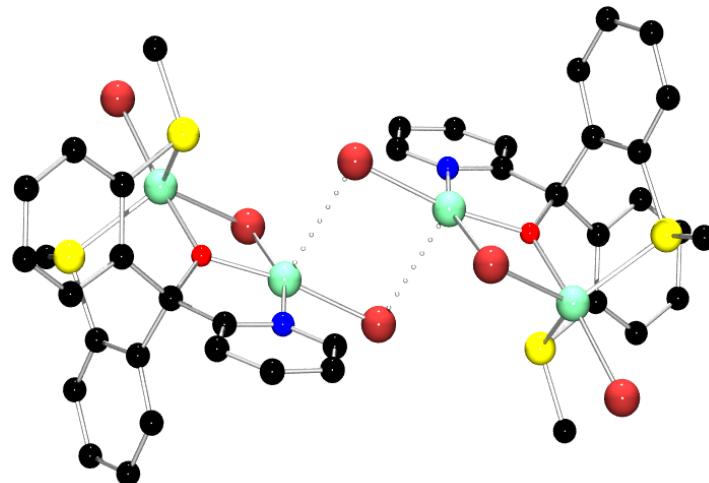


Abb. 4.13: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K15**

Der Komplex **K15** ist ein vierkerniger Kupfer(II)-Komplex. Hierbei dimerisieren zwei zweikernige Kupfer(II)-Komplexmoleküle über zwei Bromidbrücken eines jeweils terminal gebundenen Bromids. Wie zuvor kommt es bei den einzelnen Komplexmolekülen zur Verbrückung (viergliedriger Metalla-Heterozyklen), welche über den Sauerstoff des Liganden und einem Bromid erfolgt. Er kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc. Jedes der Komplexmoleküle ähnelt stark dem Komplex **K11**, aber unterscheidet sich darin, dass zwei Dimethylaminogruppen als

Koordinationspartner gegen zwei Methylthioethergruppen ausgetauscht wurden. Beide Komplexmoleküle lassen sich durch ein Inversionszentrum, welches in der Mitte der Bromidbrücken lokalisiert ist, ineinander überführen. Daher wird im folgenden Verlauf dieser Diskussion nur auf eines der Komplexmoleküle eingegangen werden. Die folgende Abbildung (Abb. 4.14) zeigt zur besseren Übersicht nur das Cu/N/O/S/Br-Gerüst beider Komplexmoleküle.

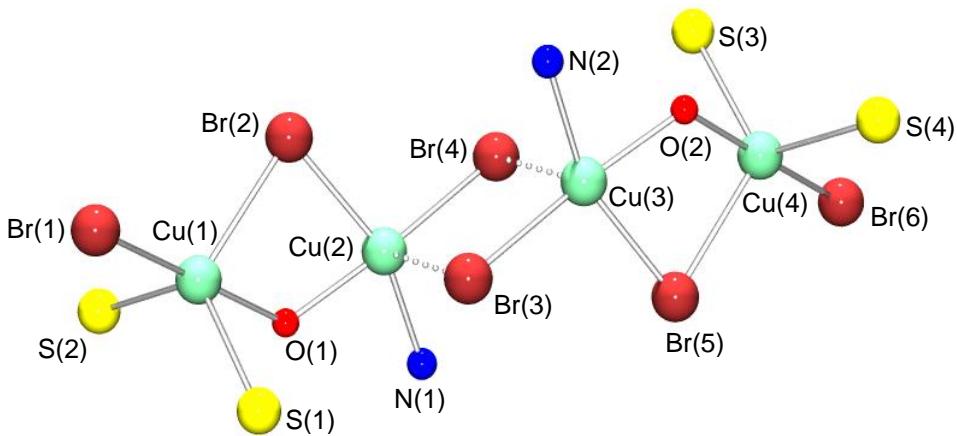


Abb. 4.14: Cu/N/O/S/Br-Gerüst von **K15**

Das Cu(1)-Atom und das Cu(2)-Atom sind im Komplex **K15** fünffach koordiniert. Das Cu(1)-Atom weist eine verzerrt trigonal-bipyramidal Koordinationsgeometrie auf. Die Koordinationsgeometrie des Cu(2)-Atoms lässt sich am ehesten als quadratisch-pyramidal beschreiben. Durch die schwache Verbrückung des Kupfers mit einem Bromid des zweiten Komplexmoleküls kann dieses Bromid als fünfter Koordinationspartner angesehen werden. Die trigonal-planare Grundebene wird beim Cu(1)-Atom von den koordinierten Schwefelatomen S(1) und S(2) der Methylthioether sowie dem verbrückenden Bromatom Br(2) definiert. Der verbrückende Sauerstoff O(1) und das terminal koordinierte Bromatom Br(1) komplettieren axial die trigonal-planare Bipyramide. Beim Cu(2)-Atom definiert sich die quadratisch-planare Grundebene über das terminal gebundene Bromatom Br(4), das verbrückende Sauerstoff O(1), das verbrückende Bromatom Br(2) sowie das Stickstoffatom N(1) des Pyridins. Hier wird die quadratisch-planare Pyramide durch das axial schwach koordinierte terminale Bromatom Br(3) am Cu(3)-Atom komplettiert. Daher lässt sich im Fall des Cu(2) Atoms auch von einer 4+1 Koordination sprechen. Durch eine gedachte Kante durch die Atome O(1) und Br(2) sind diese zwei Koordinationspolyeder zusätzlich kantenverknüpft.

Werden die Bindungswinkel der trigonal-planaren Grundebene genauer betrachtet, so lässt sich erkennen, dass sie für das Cu(1)-Atom in einem Bereich von 113.4(1) und 121.0(1)° variieren. Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Grundebene um das Cu(2)-Atom liegen in einem Bereich von 79.5(4) bis 100.2(3)° und zeigen, dass die Geometrie stark verzerrt ist (Tab. 4.8).

Zur besseren Übersicht wurden in der Tabelle 4.8 nur die Bindungswinkel und Bindungslängen eines der Komplexmoleküle von **K15** aufgelistet. Ebenfalls sind die Bindungswinkel und Bindungslängen der Bromidbrücken zwischen den Molekülen aufgeführt.

Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **K15**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K15	O(1)-Cu(1)-Br(1)			175.1(3)
	O(1)-Cu(1)-S(1)			74.7(3)
	Br(1)-Cu(1)-S(1)			101.1(1)
	O(1)-Cu(1)-S(2)			87.7(3)
	Br(1)-Cu(1)-S(2)			96.4(1)
	S(1)-Cu(1)-S(2)			115.8(2)
	O(1)-Cu(1)-Br(2)			77.0(3)
	Br(1)-Cu(1)-Br(2)			103.6(9)
	S(1)-Cu(1)-Br(2)			121.0(1)
	S(2)-Cu(1)-Br(2)			113.4(1)
	O(1)-Cu(2)-N(1)			79.5(4)
	O(1)-Cu(2)-Br(4)			170.8(3)
	N(1)-Cu(2)-Br(4)			100.2(3)
	O(1)-Cu(2)-Br(2)			80.9(3)
	N(1)-Cu(2)-Br(2)			159.7(3)
	Br(4)-Cu(2)-Br(2)			98.4(1)
	O(1)-Cu(2)-Br(3)			101.0(3)
	N(1)-Cu(2)-Br(3)			96.8(3)
	Br(4)-Cu(2)-Br(3)			88.2(1)
	Br(2)-Cu(2)-Br(3)			91.7(1)
	Cu(2)-Br(2)-Cu(1)			81.1(1)
	Cu(3)-Br(3)-Cu(2)			91.5(1)
	Cu(2)-Br(4)-Cu(3)			91.8(1)
	Cu(3)-Br(5)-Cu(4)			80.7(1)

Betrachtet man den Br-Cu-O-Bindungswinkel des Cu(1)-Atoms von 175.1(3)° wird deutlich, dass hier die trigonal-planare Bipyramide nur schwach verzerrt ist. Anders verhält es bei den Basiswinkeln der quadratisch-planaren Pyramide des Cu(2)-Atoms. Hier variieren die Winkel im Bereich von 88.2(1) und 101.0(3)°, was den Schluss zulässt, dass die Geometrie hier stärker verzerrt ist. Der N-Cu-Br- und der

Br-Cu-O-Bindungswinkel des Cu(2)-Atoms von 159.7(3) und 170.8(3) $^{\circ}$ zeigen, dass die quadratisch-planare Ebene nicht ganz planar ist, was durch die Wechselwirkung bzw. Verbrückung zum Bromatom Br(3) bedingt ist. Das Kupferatom wird um etwa 0.15 Å axial aus der quadratisch-planaren Grundebene heraus verzerrt. Ebenso lassen sich zur Überprüfung der Geometrie die τ_5 -Werte nach Gleichung 3.1 für beide Kupferatome berechnen. Für das Cu(1)-Atom ergibt sich ein Wert von 0.901 und für das Cu(2)-Atom ein Wert von 0.185. Diese Werte sprechen für das Cu(1)-Atom gut für eine trigonal-bipyramidale und für das Cu(2)-Atom für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Es lässt sich erkennen, dass die Cu₂BrO-Einheit des Komplexmoleküls verzerrt quadratisch planar ist. Der Abstand des Br(2)-Atoms zur Cu₂O-Ebene beträgt 0.814 Å.

Die Cu-N_{Py}-Bindungslänge beträgt im Komplex 2.031(3) Å und deckt sich somit sehr gut mit den Ergebnissen der Komplexe **K9** bis **K13**. Ebenso verhält es sich mit den Cu-O-Bindungslängen der quadratisch-planaren Grundebene, welche in einem Bereich von 1.918(9) bis 1.938(8) Å liegen und nahezu identisch sind. Die Cu-S-Bindungslängen sind mit 2.384(4) und 2.421(4) Å mit denen in den Komplexen **K8** und **K14** vergleichbar.

4.5 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie der Komplexe K9-K15

UV/Vis-Spektroskopie von K9 und K10

Die Absorptionsspektren der Komplexe **K9** und **K10** ähneln sich wegen vergleichbar ligandzentrierter Charge-Transfer-Übergänge und Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (Abb. 4.15). Die Absorptionsbanden bei 262 (**K9**) und 263 nm (**K10**) können jeweils einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang zugeordnet werden. Die Extinktionskoeffizienten dieser Übergänge liegen bei 19100 bzw. 10400 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Die Absorptionsbanden bei 348 nm ($3100 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) und 430 nm ($1500 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) in **K9** können jeweils einem $N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ -LMCT-Übergang zugeordnet werden. Allerdings lässt sich die Bande bei 302 nm ($10900 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) in **K10** aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten besser einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang zuordnen als einem $N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ -LMCT-Übergang. Der Komplex **K10** zeigt darüber hinaus zwei schwächere Absorptionsbanden bei 394 nm ($2800 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) und 495 nm ($1000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), welche zu zwei $N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ -LMCT-Übergängen gehören könnten. Weiter deuten in beiden Komplexen zwei schwache Banden bei 767 (**K9**) und 785 nm (**K10**) mit Extinktionskoeffizienten von $500 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ auf jeweils einen $Cu(d) \rightarrow Cu(d)$ -Übergang hin.

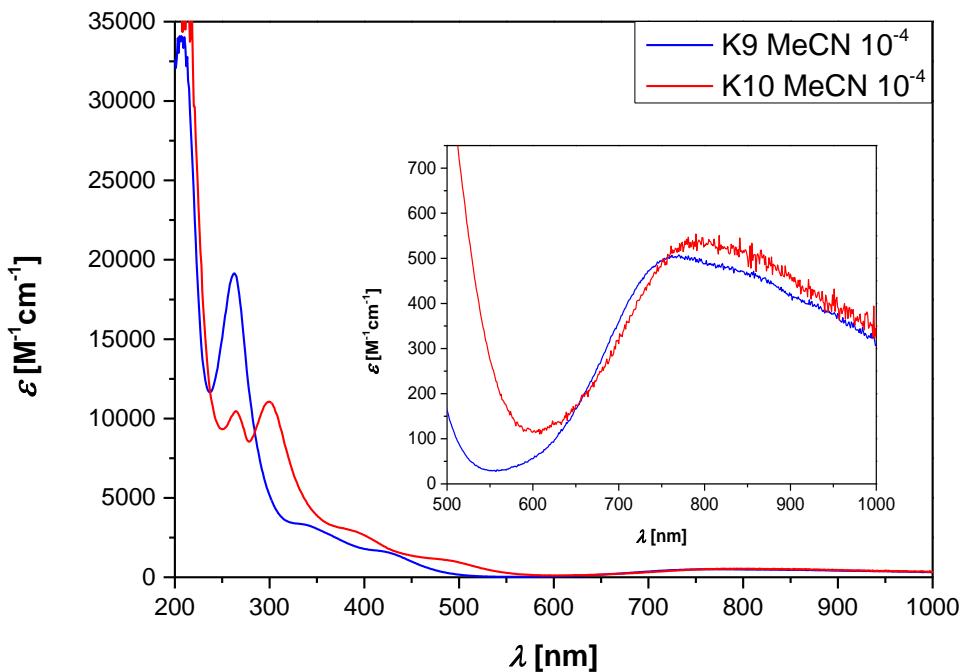


Abb. 4.15: UV/Vis-Spektren von **K9** (blau) und **K10** (rot)

Die Messungen fanden in absoluten Acetonitril bei Raumtemperatur statt. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die beobachteten Absorptionsbanden und zugehörigen Extinktionskoeffizienten der Komplexe sind in der Tabelle 4.9 aufgeführt.

Tab. 4.9: UV/Vis-Übergänge von **K9** und **K10**

Komplex	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
K9	$\pi \rightarrow \pi^*$	262	19100
	$\mathbf{N(\sigma)} \rightarrow \mathbf{Cu^{II}-LMCT}$	348	3100
	$\mathbf{N(\sigma)} \rightarrow \mathbf{Cu^{II}-LMCT}$	430	1500
	$\mathbf{Cu(d)} \rightarrow \mathbf{Cu(d)}$	767	500
K10	$\pi \rightarrow \pi^*$	263	10400
	$\pi \rightarrow \pi^* / \mathbf{N(\sigma)} \rightarrow \mathbf{Cu^{II}-LMCT}$	302	10900
	$\mathbf{N(\sigma)} \rightarrow \mathbf{Cu^{II}-LMCT}$	394	2800
	$\mathbf{N(\sigma)} \rightarrow \mathbf{Cu^{II}-LMCT}$	495	1000
	$\mathbf{Cu(d)} \rightarrow \mathbf{Cu(d)}$	785	500

UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von **K13-(OTf)**

Das Absorptionsspektrum des Komplexsalzes **K13-(OTf)** zeigt zwei Charge-Transfer-Übergänge (Abb. 4.16). Die Messung fand in absoluten Acetonitril bei Raumtemperatur statt. Die Konzentration der untersuchten Acetonitrillösung betrug $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

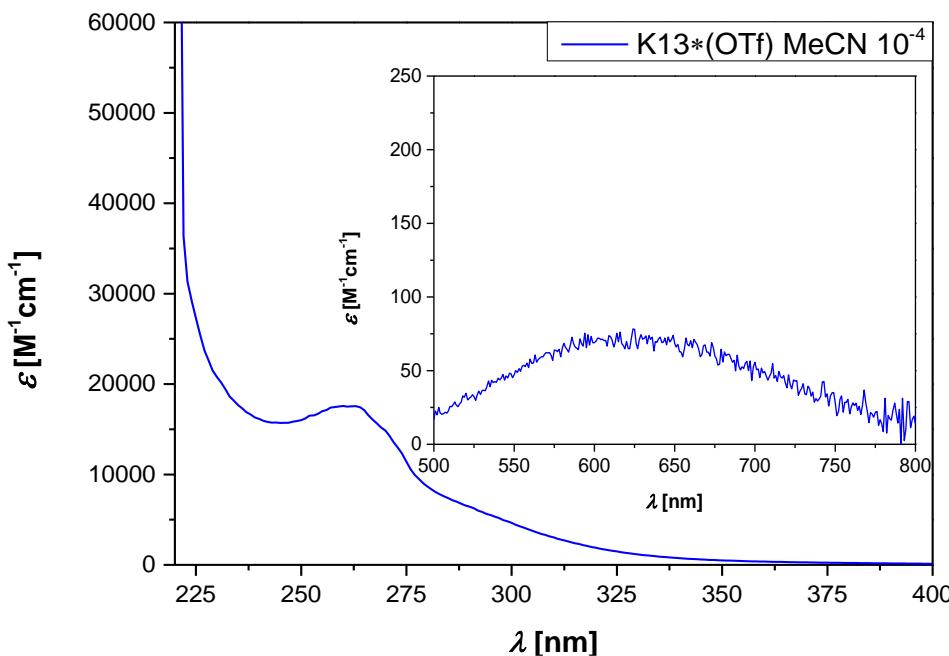


Abb. 4.16: UV/Vis-Spektrum von **K13-(OTf)**

Die Absorptionsbande bei 263 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von etwa $17600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ könnte einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang zugeordnet werden. Die Absorptionsbanden bei 625 nm mit einem schwachen Extinktionskoeffizienten von etwa $100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ stimmt gut mit einem $\text{Cu(d)} \rightarrow \text{Cu(d)}$ -Übergang überein. Die beobachteten Absorptionsbanden und zugehörigen Extinktionskoeffizienten des Komplexsalzes sind in der Tabelle 4.10 aufgeführt.

Tab. 4.10: UV/Vis-Übergänge von **K13-(OTf)**

Komplex-salz	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
K13-(OTf)	$\pi \rightarrow \pi^*$	263	17600
	$\text{Cu(d)} \rightarrow \text{Cu(d)}$	625	100

Die Emissionseigenschaften des Komplexsalzes **K13-(OTf)** wurden mittels Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. Die dort detektierten Absorptionsbanden wurden auf Emissionen untersucht. Hierzu wurden das Komplexsalz in Acetonitril gelöst und eine Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt. Das Komplexsalz zeigt jedoch keine detektierbare Emissionsbande.

UV/Vis- und Emissionsspektroskopie von K15

Für die UV/Vis-Spektroskopische Untersuchung von **K15** (Abb. 4.17) wurde der Komplex in absoluten Acetonitril gelöst. Die Konzentration dieser Lösung betrug $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

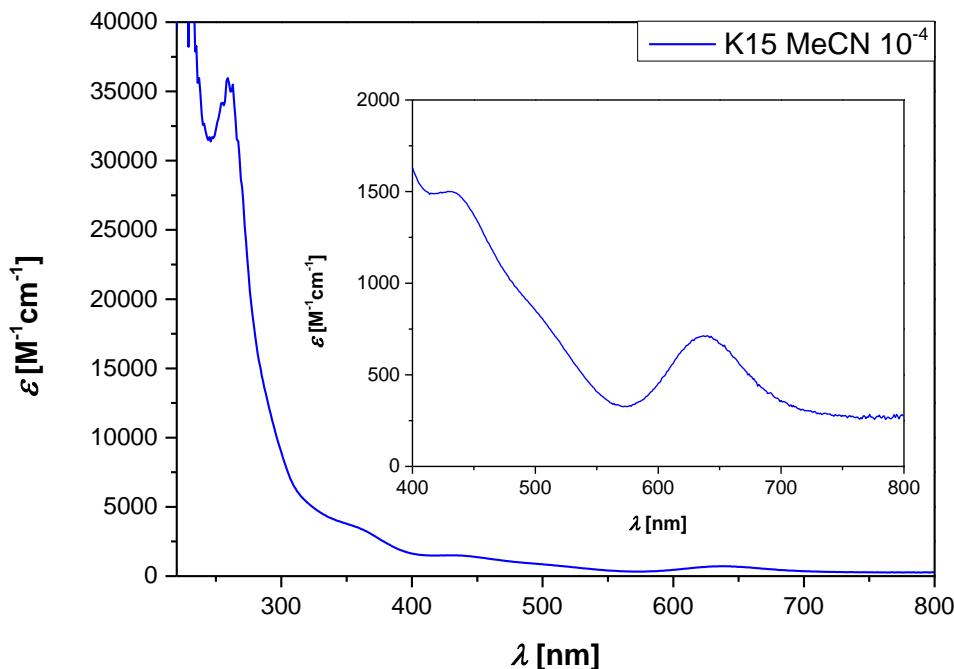


Abb. 4.17: UV/Vis-Spektrum von **K15**

Die beobachteten Absorptionsbanden und zugehörigen Extinktionskoeffizienten des Komplexes sind in Tabelle Tab. 4.11 aufgeführt.

Tab. 4.11: UV/Vis-Übergänge von **K15**

Komplex	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
K15	$\pi \rightarrow \pi^*$	263	35500
	$N(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{-LMCT}$	360	3500
	$S(\sigma, \pi) \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{-LMCT}$	432	1500
	$\text{Cu(d)} \rightarrow \text{Cu(d)}$	637	700

Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und das Spektrum zeigte eine starke Absorptionsbande bei 263 nm die einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergang zugeordnet werden kann. Der Extinktionskoeffizient dieses Übergangs beträgt $35500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Weiter konnten zwei schwache Absorptionsbanden bei 360 und 432 nm beobachtet werden die einem $N(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{-LMCT}$ -Übergang bzw. einem

$S(\sigma, \pi) \rightarrow \text{Cu}^{II}\text{-LMCT}$ -Übergang zugeordnet werden können. Die Extinktionskoeffizienten dieser Übergänge liegen bei 3500 bzw. $1500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Auch in diesem Komplex lässt sich ein sehr schwacher $\text{Cu(d)} \rightarrow \text{Cu(d)}$ -Übergang bei etwa 637 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ beobachten.

Die Emissionseigenschaften des Komplexes **K15** wurden mittels Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurde die im Voraus durchgeführte Untersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie berücksichtigt. Die dort detektierten Absorptionsbanden wurden auf Emission untersucht. Hierzu wurden der Komplex in Acetonitril gelöst und eine Lösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hergestellt. Der Komplex zeigte zwei starke Emissionsbanden bei etwa 490 und 530 nm (Abb. 4.18).

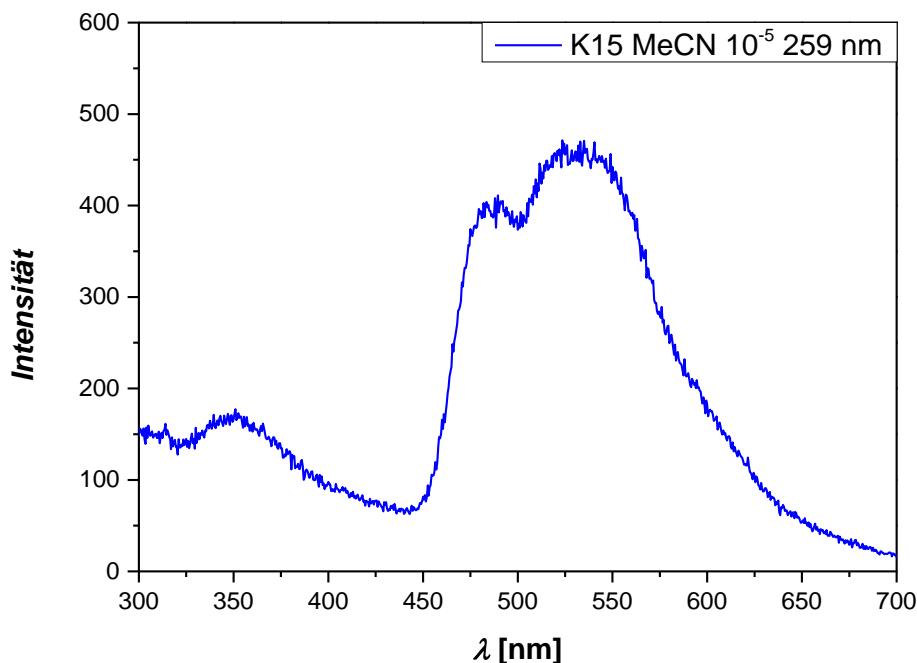


Abb. 4.18: Fluoreszenz-Spektren des Komplexes **K15** ($\lambda_{\text{ex}} = 259 \text{ nm}$)

Vermutlich überlagern sich im UV/Vis-Spektrum zwei $\pi \rightarrow \pi^*$ -LLCT-Übergänge deren Elektronen hier nun wieder ihre Grundzustände zurückfallen.

5 Kupferkomplexe mit aromatisch verbrückten Triaryl-Methanol-Liganden

5.1 Synthetische Aspekte der Liganden L6-OH bis L10-OH

Um die Möglichkeit einer Verknüpfung von zwei oder mehrerer einkerniger Kupferzentren zu untersuchen, wurden neue tripodal tridentate Liganden auf Basis von Triaryl-Methanol entwickelt, welche zwei Donorsätze über eine aromatische Brücke miteinander verbinden. So sollte untersucht werden, ob diese Liganden sich dazu eignen, eine Verknüpfung des Cu_M - und des Cu_H -Zentrums der PHM und der $D\beta H$ zu ermöglichen. Hierfür wurden verschiedene aromatische Di- und Tricarboxylate in einer Grignardreaktion wie auch bei den Liganden **L1-OH** bis **L5-OH**, umgesetzt. Dadurch konnten fünf weitere Liganden erhalten werden (Abb. 5.1).

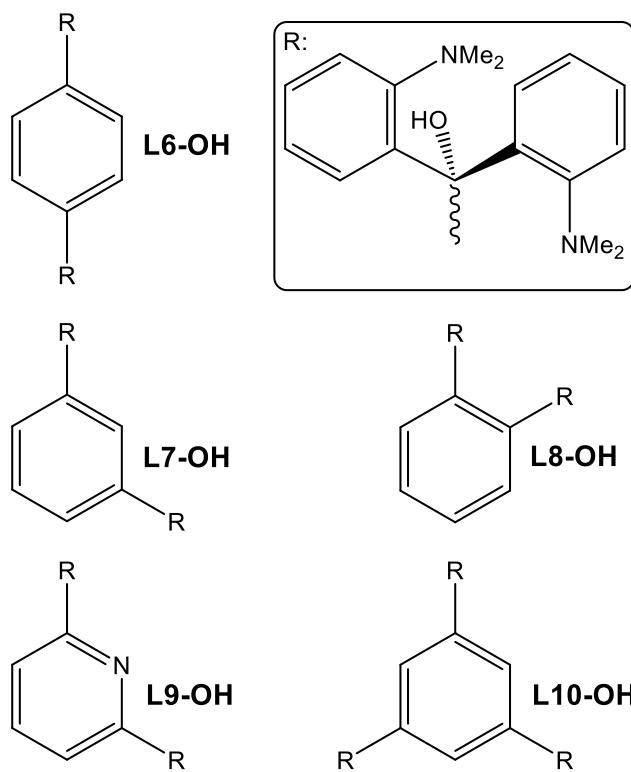


Abb. 5.1: Synthetisierte aromatisch verbrückte Triaryl-Methanol-Liganden **L6-OH** bis **L10-OH**

Diese sollten sowohl spektroskopisch als auch strukturell charakterisiert werden. Insbesondere ihre komplexchemischen Eigenschaften wurden untersucht und die neuen Liganden mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen umgesetzt. Die Liganden

L7-OH bis **L9-OH** wurden von Golovanov im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter meiner Betreuung synthetisiert und untersucht und werden im Kontext dieser Arbeit nochmals genauer betrachtet. Es konnten vier Liganden mit einem Phenylring synthetisiert werden, welcher als Verbrückung zwischen den Donorfunktionen der Liganden fungiert. Dadurch konnten die Liganden **L6-OH** bis **L8-OH** und **L10-OH** erhalten werden. Zusätzlich konnte der Ligand $1,5-((o\text{-NMe}_2^{Ph})_2\text{MeOH})_2\text{Py}$ **L9-OH** dargestellt werden, welcher die Donorfunktionen nicht über einen Phenylring, sondern über einen Pyridinring verknüpft. Dieser trägt somit eine weitere Donorfunktion, die in einem Komplex koordinieren könnte.

5.2 Molekülstruktur von **L6-OH**

Der Ligand $1,4-((o\text{-NMe}_2^{Ph})_2\text{MeOH})_2\text{Ph}$ **L6-OH** konnte als Einkristall erhalten werden und wurde mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht, um seine Molekülstruktur im Einkristall aufzuklären (Abb. 5.2).

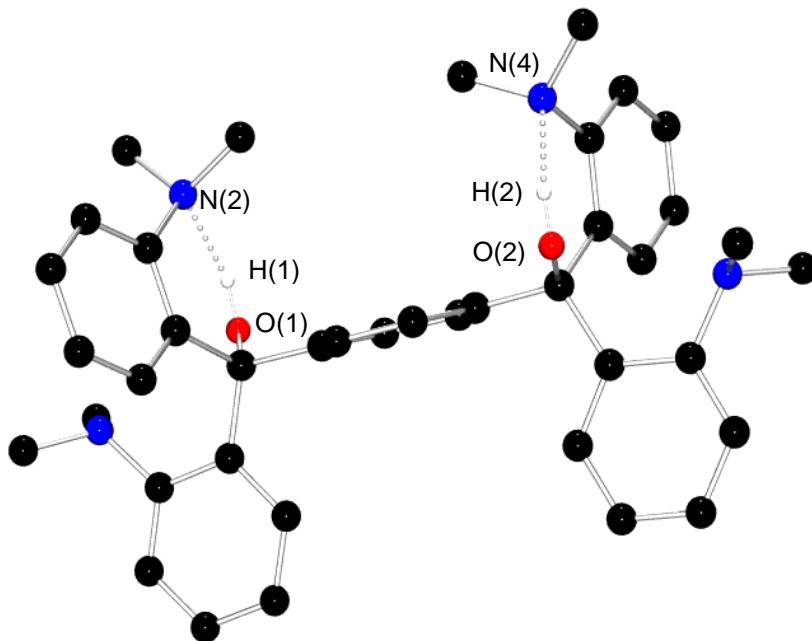


Abb. 5.2: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von **L6-OH**

Der Ligand **L6-OH** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Dimethylaminogruppe weist eine stark verzerrte trigonal-planare Geometrie auf, was für einen sp^3 -hybridisierten Stickstoff zu erwarten ist. Durch den Raumspruch des freien Elektronenpaares am Stickstoff wird die Geometrie verzerrt. Dies konnte auch bereits in den Liganden **L1-OH**, **L2-OH** und **L3-OH** beobachtet werden. Für die Kristallisation wurde der Ligand in Dichlormethan gelöst und anschließend über

Gasphasendiffusion Diethylether eindiffundiert, wobei farblose nadelförmige Kristalle erhalten wurden. Werden die Bindungslängen der Dimethylaminogruppen näher betrachtet, so fällt auf, dass diese in einem Bereich von 1.434(3) Å bis 1.475(4) Å liegen und damit dem theoretischen Literaturwert eines sp^3 -hybridisierten Stickstoffes entsprechen.^[157] Auch die Bindungswinkel weichen kaum voneinander ab. So liegen die C-N-C-Bindungswinkel alle in einem Bereich von 110.4(3)° und 113.8(2)° (siehe Tab. 5.1). Die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C(1) und C(8) weisen eine tetraedrische Geometrie auf. Im Mittel betragen die O-C-C-Bindungswinkel in **L6-OH** 110.5 für C(1) und 108.4° für C(8). Sie entsprechen so sehr gut dem idealtypischen Tetraederwinkel und sind mit denen der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** vergleichbar (**L1-OH** 107.2°, **L2-OH** 108.8° und **L3-OH** 109.5°). In der folgenden Tabelle 5.12 sind einige wichtige ausgewählte Strukturparameter des Liganden **L6-OH** aufgeführt.

Tab. 5.1: Ausgewählte Strukturparameter des Liganden **L6-OH**

Ligand	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
L6-OH	O(1)-C(1)	1.434(3)		
	O(2)-C(2)	1.440(3)	C(26)-N(1)-C(27)	112.0(3)
	N(1)-C(26)	1.442(3)	C(26)-N(1)-C(28)	113.8(2)
	N(1)-C(27)	1.455(4)	C(27)-N(1)-C(28)	111.2(3)
	N(1)-C(28)	1.460(4)	C(38)-N(2)-C(36)	113.6(3)
	N(2)-C(38)	1.458(4)	C(38)-N(2)-C(37)	111.4(3)
	N(2)-C(36)	1.458(4)	C(36)-N(2)-C(37)	110.4(2)
	N(2)-C(37)	1.475(4)	C(46)-N(3)-C(48)	113.0(3)
	N(3)-C(46)	1.446(4)	C(46)-N(3)-C(47)	112.8(2)
	N(3)-C(48)	1.456(4)	C(48)-N(3)-C(47)	111.2(2)
	N(3)-C(47)	1.459(4)	C(56)-N(4)-C(57)	112.7(2)
	N(4)-C(56)	1.453(3)	C(56)-N(4)-C(58)	112.7(2)
	N(4)-C(57)	1.462(4)	C(57)-N(4)-C(58)	111.5(3)
	N(4)-C(58)	1.463(4)	O(1)-H(1)…N(1)	147.8
	N(1)…H(1)	1.887	O(2)-H(2)…N(4)	148.6
	N(4)…H(2)	1.873		

Zudem wurden auch in NMR-Untersuchungen des Liganden (siehe Kap. 5.3) zwei postulierte N…HO-Wasserstoffbrückenbindungen durch diese Röntgenbeugungs-experimente bestätigt. Die N(1)-H(1)- und N(4)-H(2)-Bindungslängen sind mit 1.887 Å kürzer als die der Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** (1.947, 1.917 Å und 1.896 Å). Die O-H-N-Bindungswinkel sind jedoch mit denen der zuvor vorgestellten Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** vergleichbar und betragen 147.8° bzw. 148.6°.

5.3 NMR-Spektroskopie von L6-OH

Der Ligand 1,4-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Ph **L6-OH** wurde NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 3.22). Das ¹H-NMR-Spektrum in Chloroform-d₁ zeigt wie in **L1-OH**, **L2-OH** und **L3-OH**, dass sich auch in **L6-OH** eine N...HO-Wasserstoffbrückenbindung ausbildet.

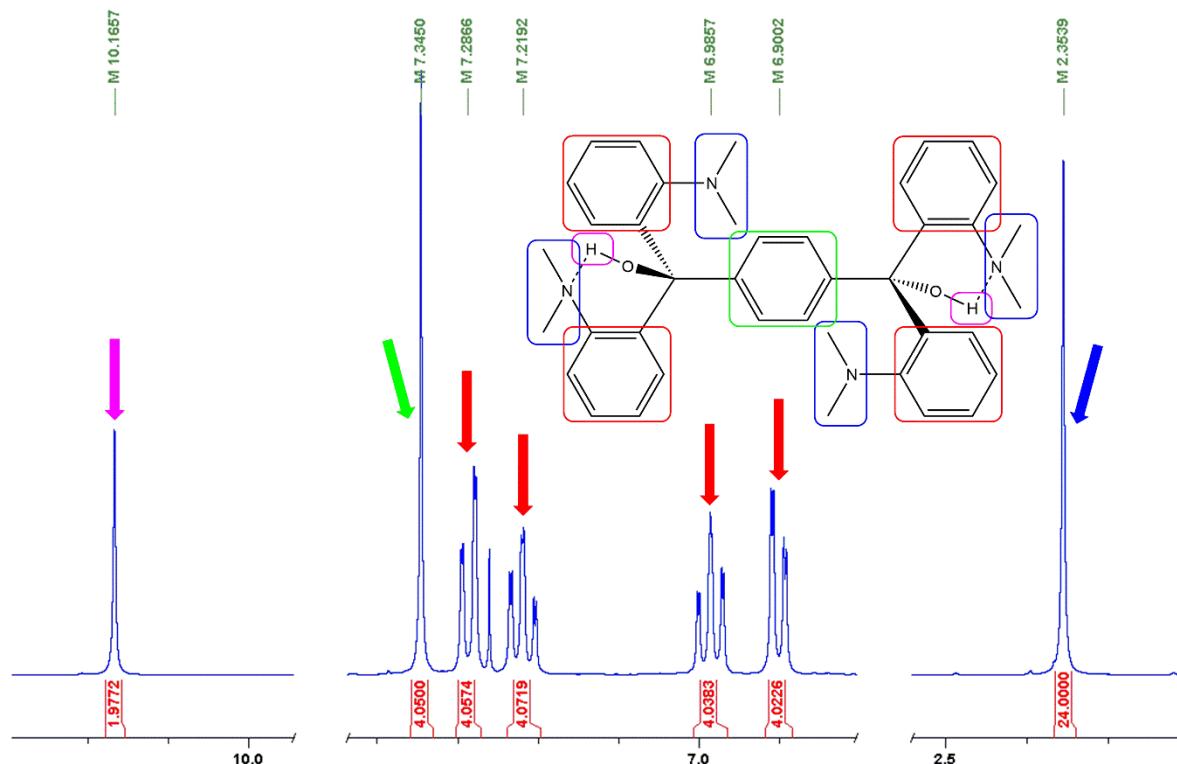


Abb. 5.3: ¹H-NMR-Spektrum von **L6-OH** bei 303 K

Dabei wechselwirkt die Brücke immer nur mit einer der Dimethylaminogruppen und schränkt deren freie Drehbarkeit ein. Die zweite Dimethylaminogruppe ist jedoch weiterhin in ihrer Drehbarkeit uneingeschränkt, wodurch auch ein scharfes Singulett für die Methylprotonen dieser Gruppe zu beobachten ist. Gleichzeitig wird das Protonen der Hydroxygruppen durch die Ausbildung der N...HO-Wasserstoffbrückenbindung stark entschirmt und zu tiefen Feld verschoben, was den Erwartungen und bisherigen Erfahrungen dieser Systeme entspricht.

Ebenfalls ist keine Verbreiterung der Signale, wie in **L2-OH** und **L3-OH** zu beobachten, was dafür spricht, dass der Austausch der Brücken zwischen den Dimethylaminogruppen so schnell ist, dass diese im zeitlichen Mittel des NMRs nicht erfasst werden können.

5.4 Kupferkomplexe mit L6-OH bis L10-OH

$[Cu_4(L6-O)Cl_4(EtO)_2]$ K16

Durch Experimente mit verschiedenen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen, Lösungsmitteln und Basen konnte mit dem Liganden **L6-OH** bisher der Komplex $[Cu_4(L6-O)Cl_4(EtO)_2]$ **K16** erhalten werden. Jedes der zwei Kupferzentren ähnelt sehr stark dem Komplex **K1** und kann mit diesem verglichen werden. Bei der Synthese wurde der Ligand **L6-OH** in absoluten Ethanol gelöst und anschließend mit Natriumhydroxid deprotoniert. Die Umsetzung zum Komplex fand durch Kupfer(II)-Chlorid statt. Es konnten Kristalle erhalten werden und die Molekülstruktur im Kristall des Komplexes aufgeklärt werden (Abb. 5.4).

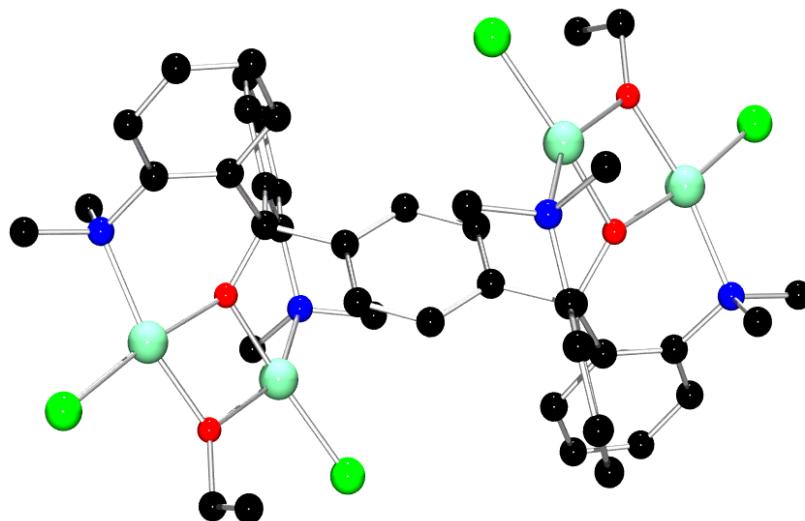


Abb. 5.4: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K16**

Der Komplexe **K16** ist ein vierkerniger Kupfer(II)-Komplex, wobei es zwei Koordinationszentren mit je zwei Kupferatomen gibt. Diese beiden Zentren lassen sich durch ein im verbrückenden Phenylring des Liganden lokalisierten Inversionszentrums ineinander überführen. Daher wird in der folgenden Strukturdiskussion nur das Zentrum mit den Kupferatomen Cu(1) und Cu(2) betrachtet und diskutiert werden.

Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Es kristallisieren noch ein Molekül Dichlormethan und ein Molekül Diethylether aus, wobei letzteres mit SQUEEZE behandelt worden ist. Das Cu/N/O/Cl-Gerüst des Komplexes ähnelt stark dem Komplex **K1**. Es unterscheidet sich darin, dass zwei statt drei Dimethylaminogruppen als Koordinationspartner der Kupfer(II)-Atome zur

Verfügung stehen. Terminal sind jeweils ein Chlorid gebunden und die Kupferatome sind jeweils vierfach koordiniert (Abb. 5.5). Hier sind beide Kupferatome verzerrt quadratisch-planar koordiniert, wobei die Koordinationsumgebung des Cu(1)-Atoms stärker verzerrt zu sein scheint als die des Cu(2)-Atoms. Anders als im Komplex **K1** ist hier keines der Kupferatome durch eine zusätzliche Koordination einer weiteren Dimethylaminogruppe gekennzeichnet, da diese hier nicht vorhanden ist. In der folgenden Abbildung (Abb. 5.5) ist das Cu/N/O/Cl-Gerüst eines der Kupferzentren im Komplex **K16** dargestellt.

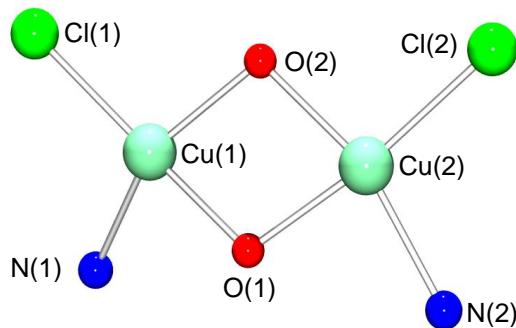


Abb. 5.5: Cu/N/O/Cl-Gerüst von **K16**

Das Cu(1)-Atom wird terminal von dem Chloratom Cl(1) koordiniert. Zusätzlich ist auch das Stickstoffatom N(1) einer Dimethylaminogruppe koordiniert. Die quadratisch-planare Koordination wird von den zwei Sauerstoffatomen O(1) und O(2) komplettiert. Diese verbrücken das Cu(1)-Atom mit dem Cu(2) Atom was ebenfalls von einem terminalen Chloratom und einem Stickstoffatom koordiniert wird (viergliedriger Metalla-Heterozyclus). Durch eine gedachte Kante durch die Atome O(1) und O(2) sind diese zwei Koordinationspolyeder zusätzlich kantenverknüpft.

Mit Betrachtung der Bindungswinkel der quadratisch-planaren Grundebene um das Cu(1)-Atoms, so fällt auf, dass sie in einem Bereich von 76.2(1) und 100.4(1) $^{\circ}$ variieren. Der O(2)-Cu(1)-N(1)- und der O(1)-Cu(1)-Cl(1)-Bindungswinkel betragen 150.7(1) und 169.5(1) $^{\circ}$ und zeigen deutlich, dass die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des Cu(1)-Atoms verzerrt ist. Beim Cu(2)-Atom verhält es sich ähnlich, jedoch sind dort die O(2)-Cu(2)-N(2)- und der O(1)-Cu(2)-Cl(2)-Bindungswinkel mit 160.3(1) und 173.0(1) $^{\circ}$ zusammen gesehen näher am idealtypischen Wert von 180 $^{\circ}$. Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Ebene um das Cu(2)-Atom liegen in einem Bereich von 75.9(1) bis 101.2(1) $^{\circ}$. In Tabelle 5.2

sind zur besseren Übersicht nur die Bindungswinkel und Bindungslängen eines der Kupferzentren von **K16** aufgelistet.

Tab. 5.2: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **K16**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K16			O(1)-Cu(1)-O(2)	76.2(1)
			O(1)-Cu(1)-N(1)	87.6(1)
			O(2)-Cu(1)-N(1)	150.7(1)
	Cu(1)-O(1)	1.895(2)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	169.5(1)
	Cu(1)-O(2)	1.944(3)	O(2)-Cu(1)-Cl(1)	100.4(1)
	Cu(1)-N(1)	2.102(3)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	99.5(8)
	Cu(1)-Cl(1)	2.195(1)	O(1)-Cu(2)-O(2)	75.9(1)
	Cu(2)-O(1)	1.906(2)	O(1)-Cu(2)-N(2)	85.7(1)
	Cu(2)-O(2)	1.943(2)	O(2)-Cu(2)-N(2)	160.3(1)
	Cu(2)-N(2)	2.053(3)	O(1)-Cu(2)-Cl(2)	173.0(7)
	Cu(2)-Cl(2)	2.195(1)	O(2)-Cu(2)-Cl(2)	97.4(1)
			N(2)-Cu(2)-Cl(2)	101.2(1)
			Cu(1)-O(1)-Cu(2)	105.2(1)
			Cu(2)-O(2)-Cu(1)	102.0(1)

Auch für diese beiden Kupferatome (Cu(1) und Cu(2)) lässt sich jeweils der Strukturparameter τ_4 nach Gleichung 3.2 berechnen. Mit den Werten 0.283 (Cu(1)) und 0.190 (Cu(2)) wird für beide Kupferatome das Ergebnis der Diskussion einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie unterstützt. Es lässt sich erkennen, dass die Cu_2O_2 -Einheit quadratisch-planar ist. Wird durch die Atome Cu(1), O(1) und Cu(2) eine Ebene gelegt, so ist das O(2)-Atom lediglich um 0.217 Å aus dieser Ebene heraus verzerrt

Die Cu-N-Bindungslängen im Komplex betragen 2.102(3) und 2.053(3) Å und decken sich somit sehr gut mit den Ergebnissen der Komplexe **K1** bis **K4** (vgl. Kap. 3.2.3). Ebenso verhält es sich mit den Cu-O-Bindungslängen der quadratisch-planaren Grundebene, welche in einem Bereich von 1.895(2) bis 1.944(3) Å liegen und nahezu identisch sind. Die Cu-Cl-Bindungslängen der terminalen Chloratome sind mit 2.195(1) und 2.195(1) Å mit denen in den Komplexen **K1** bis **K4** ebenfalls gut vergleichbar.

Auch hier müssen noch weitere Studien durchgeführt werden und die Donorfunktionen des Liganden ausgetauscht werden, um die Verbrückung über den Sauerstoff zu unterbinden bzw. zu hemmen.

Anmerkung

Die folgenden Komplexe **K17**, **K18-(H₂L7-OH)** und **K19-(CuCl₄)** wurden G. Golovanov^[176] im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter meiner Betreuung dargestellt und charakterisiert und werden hier weiter genauer untersucht.

[Cu₄(HL7-O)Cl₅O] **K17**

Mit dem Liganden 1,3-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Ph **L7-OH** konnte bisher der Komplex **[Cu₄(HL7-O)Cl₅O]** **K17** erhalten werden, bei dem in der asymmetrischen Einheit zwei Komplexmoleküle neben zwei Dichlormethanmolekülen und zwei Diethylethermolekülen auskristallisiert (Abb. 5.6).

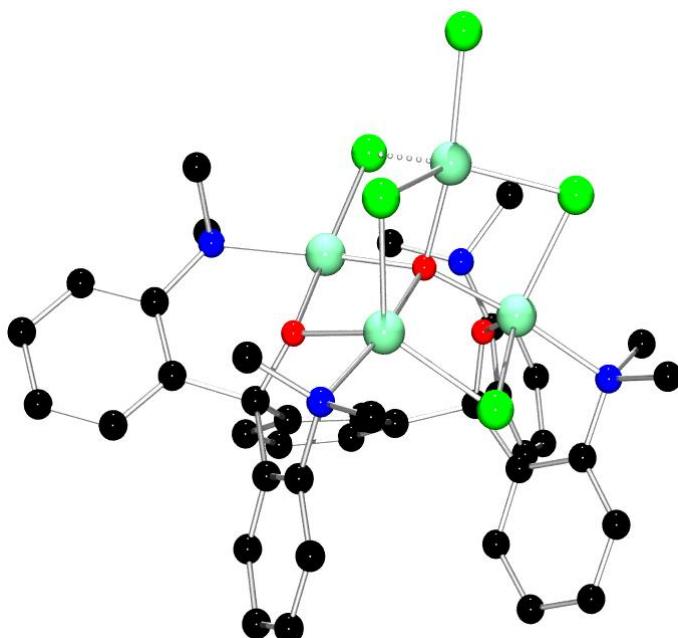


Abb. 5.6: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K17**

Letztere wurden mit SQUEZZE behandelt. Die Komplexmoleküle sind jedoch kristallographisch voneinander unabhängig, chemisch aber äquivalent, weshalb im Laufe dieser Strukturdiskussion nur eines der Komplexmoleküle beschrieben werden wird. Der Komplex **K17** wurde in einer Synthese erhalten, in der der Ligand **L7-OH** in absoluten Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mit Natriumhydrid deprotoniert wurde. Die Umsetzung zum Komplex fand durch Kupfer(II)-Chlorid statt. Es konnten Kristalle erhalten werden und die Molekülstruktur des Komplexes im Kristall aufgeklärt werden. Der Komplexe **K17** ist ein vierkerniger Kupfer(II)-Komplex und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die Kupferatome unterschiedlich koordiniert sind. Der Komplex besitzt vier Kupfer(II)-Atome, fünf Chloride, R-O-Funktionen und einen zweifach negativen verbrückenden

μ_4 -Sauerstoff. Dadurch beträgt die Ladungsbilanz des Komplexes -1. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Stickstoffatom N(14) protoniert wurde (siehe **K13-(OTf)**) und dieses eine intramolekulare O...HN-Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, worauf die Ausrichtung des Stickstoffes hindeutet. Dieser Sachverhalt konnte allerdings aufgrund unzureichender Daten bislang nicht bestätigt werden. Da unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wurde, könnte das verbrückende Sauerstoffatom und das vermutete Proton am Stickstoff aus einer unvollständigen Deprotonierung des Liganden stammen.

Betrachtet man das Cu/N/O/Cl-Gerüst (siehe Abb. 5.8) so lässt sich erkennen, dass wenn das Cu(11)-Atom und das Cl(15)-Atom nicht koordiniert wären, es sich bei **K17** um ein hochsymmetrisches Moleköl handelt. Dazu wurden diese Atome in der folgenden Abbildung 5.7 entfernt und so das dreikernige und vierkernige Gerüst gegenübergestellt.

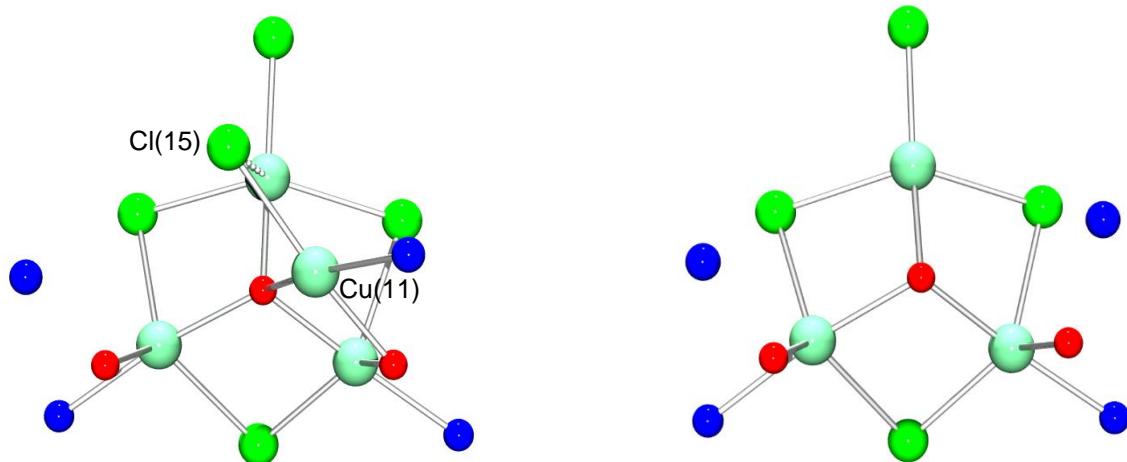


Abb. 5.7: Cu/N/O/Cl-Gerüst von **K17** (dreikernig links, vierkernig rechts)

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, könnte in Lösung auch ein Komplex existieren, bei dem das Cu(11)-Atom zusammen mit dem Cl(15)-Atom auf der anderen Seite des Cu/N/O/Cl-Gerüsts koordinieren. Die beiden resultierenden vierkernigen Kupferkomplexe würden sich dann wie Bild und Spiegelbild verhalten.

Das Cu(11)-Atom ist vierfach koordiniert und besitzt eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Es wird vom Sauerstoff O(11), dem Stickstoff N(11), einem terminalen Chloratom Cl(15) und einem verbrückenden Sauerstoff O(12) koordiniert. Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Ebene liegen in einem Bereich von 83.8(2) und 100.2(2)°. Der O(12)-Cu-N(11)-Bindungswinkel beträgt 164.9(2)° und der O(11)-Cu-Cl(15)-Bindungswinkel 169.4(2)° (siehe Tab. 5.3). Sie zeigen, dass

die Koordinationsgeometrie um das Cu(11)-Atom folglich als leicht verzerrt quadratisch-planar angesehen werden kann (Abb. 5.7).

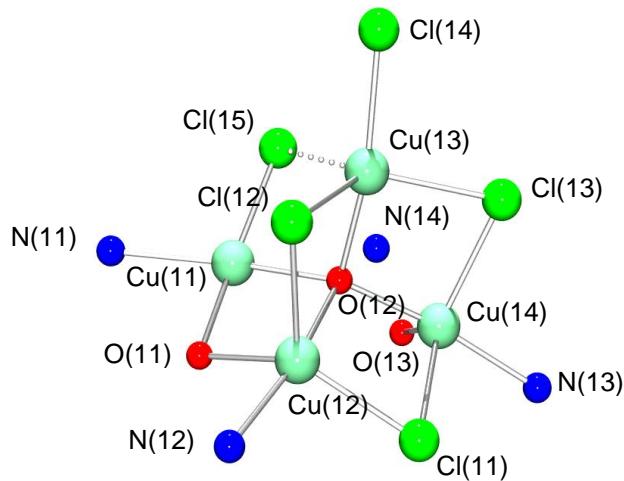


Abb. 5.8: Cu/N/O/Cl-Gerüst von K17

Zusätzlich lässt sich für das Cu(11)-Atom der τ_4 -Wert nach Gleichung 3.2 berechnen. Dieser beträgt 0.182 und unterstützt das Ergebnis einer quadratisch-planaren Geometrie.

Das Cu(12)-Atom ist fünffach koordiniert und besitzt eine trigonal-bipyramidal Koordinationsgeometrie. Hierbei wird es vom Sauerstoff O(11) einer deprotonierten Hydroxyfunktion, dem Stickstoff N(12) einer Dimethylaminofunktion, zwei terminalen Chloratomen Cl(11/12) und dem verbrückenden Sauerstoff O(12) koordiniert. Die Bindungswinkel der trigonal-planaren Grundebene variieren von 105.6(2) und 130.7(2) $^\circ$ (siehe Tab. 5.3). Sie zeigen, dass die Koordinationsgeometrie der Grundebene um das Cu(12)-Atom verzerrt ist. Für Cu(12)-Atoms kann zusätzlich der τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1 berechnet werden, welcher 0.634 beträgt. Dieser spricht gut für eine trigonal-bipyramidal Geometrie, jedoch ist der Wert nur geringfügig größer als 0.5, sodass auch eine quadratisch-pyramidal Geometrie in Betracht gezogen werden muss.

Das Cu(13)-Atom ist vierfach koordiniert und besitzt eine Koordinationsgeometrie die am ehesten als verzerrt quadratisch-planar beschrieben werden kann. Es wird von drei terminalen Chloratomen Cl(12-14) und dem verbrückenden Sauerstoff O(12) koordiniert. Das Chloratom Cl(15) ist 3.026 Å vom Cu(13)-Atom entfernt, sodass von einer schwachen Koordination gesprochen werden kann. Somit kommt es zu einer 4+1-Koordination deren Geometrie gut als trigonal-bipyramidal

bezeichnet werden kann. Dabei definieren die Chloratome Cl(12), Cl(13) und Cl(15) die trigonal-planare Grundebene. Sie wird axial von den Atomen Cl(14) und O(12) komplettiert. Die Bindungswinkel der trigonal-planaren Grundebene variieren von 103.4 und 130.4(1) $^{\circ}$ (siehe Tab. 5.3). Berechnet man den τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1, so lässt sich ein Wert von 0.603 bestimmen, welcher diese Betrachtungsweise bestätigt. Jedoch liegt auch dieser Wert nahe an 0.5, sodass die Geometrie auch als verzerrte quadratisch-pyramidal bezeichnet werden kann.

Zur besseren Übersicht wurden in Tabelle 5.3 nur die Bindungswinkel eines der Komplexmoleküle von **K17** aufgelistet. Die Aufführung der Bindungslängen erfolgt in der Tabelle 5.4.

Tab. 5.3: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes **K17**

Komplex	Winkel	Bindungs-winkel [$^{\circ}$]	Winkel	Bindungs-winkel [$^{\circ}$]
K17	O(11)-Cu(11)-O(12)	83.8(2)	O(12)-Cu(13)-Cl(12)	85.8(2)
	O(11)-Cu(11)-N(11)	84.6(2)	Cl(14)-Cu(13)-Cl(12)	98.8(1)
	O(12)-Cu(11)-N(11)	164.9(2)	Cl(13)-Cu(13)-Cl(12)	130.4(1)
	O(11)-Cu(11)-Cl(15)	169.4(2)	O(12)-Cu(14)-O(13)	96.6(2)
	O(12)-Cu(11)-Cl(15)	89.7(2)	O(12)-Cu(14)-N(13)	172.9(2)
	N(11)-Cu(11)-Cl(15)	100.2(2)	O(13)-Cu(14)-N(13)	84.6(2)
	O(12)-Cu(12)-O(11)	83.6(2)	O(12)-Cu(14)-Cl(13)	86.40(2)
	O(12)-Cu(12)-N(12)	168.8(2)	O(13)-Cu(14)-Cl(13)	120.5(2)
	O(11)-Cu(12)-N(12)	85.3(2)	N(13)-Cu(14)-Cl(13)	99.0(2)
	O(12)-Cu(12)-Cl(11)	87.6(2)	O(12)-Cu(14)-Cl(11)	82.1(1)
	O(11)-Cu(12)-Cl(11)	130.7(2)	O(13)-Cu(14)-Cl(11)	126.3(2)
	N(12)-Cu(12)-Cl(11)	100.1(2)	N(13)-Cu(14)-Cl(11)	91.5(2)
	O(12)-Cu(12)-Cl(12)	83.1(2)	Cl(13)-Cu(14)-Cl(11)	113.0(1)
	O(11)-Cu(12)-Cl(12)	105.6 (2)	Cu(13)-O(12)-Cu(12)	108.2(2)
	N(12)-Cu(12)-Cl(12)	99.4(2)	Cu(13)-O(12)-Cu(14)	106.0(2)
	Cl(11)-Cu(12)-Cl(12)	121.4(1)	Cu(12)-O(12)-Cu(14)	108.7(2)
	O(12)-Cu(13)-Cl(14)	166.6(2)	Cu(13)-O(12)-Cu(11)	105.6(2)
	O(12)-Cu(13)-Cl(13)	86.5(2)	Cu(12)-O(12)-Cu(11)	93.7(2)
	Cl(14)-Cu(13)-Cl(13)	99.7(1)	Cu(14)-O(12)-Cu(11)	132.2(3)

Das letzte Kupferatom Cu(14)-Atom ist fünffach koordiniert und besitzt eine Koordinationsgeometrie die am besten als trigonal-bipyramidal beschrieben werden kann. Hierbei wird es von zwei terminalen Chloratomen Cl(11/13), dem verbrückenden Sauerstoff (12), vom Sauerstoff O(13) einer deprotonierten Hydroxyfunktion und dem Stickstoff N(13) einer Dimethylaminofunktion koordiniert. Die trigonal-planare Grundebene wird durch die Atome O(13), Cl(11) und Cl(13) definiert und axial durch die Atome O(12) und N(13) komplettiert. Berechnet man

den τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1, ergibt sich ein Wert von 0.777. Dieser unterstützt die Betrachtungsweise einer trigonal-bipyramidalen Geometrie. In Tabelle 5.4 sind die Bindungslängen eines der Komplexmoleküle von **K17** aufgelistet.

Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **K17**

Komplex	Bindung	Bindungslänge [Å]
K17	Cu(11)-O(11)	1.875(5)
	Cu(11)-O(12)	1.989(5)
	Cu(11)-N(11)	2.116(6)
	Cu(11)-Cl(15)	2.206(2)
	Cu(12)-O(12)	1.927(5)
	Cu(12)-O(11)	1.947(5)
	Cu(12)-N(12)	2.014(6)
	Cu(12)-Cl(11)	2.314(2)
	Cu(12)-Cl(12)	2.448(2)
	Cu(13)-O(12)	1.893(5)
	Cu(13)-Cl(14)	2.191(2)
	Cu(13)-Cl(13)	2.372(3)
	Cu(13)-Cl(12)	2.377(2)
	Cu(13)-Cl(15)	3.026
	Cu(14)-O(12)	1.936(5)
	Cu(14)-O(13)	1.938(5)
	Cu(14)-N(13)	2.071(7)
	Cu(14)-Cl(13)	2.340(2)
	Cu(14)-Cl(11)	2.506(2)

Die Bindungswinkel der trigonal-planaren Grundebenebene um das Cu(14)-Atom variieren von 113.0° und 126.3(2)° (siehe Tab. 5.3). Sie sind also weniger verzerrt als in den Koordinationspolyedern von Cu(12) und Cu(13), was sich mit den errechneten τ_5 -Werten deckt. Die Cu-N-Bindungslängen variieren im Komplex von 2.014(6) bis 2.116(6) Å und deckt sich somit sehr gut mit den Ergebnissen der bisher beobachteten Cu-N-Bindungslängen. Ebenso verhält es sich mit den Cu-O-Bindungslängen im Vergleich mit allen in dieser Arbeit bislang beschriebenen Komplexen. Diese liegen in einem Bereich von 1.875(5) bis 1.989(5) Å und sind somit vergleichbar. Die Cu-Cl-Bindungslängen der terminalen Chloratome sind mit einer Variation im Bereich von 2.191(2) und 2.506(2) Å mit denen der übrigen Komplexe gut vergleichbar.

[Cu₄Br₆]²⁻·(H₂L7-OH)²⁺ K18·(H₂L7-OH)

Mit dem Liganden **L7-OH** konnte ein weiteres Komplexsalz **K18·(H₂L7-OH)** erhalten werden. Das Salz kristallisiert in Form metallisch glänzender dunkelbrauner Kristalle. Durch Röntgenbeugungsexperimente mit diesen Kristallen konnte die Molekülstruktur im Kristall des Komplexsalzes aufgeklärt werden (Abb. 5.8).

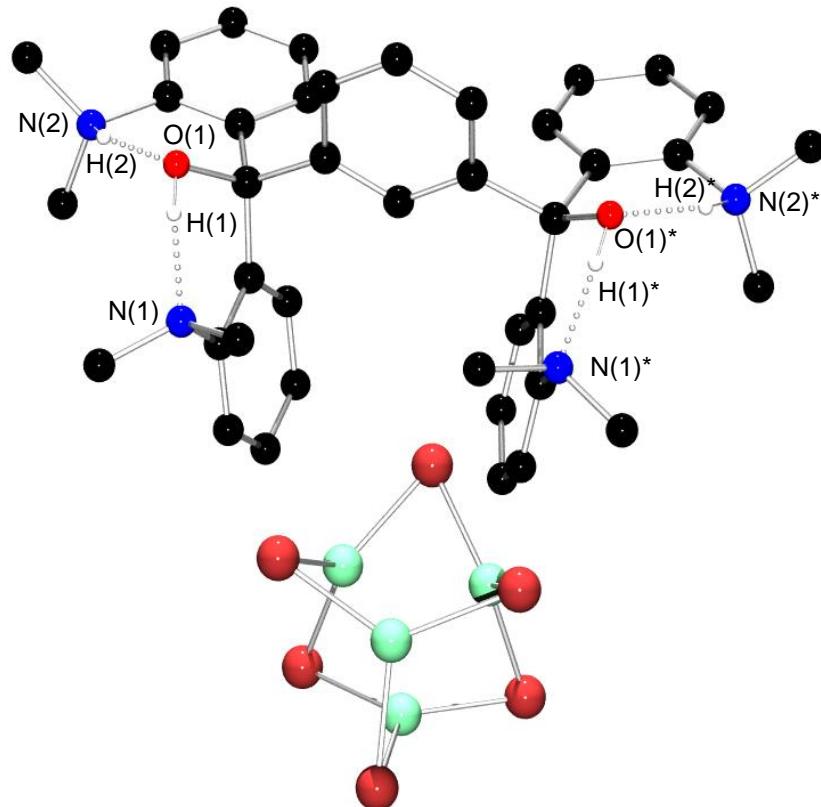


Abb. 5.9: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von **K18·(H₂L7-OH)**

Bei der Synthese wurde der Ligand **L7-OH** in absoluten Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mit Kupfer(II)-Bromid umgesetzt. Hier kam es zu einem systematischen Fehler, so wurde nicht zuerst Natriumhydrid eingesetzt, um den Liganden zu deprotonieren. Es wurde erst nach der Zugabe des Kupfer(II)-Bromid hinzugegeben, wodurch dieses vermutlich zu Kupfer(I) reduziert worden ist. Leider konnten keine Kristalle oder ein Komplex bei korrekter Durchführung erhalten werden. Das Komplexsalz **K18·(H₂L7-OH)** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma. Dabei liegt im Kristall neben dem zweifach protonierten Liganden als Kation noch ein Cu₄Br₆²⁻-Anion (**K18**) vor, welches einen literaturbekannten CuBr-Cluster bildet (Abb. 5.9). Die zusätzlichen Protonen im Kation stammen vermutlich von anderen eingesetzten **L7-OH**-Molekülen, da diese nicht deprotoniert wurden. Es verläuft durch die Kupferatome Cu(1) und Cu(3), durch

die Bromatome Br(2) und Br(4), sowie die Kohlenstoffatome C(33) und C(36) des protonierten Liganden eine Spiegelebene. Diese bildet quasi eine Hälfte des Liganden, als auch des Clusters, wieder auf sich selbst ab. Der Cluster besteht aus vier Kupfer(I)-Atomen die trigonal-planar von je drei Bromiden koordiniert sind (Abb. 5.10).

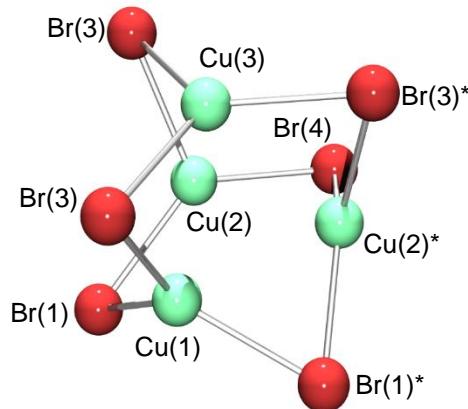


Abb. 5.10: Komplexanion K18

Hierbei teilt sich jedes Kupfer jedes seiner drei koordinierten Bromide mit jeweils einem weiteren Kupferatom. Die trigonal-planaren Koordinationspolyeder sind somit eckenverknüpft. Die Bromide des Clusters bilden eine oktaedrische Geometrie aus, bei der die Kupferatome in der Mitte der Flächen lokalisiert sind (Abb. 5.11). Verbindet man auch die Kupferatome mit dem Mittelpunkt der quadratisch-planaren Grundfläche des Oktaeders, so lässt sich erkennen, dass die Kupferatome tetraedrisch angeordnet sind. Zur besseren Veranschaulichung wurden daher in der folgenden Abbildung die Kanten des Oktaeders rot gefärbt.

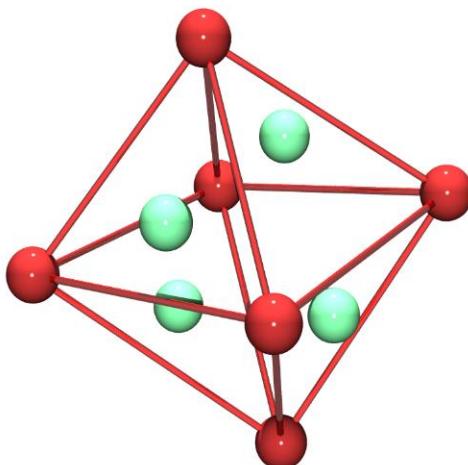


Abb. 5.11: Von sechs Bromiden ausgebildeter Oktaeder mit vier tetraedrisch angeordneten Kupfer

In der folgenden Tabelle 5.5 sind die wichtigsten Strukturparameter des Komplexanions **K18** aufgeführt.

Tab. 5.5: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexanions **K18**

Komplex-anion	Winkel	Bindungs-winkel [°]	Bindung	Bindungs-länge [Å]
K18	Cu(2)-Br(1)-Cu(1)	69.1(1)		
	Cu(1)-Br(2)-Cu(3)	68.4(1)	Br(1)-Cu(2)	2.377(1)
	Cu(3)-Br(3)-Cu(2)	71.1(1)	Br(1)-Cu(1)	2.417(1)
	Cu(2)*-Br(4)-Cu(2)	68.3(1)	Br(2)-Cu(1)	2.380(1)
	Br(2)-Cu(1)-Br(1)	121.2(1)	Br(2)-Cu(3)	2.452(1)
	Br(2)-Cu(1)-Br(1)*	121.2(1)	Br(3)-Cu(3)	2.404(1)
	Br(1)-Cu(1)-Br(1)*	117.4(1)	Br(3)-Cu(2)	2.416(1)
	Br(4)-Cu(2)-Br(1)	130.7(1)	Br(4)-Cu(2)	2.374(1)
	Br(4)-Cu(2)-Br(3)	114.0(1)	Cu(1)-Br(1)*	2.417(1)
	Br(1)-Cu(2)-Br(3)	115.2(1)	Cu(3)-Br(3)*	2.404(1)
	Br(3)*-Cu(3)-Br(3)	125.6(1)		
	Br(3)*-Cu(3)-Br(2)	117.1(1)		

Die trigonal-planaren Ebenen sind bei allen vier Kupferatomen kaum verzerrt, wobei die Br-Cu-Br-Bindungswinkel alle in einem Bereich von 114.0(1) bis 130.7(1)° liegen. Ebenso sind die Cu-Br-Bindungslängen vergleichbar und variieren in einem Bereich von 2.374(1) und 2.452(1) Å. Diese Werte sind mit denen anderer Arbeitsgruppen vergleichbar.^[158] So fanden Jagner *et al.* 2002 bereits den beobachteten Cu-Br-Cluster mit vergleichbaren Bindungslängen und Bindungswinkeln.^[159]

Im protonierten Kation, sind darüber hinaus vier intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu beobachten. Davon sind jeweils zwei N…HO-Wasserstoffbrückenbindungen und zwei O…HN-Wasserstoffbrückenbindungen. Erstere haben eine Bindungslänge von 1.699 Å und die O…HN-Bindungen haben eine Länge von 1.703 Å, was für starke Bindungen spricht. Die Wasserstoffe wurden zudem verfeinert. Bei einem O-N-Abstand von ca. 2.5 Å wurde von anderen Arbeitsgruppen das Wasserstoff zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff gefunden mit einem Abstand von jeweils ca. 1.3 Å und ebenfalls einem O-N-Abstand von etwa 2.5 Å.^[160]



Des Weiteren konnte mit dem neuen Liganden **L9-OH** ebenfalls ein Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L9-O})_2\text{Cl}_2]^2+ (\text{CuCl}_4)^{2-}$ **K19·(CuCl₄)** erhalten werden. Hier wurde der Ligand **L9-OH** in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid und Kupfer(II)-Chlorid umgesetzt. Es bildeten sich grüne Kristalle, die auch durch Röntgenbeugungs-experimenten untersucht wurden und so die Molekülstruktur im Kristall des Komplexsalzes aufgeklärt werden konnte (Abb. 5.11). Das Komplexsalz **K19·(CuCl₄)** besitzt ein einkerniges Kupfer(II)-Komplexkation (**K19**), neben dem noch ein CuCl₄-Anion, sowie jeweils ein Molekül Diethylether, als auch Acetonitril mit auskristallisiert.

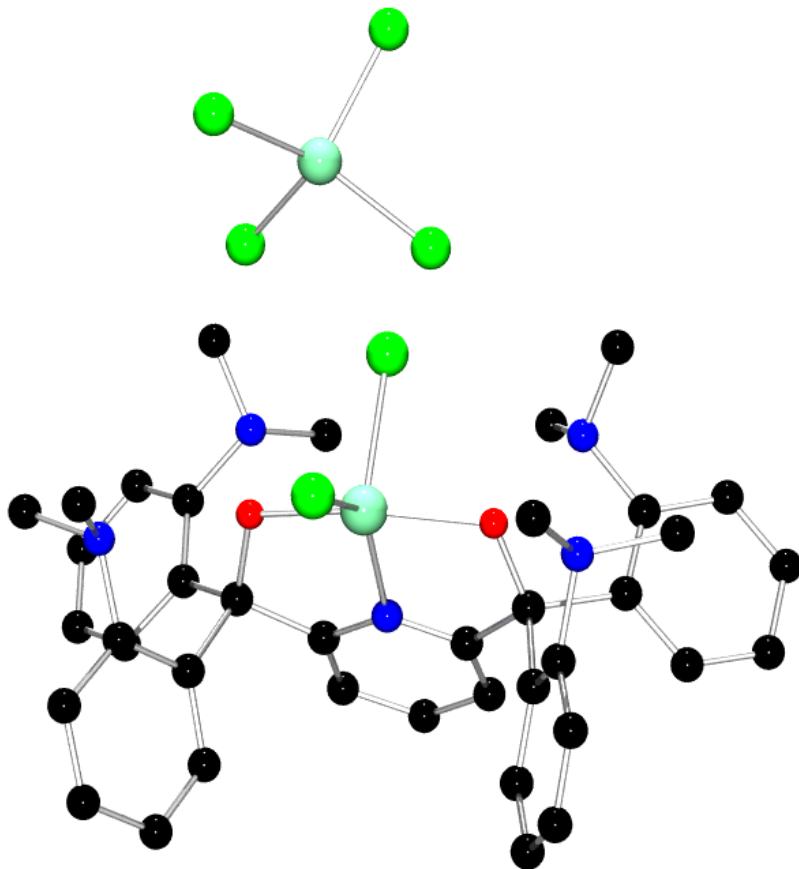


Abb. 5.12: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von **K19·(CuCl₄)**

Das Komplexsalz kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Kupfer(II)-Atom des Komplexkations ist fünffach koordiniert und ist terminal von zwei Chloratomen umgeben. Ebenfalls wird es durch zwei deprotonierte Hydroxyfunktionen des Liganden koordiniert. Die fünfte Koordination erfolgt durch den Stickstoff des verbrückenden Pyridins. Somit bestehen durch die zwei terminalen Chloride und den zwei deprotonierten Sauerstoffen sowie dem CuCl₄-Anion acht negative Ladungen. Die Kupfer(II)-Atome liefern jeweils zwei positive Ladungen, wodurch sich eine Ladungsdifferenz von -4 ergibt. Es konnten keine Protonen an

den Stickstoffen der Dimethylaminogruppen oder einem Sauerstoff gefunden werden. Jedoch spricht die Ausrichtung der Dimethylaminogruppen in Richtung der Sauerstoffe für die Ausbildung von vier intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Diese konnten jedoch nicht gefunden werden, da die Kystalldaten dies nicht zuließen. Diese Protonen würden für den Ladungsausgleich sorgen. Sie könnten aus einer unvollständigen Deprotonierung des Liganden **L9-OH** herrühren.

Die Koordinationsgeometrie des Kupfer(II)-Atoms im Komplexkation lässt sich am besten als quadratisch-pyramidal bezeichnen. Hierbei wird die quadratisch-planare Grundebene durch das Chloratom Cl(2), dem Stickstoff N(1) des Pyridins und den zwei Sauerstoffen O(1) und O(2) definiert. Durch das zweite terminal koordinierte Chloratom Cl(1) wird die quadratische Pyramide axial komplettiert (Abb. 5.12).

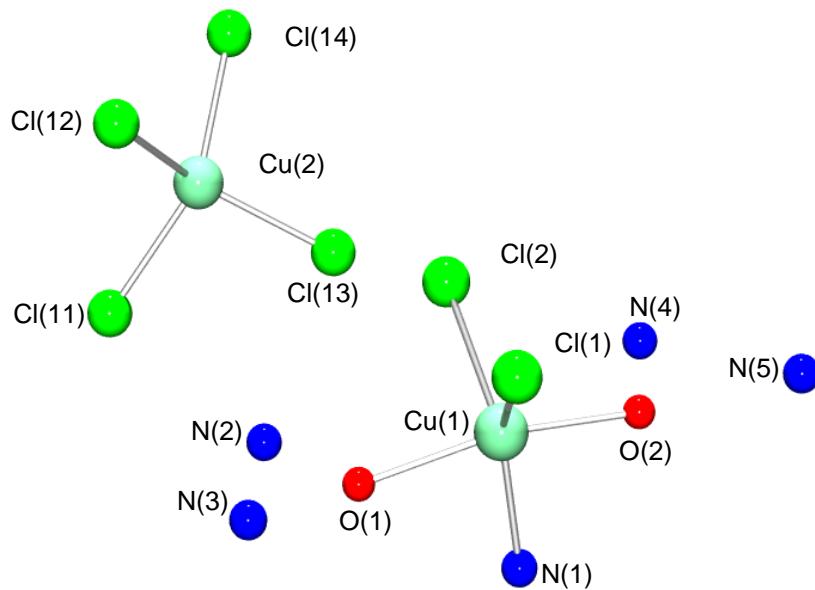


Abb. 5.13: Cu/N/O/Cl-Gerüst von **K19**

Die Bindungswinkel der quadratisch-planaren Grundebene des Cu(1)-Atoms variieren in einem Bereich von $80.2(4)^\circ$ bis $89.5(2)^\circ$ und sind somit verzerrt. Der O(1)-Cu(1)-Cl(1)-Winkel beträgt $99.4(2)^\circ$ und zeigt ebenso, dass die ausgebildete quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie verzerrt ist. Jedoch ist auch die Interpretation der Koordinationsgeometrie als trigonal-bipyramidal möglich. Der berechnete τ_5 -Wert nach Gleichung 3.1 liegt mit 0.39 nahe am Wert von 0.5, wo ein Übergang von einer quadratisch-pyramidal zu einer trigonal-bipyramidalen Geometrie stattfindet.

Das Komplexanion CuCl_4 besitzt eine stark verzerrt quadratisch-planare Geometrie. Die Bindungswinkel des verzerrten Cu(2)-Atoms liegen in einem Bereich von

96.4(11) bis 97.6(1) $^{\circ}$ und sind somit untereinander vergleichbar. Ebenso sind die Cl(13)-Cu(2)-Cl(12)- und der Cl(11)-Cu(2)-Cl(14)-Bindungswinkel mit 139.6(1) bzw. 138.5(1) $^{\circ}$ viel größer als der idealtypische Tetraederwinkel. Berechnet man den τ_4 -Wert nach Gleichung 3.2 für das Cu(2)-Atom, so zeigt sich, dass dieser mit dem Wert 0.581 nahe am Wert 0.5 liegt. Somit kann die Geometrie des Cu(2)-Atoms auch annähernd als stark verzerrt tetraedrisch bezeichnet werden.

Die Cu-Cl-Bindungslängen unterscheiden sich kaum und sind mit 2.240(4) bis 2.464(4) Å mit den der anderen Komplexe vergleichbar. Ebenso verhält es sich mit den Cu-O-Bindungslängen. Die Cu-N_{Py}-Bindungslänge lässt sich mit denen in den Komplexen **K9** bis **K13-(OTf)** vergleichen und beträgt 1.989(9) Å. Die relevanten Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexsalzes **K19-(CuCl₄)** sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Tab. 5.6: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexsalzes **K19-(CuCl₄)**

Komplex	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [$^{\circ}$]
K19	Cu(1)-N(1)	1.989(9)	N(1)-Cu(1)-O(2)	80.2(4)
	Cu(1)-O(2)		N(1)-Cu(1)-O(1)	80.9(4)
	Cu(1)-O(1)		O(2)-Cu(1)-O(1)	157.8(3)
	Cu(1)-Cl(1)		N(1)-Cu(1)-Cl(1)	134.4(3)
	Cu(1)-Cl(2)		O(2)-Cu(1)-Cl(1)	102.2(2)
	Cu(2)-Cl(13)		O(1)-Cu(1)-Cl(1)	99.4(2)
	Cu(2)-Cl(11)		N(1)-Cu(1)-Cl(2)	116.9(3)
	Cu(2)-Cl(12)		O(2)-Cu(1)-Cl(2)	89.5(2)
	Cu(2)-Cl(14)		O(1)-Cu(1)-Cl(2)	88.7(2)
			Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	108.6(1)

6 Tripodal tridentate Triphenyl-Methan-Liganden

6.1 Synthetische Aspekte der Liganden L11-H und L12-H

Bei Versuchen zur Bromierung der Liganden $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_3\text{MeOH}$ **L1-OH** und $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_2(o\text{-SMe}^{Ph})\text{MeOH}$ **L2-OH** kam es zu einer unerwarteten Reaktion. Es sollte n-Butyllithium zur Deprotonierung der Hydroxygruppe verwendet werden. Dazu wurde der jeweilige Ligand in absoluten Diethylether gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Nach der Zugabe von n-Butyllithium sollte die Bromierung durch Thionylbromid erfolgen. Nach wässriger Aufarbeitung der Reaktionen konnten zwei Produkte isoliert werden.

Es wurde kein bromiertes Produkt erhalten, jedoch wurde bei dieser Reaktion im Fall des Liganden **L1-OH** zwei der Dimethylaminogruppen jeweils einfach dealkyliert und gleichzeitig die Hydroxygruppe reduziert. Das Ergebnis war eine neue Ligandenvorstufe auf Basis eines substituierten Triphenyl-Methan-Gerüsts (Abb. 6.1). Diese Vorstufe (**VL11-H**) besitzt eine rein stickstoffhaltigen N_3 -Donorsatz, welcher dem der PHM und der $\text{D}\beta\text{H}$ schon recht nahekommt.

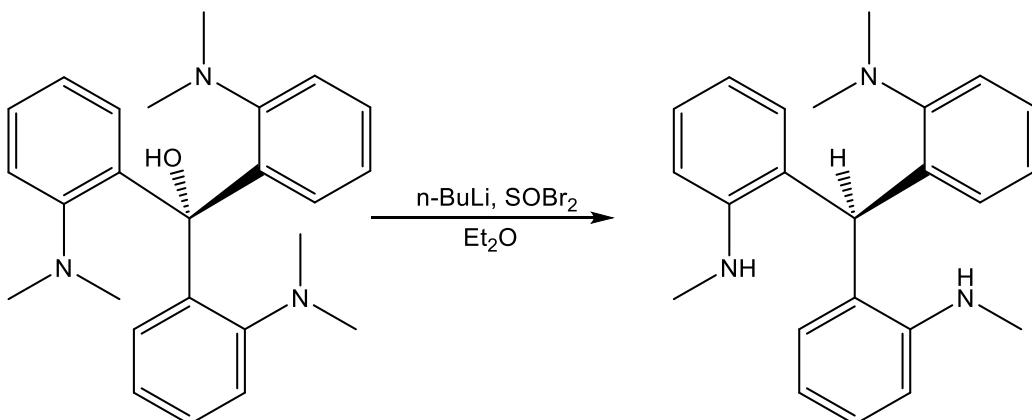


Abb. 6.1: N-Dealkylierungs-Produkt **VL11-H** und Reduktion von **L1-OH**

Die gleiche Reaktion wurde mit dem Liganden **L2-OH** durchgeführt. Auch hier fand eine N-Dealkylierung statt. Es wurde jedoch nur eine der zwei Dimethylaminogruppen dealkyliert. Gleichzeitig findet auch die Reduktion der Hydroxygruppe statt und man erhält eine neue Ligandenvorstufe. Diese Vorstufe (**VL12-H**) besitzt somit tripodal tridentate Donorfunktionen mit einem N_2S -Donorsatz,

wie er der nativen Koordinationsumgebung der PHM und der D β H entspricht (Abb. 6.2).

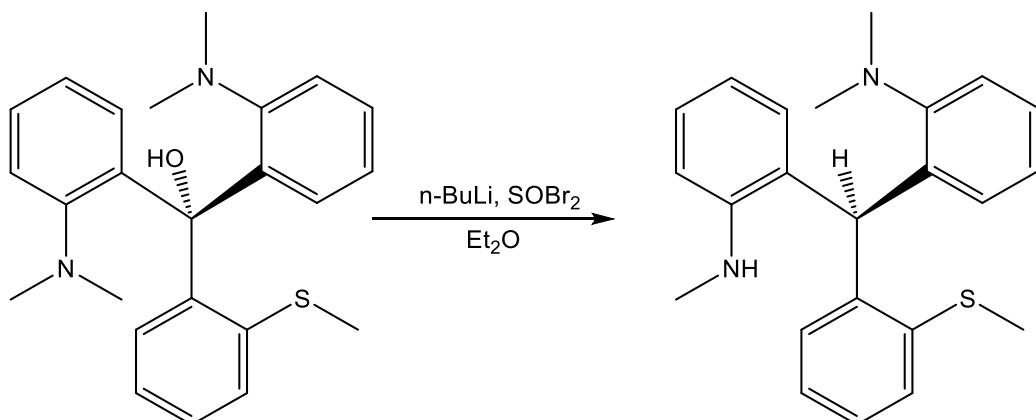


Abb. 6.2: N-Dealkylierungs-Produkt VL12-H und Reduktion von L2-OH

Durch anschließende Realkylierung mit Iodmethan in Dimethylformamid konnten die beiden neuen Liganden $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_3\text{MeH}$ **L11-H** und $(o\text{-NMe}_2^{Ph})_2\text{(o-SMe}^{Ph}\text{)}\text{MeH}$ **L12-H** erhalten werden (Abb. 6.3). Diese besitzen keine Hydroxygruppe, wodurch eine Verbrückung zwischen den Kupferzentren, wie sie in den Verbindungen **K1** bis **K17** zu beobachten ist, verhindert werden sollte.

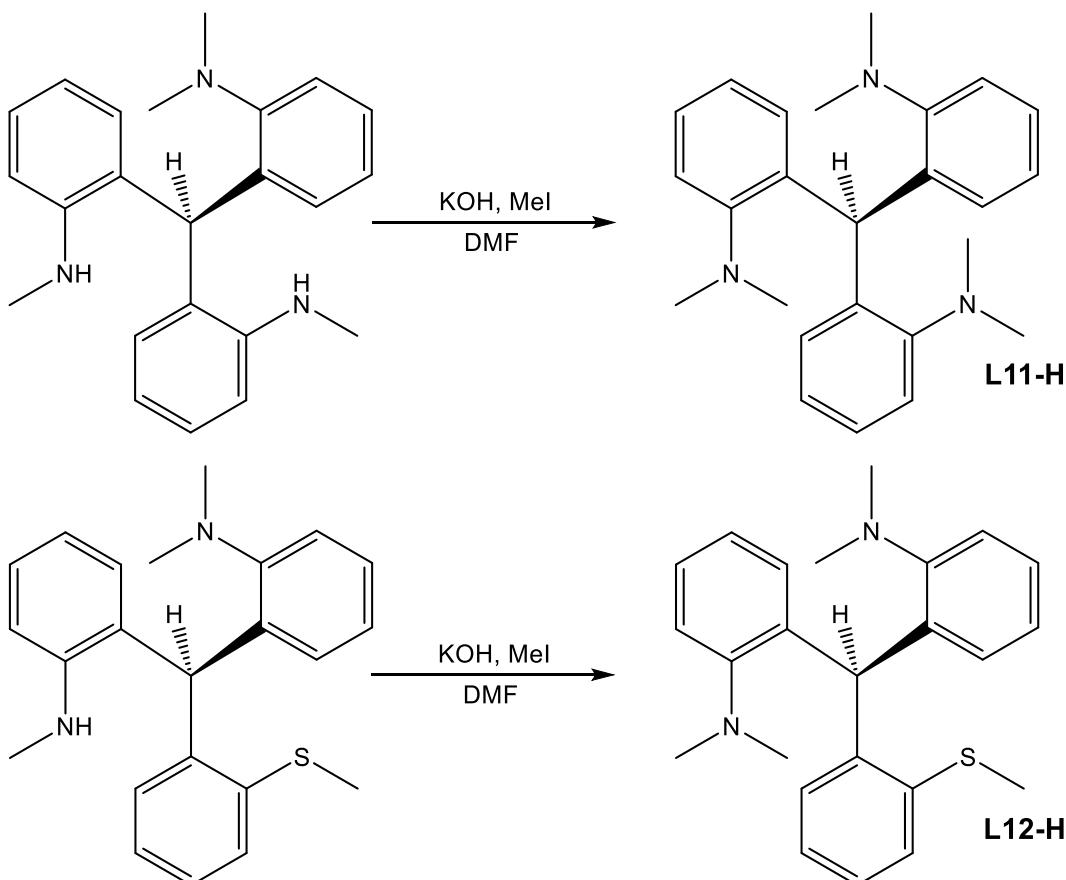


Abb. 6.3: Realkylierung der Vorstufen zu den Liganden **L11-H** (oben) und **L12-H** (unten)

Bislang konnte noch kein schlüssiger Reaktionsmechanismus für diese Beobachtungen gefunden oder postuliert werden. Hierzu sind in Zukunft noch weitere Untersuchungen notwendig. Diese Untersuchungen sind sehr lohnenswert, da N-Dealkylierungsreaktionen industriell sehr gefragt sind und somit ein kommerzieller und wissenschaftlicher Nutzen in diesen Untersuchungen liegt.

6.2 Molekülstruktur von VL11-H

In der Aufarbeitung der Reaktion von **L1-OH** mit n-Butyllithium und Thionylbromid wurde der erhaltene Feststoff mit n-Pentan versetzt und die Lösung stehen gelassen. Dabei konnten farblose Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht wurden. Es konnte die Zwischenstufe $((\text{NHMe}^{\text{Ph}})_2(\text{NMe}_2^{\text{Ph}})\text{MeH}$ **VL11-H** (Abb. 6.4) für den Liganden **L1-OH** erhalten werden.

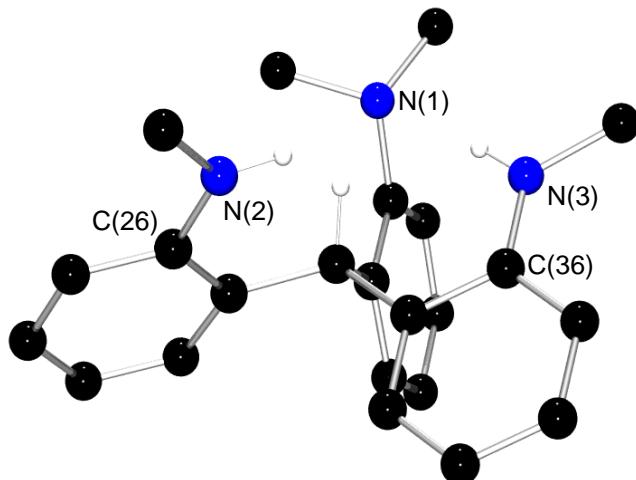


Abb. 6.4: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von **VL11-H**

Das Molekül kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\overline{P1}$. Interessanterweise lässt sich beobachten, dass die C-N-Bindungen desalkylierten Stickstoffe gegenüber denen im Ligand **L1-OH** verkürzt sind. So sind die N(2)-C(26)- und die N(3)-C(36)-Bindung 1.393(3) Å bzw. 1.371(3) Å lang (**L1-OH**: 1.454(2) Å). Durch den Austausch einer Methylgruppe gegen ein Wasserstoffatom am Stickstoff wird durch den Wasserstoff ein -I-Effekt hervorgerufen, welcher den p-Anteil des freien Elektronenpaares des Stickstoffs schwächt. Es kommt zu einer sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs, wodurch dieser coplanar zum Phenylring ist. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs richtet sich coaxial zum Phenylring aus, sodass die halbbesetzten

p-Orbitale mit dem freien Elektronenpaar wechselwirken. Durch diese Konjugation geht die beobachtete Bindungsverkürzung einher. Die noch vorhandene Dimethylaminogruppe ist weiterhin, wie auch in den Liganden **L1-OH** bis **L4-OH**, sp^3 -hybridisiert, sodass eine pyramidale Geometrie zu beobachten ist und eine Konjugation unterbunden wird. Ähnliche Ergebnisse konnten auch von *Chiaroni et al.*^[161] (1.362 Å), *Diop et al.*^[162] (1.357 Å) und *Gromov et al.*^[163] (1.339 Å) gefunden werden. Die Tabelle 6.1 zeigt ausgewählte Strukturparameter der Ligandenvorstufe **VL11-H**.

Tab. 6.1: Ausgewählte Strukturparameter der Ligandenvorstufe **VL11-H**

Verbindung	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
VL11-H	N(1)-C(16)	1.430(2)	C(16)-N(1)-C(17)	115.4(2)
	N(1)-C(17)	1.465(3)		112.0(2)
	N(1)-C(18)	1.470(3)	C(17)-N(1)-C(18)	110.5(2)
	N(2)-C(26)	1.393(3)	C(26)-N(2)-C(27)	121.0(2)
	N(2)-C(27)	1.443(3)	C(36)-N(3)-C(37)	122.8(2)
	N(3)-C(36)	1.371(3)		
	N(3)-C(37)	1.445(3)		

Auch decken sich diese Ergebnisse sehr gut mit den theoretischen Werten. Für sp^2 -hybridisierte tertiäre und planare Stickstoffatome gilt ein theoretischer Wert von 1.353 Å. Ist das Stickstoffatom pyramidal umgeben, tertiär gebunden und besitzt eine sp^3 -Hybridisierung, so lässt sich ein theoretischer Wert von 1.419 Å bestimmen.^[157] In Tabelle 6.2 sind einige wichtige Bindungslängen für aromatisch gebundene Stickstoffatome aufgeführt.

Tab. 6.2: Theoretische Bindungslängen [Å] von stickstoffsubstituierter Aromaten^[157]

Hybridisierung	$C_{Ar}-NH_2$	$C_{Ar}-NHCH_3$	$C_{Ar}-N(CH_2)$
sp^2	1.355	1.353	1.371
sp^3	1.394	1.419	1.426

6.3 UV/Vis- Spektroskopie der Liganden L11-H und L12-H

In UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Liganden **L11-H** und **L12-H** zeigten diese $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die Messungen fanden in absoluten Acetonitril bei Raumtemperatur und einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol·L⁻¹ statt (Abb. 6.5).

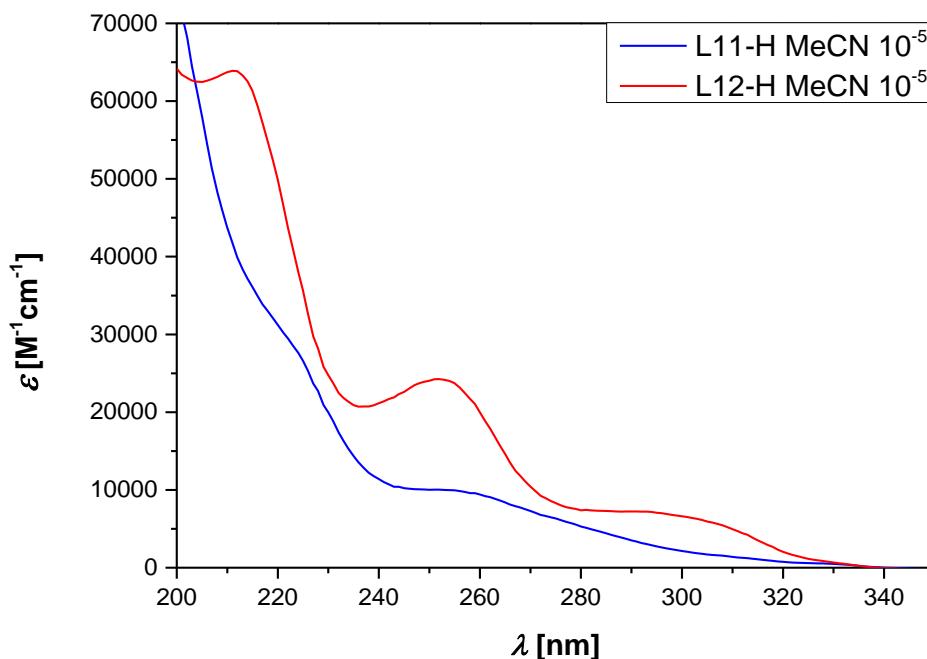


Abb. 6.5: UV/Vis-Spektren von **L11-H** (blau) und **L12-H** (rot)

Durch die Phenylringe können im UV/Vis-Spektrum starke $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge beobachtet werden. Diese treten in **L11-H** bei 225 nm und in **L12-H** bei 211 sowie 252 nm auf. Deren Extinktionskoeffizienten liegen in einem Bereich von 24200 und 64000 M⁻¹·cm⁻¹. Zudem könnten die Absorptionsbanden bei 260 (**L11-H**) und etwa 300 nm (**L12-H**) auf schwache $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge hindeuten. Die Extinktionskoeffizienten dieser Übergänge liegen bei 9800 bzw. 6800 M⁻¹·cm⁻¹.

Die beobachteten Absorptionsbanden der beiden Liganden **L11-H** und **L12-H** sind in der folgenden Tabelle 6.3 mit ihren zugehörigen Extinktionskoeffizienten aufgelistet.

Tab. 6.3: UV/Vis-Übergänge von **L11-H** und **L12-H**

Ligand	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
L11-H	$\pi \rightarrow \pi^*$	225	26600
	$n \rightarrow \pi^*$	260	9800
L12-H	$\pi \rightarrow \pi^*$	211	64000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	252	24200
	$n \rightarrow \pi^*$	300	6800

6.4 Komplexierungsversuche mit L11-H und L12-H

Mit Hilfe der neuen tripodal tridentaten Liganden **L11-H** und **L12-H** sollte es nun möglich sein, Kupferkomplexe mit einer N_3 - bzw. N_2S -Donorsystem zu erhalten. Jedoch gestaltete sich dies schwierig, und es konnte bisher kein Komplex mit diesen Liganden erhalten werden. Bei einer Umsetzung mit **L11-H** konnte allerdings ein Kristall erhalten und die Molekülstruktur im Kristall der Verbindung aufgeklärt werden. Der Ligand **L11-H** wurde in absoluten Acetonitril gelöst und anschließend erfolgte die Umsetzung mit Kupfer(I)-Chlorid. Es wurde der protonierte Ligand erhalten mit einem CuCl_2 -Anion (Abb. 6.6).

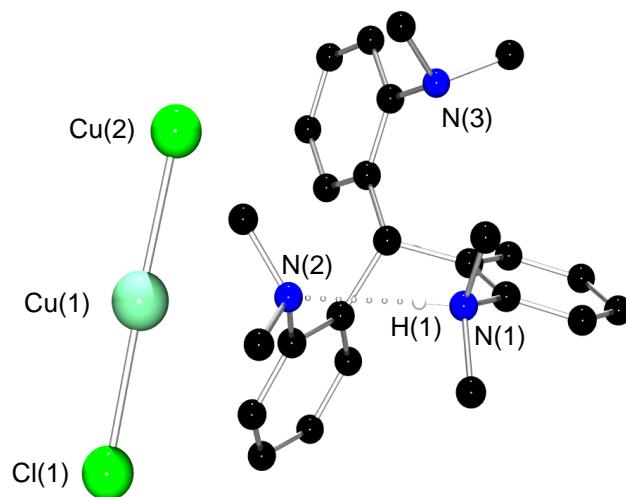


Abb. 6.6: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von **Cu-L11-H**

Betrachtet man die C-N-Bindungslängen, so liegen sie im theoretischen Bereich für sp^3 -hybridisierte Stickstoffe.^[164] Die C-N-C-Bindungswinkel bewegen sich in einem Bereich von $109.1(2)$ bis $115.4(2)^\circ$ und lassen auf eine verzerrt tetraedrische Umgebung der Stickstoffe schließen. Weiter ist die Ausbildung einer $\text{H}\cdots\text{HN}$ -Wasserstoffbrückenbindung zu beobachten. Die N-H-Bindungslänge beträgt in dieser 2.235 Å. Das Kupferanion ist linear von zwei Chloriden koordiniert.

Da der Ligand protoniert ist und somit positiv geladen, handelt es sich bei dem Kupfer um ein Kupfer(I)-Atom. Eine mögliche Erklärung weshalb keine einkernigen Komplexe erhalten werden konnten, könnte sein dass sich mit dem koordinierten Kupfer ein Achtring bilden würde. Die Bildung dieses Achtrings gilt jedoch als schwierig. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **Cu-L11-H** sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tab. 6.4: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **Cu-L11-H**

Verbindung	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
Cu-L11-H	Cu(1)-Cl(2)	2.096(1)		
	Cu(1)-Cl(1)	2.103(1)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	176.5(1)
	N(1)-C(16)	1.486(3)	C(16)-N(1)-C(18)	112.7(2)
	N(1)-C(18)	1.494(3)	C(16)-N(1)-C(17)	110.7(2)
	N(1)-C(17)	1.500(3)	C(18)-N(1)-C(17)	111.4(2)
	N(2)-C(26)	1.446(3)	C(26)-N(2)-C(27)	115.4(2)
	N(2)-C(27)	1.464(3)	C(26)-N(2)-C(28)	112.8(2)
	N(2)-C(28)	1.486(3)	C(27)-N(2)-C(28)	109.1(2)
	N(2)-H(1)	2.235	C(36)-N(3)-C(38)	111.6(2)
	N(3)-C(36)	1.441(3)	C(36)-N(3)-C(37)	112.9(2)
	N(3)-C(38)	1.447(3)	C(38)-N(3)-C(37)	110.4(2)
	N(3)-C(37)	1.449(3)		

7 Koordinationspolymer mit tripodal tridentaten Nitromethan-Trisguanidin-Liganden

7.1 Synthetische Aspekte der Liganden L13 bis L16

Eine weitere in dieser Arbeit synthetisierte und untersuchte Ligandenklasse sind tripodal tridentate Nitromethan-Trisguanidin-Liganden. Diese wurden ausgehend von Nitromethan-Trispropionsäure ($\text{HOOC}^E\text{t}_3\text{MeNO}_2$ (**A**)) synthetisiert. Dafür wurde ein Syntheseweg von *Schanze et al.*^[165] aufgegriffen, um ein Trisamin-Hydrochlorid ($(\text{Cl}-\text{H}_3\text{N}^E)_3\text{MeNO}_2$ (**C**)) herzustellen, welches dann mit verschiedenen *Vilsmeier*-Salzen (**V1-V4**) nach *Himmel et al.*^[140] (Chlorformamidinium-Chlorid-Salzen (Abb. 7.2)) zu tripodal tridentaten Nitromethan-Trisguanidinen ($\text{Gua}^E\text{t}_3\text{MeNO}_2$ (**L13-L16**)) umgesetzt werden soll.

Der erste Schritt der Synthese bestand in der Umsetzung von Nitromethan-tris- (Propionsäure) (**A**) mit Thionylchlorid in wenig DMF zum Nitromethan-Trispropionsäurechlorid (**B**). Anschließend wurde ein Curtius-Abbau mit Trimethylsilylazid in 1,4-Dioxan durchgeführt, wobei das Nitromethan-Trispropionsäurechlorid (**B**) zum Nitromethan-Tris-(ethylamin)-Hydrochlorid (**C**) umgesetzt worden ist (Abb. 7.1).

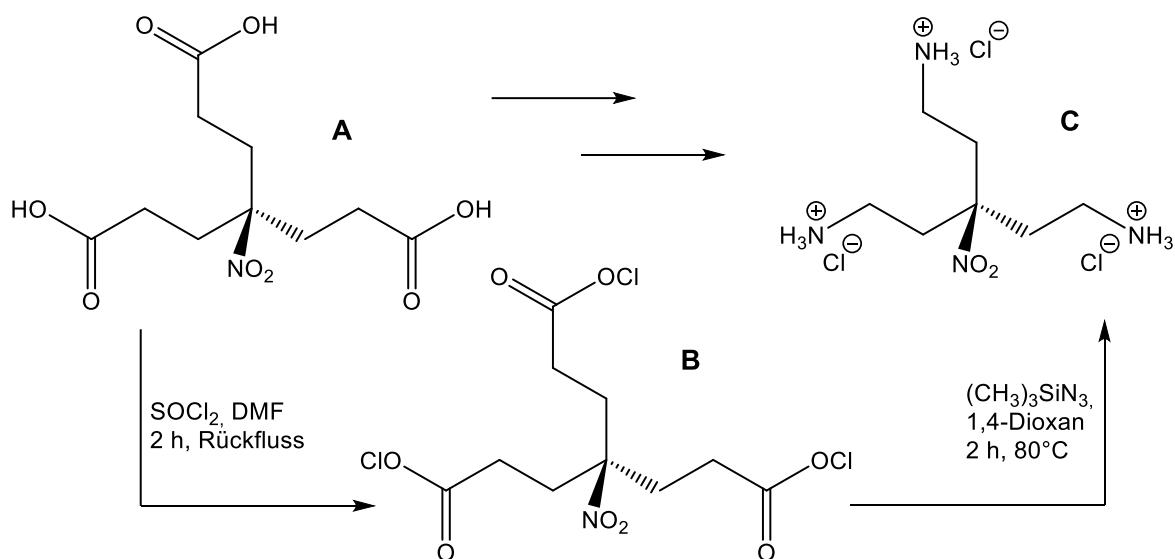


Abb. 7.1: Synthese von Nitromethan-Tris-(ethylamin)-Hydrochlorid (**3**) nach *Schanze et al.*^[165]

Dieses Nitromethan-Tris-(ethylamin)-Hydrochlorid (**C**) wurde dann im Anschluss mit vier verschiedenen *Vilsmeier*-Salzen (Abb. 7.2) zu den entsprechenden Guanidinen umgesetzt (Abb. 7.3).

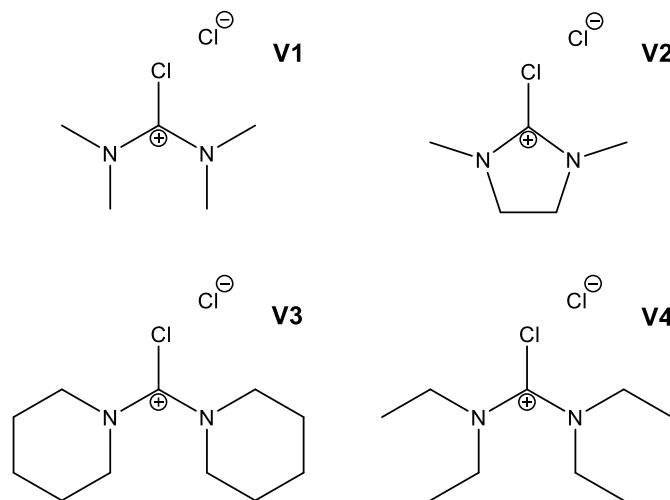


Abb. 7.2: Verwendete *Vilsmeier*-Salze **V1** bis **V4**

Es konnten vier verschiedene Guanidine dargestellt werden. Durch die Umsetzung von **C** mit den *Vilsmeier*-Salzen wurden die folgenden Liganden erhalten.

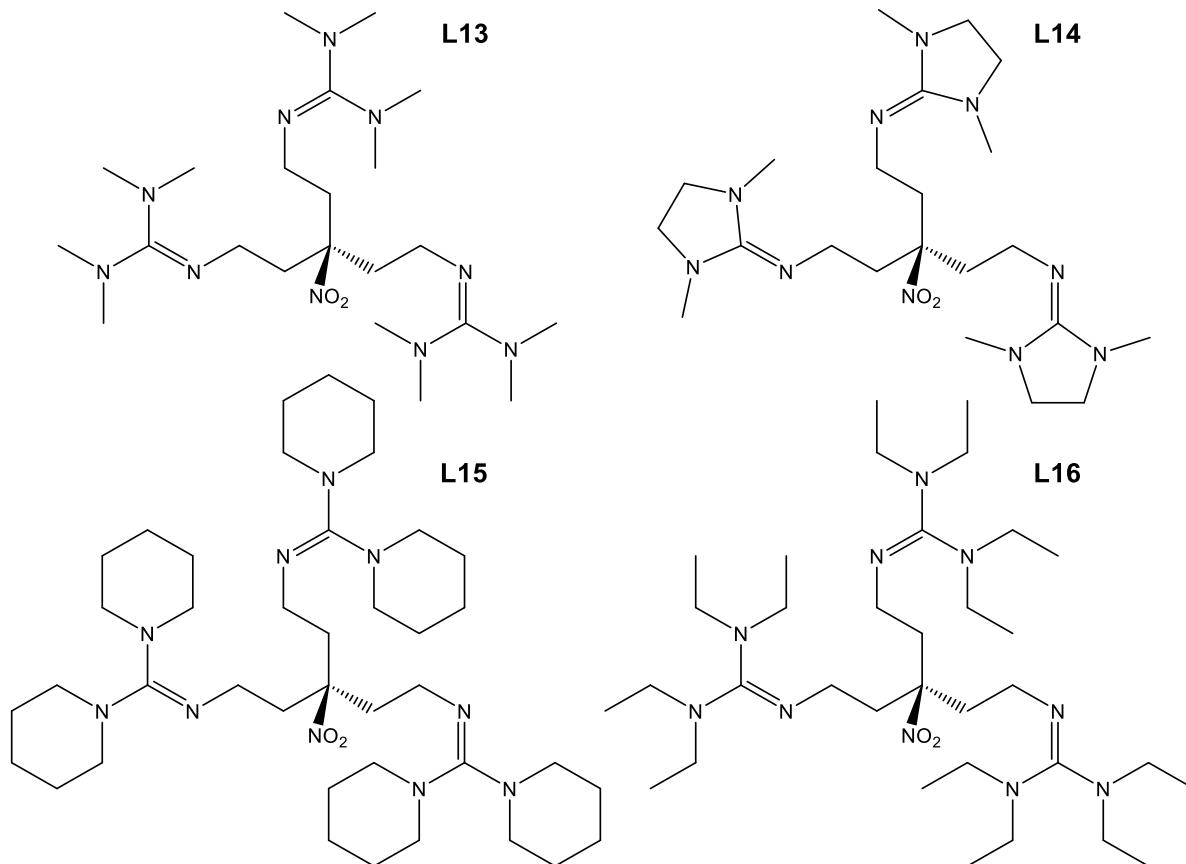


Abb. 7.3: Synthetisierte Nitromethan-Trisguanidin-Liganden **L13** bis **L16**

Die Liganden $(DPG^{Et})_3CNO_2$ **L15** und $(TEG^{Et})_3CNO_2$ **L16** wurden von G Golovanov im Rahmen seiner Bachelorarbeit^[176] unter meiner Anleitung synthetisiert und untersucht und werden der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

7.2 Kupferkoordinationspolymer mit $(TMG^{Et})_3CNO_2$ **L13**

Es konnte mit dem Liganden $(TMG^{Et})_3CNO_2$ **L13** bislang erst ein Kupferkoordinationspolymer erhalten werden. Das Polymer **K20·3(SbF₆)** wurde in einer Synthese erhalten, bei der der Ligand in absoluten Acetonitril gelöst wurde. Zu dieser Lösung wurde dann Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Hexafluoroantimonat gegeben. Die Kristallisation wurde mittels Gasphasendiffusion von Diethylether erreicht, und der erhaltene Einkristall wurde mit Röntgenbeugungsexperimenten untersucht, sodass die Molekülstruktur des Koordinationspolymers aufgeklärt werden konnte (Abb. 7.4).

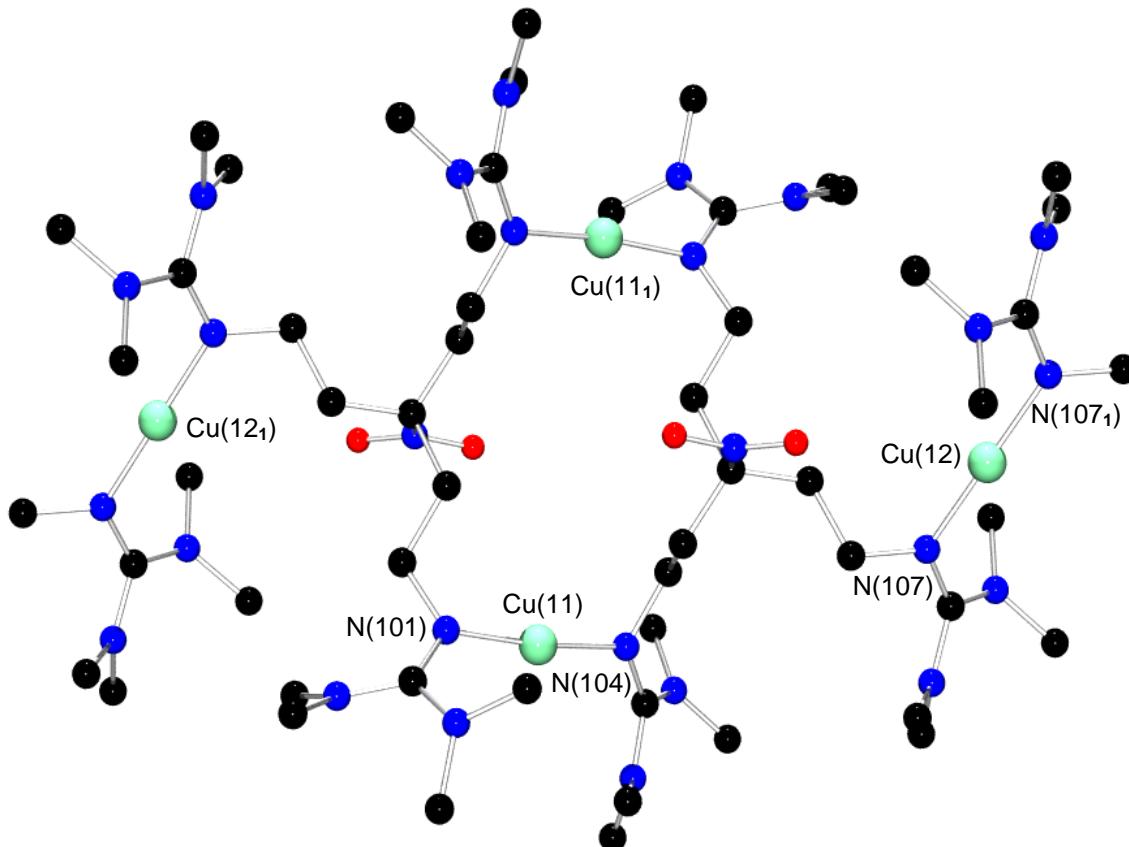


Abb. 7.4: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von **K20** (abgebildet wurde nur ein Polymerstrang ohne SbF₆-Gegenionen)

K20·3(SbF₆) ist ein Kupferkoordinationspolymer und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n. Dabei sind zwei Ligandmoleküle über jeweils zwei Kupfer(I)-

Atome und zwei Guanidinfunktionen verbrückt. Über eine weitere Kupfer(I)-Brücke werden zwei Polymerstränge über die dritte Guanidinfunktion miteinander verknüpft. Die Kupferatome sind linear jeweils von einem Stickstoffatomen jeweils eines Liganden koordiniert. Pro Formeleinheit kristallisieren fünf Solventmoleküle mit aus, die aufgrund schlechter Daten nicht eindeutig bestimmt werden konnten und mit SQUEEZE behandelt worden sind. Allerdings konnte ein Acetonitrilmolekül eindeutig bestimmt werden. Die Summenformel der Formeleinheit lässt sich formulieren als $(C_{44}H_{96}Cu_3N_{20}O_4)(SbF_6)_3$.

Die Cu-N-Bindungslängen sind nahezu identisch und liegen in einem Bereich von 1.862(5) und 1.879(5) Å. Vergleicht man diesen Wert mit anderen linearen Kupfer(I)-Systemen mit zwei Stickstoffdonorfunktionen, so zeigt sich, dass diese Werte sich gut mit denen anderer Systeme decken, aber auch sich von diesen unterscheiden. Sie decken sich gut mit den Ergebnissen von *Dehnicke et al.*^[166] sind aber im Vergleich zu anderen Arbeiten von *Clase et al.*^[167] und *Gleiter et al.*^[168] um 0.1 bzw. 0.2 Å verkürzt. Es wurden auch Cu-N-Bindungslängen von *Gutierrez und Monge et al.*^[169] gefunden die um etwa 0.2 bis 0.3 Å verkürzt waren. Ebenso liegen die N-Cu-N-Bindungswinkel sehr nahe an den idealtypischen Wert von 180°. Sie betragen dabei 172.5(2) und 180.0(1)°. Diese Ergebnisse sind gut mit denen anderer Arbeiten von *Köhn et al.*^[170] und *Dehnicke et al.*^[166] vergleichbar. In den Systemen von *Gutierrez und Monge et al.* und *Gleiter et al.* wurden jedoch kleinere Winkel gefunden von 152.4^[169] bzw. 148.4°^[171]. Hier war somit die N-Cu-N-Einheit nicht linear, sondern gewinkelt. In Tabelle 7.1 sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel des Koordinationspolymers **K20-3(SbF₆)** aufgeführt.

Tab. 7.1: Ausgewählte Strukturparameter des Polymers **K20-3(SbF₆)**

Polymer	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K20-3(SbF₆)	Cu(11)-N(104)	1.862(5)		
	Cu(11)-N(101)	1.872(5)	N(104)-Cu(11)-N(101)	172.5(2)
	Cu(12)-N(107 ₁)	1.879(5)	N(107 ₁)-Cu(12)-N(107)	180.0(1)
	Cu(12)-N(107)	1.879(5)		

Eine mögliche Erklärung weshalb keine einkernigen Komplexe erhalten werden konnten, könnte sein dass sich dabei mit dem koordinierten Kupfer ein Achtring bilden würde. Die Bildung dieses Achtrings gilt jedoch als schwierig.

8 Kupferkomplexsalze mit tripodal tetradentaten Schwefel-Guanidin-Liganden

8.1 Frühere Studien und Erkenntnisse

In ersten Versuchen der Modellierung des Cu^{II}-Zentrums von Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) und der Dopamin- β -Hydroxylase (D β H) durch Sundermeyer *et al.* wurde ein tripodal tetradentater Trisguanidin-Ligand mit drei Tetramethyguanidin-Funktionen verwendet.^[99] Diese waren über C₂-Spacer-Einheiten mit einem zentralen Stickstoffatom verbunden. (TMG^{Et})₃N wurde dann zu einer Kupfer(I)-Modellverbindung umgesetzt mit einem N₄-Donorsystem, welche bei einer Begasung mit Sauerstoff eine η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies ausbildete. Diese η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies gilt als eine Vorstufe der enzymatisch aktiven Sauerstoffspezies im Katalysezyklus der PHM und der D β H (Vgl. Kapitel 1.8.2). Neuere Untersuchungen von Neuba^[40] 2009 und aufbauend auf dessen Erkenntnissen, durch Untersuchungen von Neuba und Schindler *et al.*^[146] 2013 führten zu der Entwicklung zweier Liganden, welche durch den Austausch einer Guanidin- durch eine Thioetherfunktion die native Koordinationsumgebung des Cu^{II}-Zentrums besser modellieren sollten (Abb. 8.1). Die von ihnen entwickelten Liganden (TMG^{Et})₂(SEt^{Bz})N **LN** und (TMG^{Et})₂(SEt^{Et})N **L17** besaßen somit im Vergleich zum System von Sundermeyer *et al.* ein N₃S-Donorsystem.

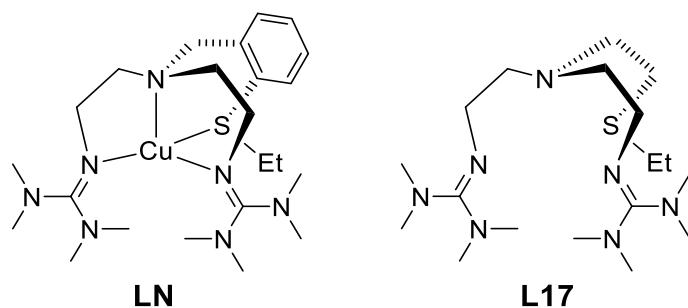


Abb. 8.1: Von Neuba und Neuba und Schindler *et al.* entwickelte Liganden **LN**^[40] (links) und **L17**^[146] (rechts)

Sowohl Neuba als auch Neuba und Schindler *et al.* entwickelten aus diesen Liganden durch Umsetzungen mit verschiedenen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen Komplexsalze. Hier konnten die Komplexsalze $[\text{Cu}(\text{LN})]^+(\text{BPh}_4)^-$ **N1-(BPh₄)** und

$[\text{Cu}(\text{L17})\text{Cl}]^+(\text{Cl})^- \text{N2-}(\text{Cl})$ mit dem Liganden **LN** darstellen werden (Abb. 8.2 oben). *Neuba und Schindler et al.* konnten ebenfalls Komplexsalze darstellen. Sie erhielten die Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexsalze $[\text{Cu}(\text{L17})]^+(\text{BPh}_4)^- \text{K21-}(\text{BPh}_4)$ und $[\text{Cu}(\text{L17})\text{Cl}]^+(\text{Cl})^- \text{K22-}(\text{Cl})$ mit dem Liganden **L17** (Abb. 8.2 unten).

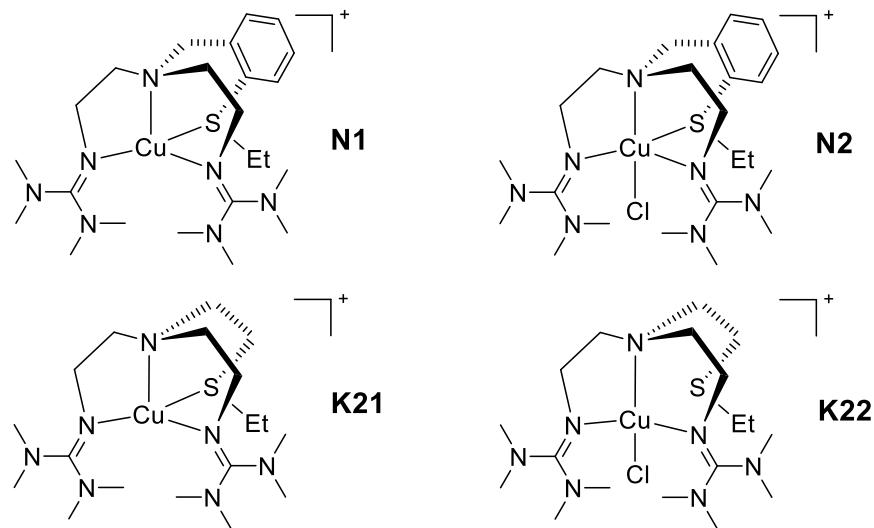


Abb. 8.2: Komplexkationen **N1** und **N2**^[40] sowie **K21** und **K22**^[146]

Für die Begasung mit Sauerstoff und die Möglichkeit einer Sauerstoffaktivierung des Systems, waren vor allem die Kupfer(I)-Spezies mit den neuen Ligandensystemen interessant. Von *Neuba* wurde das Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{LN})]^+(\text{SbF}_6)^- \text{N3-}(\text{SbF}_6)$ und von *Neuba und Schindler et al.* das Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{L17})]^+(\text{OTf})^- \text{S3-}(\text{OTf})$ untersucht. Es wurden die Kupfer(I)-Spezies in Stopped-Flow Messungen mit Sauerstoff bei tiefer Temperatur und mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt (Abb. 8.3).

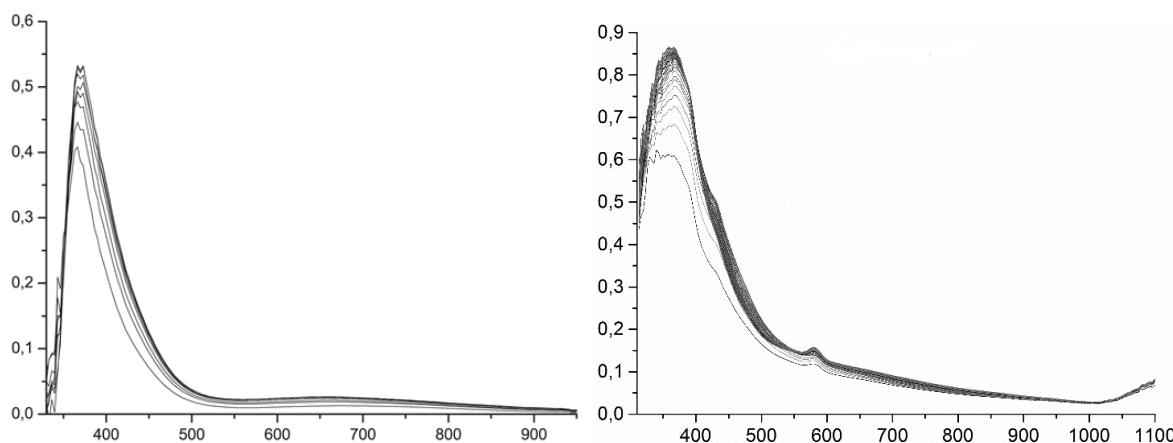


Abb. 8.3: Stopped-Flow-Messung **N3- (SbF_6)** (links) (entnommen aus: Dissertation A. Neuba)^[40] und **S3- (OTf)** (rechts) (entnommen aus: *Neuba und Schindler et al.*)^[146]

Dabei wurde das Kupfer(I)-Komplexsalz **N3-(SbF₆)** in Aceton bei einer Temperatur von -75°C mit Sauerstoff umgesetzt. Es konnte eine Absorptionsbande bei ca. 370 nm beobachtet werden. Diese deutete auf die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen einer bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies und einer $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -peroxo-Cu^{II}-Spezies hin. Das Kupfer(I)-Komplexsalz **S3-(OTf)** zeigte ebenfalls diese Absorptionsbande bei ca. 370 nm, was ebenfalls auf die Ausbildung dieses Gleichgewichtes hindeutet (Abb. 8.4). Es wurde vermutet, dass der Schwefel des Thioethers in diesen Systemen nicht mehr koordiniert und ein N₃-Donorsystem vorliegt. Bereits in Untersuchungen von *Karlin et al.*^[105b], *Ueno et al.*^[172] und *Herres-Pawlis*^[123b] mit reinen N₃-Donorsystemen konnte die Ausbildung dieses Gleichgewichts beobachtet werden.

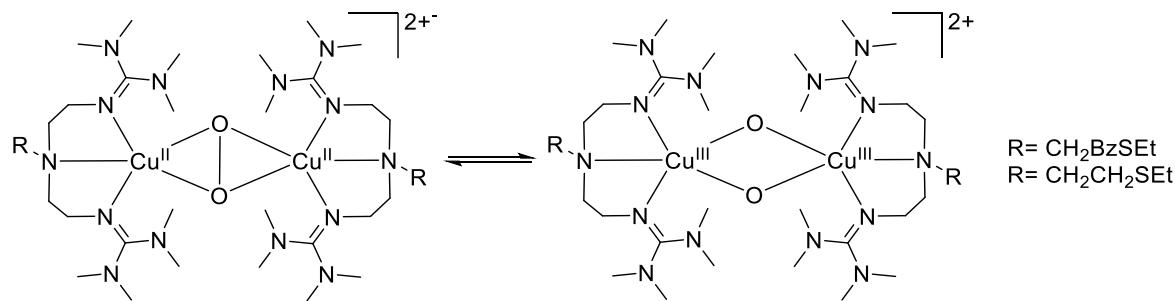


Abb. 8.4: Bildung von $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -peroxo-Cu^{II}- (links) bzw. bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies (rechts)

8.2 Synthetische Aspekte des Liganden **L18**

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde die Synthese eines Liganden mit tripodal tetridentater Schwefel-Guanidin-Donorfunktion angestrebt. Dazu wurde der Schwefel-Guanidin-Ligand **L17** als Vorbild genommen und dieser modifiziert. Der neue Ansatz zielt auf eine Verkleinerung des Rests am Thioether ab. Es wurde daher der Ethylrest am Schwefel gegen einen Methylrest ausgetauscht, wodurch der Methylthioether eine härtere Base nach dem HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) von *Perason*^[173] darstellt und somit besser an das Kupfer(II)-Atom der η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies koordiniert als ein Ethylthioether.

Somit wäre der Methylthioether weiter koordiniert und würde das System vor einer Dimerisierung schützen. Der neue (TMG^{Et})₂(SMe^{Et})N-Ligand **L18** wurde nach dem Vorbild von **L17** mit einer Gesamtausbeute von 18.6 % synthetisiert (Abb. 8.5).

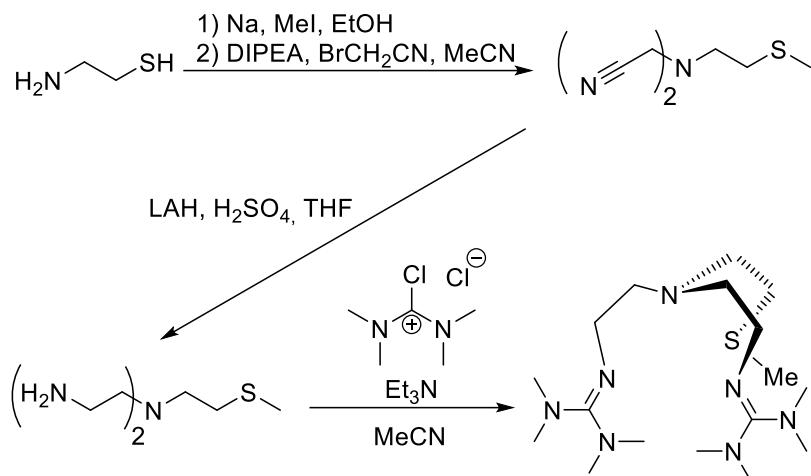


Abb. 8.5: Synthese von $(\text{TMG}^{\text{Et}})_2(\text{SMe}^{\text{Et}})\text{N L18}$

8.3 NMR-Spektroskopie des Liganden L18

Der Ligand **L18** wurde in dieser Arbeit auch spektroskopisch untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte ein interessanter Effekt beobachtet werden. Die Signale der beiden Guanidine spalten auf und für jede Guanidinfunktion wird ein Signal erhalten (Abb. 8.6).

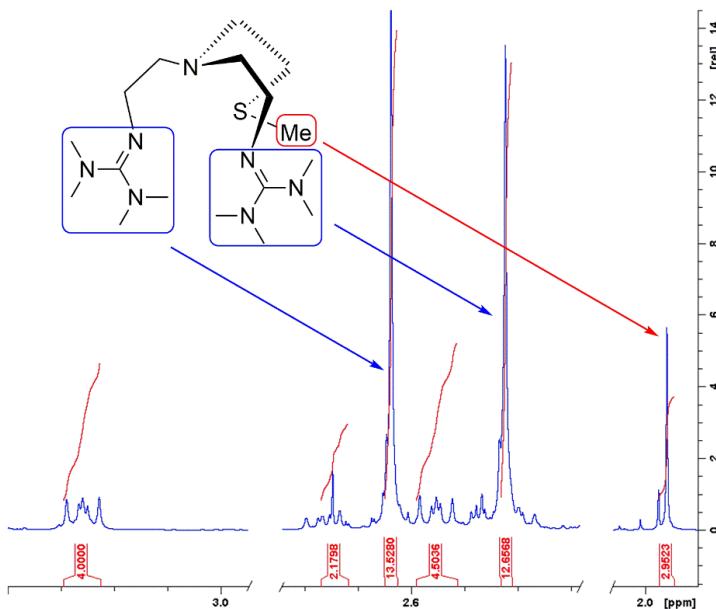


Abb. 8.6: ¹H-NMR-Spektrum von $(\text{TMG}^{\text{Et}})_2(\text{SMe}^{\text{Et}})\text{N L18}$ bei 303 K

Dies lässt sich durch zwei mögliche Umstände erklären. Die Guanidngruppen sind beide über eine C₂-Spacer-Einheit an das verbrückende tertiäre Amin gebunden, sie sind jedoch nicht chemisch äquivalent. Dies liegt darin begründet, dass der Methylthioether, welcher ebenfalls über eine C₂-Spacer-Einheit an den tertiären Stickstoff gebunden ist, je nach Lage bezüglich einer der Guanidinfunktionen dafür

sorgt, dass diese sich unterscheiden. Dadurch sollten zwei unterschiedliche Signale zu sehen sein, da folglich keine Symmetrie im Molekül vorliegt. Diese wäre nur gegeben in dem Moment, da die Methylthioethergruppe von beiden Guanidinfunktionen exakt gleich weit entfernt ist.

Eine weitere Möglichkeit, diesen Effekt zu erklären, ist die eingeschränkte freie Drehbarkeit um die Doppelbindung der Imidofunktion. Je nach Stellung der Methylthioethergruppe wird diese Drehbarkeit einer Guanidinfunktion noch durch sterisch Effekte weiter gehemmt, sodass auch hier die Guanidinfunktionen unterschiedliche Signale liefern. Um diesen Effekt aufzuheben, sind Messungen bei höheren Temperaturen nötig. Diese Messungen müssen noch durchgeführt werden.

8.4 Kupferkomplexsalze mit L17

Es konnten in den früheren Studien bereits Komplexsalze mit dem Liganden **L17** erhalten werden. Diese werden hier vorgestellt, um ein vollständigeres Bild zu erhalten. Dazu gehören die beiden einkernigen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexsalze **K21-(BPh₄)** und **K22-(Cl)** (Abb. 8.7).^[146]

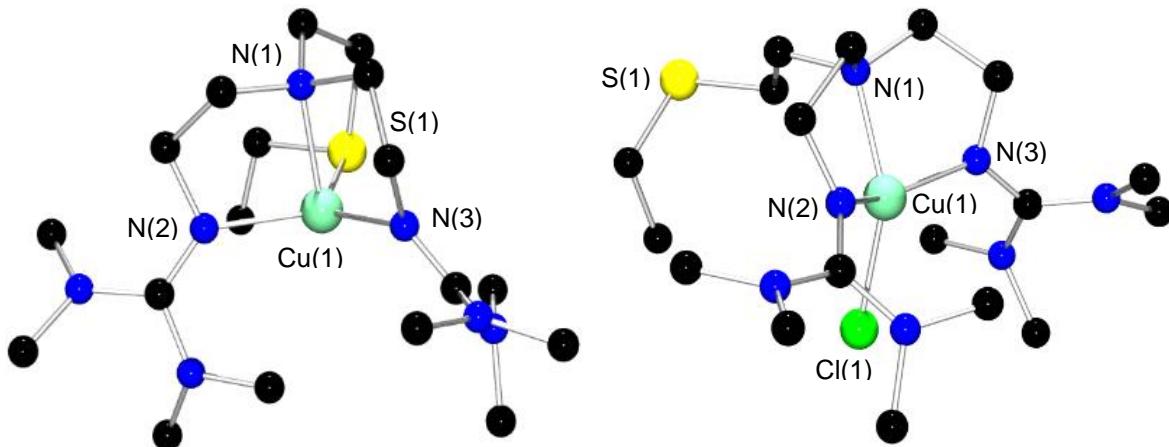


Abb. 8.7: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall der Komplexkationen von **K21** (links) und **K22** (rechts)^[146]

Interessant war hier, dass im Kupfer(II)-Komplex **K22-(Cl)** die Koordination des Ethylthioethers nicht mehr gegeben war. Dies lässt sich ebenfalls mit dem HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) erklären. Die Ethylthioetherfunktion lässt sich als weichere Base definieren und das Cu(II)-Atom gegenüber dem Cu(I)-Atom als härtere Säure. In Tabelle 8.1 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexkationen **K21** und **K22** aufgeführt.

Tab. 8.1: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexkationen **K21** und **K22**^[146]

Komplexkation	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungswinkel [°]
K21	Cu(1)-N(1)	2.196(11)	N(1)-Cu(1)-N(2)	83.80(4)
	Cu(1)-N(2)	2.039(11)	N(1)-Cu(1)-N(3)	84.94(4)
	Cu(1)-N(3)	2.031(10)	N(2)-Cu(1)-N(3)	120.17(4)
	Cu(1)-S(1)	2.260(4)	N(3)-Cu(1)-S(1)	124.20(3)
K22	Cu(1)-N(1)	2.054(17)	N(1)-Cu(1)-N(2)	85.44(7)
	Cu(1)-N(2)	1.958(17)	N(1)-Cu(1)-N(3)	84.86(7)
	Cu(1)-N(3)	1.964 (16)	N(2)-Cu(1)-N(3)	142.02(7)
	Cu(1)-Cl(1)	2.238(6)	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	106.77

8.5 Kupferkomplexsalze mit L18

$[\text{Cu}(\text{L18})\text{Cl}]^+(\text{Cl})^- \text{K23}\cdot(\text{Cl})$ und $[\text{Cu}(\text{L18})]^+(\text{BPh}_4)^- \text{K24}\cdot(\text{BPh}_4)$

Mit dem Liganden **L18** wurden zwei Kupferkomplexsalze erhalten werden. Das Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{L18})\text{Cl}]^+(\text{Cl})^- \text{K23}\cdot(\text{Cl})$ konnte in einer Synthese erhalten werden, bei der der Ligand in absoluten Dichlormethan gelöst wurde und mit Kupfer(II)-Chlorid umgesetzt wurde. Es konnten Kristalle erhalten werden und die Molekülstruktur im Kristall des Komplexsalzes aufgeklärt werden (Abb. 8.8).

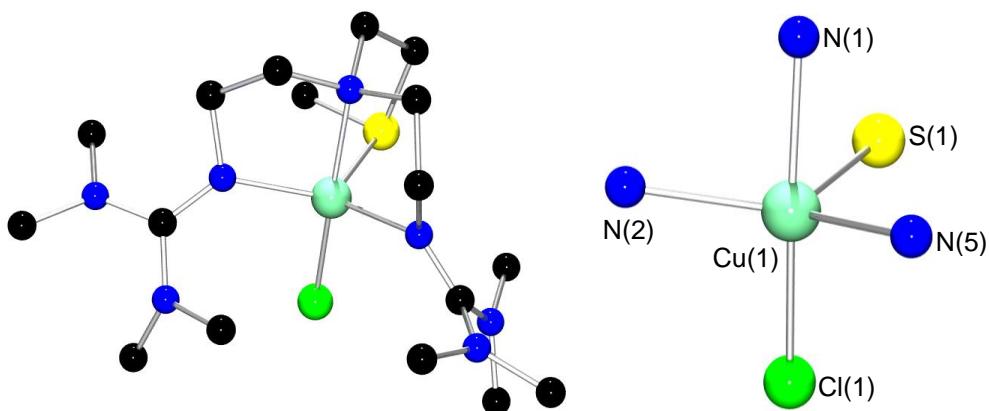


Abb. 8.8: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall der Komplexkationen von **K23** und **K24** (links) und Cu/N/S/Cl-Gerüst (rechts)

Ebenso konnte das Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{L18})]^+(\text{BPh}_4)^- \text{K24}\cdot(\text{BPh}_4)$ synthetisiert werden. Dabei wurde der Ligand **L18** in absoluten Acetonitril gelöst und anschließend mit Kupfer(I)-Chlorid umgesetzt. Es wurden Kristalle erhalten und die Molekülstruktur im Kristall konnte aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass die beiden Komplexkationen **K23** und **K24** isostrukturell sind. Die beiden Komplexsalze

unterscheiden sich nur durch ihr Gegenion. Im Komplexsalz **K24-(BPh₄)** kristallisiert ein Tetraphenylborat als Gegenion aus. Da am Komplexkation noch ein Chlorid koordiniert ist schließt dies in den Komplexkationen **K23** und **K24** auf einen Kupfer(II)-Atom. Bei der Umsetzung von **K24-(BPh₄)** ist es möglich, dass das eingesetzte Kupfer(I) disproportioniert ist und sich Kupfer(II) und Kupfer(0) gebildet hat.^[74b]

Die Komplexkationen der beiden Komplexsalze sind nahezu identisch, und werden in der folgenden Strukturdiskussion miteinander verglichen. Beide Komplexsalze kristallisieren monoklin, wobei **K23-(Cl)** in der Raumgruppe P2₁/c und **K24-(BPh₄)** in der Raumgruppe P2₁/n kristallisiert. Hier ist in beiden Komplexkationen (im Folgenden **K23** und **K24**) jeweils das Cu(1)-Atom vierfach koordiniert und die Koordinationsgeometrie lässt sich am besten als verzerrt quadratisch-planar bezeichnen. Das Cu(1)-Atom wird von einem terminalen Chloratom Cl(1), vom verbrückenden tertiären Stickstoffatom N(1) des Liganden und zusätzlich durch die zwei Imidostickstoffe N(2) und N(5) der Guanidinfunktionen koordiniert. Die Schwefel der Methylthioether koordinieren mit den Bindungslängen von 2.538(1) (**K23**) und 2.624(2) Å (**K24**) und weisen nur eine sehr schwache Koordination auf. Betrachtet man die Schwefel der Methylthioetherfunktionen als fünften Koordinationspartner, so muss in beiden Komplexkationen von einer 4+1 Koordination des Kupfers gesprochen werden. Die Koordinationsgeometrie ist dann trigonal-bipyramidal. Die trigonale Bipyramide wird durch die drei Atome N(2), N(5) und S(1) in ihrer Grundfläche definiert. Das axiale tertiäre Stickstoffatom N(1) und das terminale Chloratom Cl(1) komplettieren die trigonale Bipyramide. Die Bindungswinkel der trigonal-planaren Grundebenen, der ausgebildeten Bipyramiden beider Komplexkationen, variieren für **K23** in einem Bereich von 109.5(1) bis 128.6(1)° und für **K24** in einem Bereich von 108.9(1) bis 137.4(2)°. Die Ebene in **K24** weicht somit stärker von der idealtypischen trigonal-planaren Ebene ab, als die in **K23**. Dies lässt den Schluss zu, dass in **K24** der Methylthioether schwächer koordiniert ist als in **K23**, was auch durch die leicht größere Cu(1)-S(1)-Bindungslänge in **K24** unterstützt wird. Betrachtet man die Koordinationsgeometrie als quadratisch-planare Ebene, so ist die Koordination des Cu(1)-Atoms in **K23** etwas stärker verzerrt als in **K24**. Das Ergebnis der Diskussion das beide Komplexkationen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie aufweisen, lässt sich mit den berechneten τ_5 -Werten nach Gleichung 3.2 für beide

Komplexkationen untermauern. So betragen diese für **K23** 0.743 und für **K24** 0.648. Allerdings liegt der Wert für **K24** mit 0.648 nahe an 0.5 sodass auch eine verzerrte quadratisch-pyramidalen Geometrie in Betracht gezogen werden muss. Die beiden N(2)-Cu(1)-N(5)-Bindungswinkel von 128.6(1) (**K23**) und 137.4(2)°(**K24**) sowie die Cu(1)-S(1)-Bindungslängen unterstützen diese Beobachtung (Tab. 8.2). Die Cu(1)-Cl(1)-Bindungslängen sind sehr ähnlich und betragen für **K23** von 2.270(1) und für **K24** 2.276(2) Å. Die Bindungslängen des Kupfers zu den Imidostickstoffen des Guanidins sind bei beiden Komplexkationen nahezu identisch und betragen für **K23** 2.020(2) bzw. 2.026(2) Å und für **K24** 1.998(4) bzw. 2.003(4) Å.

Tab. 8.2: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexkationen **K23** und **K24**

Komplexkation	Bindung	Bindungs-länge [Å]	Winkel	Bindungs-winkel [°]
K23	Cu(1)-N(2)	2.020(2) 2.026(2) 2.102(2) 2.270(1) 2.538(1)	N(2)-Cu(1)-N(5)	128.6(1)
	Cu(1)-N(5)		N(2)-Cu(1)-N(1)	83.2(1)
	Cu(1)-N(1)		N(5)-Cu(1)-N(1)	83.5(1)
	Cu(1)-Cl(1)		N(2)-Cu(1)-Cl(1)	99.1(1)
	Cu(1)-S(1)		N(5)-Cu(1)-Cl(1)	99.8(1)
			N(1)-Cu(1)-Cl(1)	173.2(1)
			N(2)-Cu(1)-S(1)	118.2(1)
			N(5)-Cu(1)-S(1)	109.5(1)
			N(1)-Cu(1)-S(1)	84.3(1)
			Cl(1)-Cu(1)-S(1)	88.9(3)
K24	Cu(1)-N(2)	1.998(4) 2.003(4) 2.109(4) 2.276(2) 2.624(2)	N(2)-Cu(1)-N(5)	137.4(2)
	Cu(1)-N(5)		N(2)-Cu(1)-N(1)	84.4(2)
	Cu(1)-N(1)		N(5)-Cu(1)-N(1)	83.00(2)
	Cu(1)-Cl(1)		N(2)-Cu(1)-Cl(1)	97.4(1)
	Cu(1)-S(1)		N(5)-Cu(1)-Cl(1)	97.8(1)
			N(1)-Cu(1)-Cl(1)	176.2(1)
			N(2)-Cu(1)-S(1)	110.0(1)
			N(5)-Cu(1)-S(1)	108.9(1)
			N(1)-Cu(1)-S(1)	83.8(1)
			Cl(1)-Cu(1)-S(1)	92.4(6)

Leider konnte bisher kein Kupfer(I)-Komplex oder ein Kupfer(I)-Komplexsalz mit dem Liganden **L18** erhalten werden. Als mögliche Erklärung kann hier auch wieder das HSAB-Konzept von *Pearson* dienen. Die Methylthioetherfunktion ist gegenüber der Ethylthioetherfunktion die härtere Base. Ebenso ist das Kupfer(I)-Atom gegenüber dem Kupfer(II)-Atom die weichere Säure. Daher wäre eher die Koordination des Methylthioethers an ein Kupfer(II)-Atom und die Ethylthioethers an ein Kupfer(I)-Atom zu erwarten.

8.6 Struktureller Vergleich mit N2-(Cl) und K23-(Cl)

Die Molekülstrukturen der Komplexsalze **N2-(Cl)**^[40] und von **K23-(Cl)** sind sich sehr ähnlich (Abb. 8.9). Sie unterscheiden sich lediglich in ihrer Spacer-Einheit zwischen der axialen Stickstoffdonorfunktion und der Thioetherdonorfunktion sowie dem Thioether selbst. So besitzt das Komplexkation **N2** eine benzylische C₃-Spacer-Einheit und **K23** eine aliphatische C₂-Spacer-Einheit. Interessant ist vor allem die Cu-S-Bindungslänge, die Aufschluss über die Stärke der Koordination des Thioethers an das Kupferatom gibt.

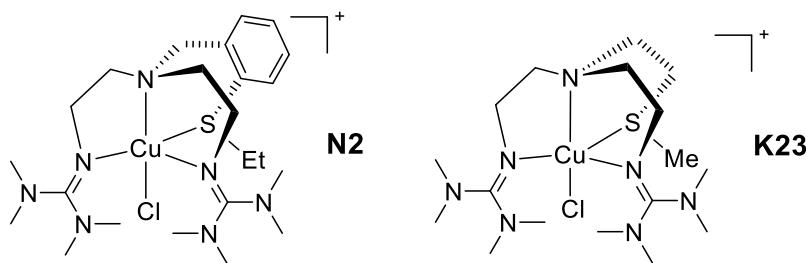


Abb. 8.9: Molekülstruktur des Komplexkations von **N2** (links)^[40] und **K23** (rechts)

So beträgt die Cu-S-Bindungslänge für **N2** 2.766(1) und für **K23** 2.5384(9) Å. Die Kupferatome beider Komplexkationen besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, wobei die Bindungswinkel der Grundfläche dieser Bipyramide in **N2** viel stärker verzerrt sind als in **K23**. Dies lässt sich auf die verlängerte Cu-S-Bindungslänge in **N2** zurückführen. Die Cu-N-Bindungslängen beider Komplexe sind allerdings vergleichbar, sodass die Koordination des Thioethers auf diese scheinbar nur einen geringen Einfluss hat. Bei einer späteren Begasung mit Sauerstoff und dessen Aktivierung wird durch die Koordination der Methylthioetherfunktion eine Dimerisierung zweier Kupfer(II)-Komplexmoleküle über eine bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies gehemmt. Damit sollte es möglich sein, mit einem Kupfer(I)-Komplex mit dem Liganden **L18**, bei der Sauerstoffbegasung eine η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies zu detektieren.

8.7 UV/Vis- und Emissionsspektroskopie der Komplexsalze

Die UV/Vis-Spektren der Komplexsalze **K23-(Cl)** und **K24-(BPh₄)** wurden bei Raumtemperatur in Acetonitril mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ aufgenommen.

Im Spektrum von **K23-(Cl)** können drei unterschiedliche Absorptionsbanden beobachtet werden. Die Bande bei ca. 225 nm, mit einem Extinktionskoeffizienten von $26200\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ zeigt einen $n\rightarrow\pi^*\text{-LLCT-Übergang}$. Es treten zwei weitere Absorptionsbanden bei 280 nm ($5100\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 380 nm ($1900\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf, die einem $\text{N}(\sigma)\rightarrow\text{Cu}^{\text{II}}\text{-LMCT-Übergang}$ und einem $\text{Cu}^{\text{II}}\rightarrow\text{Cl-MLCT-Übergang}$ zugeordnet werden können (Abb. 8.10).

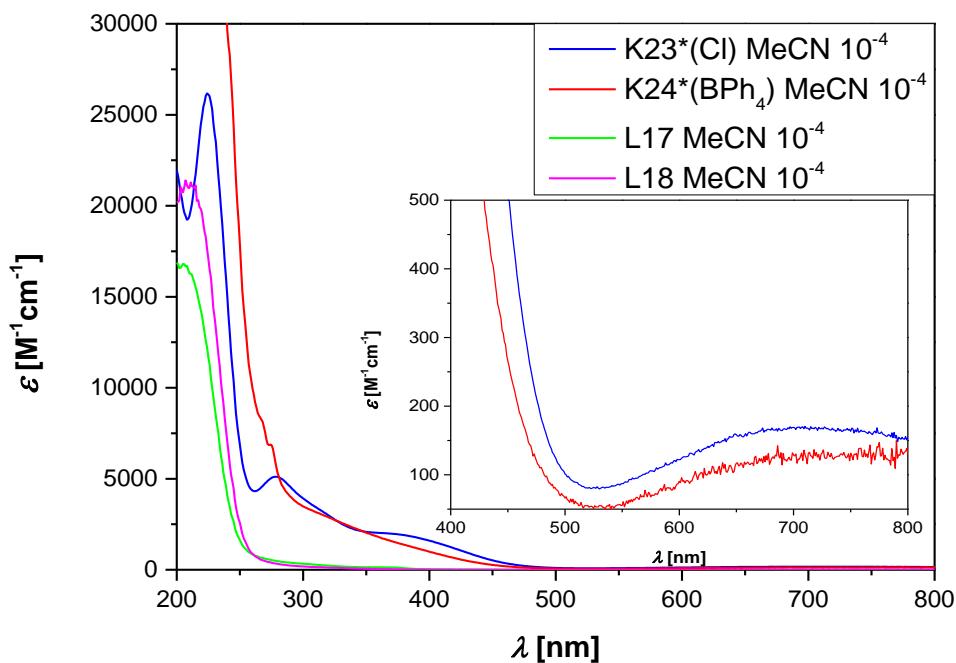


Abb. 8.10: UV/Vis-Spektren von **K23-(Cl)** (blau) und **K24-(BPh₄)** (rot)

Durch das in **K24-(BPh₄)** enthaltene Gegenion Tetraphenylborat ist im UV/Vis-Spektrum eine große Bande bei ca. 220 nm zu beobachten, die alle anderen Übergänge des Komplexkations in diesem Bereich überdeckt. Dennoch lassen sich noch zwei kleine Banden bei 265 nm und 275 nm ausmachen. Die Extinktionskoeffizienten dieser Banden liegen im Bereich von 6700 und $8200\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Hierbei handelt es sich vermutlich um zwei $\text{N}(\sigma)\rightarrow\text{Cu}^{\text{II}}\text{-LMCT-Übergänge}$. Zudem lassen sich in beiden Komplexsalzen sehr schwache $\text{Cu}(\text{d})\rightarrow\text{Cu}(\text{d})$ -Übergänge bei etwa 700 nm mit Extinktionskoeffizienten von 150 bzw. 100

$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ beobachten. In Tabelle 8.3 sind die beobachteten Absorptionsbanden und die zugeordneten ligandzentrierten und Metall-Ligand-Übergänge der Komplexsalze **K23-(Cl)** und **K24-(BPh₄)** aufgelistet.

Tab. 8.3: UV/Vis-Übergänge der Komplexsalze **K23-(Cl)** und **K24-(BPh₄)**

Komplex-salz	Übergang	Wellenlänge λ [nm]	Extinktionskoeffizient ε [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
K23-(Cl)	$n\rightarrow\pi^*$	225	26200
	$\text{N}(\sigma)\rightarrow\text{Cu}^{\text{II}}\text{-LMCT}$	280	5100
	$\text{Cu}^{\text{II}}\rightarrow\text{Cl-MLCT}$	380	1900
	$\text{Cu(d)}\rightarrow\text{Cu(d)}$	700	150
K24-(BPh₄)	$\text{N}(\sigma)\rightarrow\text{Cu}^{\text{II}}\text{-LMCT}$	265	8200
	$\text{N}(\sigma)\rightarrow\text{Cu}^{\text{II}}\text{-LMCT}$	275	6700
	$\text{Cu(d)}\rightarrow\text{Cu(d)}$	700	100

Die Emissionseigenschaften der Komplexsalze **K23-(Cl)** und **K24-(BPh₄)** wurden anschließend untersucht. Dazu wurden die zuvor in der UV/Vis-Spektroskopie ermittelten Absorptionsbanden auf Emissionen untersucht. Dazu wurden die Liganden in Acetonitril gelöst und eine Lösung mit einer Konzentration von $1\cdot10^{-4}$ mol·L⁻¹ hergestellt. Diese wurde dann jeweils mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Ex}} = 275$ (**K23-(Cl)**) bzw. 240 nm (**K24-(BPh₄)**) angeregt und auf Emission untersucht (Abb. 8.11 und 8.12).

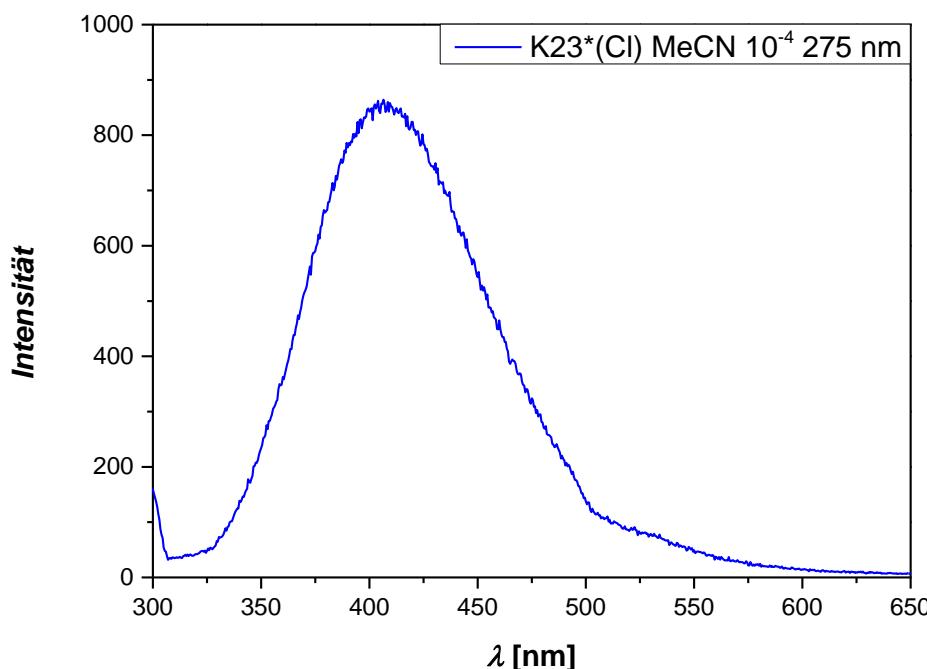


Abb. 8.11: Fluoreszenz-Spektrum von: **K23-(Cl)** (blau, $\lambda_{\text{Ex}} = 275$ nm)

Das Emissionsspektrum von **K23-(Cl)** zeigt ein Emissionsmaximum bei ca. 410 nm und das Spektrum von **K24-(BPh₄)** ein Maximum bei ca. 310 nm.

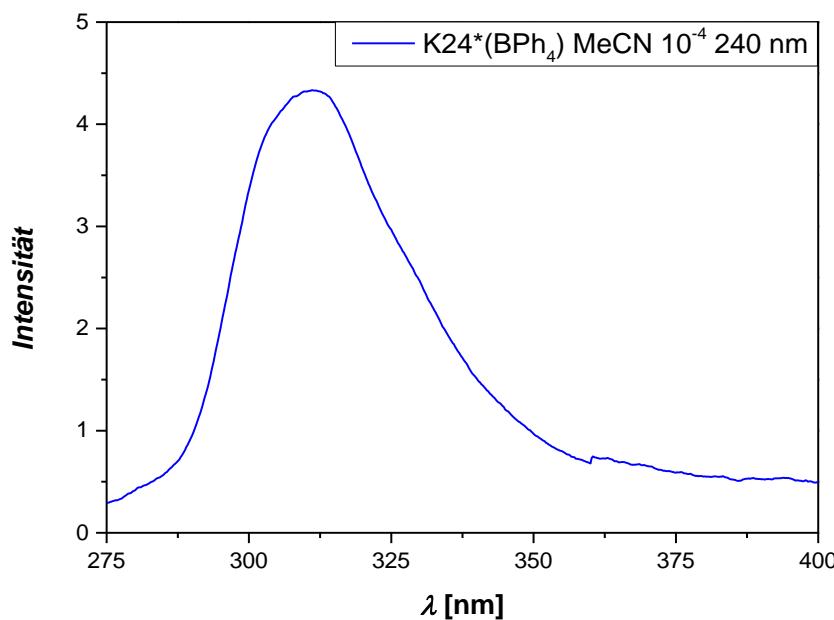


Abb. 8.12: Fluoreszenz-Spektrum von: **K24-(BPh₄)** (blau, $\lambda_{Ex} = 240$ nm)

8.8 Sauerstoffaktivierung mit L18

Die Möglichkeit einer Sauerstoffaktivierung durch eine Kupfer(I)-Spezies mit dem Liganden **L18** wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Schindler* an der Justus-Liebig-Universität im Giesen untersucht. Dabei war es unsere Aufgabe, den Liganden so modifizieren und zu synthetisieren. Der Ligand wurde im Anschluss daran mit Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(I)-Trifluoromethansulfonat ($\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{OTf}$) umgesetzt, wobei das Komplexsalz $[\text{Cu}(\text{L18})](\text{OTf})$ **S1-(OTf)** entsteht. Dieses Komplexsalz wurde anschließend in einer Stopped-Flow Anlage mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht und die Aktivierung des Sauerstoffs durch den Kupferkomplex mittels zeitabhängiger UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die Begasung des Komplexes fand in den Lösungsmitteln Aceton und Propionitril (EtCN) bei tiefen Temperaturen statt. Da die sich bildenden Kupfer-Sauerstoffspezies nur begrenzte Lebenszeiten besitzen, sind diese von der Temperatur abhängig. Je tiefer die Temperatur, bei der ein jeweiliges System untersucht wird, umso länger sind auch die Lebenszeiten der Sauerstoffspezies. Die Messungen wurden in diesem Fall bei ca. -90°C durchgeführt. In der Messung in Aceton bei ca. -90 ° wurde eine 2.5 mM Lösung aus 0.0234 g **L18** und 0.0235 g ($\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{OTf}$) in 25 ml absoluten Aceton angesetzt.

In der Stopped-Flow-Anlage wurde die Konzentration dieser Lösung halbiert, da jeweils das gleiche Volumen aus zwei Spritzen gemischt wird. Die Konzentration der Kupfer(I)-Lösung betrug somit 1.25 mM. Die Konzentration der Sauerstofflösung betrug 4.0 mM. Als Referenz dienen die Vorgaben von Kryatov *et al.*^[174] Es zeigte sich zunächst der Aufbau von zwei Banden, die sich jedoch unterschiedlich schnell bildeten (Abb. 8.13). Man sieht deutlich, dass sich die zwei Banden bei 389 nm bzw. 435 nm bilden. Die Bildung beider Banden wurde für 4.5 Sekunden verfolgt. Da sich zwei Banden ausbilden, bilden sich wahrscheinlich auch zwei unterschiedliche Kupfer-Sauerstoffspezies. Dabei spricht die Bande bei 389 nm (blau) für eine bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies. Eine $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -peroxo-Cu^{II}-Spezies wäre auch denkbar, allerdings würde diese Spezies eine weitere Bande bei ca. 500 nm aufweisen, die nicht beobachtbar ist. Die Bande bei ca. 435 nm (rot) deutet auf die Ausbildung einer η^1 -peroxo-Cu^{II}-Spezies hin und ebenso, dass der Methylthioether als vierter Koordinationspartner des Kupfers nach wie vor koordiniert ist. Die Bande bei 630 nm gehört wahrscheinlich zu einem Cu(d)→Cu(d)-Übergang des Kupferkomplexsalzes das auch im Gleichgewicht mit den Kupfer-Sauerstoffspezies vorliegt.

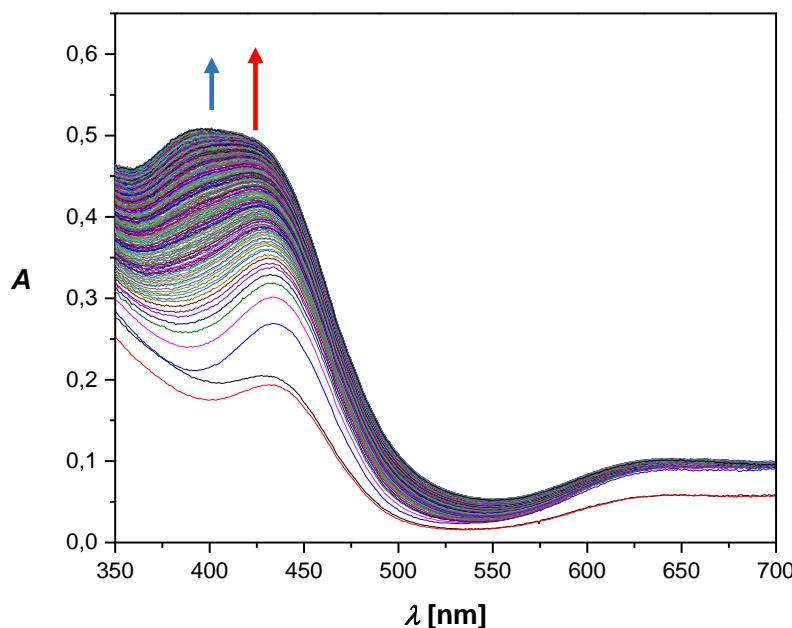


Abb. 8.13: Stopped-Flow-Messung bei -89.5°C (4.5 sec) in Aceton

Betrachtet man die Absorption in Abhängigkeit von der Zeit bei 389 nm, so lässt sich erkennen, dass diese langsamer steigt, als die Absorption bei 435 nm (Abb. 8.14). Dieses Ergebnis entspricht gut den Erwartungen, da die η^1 -peroxo-Cu^{II}-Spezies sich viel schneller bildet als die bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies.

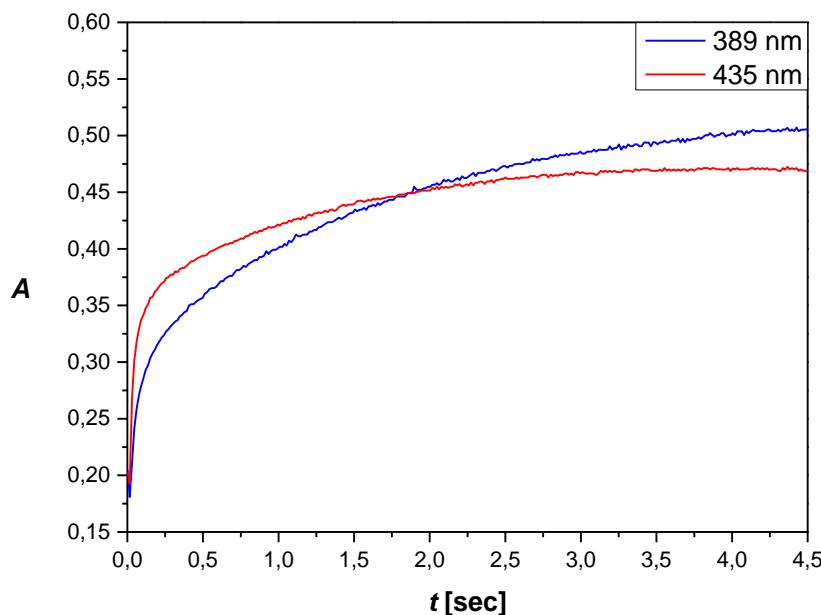


Abb. 8.14: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (4.5 sec) für 389 nm (blau) und 435 nm (rot)

Bei einer Messung die 9 Sekunden lang verfolgt wurde, zeigte sich dann bereits, wie die Bande sich bei 435 nm langsam beginnt abzubauen. Die Bande bei 389 nm allerdings grade erst ihr Maximum erreicht. (Abb. 8.15).

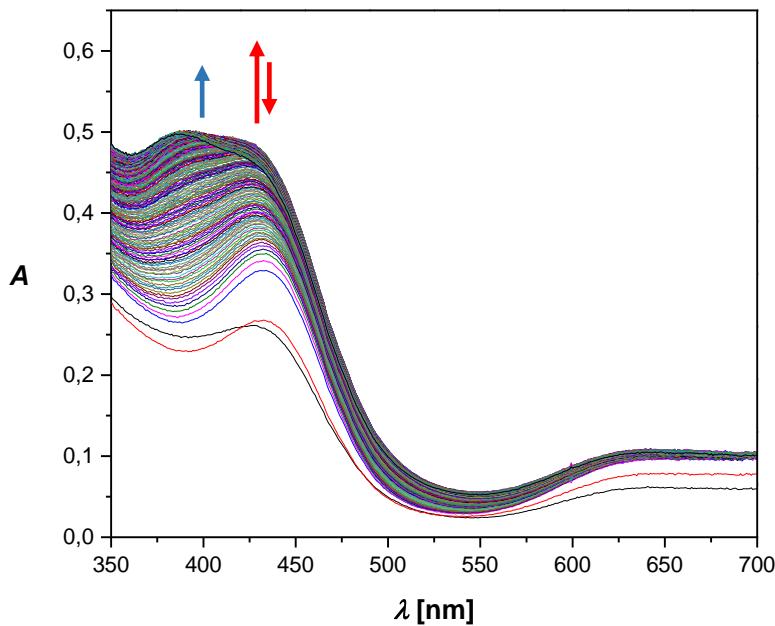


Abb. 8.15: Stopped-Flow-Messung bei -89.7°C (9 sec) in Aceton

Dies lässt sich auch im zeitabhängigen Verlauf der Absorption bei der jeweiligen Wellenlänge beobachten. Die Absorption erreicht für 389 nm einen konstanten Wert nach ca. 6 sec, wo hingegen die Absorption bei 435 nm schon nach 4.5 sec wieder sinkt (Abb. 8.16). Auch diese Beobachtung lässt sich gut mit den Erwartungen in Einklang bringen. Da die η^1 -superoxo- Cu^{II} -Spezies viel instabiler zu sein scheint als

die bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies, nimmt die Absorption auch schneller ab. Die Geschwindigkeit der Zersetzung und die damit einhergehende Lebenszeit der Spezies ist, wie man an diesem Beispiel gut sehen kann, temperaturabhängig. Da die Absorption bei 435 nm nach 4.5 sec wieder sinkt, kann dies als die Lebenszeit der η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies angesehen werden.

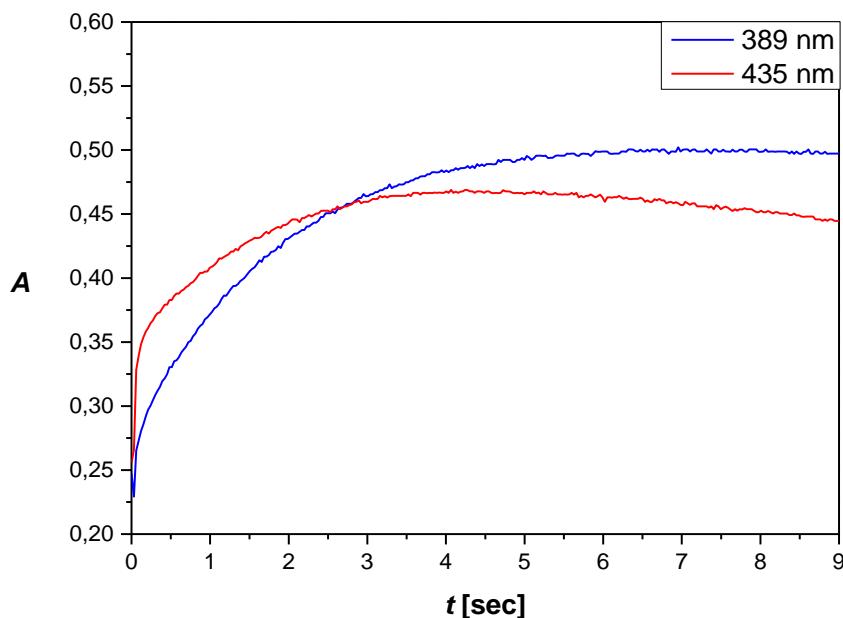


Abb. 8.16: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (9 sec) für 389 nm (blau) und 435 nm (rot)

Beobachtet man die Begasung für 15 sec, so lässt sich sowohl der Aufbau, als auch der Abbau beider Banden gut zu erkennen (Abb. 8.17).

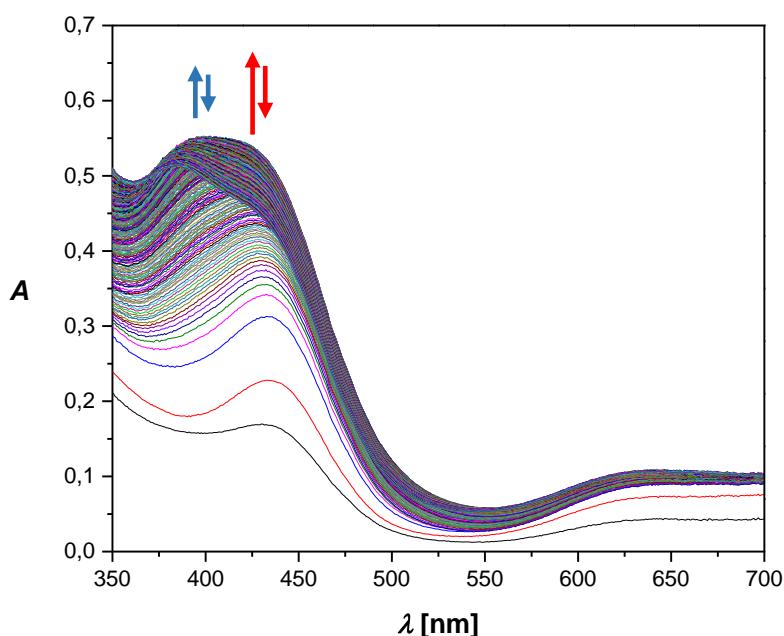


Abb. 8.17: Stopped-Flow-Messung bei -89.2°C (15 sec) in Aceton

Dies lässt sich auch im zeitabhängigen Verlauf der Absorption bei der jeweiligen Wellenlänge beobachten, da beide Spezies nach einer gewissen Zeit abbauen. (Abb. 8.18).

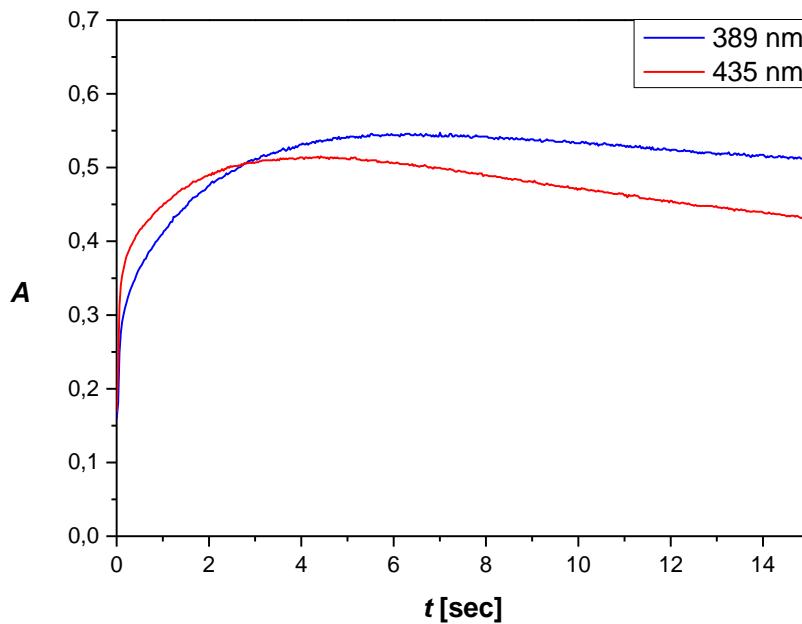


Abb. 8.18: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (15 sec) für 389 nm (blau) und 435 nm (rot)

Wie in Abbildung 8.18 gut zu erkennen ist, baut sich die Bande bei 389 nm erst nach ca. 6 sec ab, die Bande bei 435 nm jedoch bereits nach 4.5 sec. Um die Absorptionsbande der gesuchten η^1 -superoxo- Cu^{II} -Spezies zu isolieren, wurde eine kürzere Beobachtungszeit von 3 sec gewählt. Dadurch sollte der Aufbau der Bande bei 435 nm gut beobachtbar sein, ohne jedoch durch den Aufbau der Bande der bis(μ -oxo)- Cu^{III} -Spezies bei 389 nm gestört und überlagert zu werden (Abb. 8.19).

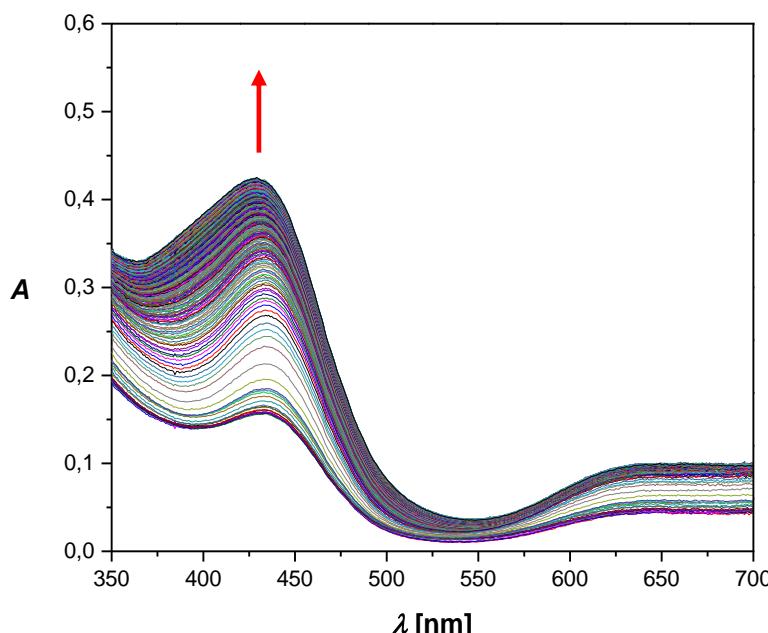


Abb. 8.19: Stopped-Flow-Messung bei -89.4°C (3 sec) in Aceton

Um die η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies zu verifizieren, müssen nun noch Resonanz-Raman und EXAFS-Messungen durchgeführt werden. Auch eine Isolation dieser Spezies durch Kristallisation bei tiefer Temperatur wäre möglich. Da die Spezies aber nur für ca. 4.5 sec stabil ist, müssten diese Untersuchungen jedoch bei noch tieferen Temperaturen durchgeführt werden.

In der Messung in Propionitril bei ca. -90 ° wurde eine 2.5 mM Lösung aus 0.0234 g **L18** und 0.0235 g (Cu(MeCN)₄OTf) in 25 ml absoluten Propionitril angesetzt. In der Stopped-Flow-Anlage wurde die Konzentration dieser Lösung halbiert, da jeweils das gleiche Volumen aus zwei Spritzen gemischt wird. Die Konzentration der Kupfer(I)-Lösung betrug somit 1.25 mM. Die Konzentration der Sauerstofflösung betrug 4.4 mM. Bei dieser Messung lässt sich ebenfalls beobachten, wie sich zwei Banden ausbilden, welche vermutlich wiederum einer bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies (382 nm, blau) und einer η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (435 nm, rot) zuordnen sind. Dabei betrug die Zeit in der die Begasung beobachtet und verfolgt wurde 3.75 sec (Abb. 8.20).

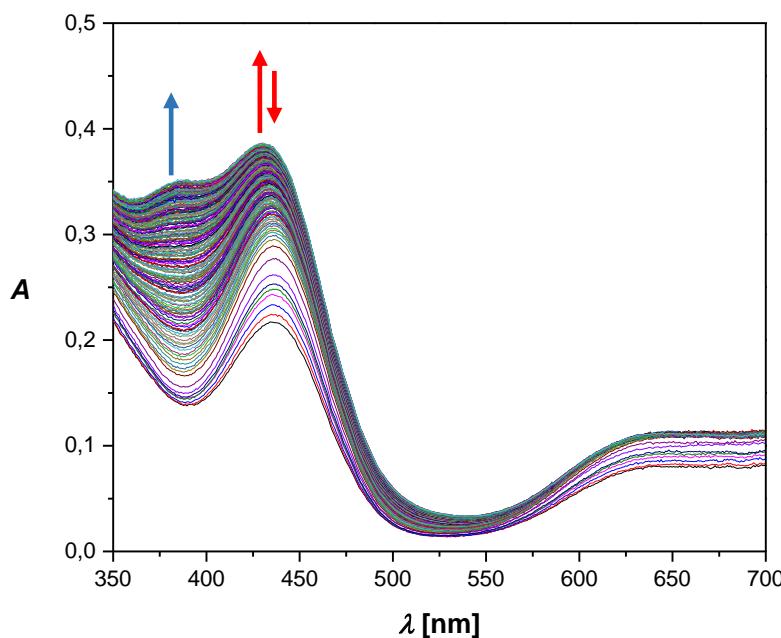


Abb. 8.20: Stopped-Flow-Messung bei -89.4°C (3.75 sec) in Propionitril

Betrachtet man die Absorption in Abhängigkeit von der Zeit bei 382 nm, so lässt sich erkennen, dass diese langsamer steigt, als die Absorption bei 435 nm (Abb. 8.21). Es zeigt sich, dass die η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (435 nm) bereits nach 1 sec beginnt sich zu zersetzen und die Bande abbaut. Die Bande bei 382 nm hingegen steigt auch nach 3.75 sec weiter an und sich die bis(μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies somit weiter ausbildet und stabilisiert.

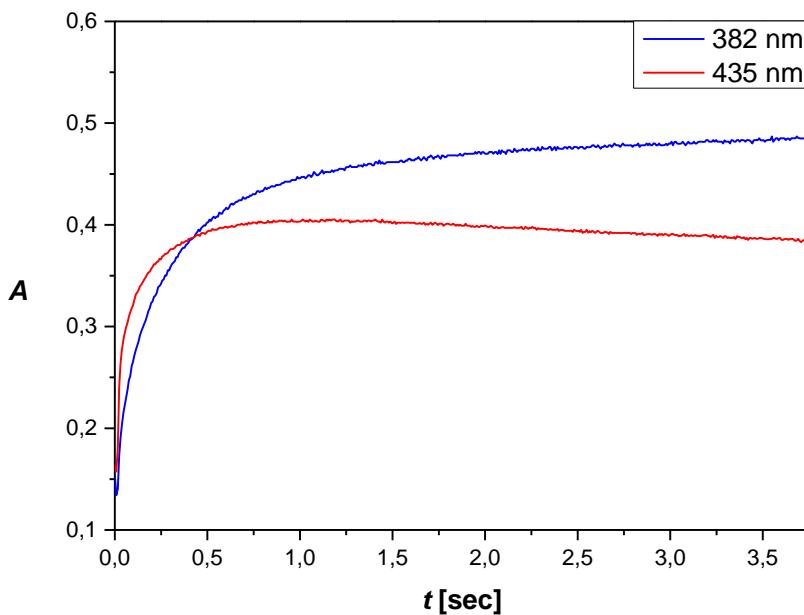


Abb. 8.21: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (3.75 sec) für 382 nm (blau) und 435 nm (rot)

8.9 Neue Untersuchungen mit L17

Ausgehend von den Ergebnissen des Liganden **L18** sollte nun die Begasung mit Sauerstoff eines Kupfer(I)-Komplexsalzes mit dem Liganden **L17** bei noch tieferen Temperaturen untersucht werden. Diese fanden in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Karlin* der Johns Hopkins University in Baltimore statt.

Dabei wurde von uns der Ligand **L17** synthetisiert und zur Verfügung gestellt, um die Sauerstoffaktivierung mit einem Kupfer(I)-Komplexsalzes mit **L17** bei noch tieferen Temperaturen als -90°C zu beobachten. Bei -135°C sollte die erwartete η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies viel stabiler sein als bei -85°C. Es konnte tatsächlich die η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies gefunden werden und sie wurde über einen Zeitraum von zwei Stunden verfolgt. Im Spektrum tritt bei etwa 452 nm eine starke UV/Vis-Bande auf die auf eine η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies hindeutet. Diese Spezies war ohne zusätzliche stabilisierende Lösungsmittelleffekte stabil. Erst bei -125°C konnte eine beginnende Zersetzung beobachtet werden. Sogar bei -105°C war noch immer eine UV/Vis-Bande der η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies zu beobachten. Eine Verifizierung der η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies wurde von *Karlin* mittels Resonanz-Raman- und EXAFS Messungen erreicht. Ebenso wurden erste vielversprechende Reaktivitätsstudien an Phenolderivaten und an TEMPO-H durchgeführt.

8.10 Cyclovoltammetrische Untersuchung an K23-(Cl)

Das Komplexsalz **K23-(Cl)** wurde mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Dafür wurde das Salz in absoluten Acetonitril mit einer Konzentration von 10^{-3} mol·L⁻¹ gelöst. Als Leitsalz wurde NBu_4PF_6 verwendet. Ferrocen diente bei der Messung als interner Standard. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 8.23) zeigt vermutlich eine quasireversiblen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Übergang. Hierbei liegt die Reduktionswelle bei etwa -1.12 V (E_{Red}) und die Oxidationswelle bei etwa -0,41 V (E_{Ox}). Es ist eine weitere Oxidationswelle bei ca. 0.07 V und eine weitere Reduktionswelle bei -0.01 V zu beobachten. Diese könnten zu einer Oxidation bzw. Reduktion des Chlorids gehören.

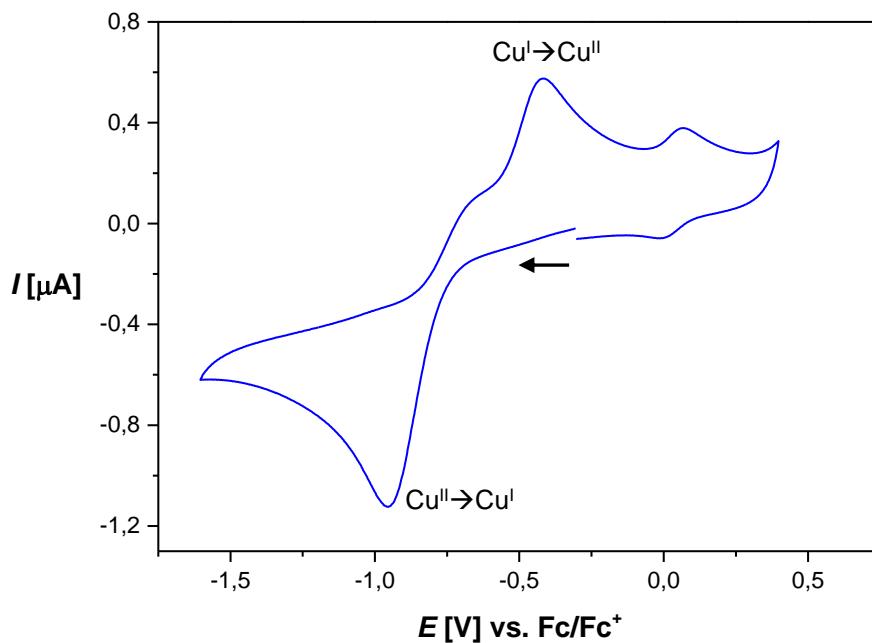


Abb. 8.22: Cyclovoltammogramm von **K23-(Cl)**

9 Zusammenfassung

Bei der Synthese geeigneter Modellkomplexe für die Kupferzentren der Enzyme Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) und Dopamin- β -Hydroxylase (D β H) ist die Wahl des Ligandensystems von entscheidender Bedeutung. Vor allem tripodal tridentate und tetridentate Liganden sind für die Modellierung dieser Zentren besonders geeignet. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit substituierte Triphenyl-Methanole synthetisiert und charakterisiert. Diese Verbindungsklasse wurde bisher komplexchemisch noch nicht verwendet. Es wurden drei Liganden (**L1-OH**, **L2-OH** (Abb. 9.1) und **L3-OH**) nach dem Vorbild einer Synthese von *Adolf Baeyer*^[143] erhalten.

Mit ihnen wurden insgesamt sechs Kupfer(II)-Komplexe (**K1** bis **K5** (zweikernig) und **K8** (einkernig)) dargestellt werden. **K1** bis **K3** gehören zu den Vorarbeiten aus meiner Masterarbeit^[145], bei **K4**, **K5** und **K8** handelt es sich um Vertreter, die im Rahmen dieser Arbeit vollständig charakterisiert werden konnten (Abb. 9.1). Interessant ist, dass **K1** bis **K5** viergliedrige Metalla-Heterozyklen besitzen und die Kupferzentren verbrückt waren. Eine interessante Beobachtung ist, dass die Komplexe **K3** und **K5** isotyp aufgebaut sind. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Komplexe ist, dass es in Lösung möglich ist, dass die dritte Donorfunktion (N- oder S-Donorfunktion) zwischen den Kupferatomen (Cu(1) und Cu(2)) wechseln kann. Dadurch würden zwei unterschiedliche Komplexmoleküle entstehen, welche sich dann wie Bild und Spiegelbild verhalten.

Bei Verzicht auf koordinierende Gegenionen gelingt mit dem Liganden **L1-OH** die Synthese der zwei Kupferkomplexsalze **K6-2(OTf)** und **K7-2(PF₆)**, deren Komplexkationen **K6** und **K7** isostrukturell sind (Abb. 9.1 Mitte). Des Weiteren war bei diesen zwei Komplexkationen auffällig, dass sie zwei μ_2 -OH-Brücken und eine μ_4 -O-Brücke ausbilden und damit zwei zweikernige Struktureinheiten (ähnlich **K1**) verbrücken. Mit dem Liganden **L3-OH**, welcher einen NS₂-Donorsatz besitzt, gelang zusätzlich die Synthese eines einkernige Kupfer(II)-Komplexes (**K8**) (Abb. 9.1 unten). Überraschenderweise bildete dieser intramolekular eine O...HN-Wasserstoffbrückenbindung aus.

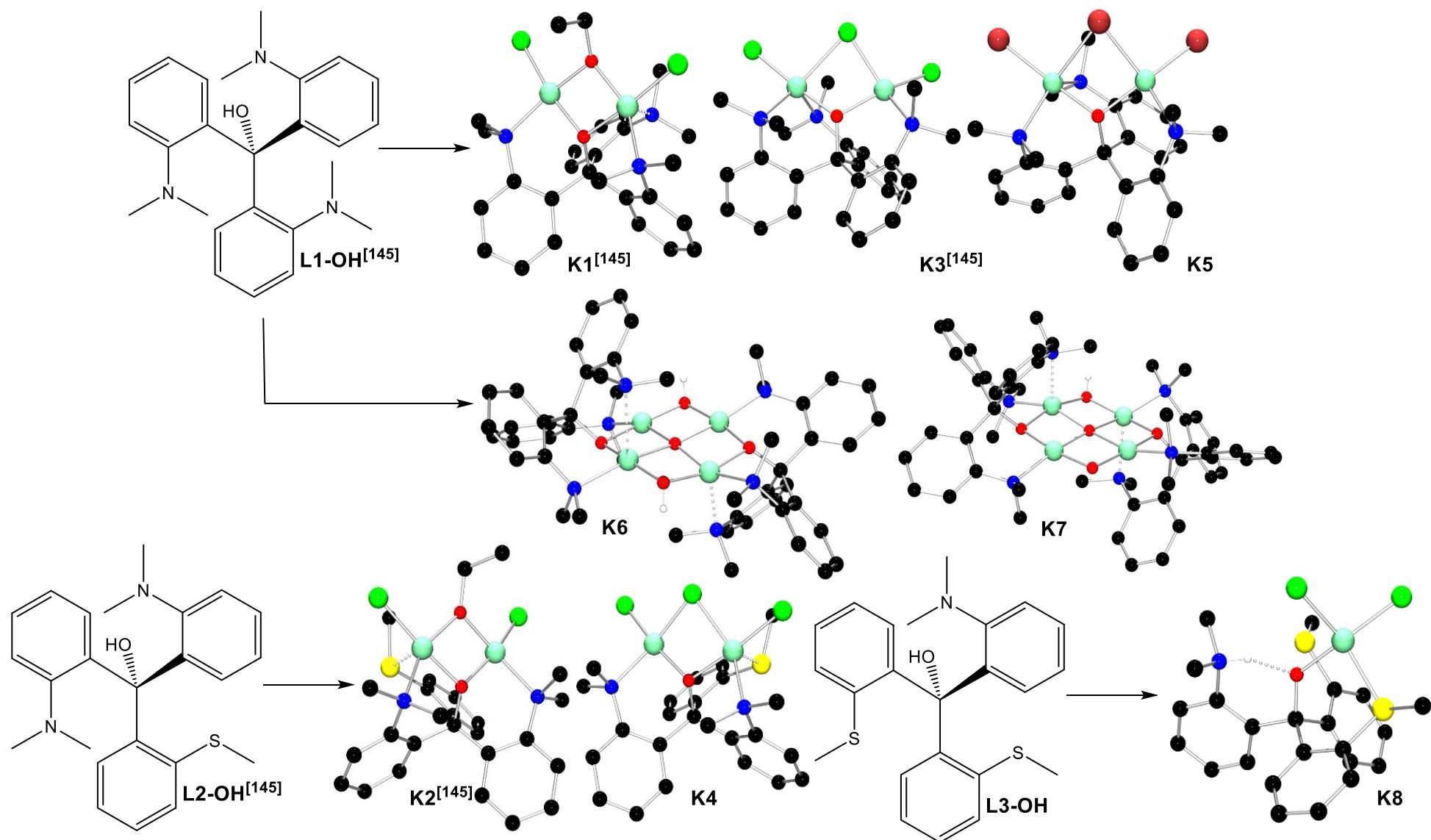


Abb. 9.1: L1-OH und L2-OH sowie deren Komplexe K1 bis K5 (Molekülstrukturen ohne CH-Wasserstoffe)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kupferkomplexe (**K1** bis **K5** und **K8**) und die Kupferkomplexsalze (**K6·2(OTf)** und **K7·2(PF₆)**) auf Grund ihres zumeist mehrkernigen Aufbaus weniger als Modelle für einkernige Cu_M-Zentren geeignet sind. Daher wurde ein anderer Ansatz verfolgt und es konnten die zwei neuen Triaryl-Methanol-Liganden **L4-OH** und **L5-OH** synthetisiert und charakterisiert werden (siehe Abb. 9.2). Der Ligand **L4-OH** zeigte wie die Liganden **L1-OH** bis **L3-OH** die Ausbildung einer intramolekularen N...HO-Wasserstoffbrückenbindung, welche mit Hilfe der NMR-Spektroskopie beobachtet wurde.

Mit dem Liganden **L4-OH** und anschließender Umsetzung mit verschiedenen Kupfersalzen, konnten insgesamt fünf Kupfer(II)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden (Abb. 9.2). **K9** bis **K11** (Abb. 9.2 oben) sind zweikernig Kupfer(II)-Komplexe, deren Aufbau sehr stark denen der Komplexe **K3** und **K5** ähnelt. In **K9** (Chlorid) und **K11** (Bromid) liegt eine Halogenidbrücke vor, wobei diese in **K10** durch den Einfluss eines Dichlormethanmoleküls jedoch soweit geschwächt, dass nur von einer Wechselwirkung gesprochen werden kann. Vom Aufbau her sind **K9** und **K11** als isotyp zu bezeichnen und es lassen sich aufgrund der Verbrückungen erneut viergliedrige Metalla-Heterozyklen beobachten, welche entlang der Cu-Cu-Achse unterschiedlich stark gefaltet sind. Aus dem gleichen Ansatz aus dem **K10** kristallisierte, konnte neben **K11** (zweikernig) zusätzlich der Kupfer(II)-Komplex **K12** (einkernig) kristallisiert werden. Bei Verzicht auf ein in der Regel nicht koordinierendes Gegenion konnte mit dem Liganden **L4-OH** der einkernige Kupfer(II)-Komplex **K13** synthetisiert und charakterisiert werden (Abb. 9.2 Mitte).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Komplexe **K9** bis **K13** weniger als Modelle für das Cu_M-Zentrum der D₃H und PHM angesehen werden können. Dies liegt an ihrem zumeist zweikernigen Aufbau. Es wurde neben dem Liganden **L4-OH** noch ein weiterer neuer Triaryl-Methanol-Ligand (**L5-OH**) mit einem NS₂O-Donorsatz synthetisiert (Abb. 9.2 unten). Mit diesem Liganden konnten die zwei neuen Kupferkomplexe **K14** (zweikernig) und **K15** (vierkernig) kristallisiert und anschließend charakterisiert werden. (Abb. 9.2 unten). Sie sind aufgrund ihrer Koordinationsgeometrie und ihres Aufbaues jedoch ebenfalls weniger geeignet zur Modellierung des Cu_M-Zentrums, weshalb ihr Aufbau Teil zukünftiger Forschung sein soll.

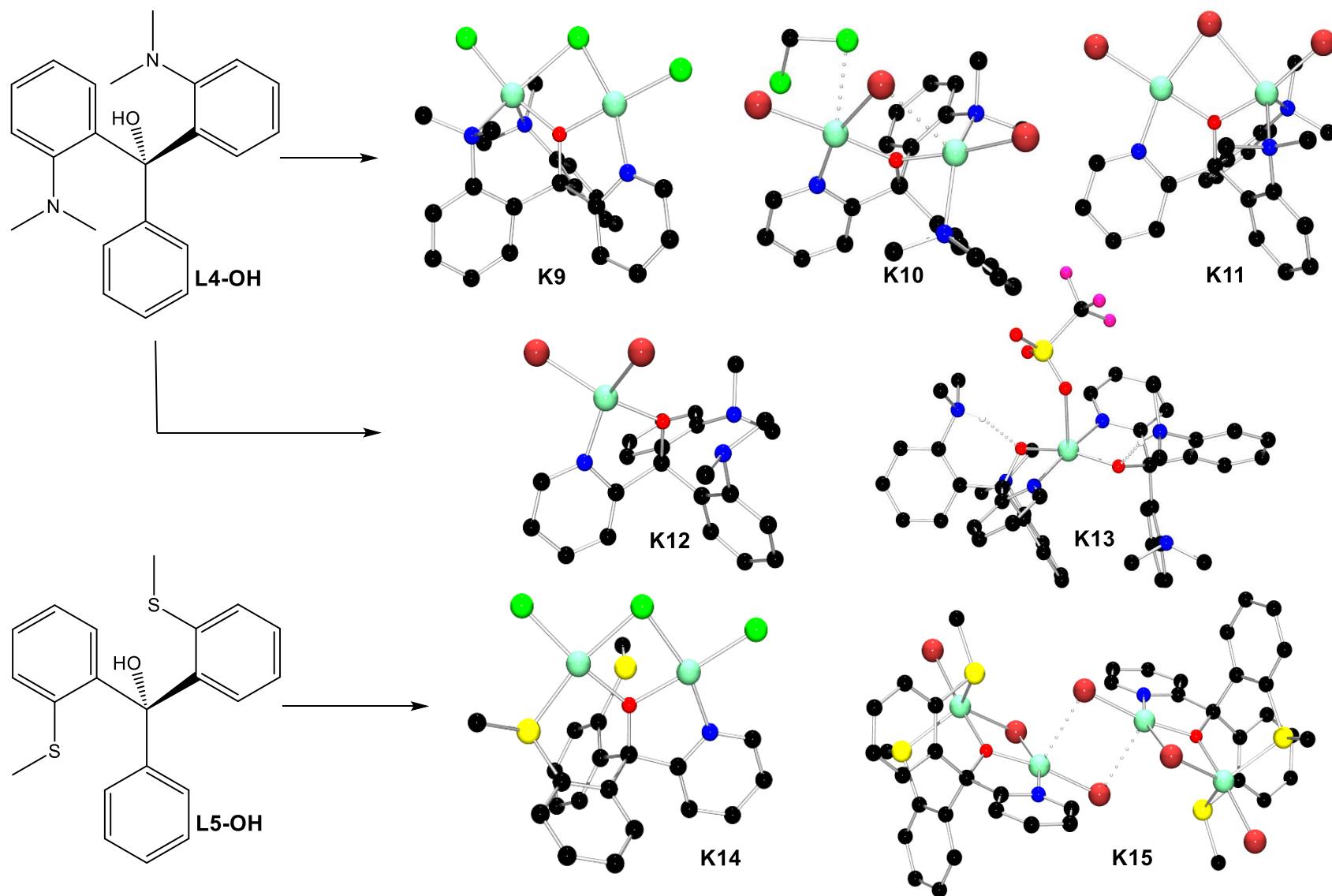


Abb. 9.2: L4-OH und L5-OH sowie deren Kupferkomplexe/-komplexsalz K9 bis K15 (Molekülstrukturen ohne CH-Wasserstoff)

Ein weiter interessanter Ansatz dieser Arbeit war es die Möglichkeit zu untersuchen, ob mithilfe verbrückter Triaryl-Methanol-Liganden mehrere einkernige Kupferzentren ähnlich wie in D β H und PHM verknüpft werden können. Durch Grignard-Reaktionen nach *Adolf Baeyer* mit den entsprechenden Di- und Triestern konnten die fünf neuen Liganden **L6-OH** bis **L10-OH** erhalten werden (Abb. 9.3). Auch in diesen Liganden bildeten sich intramolekulare N...HO-Wasserstoffbrückenbindungen aus, die sich NMR-Spektroskopisch in Erscheinung treten. Die Liganden **L7-OH**, **L8-OH** und **L9-OH** sowie der aus diesen Liganden resultierenden Komplex **K17** und die Komplexsalze **K18-(H₂L7-OH)** und **K19-(CuCl₄)** wurden von G. Golovanov im Rahmen seiner Bachelorarbeit^[176] unter meiner Anleitung synthetisiert und charakterisiert.

Mit dem Liganden **L6-OH** konnte der vierkernige Kupfer(II)-Komplex **K16** synthetisiert werden. Dieser Komplex verbrückt über einen Phenylring zwei zweikernige Kupfer(II)-Zentren (Abb. 9.3 oben), welche sehr stark denen im Komplex **K1** ähneln, die aber nur eine N₂O-Donorfunktionalität besitzen (**K1**: N₃O). Mit dem Liganden **L7-OH** war es möglich, den Komplex **K17** und das Kupfer(I)-Komplexsalz **K18-(H₂L7-OH)** zu synthetisieren und zu kristallisieren (Abb. 9.3 Mitte). **K17** ist ebenfalls ein vierkerniger Kupfer(II)-Komplex, bei dem die vier Kupferatome über eine μ_4 -O-Brücke verknüpft sind. Betrachtet man das Cu/N/O/Cl-Gerüst (siehe Abb. 5.7), so lässt sich erkennen, dass wenn das Cu(11)-Atom und das Cl(15)-Atom nicht koordinieren würden, es sich bei **K17** um ein hochsymmetrisches Molekül handelt. Das Cu(11)-Atom könnte in Lösung bei einem anderen Komplexmolekül zusammen mit dem Cl(15)-Atom auf der anderen Seite des Cu/N/O/Cl-Gerüsts koordinieren. Die beiden resultierenden vierkernigen Kupferkomplexe würden sich dann wie Bild und Spiegelbild verhalten. Durch einen systematischen Fehler bei der Synthese konnte mit **L7-OH** auch das Kupfer(I)-Komplexsalz **K18-(H₂L7-OH)** dargestellt werden, welches ein literaturbekanntes Cu₄Br₆²⁻-Anion besitzt (Abb. 9.3 Mitte). Zuletzt gelang die Synthese des einkernigen Kupfer(II)-Komplexsalzes **K19-(CuCl₄)**, welches ein literaturbekanntes CuCl₄²⁻-Anion besitzt (Abb. 9.3 unten). Alles in allem lässt sich jedoch sagen, dass mit Hilfe der neuen Liganden **L6-OH** bis **L10-OH** eine Verknüpfung mehrerer einkerniger Kupferzentren zunächst nicht möglich ist. Eine Umsetzung mit Kupfersalzen ohne koordinierende Anionen wäre eine weitere Möglichkeit, diese Ligandenklasse zu untersuchen.

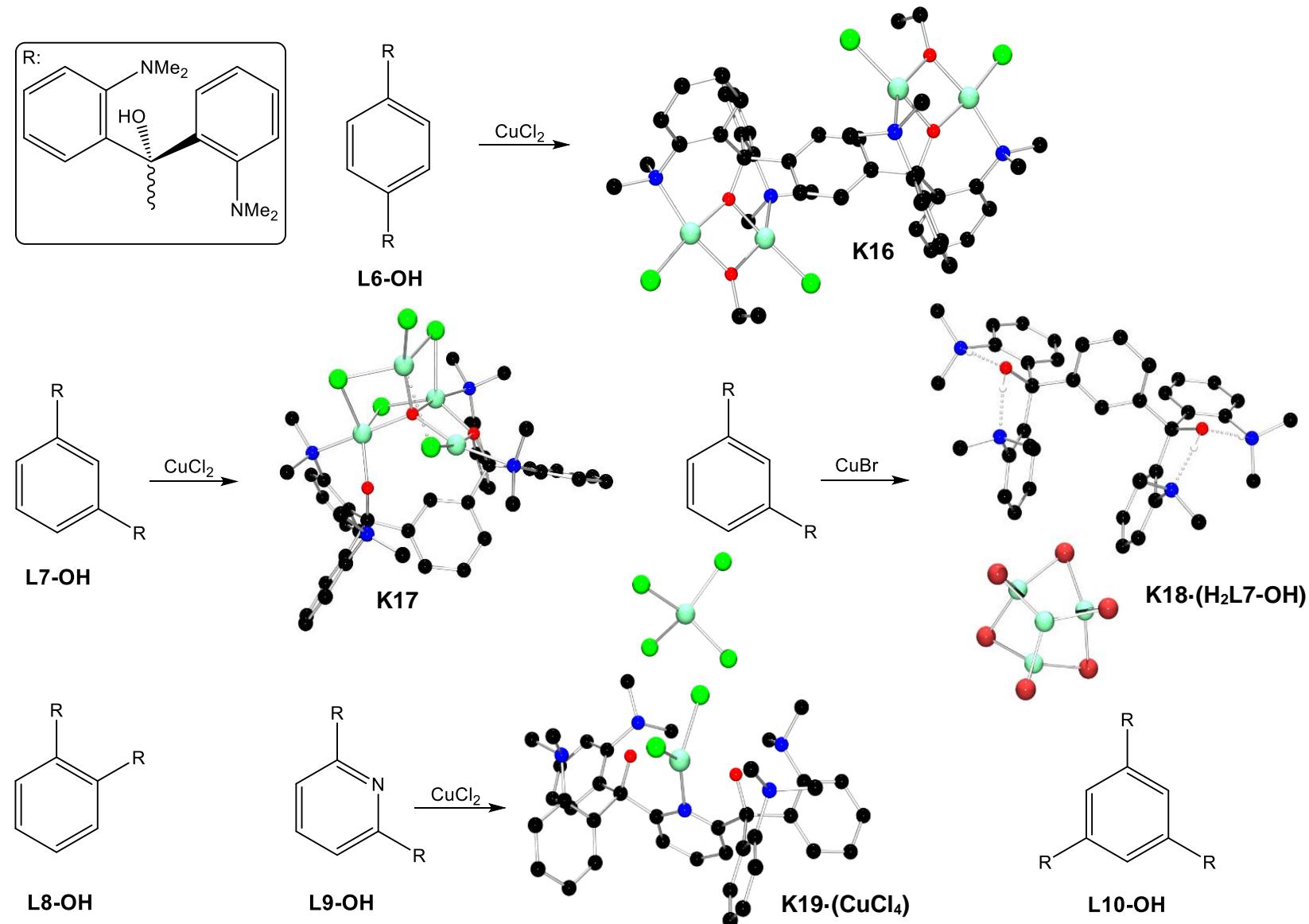


Abb. 9.3: Verbrückte Triaryl-Methanol-Liganden **L6-OH** bis **L10-OH** und deren Komplexe und Komplexsalze (Molekülstrukturen ohne CH-Wasserstoff)

Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung von Triphenyl-Methan-Liganden, welche durch eine Reaktion zugänglich wurden, deren Mechanismus bisher nicht aufgeschlüsselt werden konnte. Durch eine Dealkylierung und gleichzeitige Reduktion, die bei Umsetzungen mit den Liganden **L1-OH** und **L2-OH** beobachtet werden konnten, wurden zwei neue Ligandzwischenstufen (**VL11-H** und **VL12-H**) erhalten, welche zu zwei neuen Liganden **L11-H** und **L12-H** umgesetzt werden konnten (Abb. 9.4).

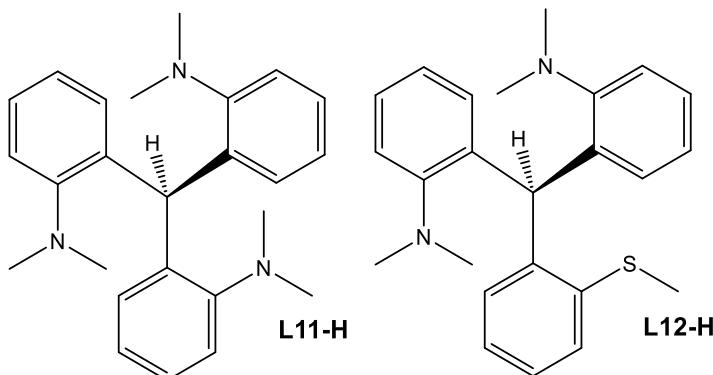


Abb. 9.4: Die Liganden **L11-H** und **L12-H**

Bei diesen handelt es sich um substituierte tripodal tridentate Triphenyl-Methan-Liganden mit einem N_3 - und einem N_2S -Donorsatz. Damit kommen diese Liganden der nativen Koordinationsumgebung des Cu_M -Atoms sehr nah oder entsprechen ihr.

Die Synthese und vollständige Charakterisierung der Nitromethan-Trisguanidin-Liganden **L13** bis **L16** war ein weiterer wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit (Abb. 9.5 oben). Diese stellen eine einfach zugängliche tripodal tridentate Ligandenklasse mit einem N_3 -Donorsystem dar, welche der nativen Cu_M -Umgebung sehr nahekommt. Die Liganden **L15** und **L16** wurden G. Golovanov im Rahmen seiner Bachelorarbeit^[176] unter meiner Anleitung synthetisiert und charakterisiert. Bislang konnte mit diesen Liganden das Kupferkoordinationspolymer **K20-3(SbF₆)** erhalten werden (Abb. 9.5 unten). Jedoch lässt sich sagen, dass diese Ligandenklasse sich bislang nicht zur Modellierung des Cu_M -Zentrums eignet. Allerdings zeigten die Umsetzungen der Liganden mit unterschiedlichen Kupfersalzen die potentielle Ausbildung von Komplexen in Lösung, welche allerdings noch nicht kristallisiert werden konnten. Bei Zugabe von Kupfer(II)-Chlorid verfärbten sich die Lösungen ins Dunkelgrün, sodass sich möglicherweise eine Kupferkomplex-Spezies gebildet haben kann.

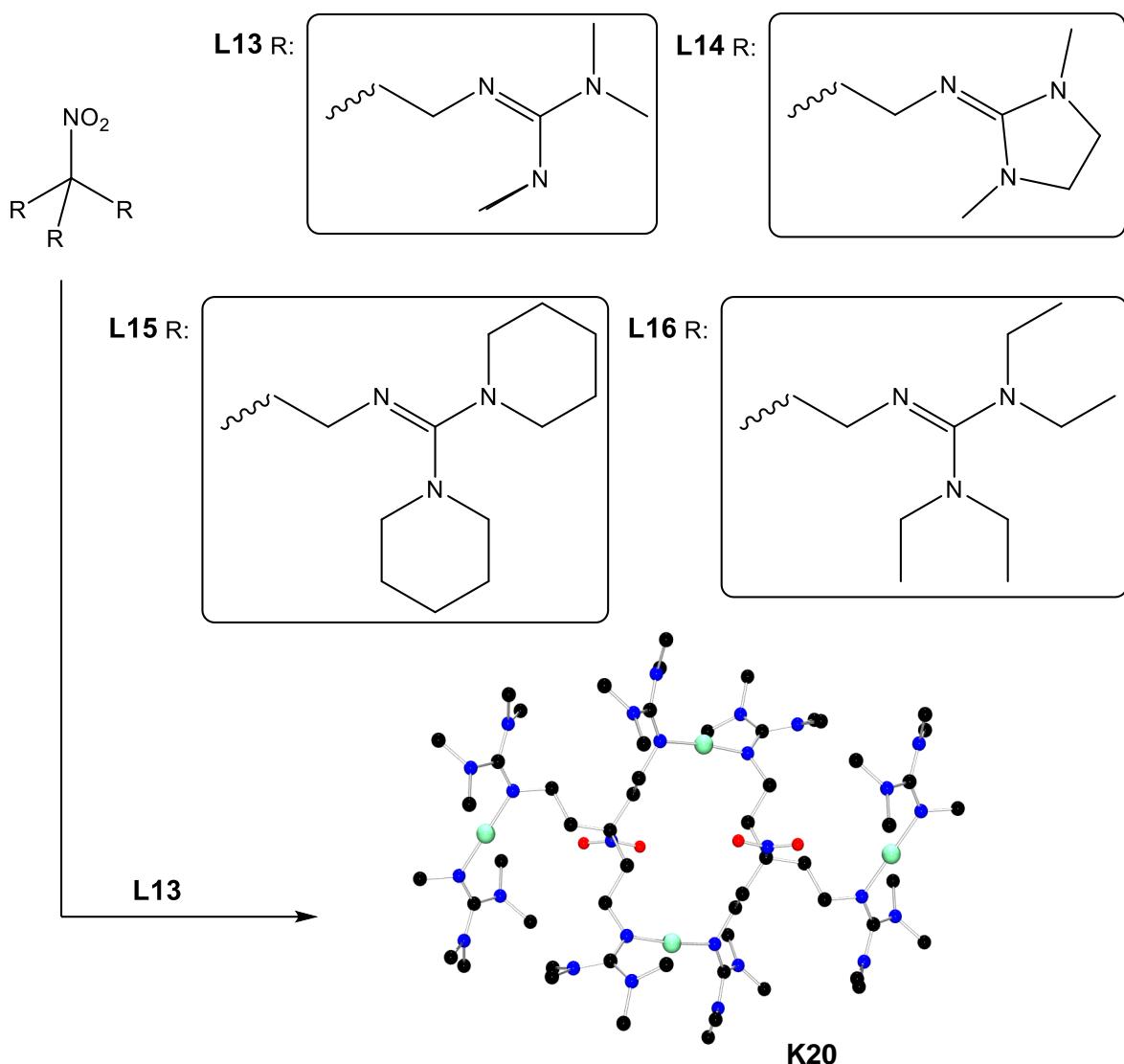


Abb. 9.5: Trisguanidin-Nitromethan-Liganden **L13** bis **L16** und Ausschnitt Komplektsalzes des Kupferkoordinationspolymers **K20-3(SbF₆)** (Molekülstruktur ohne Wasserstoff)

Der wichtigste Teil dieser Arbeit bestand in der Synthese und Untersuchung von Schwefel-Guanidin-Liganden. Schon in früheren Studien wurden Mitglieder dieser tripodal tetridentate Ligandenklasse synthetisiert und charakterisiert. Mit ihnen wurden bereits verschiedene Kupferkomplexsalze erhalten. Sie verfügen über einen N₃S-Donorsatz, welcher bis auf eine dritte N-Donorfunktion dem nativen Vorbild entspricht. In einer Vorarbeit^[146] konnte ich bereits den Liganden **L17** und die einkernigen Kupferkomplexsalze **K21-(BPh₄)** und **K22-(Cl)** synthetisieren und charakterisieren (Abb. 9.6 links). Anschließend wurde mit einer Kupfer(I)-Spezies bei ersten Untersuchungen zur Sauerstoffaktivierung ein Gleichgewicht zwischen einer μ -oxo-Cu^{III}-Spezies und einer $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -peroxy-Cu^{II}-Spezies gefunden.^[146]

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit der neue Ligand **L18** (Abb. 9.6 rechts) synthetisiert und charakterisiert. In ersten Komplexierungsversuchen konnten zwei Komplexsalze (**K23-(Cl)** und **K24-(BPh₄)**) mit den Komplexkationen **K23** und **K24** erhalten werden (Abb. 9.6 rechts unten). In neueren Untersuchungen mit dem Liganden **L17** wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis *Karlin* die Sauerstoffaktivierung des Kupfer(I)-Komplexsalzes ($[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L17})](\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$) bei -135°C verfolgt. Es wurde vermutet, dass bei noch tieferer Temperatur die mögliche η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies stabiler ist und eine Weiterreaktion zu einer (μ -oxo)-Cu^{III}-Spezies unterbunden wird. Anders als bei -90°C zeigte hier der Kupfer(I)-Komplex sogar mit dem Liganden **L17** die mögliche Ausbildung (UV/Vis-Bande bei 425 nm) einer η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies. Durch Untersuchungen mit Resonanz-Raman- und EXAFS-Techniken konnte von ihnen anschließend die Existenz einer η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies bestätigt werden. Erste Reaktivitätsstudien an TEMPO-H zeigten, dass die η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies aktiv ist.

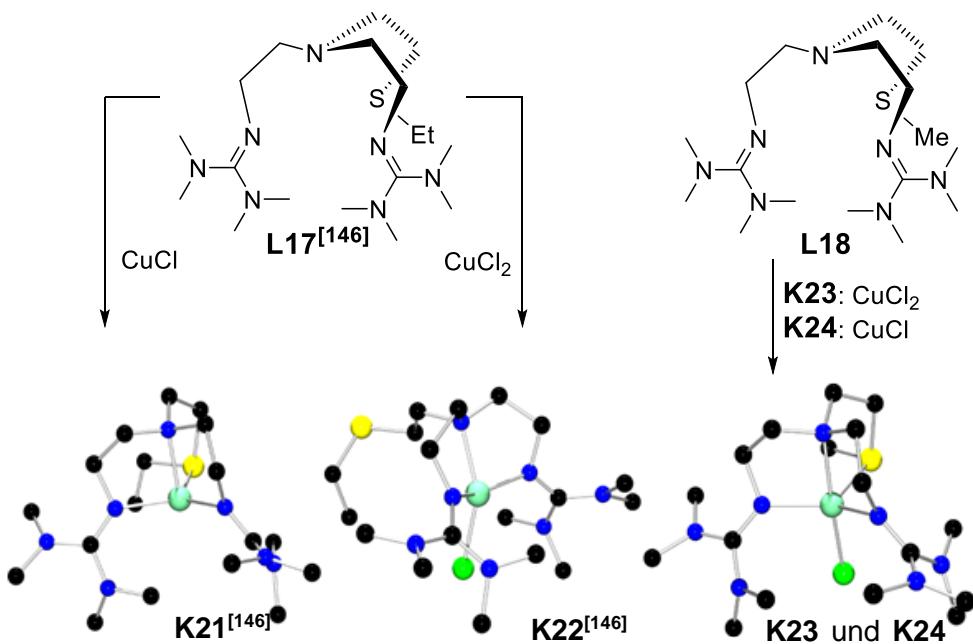


Abb. 9.6: Synthetisierte tripodal-tetradeinate Schwefel-Guanidin-Liganden **L17^[146]** und **L18** und Komplexkationen **K21^[146]** bis **K24** der Komplexsalze (Molekülstrukturen ohne Wasserstoff)

Ausgehend vom Liganden **L18** wurde ein entsprechendes Kupfer(I)-Komplexsalz ($[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L18})](\text{OTf})$) **S1-(OTf)** synthetisiert und dieser in einer Stopped-Flow-Anlage bei -90°C mit Sauerstoff im Arbeitskreis *Schindler* umgesetzt, wobei es sowohl in Aceton als auch Propionitril zu einer Sauerstoffaktivierung kam in deren Folge sich vermutlich eine η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies bildete.

Die Messung in Aceton (Abb. 9.7 rechts) zeigte bei etwa 425 nm den zeitlichen Aufbau einer starken Absorptionsbande. Diese Bande ist ein erstes Indiz für die Ausbildung einer η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (Abb. 9.7 links), wobei die Spezies für etwa 4.5 sec stabil zu sein scheint.

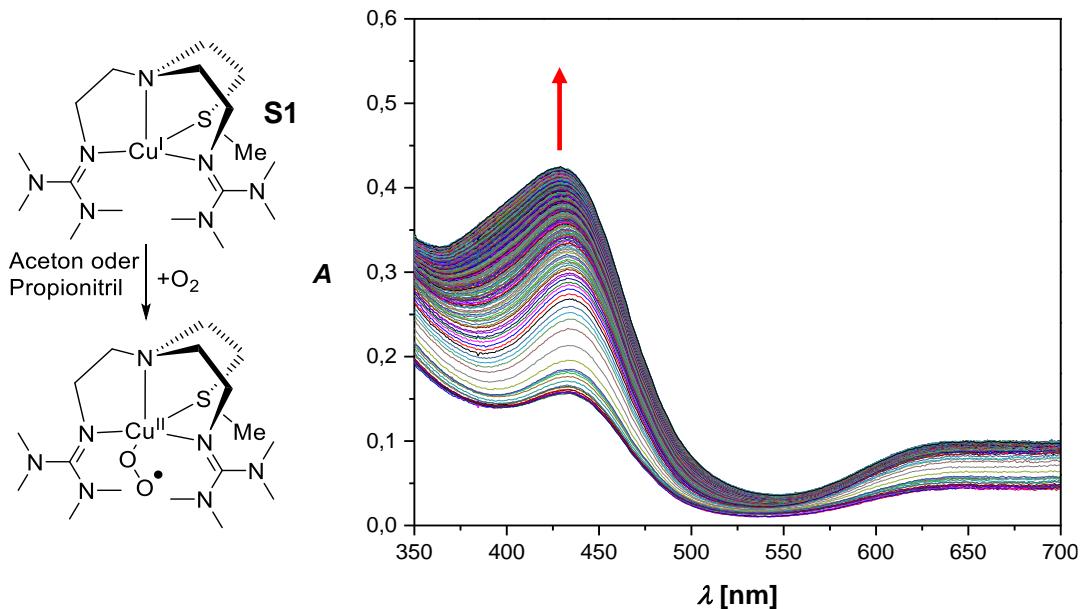


Abb. 9.7: Bildung der η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies (links) UV/Vis-Spektrum in Aceton (rechts)

Zusammenfassend wurden in dieser Dissertation fünfzehn neue tripodal tridentate bzw. tripodal tetradentate Liganden unterschiedlichster Klassen synthetisiert, charakterisiert und untersucht. Drei zusätzliche Liganden wurden bereits in früheren Studien untersucht und wurden hier zur Vollständigkeit aufgeführt oder weiter untersucht. Mit diesen Liganden insgesamt achtzehn wurden insgesamt zwanzig neue Kupfer(I/II)-Komplexe, Komplexsalze und ein Koordinationspolymer dargestellt. Vier weitere Komplexe wurden erneut aufgegriffen und weiter untersucht. Vor allem die Studien mit Schwefel-Guanidin-Liganden und die Sauerstoff-aktivierung eines Kupfer(I)-Komplexsalzes mit den Liganden **L17** und **L18** zeigen, dass diese Systeme dem nativen Cu_M-Zentrum in der PHM und der D β H sehr nahe kommen. Die weiteren Untersuchungen zur Reaktivität sowie Struktur der beobachteten η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies lassen erkennen, dass Kupfer(I)-Komplexsalze mit den Liganden **L17** und **L18** als Modellverbindungen der Enzyme PHM und D β H fungieren können. Allerdings ist auch hier das weitere Ziel die Isolierung, Kristallisation und anschließende Strukturaufklärung der η^1 -superoxo-Cu^{II}-Spezies. Weiter müssen mit einer entsprechenden η^1 -hydroperoxo-Cu^{II}-Spezies, welche als katalytisch wichtiges Sauerstoffintermediat gilt, Reaktivitätsstudien an aliphatischen Substraten durchgeführt werden.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeine Anmerkungen zur Synthese der Liganden und der Kupferkomplexe

Die nachfolgenden Synthesen wurden ausschließlich unter strengen anaeroben und wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Die Synthesen der Liganden erfolgten mit Hilfe von Schlenktechniken. Die Synthesen der Kupferkomplexe wurden in einer Glove-Box mit inerter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden zuvor nach Literatur^[175] getrocknet oder aus einer Lösungsmittelanlage *MB SPS 800* der Firma *MBraun* entnommen.

Die eingesetzten Chemikalien konnten kommerziell von *abcr*, *AlfaAesar*, *Fisher Scientific*, *Carl Roth*, *Sigma-Aldrich* und *TCI* und bezogen werden. Diese wurden ohne weitere Reinigung zur jeweiligen Synthese eingesetzt.

Die Liganden **L1-OH**, **L2-OH** und **L17**, sowie die Komplexe **K1**, **K2**, **K3**, **K21-(BPh₄)** und **K22-(Cl)** wurden bereits im Rahmen meiner Bachelor-^[146] bzw. Masterarbeit^[145] synthetisiert und charakterisiert. In dieser Arbeit wurden weiterführende Untersuchungen dieser Liganden und Komplexe durchgeführt. Die Liganden **L7-OH**, **L8-OH**, **L9-OH**, **L15** und **L16**, sowie die Komplexe **K17**, **K18-(H₂+L7-OH)** und **K19-(CuCl₄)** wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von G. Golovanov unter meiner Betreuung synthetisiert und in dieser Arbeit näher untersucht.^[176]

10.2 Spektroskopische und analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

Für die Charakterisierung der Produkte wurden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit dem Kernresonanzspektrometer *Avance 500* von *Bruker* aufgenommen. Dabei wurden die ¹H-NMR-Spektren bei 500 MHz und die ¹³C-NMR-Spektren bei 125 MHz gemessen. Die Produkte wurde in geeigneten deuterierten Lösungsmitteln gelöst, welche für das jeweilige Produkt angegeben sind. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich im Folgenden auf die δ-Skala und werden in ppm angegeben. Die Kalibrierung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte über den nicht deuterierten Anteil des

Lösungsmittels in Bezug auf Tetramethylsilan (TMS). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ebenfalls in Bezug auf TMS kalibriert, anhand der Signale des jeweiligen Lösungsmittels. Die Darstellung und Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *Topspin* (V2.1) der Firma *Bruker*. In der Auswertung konnte unter Verwendung zweidimensionaler (2D-) Spektren wie COSY, HMQC und HMBC den Signalen Atome und Molekülgruppen zugeordnet werden. Für die Tieftemperatur-Messungen wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Wärmetauscher an den Messkopf angeschlossen.

Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometer (QTOF) *Synapt G2* der Firma *Waters* gemessen und mit der Software *MassLynx* (V4.1) der Firma *Waters* ausgewertet. Die Messungen wurden in dem für die Substanz geeigneten Lösungsmittel durchgeführt.

Die Aufnahme der EI/CI-Massenspektren erfolgte mit einem Sektorfeld-Massenspektrometer der Firma *Thermo Scientific* bei 70 eV und einer Quellentemperatur von 200°C (EI), beziehungsweise bei 150 eV und einer Quellentemperatur von 80°C (CI).

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer *Vertex 70* der Firma *Bruker* aufgenommen. Zur Messung wurden entweder KBr-Presslinge angefertigt oder es wurde die ATR-Technik verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie

Die abgebildeten UV/Vis-Spektren wurden mit dem *Cary 50* Spektrometer der Firma *Varian* aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, wobei eine Einstrahl-Technik verwendet wurde. Für die Messungen wurden die erhaltenen Liganden und Kupferkomplexe in Dichlormethan und Acetonitril gelöst.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Untersuchungen zu den Emissionseigenschaften der Produkte wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde zur Aufnahme der Spektren das *Spectrofluorometer FP-8300* der Firma *Jasco* verwendet. Das jeweilige Lösungsmittel und die gewählte Anregungswellenlänge wurden angegeben.

Elementaranalyse

Die Messungen zur Elementaranalyse wurden mit Hilfe des Gerätes *vario MircoCube* der Firma *Elementar* durchgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Messung der Intensitätsdaten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden mit einem Diffraktometer des Typs *Bruker AXS SMART APEX* bei 120 K durchgeführt. Dabei wurde MoK α -Strahlung ($\varphi = 0.71073 \text{ \AA}$) und ein Graphit-Monochromator verwendet. Die erhaltenen Daten wurden einer Datenreduktion und Absorptionskorrektur mit *SAINT* und *SADABS* unterzogen.^[177] Damit konnten die Strukturen und die nicht Wasserstoffatome mit direkten und konventionellen Fouriermethoden gelöst und anisotrop verfeinert werden.^[177-178] Die Positionen der Wasserstoffatome wurden aus differenziellen Fouriersynthesen abgeleitet und konnten dann auf idealisierten Lagen verfeinert werden ($U_{iso} = 1.2 U_{eq}(C)$, C-H-Abstände 0.95-0.99 Å.). Sinnvolle Verfeinerungen der Daten wurden durch das Programm *SQUEEZE* vorgenommen.^[179]

Stopped-Flow-Tieftemperatur UV/Vis-Spektroskopie

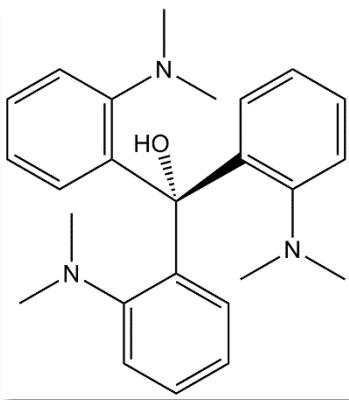
Die Tieftemperatur Stopped-Flow UV/Vis-Analysen wurden mit dem Spektrometer *SF-61X2* der Firma *HI-TECH Scientific* durchgeführt. Es wurde eine Quarzglasküvette (Schichtdicke 1 cm) verwendet und ein Spektralbereich von 350 nm bis 700 nm untersucht.

Elektrochemie

Die Cyclovoltammogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem *Metrohm-Autolab Potentiostat PGSTAT 101* mit einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Platin-Arbeitselektrode ($d = 1 \text{ mm}$), einer Ag / $10^{-2} \text{ M AgNO}_3/\text{MeCN}$ -Referenzelektrode und einer Platin-Gegenelektrode aufgenommen. Es wurde unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in trockenen und entgasten Lösungsmitteln mit einer Komplexkonzentration von 10^{-3} M und einer Leitsalzkonzentration von $10^{-1} \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ gearbeitet. Ferrocen wurde als interner Standard nach den Messungen zugegeben und die Potentiale relativ gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc $^+$) angegeben.

10.3 Synthese und Charakterisierung der Liganden

Synthese von $(o\text{-NMe}_2\text{Ph})_3\text{MeOH L1-OH}$ ^[145]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 22 mmol (0.534 g) Magnesiumspäne in 20 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 22 mmol (4.4 g / 3.2 ml) 2-Bromo-N,N-Dimethylanilin gelöst in 20 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzu getropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Anschließend wurden weitere 20 ml absolutes Tetrahydrofuran hinzugegeben und die Suspension für 1 h auf 70°C erwärmt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 8 mmol (1.43 g / 3 ml) Methyl-N,N-Dimethylantranilat hinzu, wobei eine gelbliche Färbung des Lösung zu erkennen ist. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 100 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hinzugegeben, um die Reaktion zu beenden. Das Lösungsmittel wird eingeengt und es wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Man erhält ein hochviskoses bräunliches Öl, welches über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Das Öl wird in Petrolether umkristallisiert und der ausfallende Feststoff abgenutscht und mit kaltem Petrolether nachgewaschen. Es wird ein braungelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.61 g (4.13 mmol / 51.6%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 2.27 (s, 18H, CH_3), 7.02 (t, 3H, H_{Ar}), 7.23 (m, 6H, H_{Ar}), 7.28 (d, 3H, H_{Ar}), 9.71 (br. s, 1H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 46.1 (CH_3), 83.3 (C-OH), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 127.6 (CH), 131.1 (CH), 143.6 (C_{qua}), 153.1 (C_{qua}-N(CH_3)₂),

IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 381vw, 416vw, 447vw, 487w, 549m, 565m, 634m, 667w, 698m, 736vs, 754vs, 862w, 910m, 935m, 950m, 1033s, 1070m, 1093m, 1149m, 1189m, 1284m, 1435s, 1458s, 1485vs, 1581m, 1639vw, 1809vw, 1921vw, 2781s, 2814s, 2847m, 2928m, 2976m, 3022w, 3057m, 3086w, 3431w.

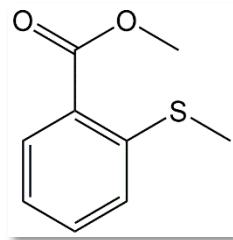
CI-MS (m/z (%)): 390.2 (7) [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₂₅H₃₁N₃O:

Berechnet: C 77.08, H 8.02, N 10.79, O 4.11

Gefunden: C 77.01, H 8.01, N 10.70, O 4.28

Synthese von (o-SMe^{Ph})-Methylbenzoat^[145]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 30.92 mmol (5.2 g) 2-(Methylthio)benzoësäure in 50 ml absoluten Methanol gelöst. Es werden 2 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben und die Reaktionslösung wird 1 h bei 70°C gerührt. Anschließend wird die Lösung weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Wasser versetzt, wodurch ein weißer Feststoff ausfällt. Es wird mit zweimal je 100 ml Diethylether extrahiert und der Feststoff löst sich. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Der erhaltene Feststoff wird dreimal mit je 150 ml n-Hexan ausgekocht und dekantiert. Es verbleibt ein dunkler Rückstand im Rundkolben. Die vereinigten n-Hexanphasen werden eingeengt und als Produkt wird ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 3.24 g (17.78 mmol / 57.5%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.44 (s, 3H, CH₃), 3.91 (s, 3H, CH₃), 7.14 (t, 1H, H_{Ar}), 7.26 (d, 1H, H_{Ar}), 7.46 (t, 1H, H_{Ar}), 7.98 (dd, 1H, H_{Ar}).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 15.7 (OCH₃), 51.8 (SCH₃), 123.5 (CH), 124.5 (CH), 126.9 (C_{qua}CO₂Me), 131.3 (CH), 132.5 (CH), 143.3 (C_{qua}SCH₃), 166.9 (C_{qua}O₂Me).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 372vw, 494w, 654w, 690m, 706w, 748vs, 825w, 985m, 1045m, 1061s, 1103m, 1146s, 1188m, 1248vs, 1269s, 1288s, 1306m, 1435s, 1464m, 1560m, 1585m, 1709vs, 1819vw, 1942vw, 2841vw, 2918w, 2953w, 3007vw, 3063vw, 3429m.

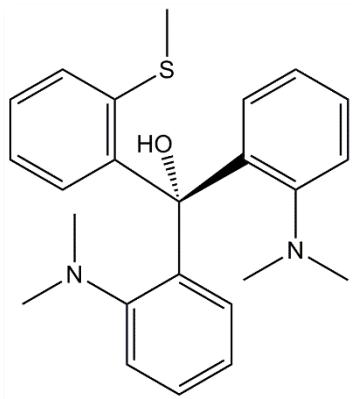
EI-MS (m/z (%)): 44.93 (24), 49.97 (6), 68.95 (11), 77.03 (15), 79.05 (7), 105.05 (9), 108.02 (17), 121.03 (24), 122.04 (27), 123.04 (10), 150.04 (29), 151.05 (88) [M+OCH₃], 167.04 (26) [M-CH₃]⁺, 182.07 (100) [M]⁺.

Elementaranalyse: C₉H₁₀O₂S

Berechnet: C 59.32, H 5.53, S 17.59, O 17.56

Gefunden: C 59.51, H 5.54, S 17.56, O 17.39

Synthese von (o-NMe₂^{Ph})₂(o-SMe^{Ph})MeOH L2-OH^[145]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 80 mmol (1.94 g) Magnesiumspäne in 15 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 80 mmol (16 g / 11.5 ml) 2-Bromo-N,N-Dimethylanilin gelöst in 15 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzugeropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 22 mmol (3.96 g) Methyl-N,N-Dimethylantranilat gelöst in wenig Tetrahydrofuran hinzu. Die Reaktionslösung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 12 h bei 75°C. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt und anschließend werden 100 ml Wasser hinzugegeben. Es wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Es wird ein dunkelbraunes hoch viskoses Öl erhalten. Durch Umkristallisation in Methanol wird ein weißgelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 6.29 g (16 mmol / 72%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.26 (br. s, 6H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.42 (br. s, 6H, CH₃), 6.67 (d, 1H, H_{Ar}), 6.81 (br. s, 1H, H_{Ar}), 6.90 (t, 1H, H_{Ar}), 7.01 (br. d, 2H, H_{Ar}), 7.21 (t, 1H, H_{Ar}), 7.32 (d, 2H, H_{Ar}), 10.93 (br. S, 1H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 16.8 (SCH₃) 45.6 (N(CH₃)₂), 84.7 (C-OH), 122.6 (CH), 125.9 (CH), 127.1 (CH), 129.3 (CH), 140.9 (C_{qua}SCH₃), 144.7 (C_{qua}).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 395vw, 420vw, 478w, 497w, 557s, 599w, 632m, 761vs, 806m, 860w, 871w, 912m, 935m, 950m, 1020s, 1047m, 1093s, 1147m, 1170m, 1195m, 1261m, 1276m, 1299m, 1357m, 1442s, 1483s, 1571m, 1593m, 1629vw, 1720vw,

1809vw, 1839vw, 1890vw, 1919vw, 2038vw, 2777m, 2815m, 2858m, 2937m, 2968m, 3014w, 3053w, 3438w.

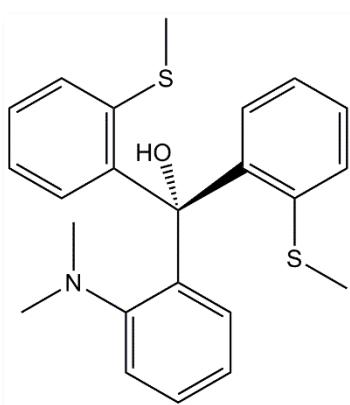
EI-MS (m/z (%)): 43.99 (7), 77.02 (18), 91.06 (21), 120.09 (38), 134.09 (43), 148.09 (93), 151.04 (73), 152.06 (15), 165.09 (12), 194.11 (14), 210.12 (11), 251.18 (17), 255.18 (100), 256.16 (44), 258.13 (41), 272.14 (11) [M-PhN(CH₃)₂]⁺, 284.16 (5), 327.21 (23), 345.22 (13), 359.19 (21), 374.21 (8), 392.21 (4) [M]⁺.

Elementaranalyse: C₂₄H₂₈N₂OS:

Berechnet: C 73.43, H 7.19, N 7.14, S 8.17, O 4.09

Gefunden: C 73.66, H 7.27, N 7.24, S 8.39, O 3.44

Synthese von (o-NMe₂^{Ph})₂(o-SMe^{Ph})MeOH **L3-OH**



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 50 mmol (1.22 g) Magnesiumspäne in 20 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 50 mmol (10.02 g / 6.6 ml) 2-Bromo-thioanisole gelöst in 18 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzutropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion

gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht dunkel. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 20 mmol (3.58 g / 3.3 ml) Methyl N,N-Dimethylantranilat hinzu. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 20 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugesetzt und das Lösungsmittel eingeengt und man erhält einen gelbgrünen Rückstand. Es wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Durch Umkristallisation mit Petrolether erhält man einen gelben Feststoff. Ausbeute: 3.16 g (8 mmol / 40%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.19 (s, 3H, SCH₃), 2.29 (s, 3H, SCH₃), 2.52 (br. s, 6H, N(CH₃)₂), 6.47 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.63 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.68 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.87 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.92 (dt, ³J_{HH} =

7.1 Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.02 (dt, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.22 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.27 (m, 2H, H_{Ar}), 7.33 (m, 2H, H_{Ar}), 7.44 (dd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 10.73 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl₃, 55°C, δ [ppm]): 16.9 (SCH₃) 45.3 (N(CH₃)₂), 86.3 (COH), 122.8 (CH_{ArS}), 122.9 (CH_{ArS}), 123.6 (CH_{ArN}), 125.3 (CH_{ArN}), 126.7 (CH_{ArS}), 126.9 (CH_{ArS}), 127.6 (CH_{ArS}), 127.7 (CH_{ArS}), 128.4 (CH_{ArN}), 128.9 (CH_{ArS}), 129.1 (CH_{ArS}), 130.0 (CH_{ArN}), 140.2 (C_{qua}), 140.8 (C_{qua}), 141.8 (C_{qua}), 142.8 (C_{qua}), 145.5 (C_{qua}), 152.9 (C_{qua}N(CH₃)₂).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 399w, 426vw, 457w, 488w, 530m, 565m, 636s, 663w, 685m, 768vs, 822w, 864w, 906m, 935s, 962m, 1036vs, 1095m, 1130m, 1182m, 1281s, 1398s, 1431vs, 1458vs, 1583s, 1813vw, 1927vw, 2783s, 2825s, 2916m, 2948m, 2978m, 3051w.

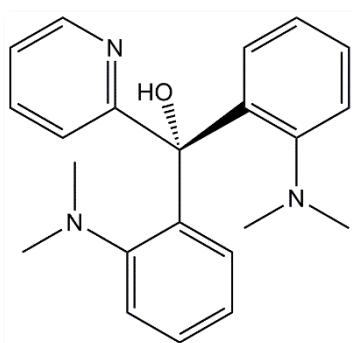
EI-MS (m/z (%)): 148.03 (33), 150.98 (60), 256.06 (100), 272.05 (62) [M-PhSCH₃]⁺, 348.08 (60), 380.04 (36), 395.06 (40) [M]⁺.

Elementaranalyse: C₂₃H₂₅NOS₂:

Berechnet: C 69.84, H 6.37, N 3.54, S 16.21, O 4.04

Gefunden: C 69.60, H 6.51, N 3.57, S 16.49

Synthese von (o-NMe₂^{Ph})₂(Py)MeOH L4-OH



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 20 mmol (0.486 g) Magnesiumspäne in 10 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 20 mmol (4.0 g / 2.87 ml) 2-Bromo-N,N-Dimethylanilin gelöst in 20 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzutropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das

Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 10 mmol (1.37 g / 1.17 ml) Methyl Pyridine-2-carboxylat hinzu. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung

ersetzt und die Lösung färbt sich gelb, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wird eingeengt und der Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt. Es wird dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute: 2.031 g (5.85 mmol / 58.5%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.44 (s, 12H, CH₃), 7.07 (m, 5H, H_{Ar+H_{Py}}), 7.25 (m, 2H, H_{Ar}), 7.32 (d, 2H, H_{Ar}), 7.70 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H_{Py}), 8.00 (m, 1H, H_{Py}), 8.55 (m, 1H, H_{Py}), 11.09 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 45.5 (N(CH₃)₂), 83.9 (COH), 120.6 (CH_{Ar}), 121.6 (CH_{Ar}), 123.3 (CH_{Ar}), 124.4 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{Ar}), 135.6 (CH_{Ar}), 143.1 (C_{qua}), 147.7 (CH_{Ar}), 152.5 (CH_{qua}), 167.3 (C_{qua}N(CH₃)₂).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 407vw, 474w, 552s, 636m, 650m, 692w, 748vs, 770vs, 974w, 924s, 937s, 993m, 1032s, 1094s, 1157m, 1188m, 1269m, 1292m, 1427s, 1454vs, 1487vs, 1585s, 1653vw, 1958vw, 2760s, 2810s, 2922s, 2980m, 3059w.

EI-MS (m/z (%)): 279.26 (19), 255.25 (82), 236.22 (6), 213.19 (19), 209.19 (13), 194.17 (5), 168.13 (7), 167.11 (67), 149.10 (100) [M-PhN(CH₃)₂]⁺, 134.13 (40), 106.09 (14), 93.11 (48), 71.09 (24), 57.05 (32).

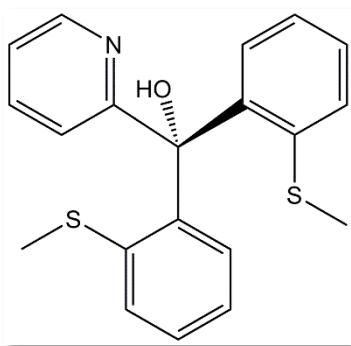
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 348.2083 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₂₂H₂₅N₃O:

Berechnet: C 76.05, H 7.25, N 12.09, O 4.60

Gefunden: C 75.89, H 7.22, N 11.96

Synthese von $(o\text{-}SMe^{\text{Ph}})_2\text{(Py)MeOH L5-OH}$



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 10 mmol (0.234 g) Magnesiumspäne in 5 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 10 mmol (2.03 g / 1.5 ml) 2-Bromo-thioanisol gelöst in 10 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzutropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht dunkel. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 5 mmol (0.69 g / 0.59 ml) Methyl Pyridine-2-carboxylat hinzu. Die Reaktionslösung wird anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt und mit 520 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Lösungsmittel wird eingeengt und es werden 50 ml Wasser hinzugegeben. Zur Extraktion wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Durch Umkristallisation in Petrolether wird ein brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.18 g (3.34 mmol / 66.8%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 2.27 (s, 6H, SCH_3), 6.48 (s, 1H, OH), 6.63 (dd, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 2H, H_{Ar}), 6.81 (dt, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.25 (m, 4H, H_{Ar}), 7.34 (dd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.66 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 8.65 (br. s, 1H, H_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 17.3 (SCH_3), 83.7 (COH), 122.5 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 124.1 (CH_{Ar}), 127.9 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 136.6 (CH_{Ar}), 139.7 ($\text{C}_{\text{qua}}\text{SCH}_3$), 129.3 (CH_{Ar}), 143.0 (C_{qua}), 147.9 (CH_{Ar}), 162.2 ($\text{C}_{\text{qua}}\text{Py}$).

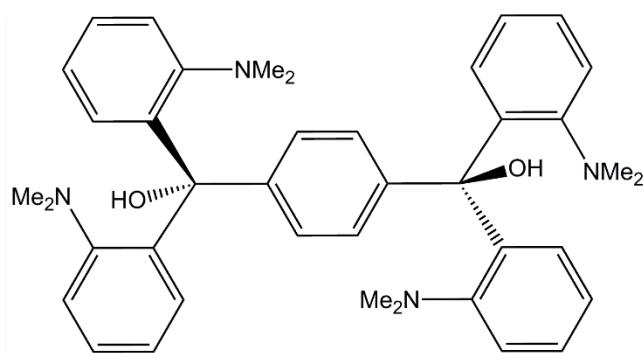
IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 636m, 687m, 746vs, 910w, 955w, 1001w, 1026m, 1067m, 1190w, 1277w, 1315w, 1371m, 1435s, 1464m, 1583m, 2914vw, 3055vw, 3358vw.

ESI-MS (MeCN, +, m/z): 376.0808 [M+Na]⁺.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NOS}_2$:

Berechnet: C 67.96, H 5.42, N 3.96, S 18.14, O 4.53

Gefunden: C 67.26, H 5.33, N 4.10, S 17.61

Synthese von 1,4-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Ph L6-OH

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 50 mmol (1.21 g) Magnesiumspäne in 5 bis 10 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 50 mmol (10 g / 7.2 ml) 2-Bromo-

N,N-Dimethylanilin gelöst in 20 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzugeropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt sie abkühlen und tropft 10 mmol (1.94 g) Dimethyl-Terephthalat gelöst in 5 ml abs. Tetrahydrofuran hinzu. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und es wird dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält einen gelblichen Feststoff. Durch Umkristallisation in Petrolether wird ein weißgelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 4.77 g (7.8 mmol / 78%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.35 (s, 24H, N(CH₃)₂), 6.90 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 4H, H_{Ar}), 6.98 (dt, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.22 (dt, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.28 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.34 (s, 4H, H_{Ar}), 10.16 (s, 2H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 45.8 (N(CH₃)₂), 83.2 (COH), 123.8 (CH_{Ar}), 124.3 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 144.4 (C_{qua}), 146.1 (C_{qua}), 153.0 (C_{qua}N(CH₃)₂).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 640m, 662w, 748vs, 764vs, 833s, 866vw, 910m, 935m, 1029m, 1038m, 1152w, 1196w, 1285w, 1454m, 1481m, 1576vw, 1595vw, 2775w, 2808w, 2930vw.

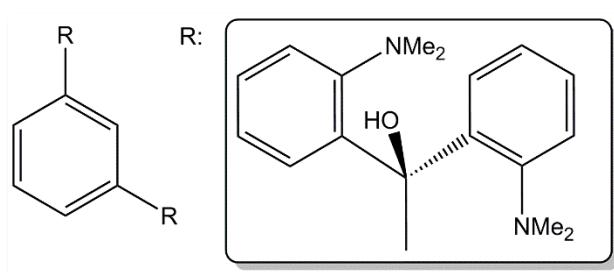
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 615.3702 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₄₀H₄₆N₄O₂:

Berechnet: C 78.14, H 7.54, N 9.11, O 5.20

Gefunden: C 77.55, H 7.59, N 9.03

Synthese von 1,3-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Ph L7-OH^[176]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 40 mmol (0.972 g) Magnesiumspäne in 5 bis 10 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 40 mmol (8 g / 5.75 ml) 2-Bromo-N,N-Dimethylanilin gelöst in 20 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzugeropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 10 mmol (1.94 g) Dimethylisophthalat gelöst in 20 ml abs. Tetrahydrofuran hinzu. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und es wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Durch Umkristallisation in Methanol wird ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 2.06 g (3.35 mmol / 33.5%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.30 (s, 24H, NCH₃), 6.74 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 4H, H_{Ar}), 6.89 (dt, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 4H, H_{Ar}), 7.16 (dt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 4H, H_{Ar}), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 4H, H_{Ar}), 7.29 (t, 1H, H_{Ar}), 7.38 (t, 1H, H_{Ar}), 7.46 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H_{Ar}), 10.17 (s, 2H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ[ppm]): 45.5 (N(CH₃)₂), 83.2 (COH), 123.4 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 144.2 (C_{qua}), 146.8 (C_{qua}), 152.5 (C_{qua}N(CH₃)₂).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 385vw, 436vw, 508vw, 524vw, 544w, 565m, 593vw, 634w, 644w, 674vw, 701w, 7011m, 757vs, 781w, 812m, 857vw, 867vw, 889w, 908vw, 937s, 966vw, 989vw, 1039s, 1068w, 1092m, 1148w, 1160m, 1174w, 1186w, 1266w, 1286w, 1412w, 1441m, 1454s, 1481vs, 1575w, 1594w, 2764m, 2779m, 2810s, 2827m, 2847m, 2932m, 2978w, 2990w, 3017w, 3054w.

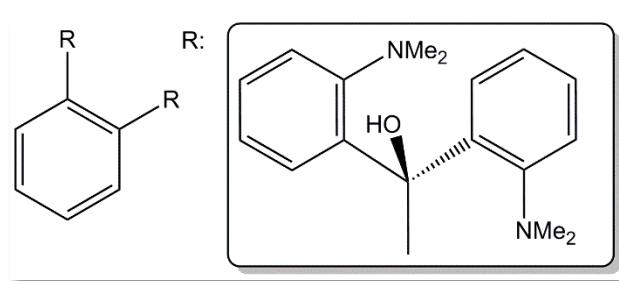
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 615.3697 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₄₀H₄₆N₄O₂:

Berechnet: C 78.14, H 7.54, N 9.11, O 5.20

Gefunden: C 77.91, H 7.67, N 9.37

Synthese von 1,2-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₂Ph L8-OH^[176]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 25 mmol (0.607 g) Magnesiumspäne in 5 bis 10 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 25 mmol

(5 g / 3.6 ml) 2-Bromo-N,N-Dimethylanilin gelöst in 10 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzugefügt. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Im Anschluss wird sie für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 5 mmol (0.97 g) Dimethylphthalat gelöst in 10 ml abs. Tetrahydrofuran hinzu. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und es wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Durch Umkristallisation in Methanol wird ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.66 g (2.7 mmol / 54%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 2.10 (s, 12H, N(CH₃)₂), 2.42 (s, 12H, N(CH₃)₂), 6.58 (d, 2H, H_{Ar}), 6.78 (m, 2H, H_{Ar}), 6.88 (m, 4H, H_{Ar}), 6.96 (m, 2H, H_{Ar}), 7.20 (m, 10H, H_{Ar}), 8.62 (s, 2H, OH, H_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 16.8 (SCH_3) 45.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 84.7 (COH), 122.6 (CH), 125.9 (CH), 127.1 (CH), 129.3 (CH), 140.9 ($\text{C}_{\text{qua}}\text{SCH}_3$), 144.7 (C_{qua}).

IR (KBr, ν [cm $^{-1}$]): 396vw, 488vw, 562w, 637w, 729w, 757vs, 863w, 891w, 915m, 940m, 1043s, 1079m, 1095m, 1156m, 1192m, 1267w, 1293m, 1450s, 1480s, 1571w, 1591m, 1629vw, 1919vw, 1951vw, 2385vw, 2775m, 2828m, 2856m, 2928m, 2948m, 2972w, 3037w, 3048w, 3403w.

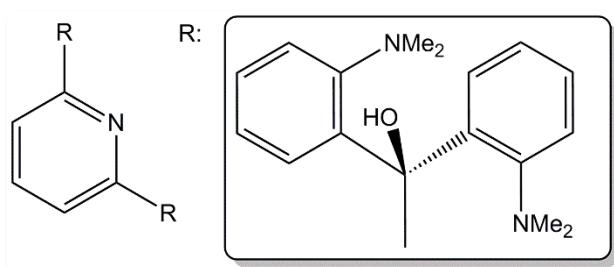
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 616.3656 [M+H] $^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$:

Berechnet: C 78.14, H 7.54, N 9.11, O 5.20

Gefunden: C 77.74, H 7.53, N 9.00

*Synthese von 1,5-((*o*- NMe_2Ph) $_2$ MeOH) $_2$ Py L9-OH^[176]*



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 50 mmol (1.22 g) Magnesiumspäne in 5 bis 10 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 50 mmol

(10 g / 7.2 ml) 2-Bromo-N,N-Dimethylanilin gelöst in 10 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzugeropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 10 mmol (1.95 g) Dimethylpyridindicarboxylat gelöst in 10 ml abs. Tetrahydrofuran hinzu. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und es wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Der Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und anschließend in Diethylether umkristallisiert. Es wird ein brauner Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.79 g (2.9 mmol / 29%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.31 (s, 24H, NCH₃), 6.71 (m, 8H, H_{Ar}), 7.11 (m, 8H, H_{Ar}), 7.74 (t, 1H, H_{Ar}), 7.97 (d, 2H, H_{Ar}), 11.44 (s, 2H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 45.7 (N(CH₃)₂), 84.2 (COH), 118.4 (CH_{Ar}Py), 123.0 (CH), 124.3 (CH), 127.1 (CH), 130.9 (CH), 136.1 (CH_{Ar}Py), 143.5 (C_{qua}), 152.3 (C_{qua}N(CH₃)₂), 165.3 (C_{qua}Py).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 635m, 648w, 712w, 743s, 758vs, 818m, 914w, 935m, 995vw, 1038m, 1078w, 1094w, 1148w, 1188w, 1285w, 1437m, 1452m, 1485m, 1572w, 2777w, 2818w, 2848vw, 2928vw.

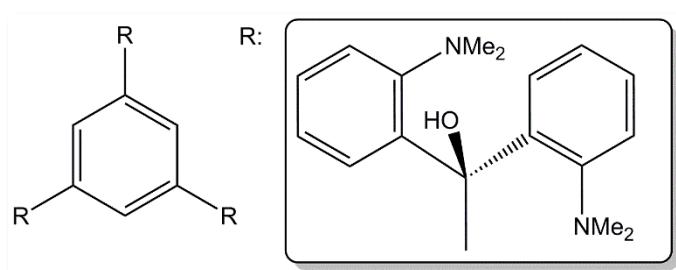
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 616.3656 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₃₉H₄₅N₅O₂:

Berechnet: C 76.07, H 7.37, N 11.37, O 5.20

Gefunden: C 75.73, H 7.25, N 11.22

Synthese von 1,3,5-((o-NMe₂^{Ph})₂MeOH)₃Ph **L10-OH**



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 47 mmol (1.14 g) Magnesiumspäne in ca. 10 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über

einen Tropftrichter 47.2 mmol (9.45 g / 6.8 ml) 2-Bromo-N,N-Dimethylanilin gelöst in 20 ml absoluten Tetrahydrofuran unter starkem Rühren hinzugeropft. Mit Hilfe einer Heat-Gun wird das Reaktionsgefäß leicht erwärmt und die Reaktion gestartet. Die Lösung verfärbt sich leicht grünlich dunkel. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 70°C gerührt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 6 mmol (1.51 g) Trimethyl-1,3,5-Benzenetricarboxylat hinzu. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Lösungsmittel wird eingeengt und der Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt. Anschließend wird dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Man versetzt den Rückstand mit Petrolether und dekantiert die Lösung. Der Rückstand wird am

Vakuum getrocknet und man erhält einen braunen Feststoff. Ausbeute: 4.68 g (5.3 mmol / 88.3%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.24 (s, 36H, NCH₃), 6.75 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 6H, H_{Ar}), 6.85 (dt, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 6H, H_{Ar}), 7.12 (dt, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 6H, H_{Ar}), 7.16 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 6H, H_{Ar}), 7.60 (s, 3H, H_{Ar}), 7.01 (s, 3H, OH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 45.5 (N(CH₃)₂), 83.5 (COH), 123.3 (CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 144.4 (C_{qua}), 146.1 (C_{qua}), 152.5 (C_{qua}N(CH₃)₂).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 490w, 542w, 565m, 642m, 704m, 756vs, 864m, 939s, 989w, 1041vs, 1097m, 1159s, 1186m, 1286m, 1454vs, 1485vs, 1593m, 2361vw, 2760m, 2785m, 2810m, 2829m, 2860m, 2928m, 3059m.

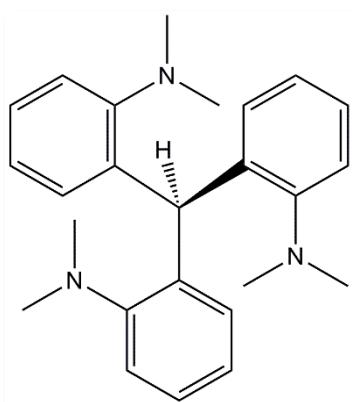
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 883.5266 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₅₇H₆₆N₆O₃:

Berechnet: C 77.52, H 7.53, N 9.52, O 5.43

Gefunden: C 75.97, H 7.53, N 8.93

Synthese von (o-NMe₂^{Ph})₃MeH L11-H



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 1.85 mmol (0.72 g) **L1** in 10 ml absoluten Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und über ein Septum 2.1 mmol (1.3 ml) einer 1.6 M Lösung n-Butyllithium in n-Hexan hinzugegeben. Die Lösung wird für 15 min bei -78°C gerührt und man gibt 25 mmol (5.2 g / 2 ml) Thionylbromid hinzu. Die Lösung wird weitere 30 min bei -78°C gerührt und anschließend weitere 12 h bei Raumtemperatur. Sie färbt sich dabei von schwarz über gelbbraun zu einem matten Grün. Es werden 100 ml einer ges. Natriumhydrogencarbonatlösung hinzugegeben und anschließend die Lösung mit Dichlormethan extrahiert bis die wässrige Phase farblos ist. Die Dichlormethanlösung wird getrocknet und eingeengt und das erhaltene grüne Öl mit

n-Pantan extrahiert. Die grüne n-Pantanlösung wird über Celite filtriert und die resultierende gelbe Lösung wird eingeengt. Man erhält einen weißlich gelben Feststoff $((o\text{-NMe}_2^{Ph})_2(o\text{-NHMe}^{Ph})\text{MeH})$ als Zwischenprodukt. Ausbeute: 0.345 g (1.00 mmol / 54.1%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 2.66 (s, 12H, NCH_3), 2.77 (s, 3H, NCH_3), 4.43 (br. s, 1H, NH), 6.50 (s, 1H, CH), 6.55 (d, 1H, H_{Ar}), 6.59 (t, 1H, H_{Ar}), 6.90 (d, 1H, H_{Ar}), 7.05 (t, 2H, H_{Ar}), 7.12 (t, 1H, H_{Ar}), 7.18 (d, 2H, H_{Ar}), 7.23 (t, 2H, H_{Ar}), 7.39 (d, 2H, H_{Ar}).

ESI-MS (MeCN, +, m/z): 360.2440 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Man löst die 1.00 mmol (0.345 g) des Zwischenprodukts in 10 ml abs. Dimethylformamid und gibt 20 mmol (1.12 g) Kaliumhydroxid hinzu. Anschließend werden über ein Septum bei Raumtemperatur 8 mmol (1.14 g / 0.5 ml) Iodmethan hinzugeropft. Die Lösung wird für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und es werden 100 ml einer 10%igen Ammoniaklösung hinzugegeben. Die wässrige Lösung wird mit dreimal ca. 50 ml Dichlormethan extrahiert und die organische Phase viermal mit je 50 ml einer ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird dann mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält einen gelben Feststoff als Produkt. Ausbeute: 0.13 g (0.35 mmol / 35%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 2.51 (s, 18H, NCH_3), 6.89 (m, 3H, H_{Ar}), 6.97 (m, 3H, H_{Ar}), 7.11 (s, 1H, CH), 7.18 (m, 6H, H_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 40.6 (CH) 45.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 122.6 (CH), 121.2 (CH_{Ar}), 123.6 (CH_{Ar}), 126.4 (CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 142.2 (C_{qua}), 153.3 ($\text{C}_{\text{qua}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 503w, 546s, 569m, 613s, 648vw, 719s, 758vs, 816w, 883w, 947s, 1047s, 1088s, 1159s, 1196m, 1269w, 1300s, 1448s, 1487vs, 1593m, 1909vw, 2777s, 2820s, 2928s, 2970m, 3016w, 3057w.

EI-MS (HR) (m/z (%)): 373.2508 (100) $[\text{M}]^+$, 373.2518 $[\text{M}_{\text{theo}}]^+$.

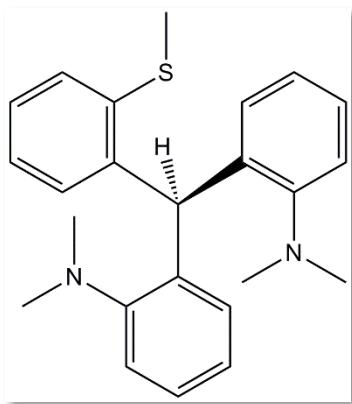
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 374.2590 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Elementaranalyse: C₂₅H₃₁N₃:

Berechnet: C 80.39, H 8.37, N 11.25

Gefunden: C 78.52, H 8.01, N 10.68

Synthese von (o-NMe₂^{Ph})₂(o-SMe^{Ph})MeH L12-H



In einem 100 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 4.04 mmol (1.59 g) **L2** in 10 ml absoluten Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und über ein Septum 4.2 mmol (2.7 ml) einer 1.6 M Lösung n-Butyllithium in n-Hexan hinzugegeben. Die Lösung wird dann für 15 min bei -78°C gerührt und man gibt 4.2 mmol (0.87 g / 0.33 ml) Thionylbromid hinzu. Die Lösung wird dann weitere 30 min bei -78°C gerührt und anschließend weitere 12 h bei Raumtemperatur. Die Lösung färbt sich von schwarz über gelbbraun zu einem matten Grün. Es werden 50 ml einer ges. Natriumhydrogencarbonatlösung hinzugegeben und anschließend die Lösung mit Dichlormethan extrahiert bis die wässrige Phase farblos ist. Die Dichlormethanlösung wird getrocknet und eingeengt und das erhaltene grüne Öl mit n-Pentan extrahiert. Die grüne n-Pentanlösung wird anschließend über Celite filtriert und die resultierende gelbe Lösung wird eingeengt. Es wird ein weißlich gelber Feststoff ((o-NHMe^{Ph})(o-NMe₂^{Ph})(o-SMe^{Ph})MeH) als Zwischenprodukt erhalten. Ausbeute: 1.19 g (2.92 mmol / 72%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.36 (s, 3H, SCH₃), 2.63 (s, 6H, NCH₃), 2.79 (br. s, 3H, NCH₃), 4.32 (b. s, 1H, NH), 6.19 (s, 1H, CH), 6.59 (m, 2H, H_{Ar}), 6.68 (m, 1H, H_{Ar}), 7.04 (m, 1H, H_{Ar}), 7.10 (m, 1H, H_{Ar}), 7.15 (m, 2H, H_{Ar}), 7.19 (m, 1H, H_{Ar}), 7.24 (m, 2H, H_{Ar}), 7.27 (m, 2H, H_{Ar}).

EI-MS (m/z (%)): 242.10 (38) [M-PhNH(CH₃)₂]⁺, 256.11 (28) [M-PhNHCH₃]⁺, 363.19 (100) [M+H]⁺.

ESI-MS (MeCN, +, m/z): 363.1899 [M+H]⁺.

Man löst die 2.35 mmol (0.82 g) des Zwischenprodukts in 10 ml abs. Dimethylformamid und gibt 38.63 mmol (2.16 g) Kaliumhydroxid hinzu.

Anschließend werden über ein Septum bei Raumtemperatur 16.74 mmol (2.34 g / 1.05 ml) Iodmethan hinzugeropft. Die Lösung wird für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und es werden 100 ml einer 10%igen Ammoniaklösung hinzugegeben. Die wässrige Lösung wird mit dreimal ca. 50 ml Dichlormethan (DCM) extrahiert und die organische Phase viermal mit je 200 ml einer ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird dann mit Natirumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene braune Öl wird mit Petrolether umkristallisiert und es fällt ein gelber Feststoff als Produkt aus. Ausbeute: 0.04 g (0.11 mmol / 3%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 2.35 (s, 3H, SCH₃), 2.50 (s, 12H, N(CH₃)₂), 6.87 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.95 (m, 4H, H_{Ar}), 7.03 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.20 (m, 5H, H_{Ar}).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 16.4 (S-CH₃) 43.4 (Ph₃C-H), 45.1 (N(CH₃)₂), 121.2 (CH), 123.5 (CH), 124.4 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 129.2 (CH), 130.2 (CH), 138.4 (C_{qua}PhSCH₃), 140.6 (C_{qua}PhN(CH₃)₂), 143.9 (C_{qua}SCH₃), 153.5 (C_{qua}N(CH₃)₂).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 613m, 650w, 690w, 740vs, 754s, 816vw, 878vw, 943m, 1043m, 1088m, 1123vw, 1158w, 1192w, 1280w, 1435m, 1487m, 1585w, 2777w, 2822w, 2556w, 2922w, 3057vw.

EI-MS (m/z (%)): 91.03 (22), 118.03 (46), 120.05 (86) [PhN(CH₃)₂]⁺, 134.06 (69), 239.09 (98), 256.05 (5) [M-PhN(CH₃)₂]⁺, 376.10 (100) [M⁺].

ESI-MS (MeCN, +, m/z): 377.2055 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₂₄H₂₈N₂S:

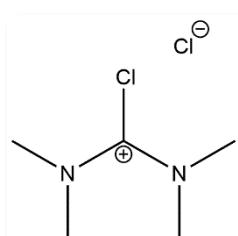
Berechnet: C 76.55, H 7.50, N 7.44, S 8.51

Gefunden: C 75.26, H 7.33, N 7.32, S 8.40

Allgemeine Methode zur Synthese der Chlorformamidinium-Chloride^[180]

Die Synthese der *Vilsmeier*-Salze erfolgt nach einer modifizierten Methode von *Himmel et al.*^[140] In einem 1 L Dreihalskolben mit Schlenk werden 50 mmol des jeweiligen Harnstoffs in 150 ml abs. Toluol gelöst. Es wird langsam 250 mmol (31.73 g / 21.4 ml) Oxalylchlorid über einen Tropftrichter zugetropft. Die Lösung verfärbt sich zu einem leichten Gelb. Die Reaktionslösung wird 15 min bei Raumtemperatur und einer bestimmten Zeit bei 50°C gerührt und im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird unter Schlenkbedingungen vom ausgefallenen Feststoff bzw. Öl dekantiert und das erhaltene Produkt im Anschluss mehrfach mit abs. Diethylether gewaschen. Das erhaltene Produkt wird am Vakuum getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Synthese von *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid V1

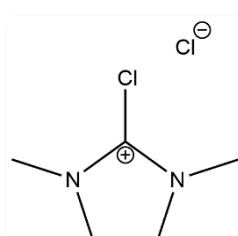


Das Reaktionsgemisch wird 3.5 h bei 50°C gerührt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 3.50 (s, 12 H, NCH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 45.0 (CH₃), 159.2 (C_{qua}).

Synthese von *N'*-Ethylen-*N,N'*-Dimethylchlorformamidinium-Chlorid V2

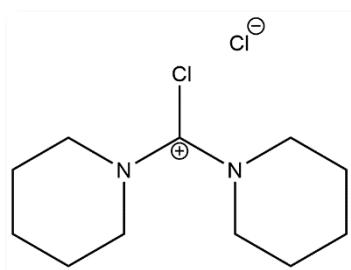


Das Reaktionsgemisch wird 3.5 Stunden bei 50 °C gerührt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 3.17 (s, 6 H, NCH₃), 4.14 (s, 4 H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 35.2 (CH₃), 50.3 (CH₂), 156.0 (C_{qua}).

Synthese von N,N,N',N'-Dipentylchlorformamidinium-Chlorid V3

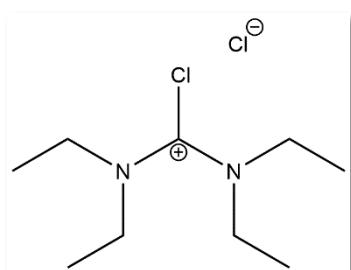


Das Reaktionsgemisch wird 3.5 Stunden bei 50 °C gerührt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 1.56 (m, 4 H, CH₂), 1.62 (m, 8 H, CH₂), 3.75 (m, 8 H, NCH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): (CH₂), 25.6 (CH₂), 54.4 (NCH₂), 155.4 (C_{qua}).

Synthese von N,N,N',N'-Tetraethylchlorformamidinium-Chlorid V4

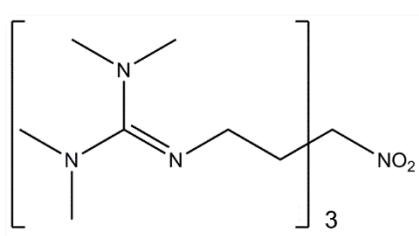


Das Reaktionsgemisch wird 3.5 h bei 50°C gerührt. Es fällt ein farbloser Feststoff aus.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 1.36 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 12 H, NCH₃), 3.85 (q, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 8 H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 12.4 (CH₃), 49.4 (CH₃), 157.9 (C_{qua}).

Synthese von (TMG^{Et})₃CNO₂ L13



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 20 mmol (5.99 g) (H₂N^{Et})₃CNO₂·3HCl^[181] in 50 ml absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 120 mmol (12.14 g / 16.63 ml) Triethylamin hinzugegeben

und die Lösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Mit einem Eisbad wird die Lösung auf 0°C gekühlt und man tropft 60 mmol (10.62 g) N,N,N',N'-

Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (**V1**) gelöst in 50 ml abs. Acetonitril hinzu. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 85°C gerührt. Im Anschluss wird sie mit einer Lösung aus 120 mmol (4.8 g) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser versetzt. Das Lösungsmittel und das restliche Triethylamin werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 215 mmol (12 g) Kaliumhydroxid in 12 ml Wasser versetzt. Es wird dreimal mit je 80 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Es wird ein rotbraunes hoch viskoses Öl erhalten. Ausbeute: 6.57 g (13.5 mmol / 67.8%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.14 (t, 6H, CH₂), 2.53 (s, 18H, NCH₃), 2.60 (s, 18H, NCH₃), 3.04 (t, 6H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ[ppm]): 38.7 (CH₃), 39.1 (CH₂) 39.6 (CH₃), 44.8 (CH₂), 92.7 (C_{qua}NO₂), 160.4 (C_{qua}Gua).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 748w, 849vw, 912w, 991w, 1063m, 1132s, 1234m, 1366vs, 1450m, 1497m, 1533s, 1601vs, 2798w, 2878m, 2925vw.

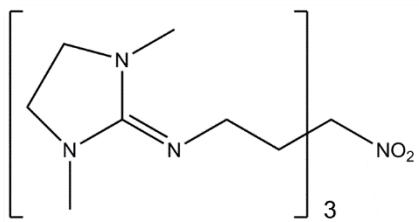
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 485.4047 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₂₂H₄₈N₁₀O₂:

Berechnet: C 54.52, H 9.98, N 28.90, O 6.60

Gefunden: C 53.67, H 9.65, N 27.88

Synthese von (DMEG^{Et})₃CNO₂ **L14**



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 10 mmol (2.99 g) (H₂N^{Et})₃CNO₂·3HCl^[181] in 50 ml absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 60 mmol (6.06 g / 8.3 ml) Triethylamin hinzugegeben und die Lösung 15 min

bei Raumtemperatur gerührt. Mit einem Eisbad wird die Lösung auf 0°C gekühlt und man tropft 30 mmol (5.07 g) N'-Ethylen-N,N'-Dimethylchlorformamidinium-Chlorid gelöst in 50 ml abs. Acetonitril hinzu. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 85°C gerührt. Im Anschluss wird sie mit einer Lösung aus 60 mmol (2.4 g) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser versetzt. Das Lösungsmittel und das restliche Triethylamin werden im

Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 240 mmol (13.4 g) Kaliumhydroxid in 15 ml Wasser versetzt. Es wird dreimal mit je 80 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Es wird ein rotbraunes hochviskoses Öl erhalten. Ausbeute: 1.93 g (4.9 mmol / 27.5%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 2.23 (t, 6H, CH₂), 2.68 (br. s, 18H, NCH₃), 3.06 (s, 12H, CH₂), 3.35 (t, 6H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 39.5 (Gua-CH₂), 42.9 (Gua-CH₂), 92.8 (C_{qua}NO₂), 157.3 (C_{qua}Gua).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 642vw, 723w, 762w, 854vw, 955m, 1022w, 1072vw, 1120vw, 1198w, 1261s, 1379m, 1414w, 1439m, 1481w, 1531m, 1649vs, 1701w, 2839w, 2933w.

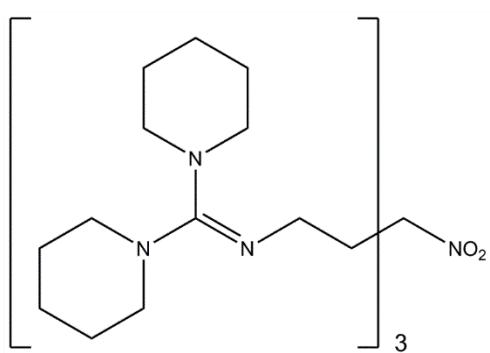
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 479.3575 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₂₂H₄₂N₁₀O₂:

Berechnet: C 55.21, H 8.84, N 29.26, O 6.69

Gefunden: C 53.03, H 8.57, N 26.68

Synthese von (DPG^{Et})₃CNO₂ **L15**^[176]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 6.4 mmol (1.9 g) (H₂N^{Et})₃CNO₂·3HCl^[181] in 50 ml absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 38.3 mmol (3.88 g / 5.3 ml) Triethylamin hinzugegeben und die Lösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Mit einem Eisbad wird die Lösung auf

0°C gekühlt und man tropft 30 mmol (5.07 g) N'-Ethylen- N,N,N',N'-Dipentylchlorformamidinium-Chlorid gelöst in 50 ml abs. Acetonitril hinzu. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 85°C gerührt. Im Anschluss wird sie mit einer Lösung aus 38.3 mmol (1.53 g) Natriumhydroxid in 5 ml Wasser versetzt. Das Lösungsmittel und das restliche Triethylamin werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 155 mmol (8.7 g) Kaliumhydroxid in 9 ml Wasser versetzt. Es wird

dreimal mit je 60 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Man erhält ein rotbraunes hoch viskoses Öl. Ausbeute: 1.23 g (1.7 mmol / 26.6%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 1.51 (m, 36H, CH₂), 2.22 (t, 6H, CH₂), 2.94 (m, 24H, N-CH₂), 3.14 (m, 6H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 24.8 (NCH₂), 25.0 (NCH₂), 25.8 (CH₂-Pip), 26.0 (CH₂-Pip), 26.1 (CH₂-Pip), 39.1 (CH₂), 44.7 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.5 (CH₂-Pip), 49.1 (CH₂-Pip), 92.6 (C_{qua}NO₂), 160.3 (C_{qua}Gua), 164.8 (C_{qua}NO₂).

IR (ATR, ν[cm⁻¹]): 636vw, 731w, 778vw, 813vw, 853m, 876vw, 915w, 959w, 1010m, 1033m, 1100w, 1128s, 1163vw, 1179vw, 1210vs, 1241vs, 1348m, 1367s, 1406s, 1445m, 1469w, 1532s, 1607vs, 1649m, 2662vw, 2692vw, 2823w, 2849m, 2928s.

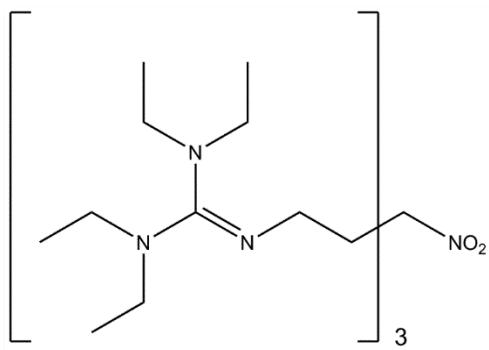
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 725.5900 [M+H]⁺.

Elementaranalyse: C₄₀H₇₂N₁₀O₂:

Berechnet: C 66.26, H 10.01, N 19.32, O 4.41

Gefunden: C 62.55, H 9.65, N 16.97

Synthese von (TEG^{Et})₃CNO₂ **L16**^[176]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 5 mmol (1.5 g) (H₂N^{Et})₃CNO₂·3HCl^[181] in 50 ml absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 30 mmol (3.04 g / 4.2 ml) Triethylamin hinzugegeben und die Lösung 15 min bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Mit einem Eisbad wird die

Lösung auf 0°C gekühlt und man tropft 15 mmol (3.41 g) N'-Ethylen- N,N,N',N'-Tetraethylchlorformamidinium-Chlorid gelöst in 50 ml abs. Acetonitril hinzu. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 85°C gerührt. Im Anschluss wird sie mit einer Lösung aus 30 mmol (1.2 g) Natriumhydroxid (NaOH) in 10 ml Wasser (H₂O) versetzt. Das Lösungsmittel und das restliche Triethylamin werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 120 mmol (6.7 g) Kaliumhydroxid (KOH) in 7 ml Wasser (H₂O) versetzt. Es wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat (Na_2SO_4) getrocknet und anschließend eingeengt. Man erhält ein braunes hochviskoses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 0.97 (m, 36H, NCH_3), 2.20 (m, 6H, CH_2), 2.94 (q, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 12H, CH_2), 3.07 (m, 18H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 13.0 (NCH_3), 13.8 (NCH_3), 39.4 (CH_2), 41.5 (CH_2), 42.8 (CH_2), 45.2 (CH_2), 92.7 ($\text{C}_{\text{qua}}\text{NO}_2$), 158.8 ($\text{C}_{\text{qua}}\text{Gua}$).

IR (ATR, ν [cm^{-1}]): 698vw, 735vw, 783w, 845vw, 930vw, 1006w, 1067m, 1101w, 1136m, 1200m, 1221m, 1262vs, 1300w, 1358m, 1372m, 1406m, 1450m, 1533s, 1598vs, 2867w, 2932w, 2966m.

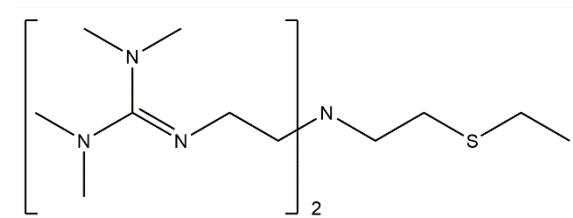
ESI-MS (MeCN, +, m/z): 653.5906 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{N}_{10}\text{O}_2$:

Berechnet: C 62.54, H 11.11, N 21.45, O 4.90

Gefunden: C 60.82, H 10.79, N 20.70

Synthese von $(\text{TMG}^{Et})_2(\text{SEt}^{Et})\text{N L17}^{[146]}$



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 22.1 mmol (4.22 g) $(\text{H}_2\text{N}^{Et})_2(\text{SEt}^{Et})\text{N}$ in 50 ml absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 45 mmol (4.55 g / 6.23 ml)

Triethylamin hinzugegeben und die Lösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Mit einem Eisbad wird die Lösung auf 0°C gekühlt und man tropft 22.1 mmol (7.6 g) $\text{N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid}$ gelöst in 50 ml abs. Acetonitril hinzu. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 85°C gerührt. Im Anschluss wird sie mit einer Lösung aus 65 mmol (2.6 g) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Das Lösungsmittel und das restliche Triethylamin werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 180 mmol (10.08 g) Kaliumhydroxid in 40 ml Wasser versetzt. Es wird dreimal mit je 80 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Man erhält ein dunkelbraunes hochviskoses Öl.

viskoses Öl. Es wird Diethylether hinzugeben und anschließend die Lösung filtriert. Durch Einengen der Lösung wird ein rotbraunes Öl erhalten. Ausbeute: 3.3 g (8.5 mmol / 38.5%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 1.24 (t, 3H, CH_3), 2.62 (s, 12H, NCH_3), 2.53 (q, 2H, CH_2), 2.67 (t, 2H, CH_2), 2.69 (t, 2H, CH_2), 2.73 (s, 12H, CH_3), 3.24 (t, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 15.0 (CH_3), 26.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 38.8 (NCH_3), 39.1 (NCH_3), 48.4 (CH_2), 55.4 (CH_2), 57.6 (CH_2), 160.5 (C_{quaGua})

IR (NaCl, ν [cm^{-1}]): 748w, 783w, 914m, 991m, 1061m, 1134vs, 1234m, 1365vs, 1452m, 1497s, 1616vs, 1649s, 2875m.

CI-MS (m/z (%)): 56.97 (100), 388.40 (26) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

ESI-MS (MeCN, +, m/z): 388.3224 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthese von $\text{H}_2\text{N}^{\text{Et}}\text{SMe}$

 In einem 1 L Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 335 mmol (7.7 g) Natrium in 400 ml absoluten Ethanol gelöst. Anschließend gibt man 223 mmol (17.2 g) 2-Aminoethanethiol hinzu und es entsteht eine leicht weiße Suspension. Man tropft 225 mmol (31.94 g / 14 ml) Iodmethan hinzu und lässt die Reaktionslösung 3 h bei 85°C röhren. Die Reaktionsmischung färbt sich leicht gelb und wird mit 100 ml Wasser versetzt. Das organische Lösungsmittel wird eingeengt und die wässrige gelbe Lösung dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt und es wird ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 18.45 g (202.36 mmol / 90.7%).

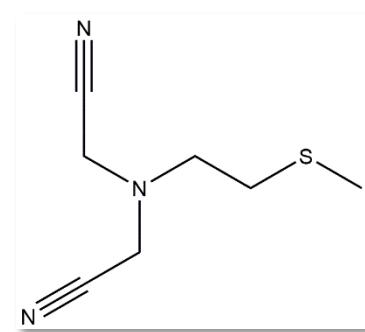
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 1.82 (br. s, 2H, NH_2), 1.95 (s, 3H, SCH_3), 2.46 (t, $^3J_{HH} = 6.3$ Hz, 2H, CH_2), 2.74 (t, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 14.9 (CH_3) 38.3 (CH_2), 40.3 (CH_2).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 648w, 69w, 764vw, 885vs, 957m, 1032m, 1072w, 1232w, 1273m, 1321w, 1383w, 1429s, 1591s, 2864m, 2916vs, 3286s, 3354s.

EI-MS (m/z (%)): 91.05 (100) [H₂N^{Et}SCH₃]⁺, 74.99 (6) [^{Et}SCH₃]⁺, 61.96 (25) [^{Me}SCH₃+H]⁺.

Synthese von (NCCH₂)₂(SMe^{Et})N



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 202.36 mmol (18.42 g) H₂N^{Et}SMe in 80 ml absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 405 mmol (52.63 g / 69.25 ml) Diisopropylethylamin hinzugegeben. Die Lösung wird leicht trüb und unter starkem Rühren tropft man 405 mmol (48.58 g / 28.24 ml) Bromoacetonitril in 50 ml Acetonitril hinzu. Die Reaktionslösung wird 3 h bei 60°C erwärmt und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Man versetzt die Reaktionslösung mit 100 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Es wird ein dunkelbraunes hoch viskoses Öl erhalten. Anschließend wird dieses Öl mit Diethylether versetzt und ausgekocht und dekantiert. Durch Filtration der gesammelten Etherphasen und Einengen erhält man ein braungelbes Öl. Ausbeute: 20.1 g (118.8 mmol / 58.7%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.60 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CH₂), 2.42 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 3.65 (s, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ [ppm]): 15.6 (CH₃) 31.5 (CH₂), 42.2 (CH₂), 52.5 (CH₂), 114.4 (C_{qua}).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 625vw, 700w, 770w, 868vs, 961m, 1045w, 1124vs, 1207w, 1325m, 1427vs, 1624w, 2243w, 2363vw, 2835w, 2920m, 3620vw.

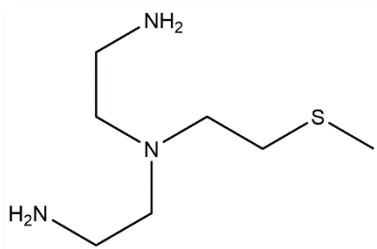
EI-MS (m/z (%)): 169.08 (34) [(NCCH₂)₂(SCH₃^{Et})N]⁺, 143.07 (3) [(NCCH₂)(CH₂)(SCH₃^{Et})N]⁺, 108.05 (100) [(NCCH₂)₂(CH₂)N]⁺.

Elementaranalyse: C₇H₁₁N₃S:

Berechnet: C 49.68, H 6.55, N 24.83, S 18.94

Gefunden: C 48.85, H 6.36, N 24.45, S 17.43

Synthese von (H₂N^{Et})₂(SMe^{Et})N



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 360 mmol (13.66 g) Lithium-aluminiumhydrid in 400 ml absoluten Tetrahydrofuran suspendiert. Es werden über einen Tropftrichter 180 mmol (17.65 g / 9.6 ml) konz. Schwefelsäure unter starkem Rühren hinzugeropft und die Suspension mit einem Eisbad gekühlt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen und tropft 60 mmol (10.16 g) (NCCH₂)₂(SMe^{Et})N in 100 ml abs. Tetrahydrofuran hinzu. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend langsam mit Wasser versetzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Es wird durch einen Glasfiltertiegel filtriert und mit ca. 500 ml abs. Tetrahydrofuran nachgewaschen. Die vereinigte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es wird ein gelbgrünes Öl erhalten.

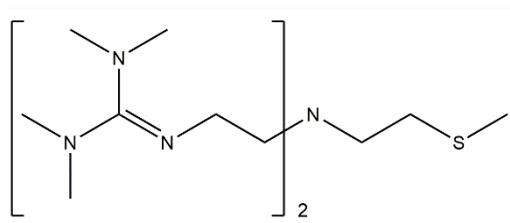
Ausbeute: 5.49 g (30.96 mmol / 51.6%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 1.76 (br. s, 4H, NH₂), 1.92 (s, 3H, SCH₃), 2.33 (t, 4H, CH₂), 2.41 (t, 2H, CH₂), 2.49 (t, 2H, CH₂), 2.55 (t, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30°C, δ[ppm]): 15.7 (SCH₃) 32.6 (CH₂), 39.7 (CH₂), 53.5 (CH₂), 57.1 (CH₂).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 864vs, 920s, 1047m, 1096m, 1213vw, 1292m, 1352w, 1456s, 1593m, 2806s, 2916vs, 3286s, 3354s.

ESI-MS (MeCN, +, m/z): 178.1367 [M+H]⁺.

Synthese von $(\text{TMG}^{\text{Et}})_2(\text{SMe}^{\text{Et}})\text{N L18}$ 

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Schlenk werden unter Schutzgas 30.9 mmol (5.49 g) $(\text{H}_2\text{N}^{\text{Et}})_2(\text{SMe}^{\text{Et}})\text{N}$ in 50 ml absoluten Acetonitril gelöst. Es werden 62 mmol (6.27 g / 8.59 ml) Triethylamin hinzugegeben und die Lösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Mit einem Eisbad wird die Lösung auf 0°C gekühlt und man tropft 62 mmol (10.6 g) N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid gelöst in 50 ml abs. Acetonitril hinzu. Die Reaktionslösung wird 4 h bei 85°C gerührt. Im Anschluss wird sie mit einer Lösung aus 65 mmol (2.6 g) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Das Lösungsmittel und das restliche Triethylamin werden anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 250 mmol (14 g) Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser versetzt. Es wird dreimal mit je 80 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeengt. Es wird ein dunkelbraunes hoch viskoses Öl erhalten. Man gibt Diethylether hinzu und filtriert die Lösung und erhält durch Einengen der Lösung ein rotbraunes Öl. Ausbeute: 7.72 g (20.9 mmol / 67.6%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30°C, δ [ppm]): 1.98 (s, 3H, SCH_3), 2.51 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (m, 6H, CH_2), 2.61 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.68 (m, 2H, CH_2), 3.13 (m, 4H, CH_2).

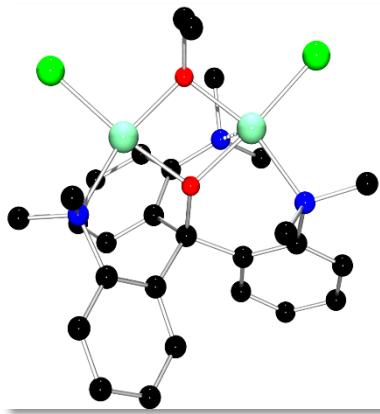
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 15.6 (SCH_3), 31.8 (CH_2), 38.8 (NCH_3), 39.5 (NCH_3), 48.3 (CH_2), 54.9 (CH_2), 57.4 (CH_2), 144.7 (C_{quaGua}).

IR (ATR, ν [cm^{-1}]): 746vw, 800vw, 914vw, 989w, 1061w, 1130m, 1236w, 1294vw, 1364s, 1450m, 1495m, 1616vs, 2361vw, 2799m, 2868m, 2914m.

ESI-MS (MeCN , +, m/z): 374.3062 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

10.4 Synthese und Charakterisierung der Kupferkomplexe

Synthese von $[Cu_2(L1-O)Cl_2(EtO)] K1^{[145]}$



In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Ethanol 0.5 mmol (0.02 g) Natriumhydroxid gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.194 g) **L1-OH** hinzugegeben und gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.5 mmol (0.067 g) Kupfer(II)-Chlorid hinzugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird anschließend filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Dichlormethanlösung aus.

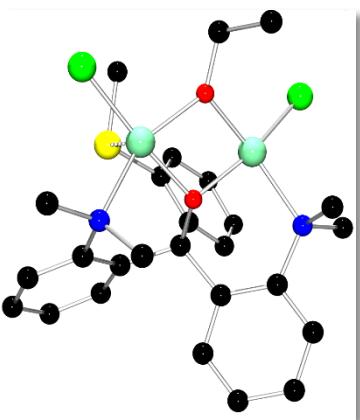
IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 416vw, 474vw, 524vw, 553w, 567w, 590w, 638m, 689m, 688vw, 734w, 771vs, 891w, 910m, 939w, 991w, 1024m, 1041m, 1038m, 1103m, 1147w, 1188w, 1263w, 1282w, 1402w, 1440s, 1475vs, 1575w, 1594w, 1635m, 1845vw, 1942vw, 2341vw, 2361vw, 2786w, 2837w, 2865w, 2910w, 2964w, 3058vw, 3357vs, 3344vs.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ε [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 229 (21000), 253 (11200), 275 (10800), 800 (500).

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_2$

Berechnet: C 51.35, H 5.59, N 6.65, O 5.07

Gefunden: C 49.92, H 5.40, N 6.46

Synthese von $[Cu_2(L2-O)Cl_2(EtO)] K2$ ^[145]

In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Ethanol 0.5 mmol (0.02 g) Natriumhydroxid gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.196 g) **L2-OH** hinzugegeben und gelöst. Zu dieser Lösung werden dann 0.5 mmol (0.067 g) Kupfer(II)-Chlorid hinzugegeben. Die Lösung färbt sich von dunkelblau zu dunkelgrün. Das Gemisch wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Dichlormethanolösung aus.

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 374vw, 410w, 472w, 534w, 553m, 567m, 592m, 605w, 636s, 659m, 688vw, 769vs, 838w, 892m, 912s, 939w, 993w, 1024m, 1043s, 1083s, 1105m, 1155m, 1184m, 1263w, 1282m, 1348w, 1368w, 1042m, 1440vs, 1473vs, 1573w, 1593w, 1635m, 1737vw, 1830vw, 1938vw, 2341vw, 2362vw, 2786w, 2804w, 2856m, 2908m, 2962m, 3029vw, 3054w, 3357vs, 3344vs.

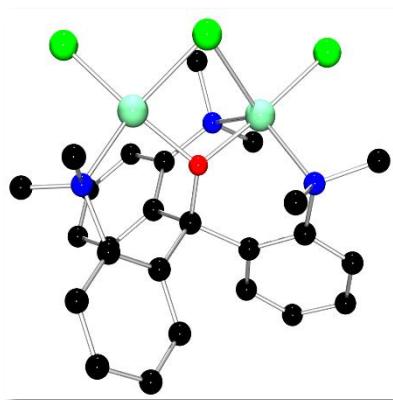
UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 229 (20000), 254 (10500), 275 (9000), 810 (500).

Elementaranalyse: C₂₆H₃₂Cl₂Cu₂N₂O₂S

Berechnet: C 49.21, H 5.08, N 4.41, S 5.05, O 5.04

Gefunden: C 49.01, H 5.23, N 4.38, S 4.81

Synthese von $[Cu_2(L1-O)Cl_3] K3^{[145]}$



In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 1.0 mmol (0.39 g) **L1-OH** gelöst. Anschließend werden 1.0 mmol (0.024 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 2.0 mmol (0.27 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Acetonitril- und der Dichlormethanlösung aus. Ausbeute: 0.233 g / 0.375mmol (74.9%).

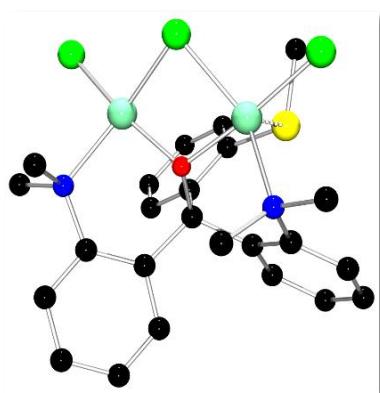
IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 416vw, 474vw, 524vw, 553w, 567w, 590w, 638m, 689m, 688vw, 734w, 771vs, 891w, 910m, 939w, 991w, 1024m, 1041m, 1038m, 1103m, 1147w, 1188w, 1263w, 1282w, 1402w, 1440s, 1475vs, 1575w, 1594w, 1635m, 1845vw, 1942vw, 2341vw, 2361vw, 2786w, 2837w, 2865w, 2910w, 2964w, 3058vw, 3357vs, 3344vs.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹·cm⁻¹]): 229 (21000), 253 (11200), 275 (10800), 800 (500).

Elementaranalyse: C₂₅H₃₀Cl₃Cu₂N₃O

Berechnet: C 48.28, H 4.86, N 6.76, O 2.57

Gefunden: C 47.61, H 4.96, N 7.52

Synthese von $[Cu_2(L2-O)Cl_3] K4$ 

In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 2.0 mmol (0.785 g) **L2-OH** gelöst. Anschließend werden 2.1 mmol (0.05 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 4.0 mmol (0.54 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne Kristalle aus der Acetonitril- und der Dichlormethanlösung aus. Ausbeute (kristall.): 0.156 g / 0.25 mmol (12.5%).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 606w, 635m, 654m, 671w, 762vs, 893m, 908m, 939w, 964vw, 982w, 1015s, 1061w, 1086w, 1103vw, 1150w, 1173w, 1192w, 1261w, 1285w, 1402w, 1439m, 1472m, 1485m, 1580vw, 1597vw.

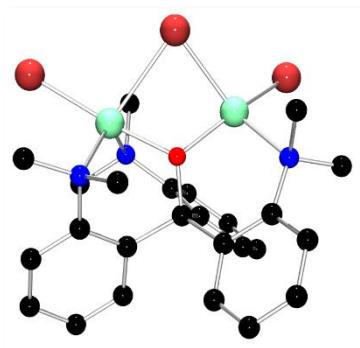
UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 265 (10800), 355 (3400), 460 (1000), 720 (450).

Elementaranalyse: C₂₄H₂₇Cl₃Cu₂N₂OS

Berechnet: C 46.12, H 4.35, N 4.48, S 5.13, O 2.56

Gefunden: C 46.24, H 4.49, N 4.58, S 4.89

Synthese von $[Cu_2(L1-O)Br_3] K5$



In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 0.5 mmol (0.194 g) **L1-OH** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.012 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 1.0 mmol (0.223 g) Kupfer(II)-Bromid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen dunkelgrüne Kristalle aus der Tetrahydrofuran- bzw. Dichlormethanlösung aus.

Ausbeute (kristall.): 0.091 g / 0.12 mmol (24.1%).

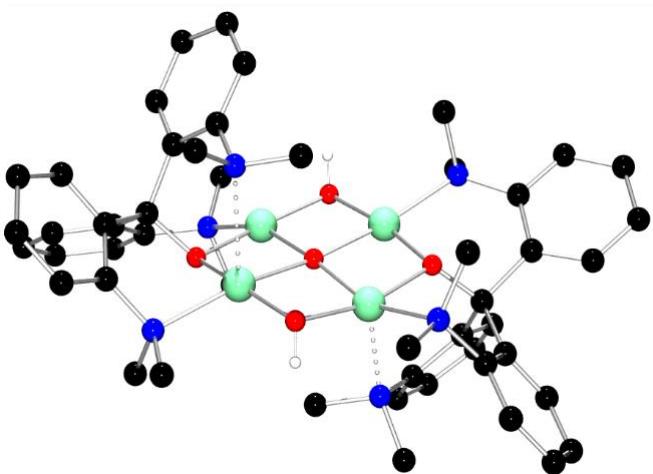
IR (ATR, ν [cm^{-1}]): 606w, 636s, 658m, 683w, 729m, 762vs, 775vs, 874w, 893m, 900m, 939w, 961w, 1005m, 1024m, 1080m, 1103w, 1150w, 1200vw, 1263vw, 1281w, 1406w, 1443m, 1470m, 1578vw.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]): 316 (6600), 400 (2600), 787 (500).

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Br}_3\text{Cu}_2\text{N}_3\text{O}$

Berechnet: C 39.75, H 4.00, N 5.56, O 2.12

Gefunden: C 39.55, H 4.00, N 5.61

Synthese von $[Cu_4(L1-O)_2(OH)_2(O)]^{2+}(OTf)_2 \cdot K6 \cdot 2(OTf)$ 

In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Ethanol 0.5 mmol (0.194 g) **L1-OH** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.02 g) Natriumhydroxid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.18 g) Tetrakis-(Acetonitril)-Kupfer(II)-Trifluormethansulfonat

gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Acetonitrillösung aus. Ausbeute (kristall.): 0.013 g / 0.009 mmol (3.6%).

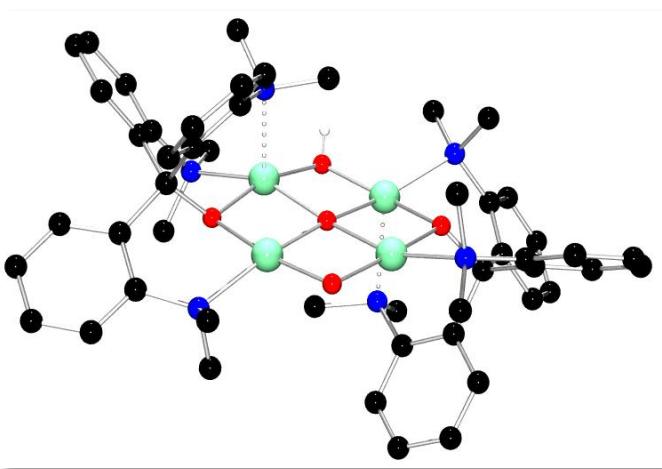
IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 611w, 634vs, 667w, 695vw, 727w, 762s, 891m, 907m, 932w, 993w, 1030vs, 1084m, 1099w, 1151s, 1223m, 1248vs, 1286m, 1443m, 1475m, 1576vw.

UV/Vis (MeCN, λ_{\max} [nm], ε [M⁻¹·cm⁻¹]): 277 (13100), 305 (11800), 352 (16900), 450 (1400), 565 (900).

Elementaranalyse: C₅₂H₆₂Cu₄F₆N₆O₁₁S₂

Berechnet: C 45.28, H 4.53, N 6.09, O 12.76, S 4.65

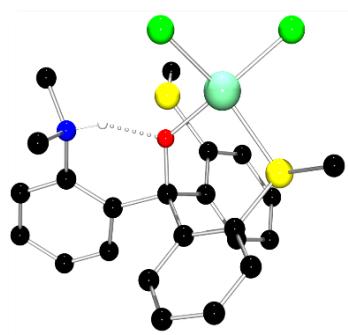
Gefunden: C 43.81, H 4.68, N 6.05, S 4.72

Synthese von $[Cu_4(L1-O)_2(OH)_2(O)^2+(PF_6)_2 \cdot K7 \cdot 2(PF_6)$ 

In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Acetonitril 0.5 mmol (0.194 g) **L1-OH** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.02g) Natriumhydroxid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.185 g) Tetrakis-(Acetonitril)- Kupfer(I)- Hexa-

fluorophosphat gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen dunkelgrüne nadelförmigen Kristalle aus der Acetonitrillösung aus.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 270 (8500), 355 (7600), 565 (350), 650 (300).

Synthese von $[Cu(HL3-O)Cl_2]$ K8

In einem 100 ml Rundkolben werden in abs. 5 ml Tetrahydrofuran 0.5 mmol (0.198 g) **L3-OH** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.012 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.067 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen dunkelgrüne Kristalle aus der Tetrahydrofuranlösung aus. Ausbeute (kristall.): 0.12 g / 0.29 mmol (58.7%).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 615w, 635w, 648w, 669m, 687w, 708w, 723m, 739s, 758vs, 880m, 918s, 945m, 1015w, 1043m, 1080m, 1111m, 1150m, 1271m, 1302m, 1427m, 1462m, 1489w, 1580w.

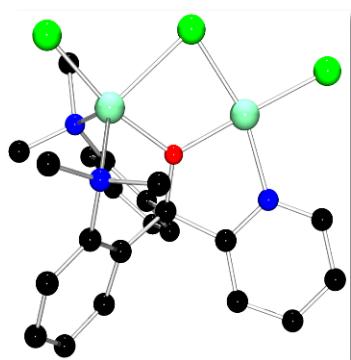
UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 262 (16900), 346 (2000), 405 (1200), 458 (1200), 800 (200).

Elementaranalyse: C₂₃H₂₅Cl₂CuNOS₂

Berechnet: C 52.12, H 4.75, N 2,64, S 12.10, O 2.64

Gefunden: C 51.98, H 4.54, N 3.50, S 10.32

Synthese von $[Cu_2(L4-O)Cl_3] K9$



In einem 100 ml Rundkolben werden in abs. 5 ml Tetrahydrofuran 1.0 mmol (0.347 g) **L4-OH** gelöst. Anschließend werden 1.0 mmol (0.024 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 2.0 mmol (0.269 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Dichlormethanlösung aus. Ausbeute (kristall.): 0.0714 g / 0.123 mmol (12.3%).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 609vw, 635m, 652w, 677m, 714w, 729m, 777vs, 870w, 893m, 907m, 928vw, 949w, 1005w, 1028m, 1055m, 1096m, 1146w, 1190w, 1254w, 1285w, 1302vw, 1439m, 1464m, 1570w, 1595w.

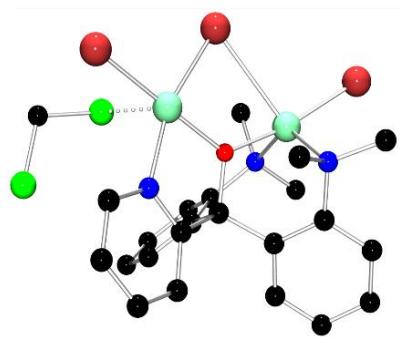
UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹·cm⁻¹]): 262 (19100), 336 (3300), 417 (1700), 760 (500).

Elementaranalyse: C₂₂H₂₄Cl₃Cu₂N₃O

Berechnet: C 45.57, H 4.17, N 7.25, O 2.76

Gefunden: C 43.81, H 4.16, N 7.06

*Synthese von $[Cu_2(L4-O)Br_3DCM]$ **K10**, $[Cu_2(L4-O)Br_3]$ **K11** und $[Cu(HL4-O)Br_2]$ **K12***



In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 0.5 mmol (0.174 g) **L4-OH** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.012 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 1.0 mmol (0.223 g) Kupfer(II)-Bromid gegeben. Die Lösung färbt sich braun. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Dichlormethanlösung aus. Ausbeute (kristall.): 0.032 g / 0.036 mmol (7.2%).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 611vw, 633m, 648m, 677m, 700m, 725vs, 773vs, 874w, 893m, 910m, 930vw, 951w, 1001w, 1020m, 1049m, 1092m, 1151w, 1186w, 1219vw, 1267w, 1286w, 1437m, 1464m, 1485w, 1568vw, 1595w.

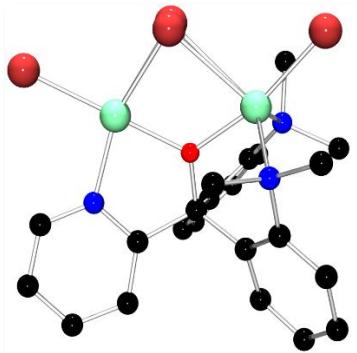
UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹·cm⁻¹]): 264 (10500), 300 (11100), 396 (2800), 490 (1000), 770 (500).

Elementaranalyse: C₂₃H₂₆Br₃Cl₂Cu₂N₃O

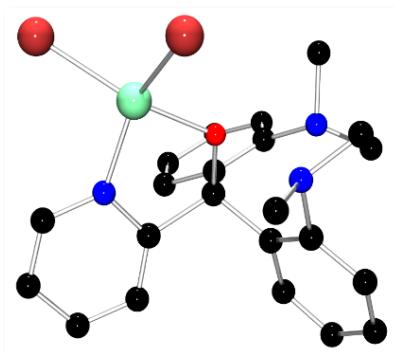
Berechnet: C 34.61, H 3.28, N 5.26, O 2.00

Gefunden: C 34.89, H 3.45, N 5.45

Aus der dekantierten Dichlormethanlösung fallen nach einiger Zeit dunkelgrüne nadelförmige Kristalle (**K11**) und hellgrüne Plättchen (**K12**) aus. Diese ließen sich nicht voneinander trennen und keine spektroskopischen und spektrometrischen Untersuchungen durchführen.

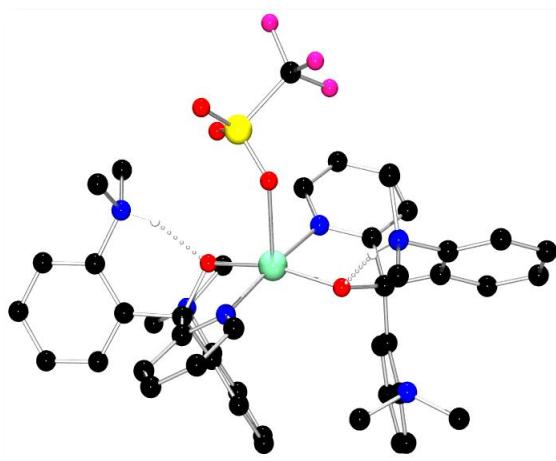


K11



K12

Synthese von $[Cu(H_2L4-O)_2OTf]^+(OTf)^- \cdot K13 \cdot (OTf)$



In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Ethanol 0.5 mmol (0.174 g) **L4-OH** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.02 g) Natriumhydroxid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.18 g) Tetrakis-(Acetonitril)- Kupfer(II)- Trifluormethansulfonat gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und das Gemisch wird über

Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen blaue Kristalle aus der Ethanollösung aus. Ausbeute (kristall.): 0.0199 g / 0.018 mmol (7.2%).

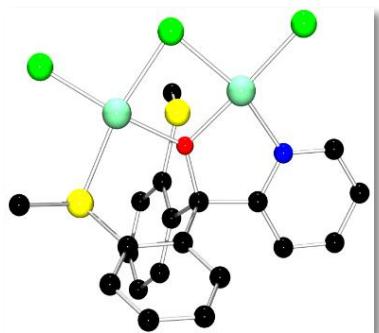
IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 635vs, 660w, 733m, 752m, 770m, 787w, 893w, 924w, 947w, 1032s, 1092w, 1150s, 1192w, 1221w, 1244m, 1265m, 1298w, 1443w, 1468w, 1487w, 1591vw.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹·cm⁻¹]): 263 (17600), 625 (100).

Elementaranalyse: C₄₆H₅₀CuF₆O₈S₂

Berechnet: C 52.29, H 4.77, N 7.95, S 6.07, O 12.11

Gefunden: C 52.25, H 4.95, N 8.10, S 5.97.

Synthese von $[Cu(L5-O)Cl_3]$ K14

In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 0.5 mmol (0.177 g) **L5-OH** gelöst. Anschließend werden 0,5 mmol (0.012 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 1.0 mmol (0.134 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich braun und das

Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grünbraune Kristalle aus der Dichlormethanlösung aus. Ausbeute (kristall.): 0.041 g / 0.07 mmol (14%).

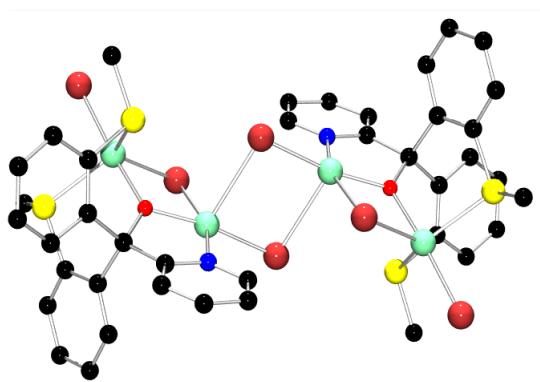
IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 426w, 455w, 588w, 635m, 662m, 696m, 760vs, 785s, 862vw, 961w, 1036vs, 1070m, 1175m, 1227w, 1277w, 1427vs, 1464s, 1601s, 2358vw, 2856vw, 2924w.

Elementaranalyse: $C_{20}H_{18}Cl_3Cu_2NOS_2$

Berechnet: C 41.00, H 3.10, N 2.39, O 2.73, S 10.94

Gefunden: C 40.69, H 3.63, N 2.47, S 10.28

Synthese von $[Cu_4(L5-O)Br_6]$ K15



In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 0.5 mmol (0.177 g) **L5-OH** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.012 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 1.0 mmol (0.223 g) Kupfer(II)-Bromid gegeben. Die Lösung färbt sich braun und das Gemisch wird über Nacht

bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen dunkle Kristalle aus der Dichlormethanolösung aus.

Ausbeute (kristall.): 0.094 g / 0.131 mmol (26.2%).

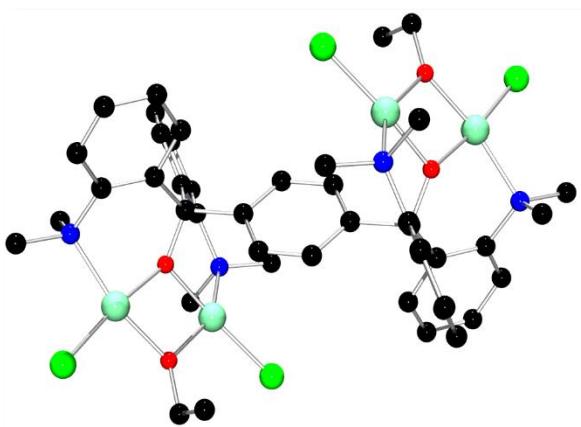
IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 631*m*, 648*w*, 660*m*, 696*m*, 737*s*, 764*vs*, 887*vw*, 918*vw*, 939*vw*, 953*w*, 972*w*, 1026*m*, 1039*m*, 1072*m*, 1109*vw*, 1132*vw*, 1176*w*, 1200*w*, 1265*w*, 1275*w*, 1300*vw*, 1315*vw*, 1421*m*, 1439*m*, 1470*m*, 1568*w*, 1601*w*.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 263 (35500), 360 (12600), 432 (1500), 637 (700).

Elementaranalyse: C₄₁H₃₈Br₆Cu₄N₂O₂S₄Cl₂

Berechnet: C 32.32, H 2.51, N 1.84, S 8.42, O 2.10

Gefunden: C 32.79, H 2.73, N 1.83, S 9.27

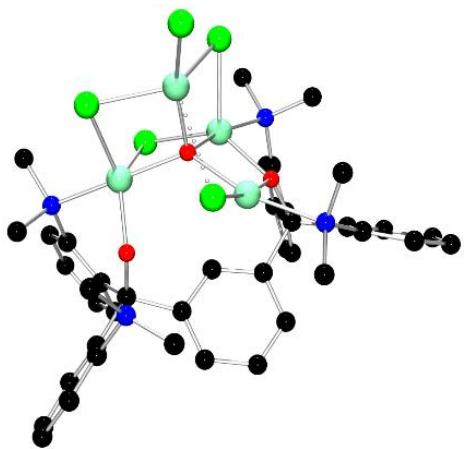
Synthese von $[Cu_4(L6-O)Cl_4(EtO)_2]$ K16

In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 0.2 mmol (0.116 g) **L6-OH** hinzugegeben und gelöst. Anschließend werden 0.4 mmol (0.1963 g) Natriummethanonat hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.067 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich

dunkelgrün. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Dichlormethanlösung aus.

Ausbeute (kristall.): 0.0714 g / 0.123 mmol (12.3%).

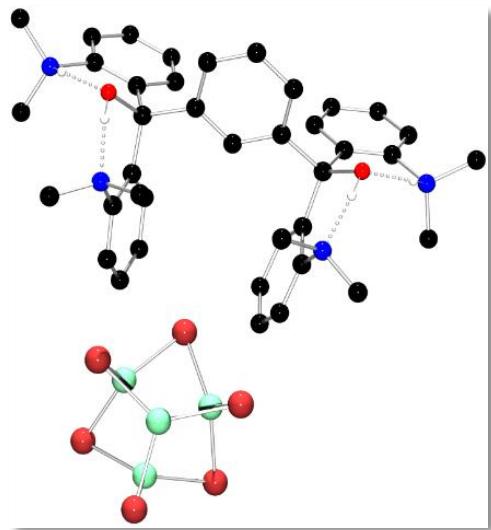
Während der Analyse der Kristalle und Aufklärung der Molekülstruktur im Kristall, denaturierten die Kristalle, sodass keine weitere Analytik möglich war. Eine Resynthese blieb bislang erfolglos.

Synthese von $[Cu_4(HL7-O)Cl_5O] K17$ ^[176]

In einem 50 ml Rundkolben mit Schlenk werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 0.5 mmol (0.307 g) **L7-OH** gelöst und anschließend werden 1.0 mmol (0.024 g) Natriumhydrid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 2.0 mmol (0.27 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne nadelförmige Kristalle aus der Tetrahydrofuranlösung aus. Diese waren nicht messbar. Daher nimmt man die Kristalle in Dichlormethan auf und lässt erneut Diethylether eindiffundieren. Man erhält braune Kristalle. Ausbeute (kristall.): 0.051 g / 0.042 mmol (8.3%).

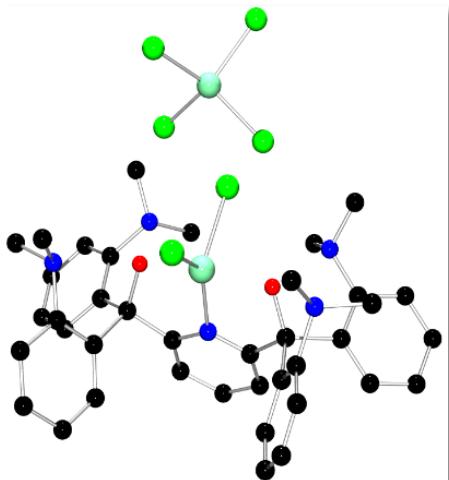
IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 638*m*, 737*m*, 767*vs*, 802*m*, 893*m*, 947*w*, 1040*m*, 1092*m*, 1148*m*, 1178*m*, 1281*w*, 1470*vs*, 1579*m*, 1668*w*, 2779*vw*, 2853*m*, 2924*s*, 3063*vw*.

Synthese von $[Cu_4Br_6]^{2-} \cdot (H_2L7-OH)^{2+}$ **K18** \cdot $(H_2L7-OH)^{[176]}$



In einem 50 ml Rundkolben mit Schlenk werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran 1.0 mmol (0.024 g) Natriumhydrid suspendiert. Anschließend werden 2.0 mmol (0.447 g) Kupfer(II)-Bromid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.307 g) **L7-OH** gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit

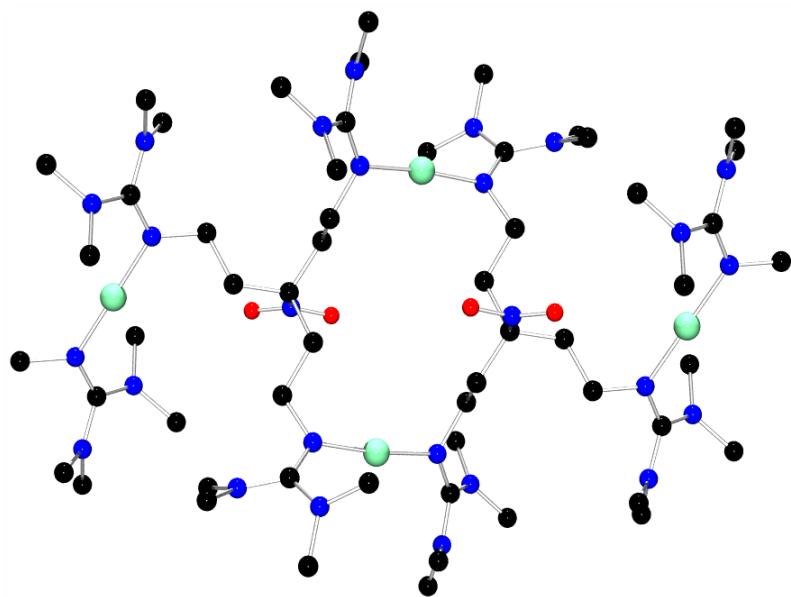
Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen dunkelbraun metallisch glänzende Kristalle aus der Dichlormethanlösung aus.

Synthese von Cu(H₂L9-O)₂Cl₂²⁺(CuCl₄)²⁻ K19·(CuCl4)^[176]

In einem 50 ml Rundkolben mit Schlenk werden in 3 ml abs. Tetrahydrofuran 0.5 mmol (0.012 g) Natriumhydrid suspendiert. Anschließend werden 1.0 mmol (0.135 g) Kupfer(II)-Chlorid hinzugegeben. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.25 mmol (0.154 g) **L9-OH** gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das

Filterpapier mit Acetonitril und Dichlormethan nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen grüne Kristalle aus der Acetonitrillösung aus.

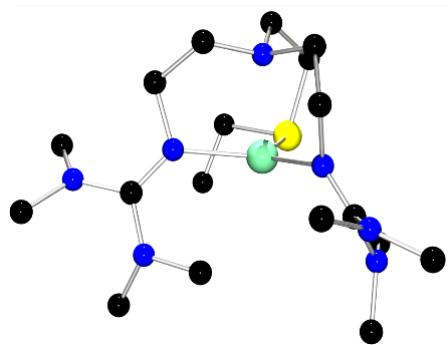
IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 636vs, 657vs, 685vw, 715w, 738w, 762vs, 807w, 880vw, 901vw, 929w, 989m, 1011s, 1038vw, 1088w, 1133w, 1175m, 1203w, 1224vw, 1278m, 1345m, 1439m, 1460s, 1584w, 1608w, 1661w, 2855vw, 2921vw, 2958vw, 3027vw, 3064vw.

Synthese von $[Cu_3(L13)_2]^{3+}(SbF_6)_3 \text{ K20-3}(SbF_6)$ 

In einem 100 ml Rundkolben werden in 3 ml abs. Acetonitril 0.55 mmol (0.266 g) **L13** hinzugegen und gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.232 g) Tetrakis-(Acetonitril)- Kupfer(I)- Hexafluoroantimonat in 2 ml abs. Acetonitril

hinzugegeben und das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether werden blaue Kristalle aus der Acetonitrillösung erhalten.

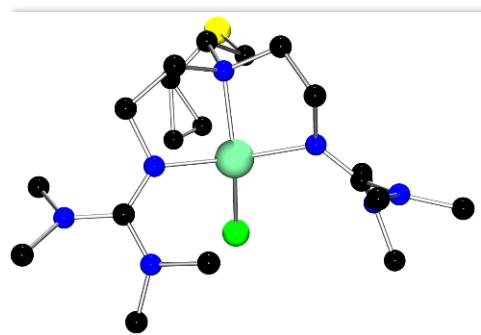
IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 660s, 901w, 1004vw, 1067w, 1171w, 1256w, 1311vw, 1404m, 1466m, 1539s, 1585s, 1624vs, 2102vw, 2338vw.

Synthese von $[Cu(L17)]^+(BPh_4)^-$ K21·(BPh₄)^[146]

In einem 100 ml Rundkolben werden in 3 ml abs. Tetrahydrofuran und 3 ml abs. Acetonitril 0.5 mmol (0.178 g) **L17** gelöst. Anschließend werden 0.5 mmol (0.05 g) Kupfer(I)-Chlorid zugegeben und die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 0.5 mmol (0.171 g) Natriumtetraphenylborat zugegeben und die Lösung eine weitere Stunde gerührt bis man eine orangefarbene Lösung erhält. Die Lösung wird filtriert und durch Eindiffusion von Diethylether fallen hellblaue Kristalle aus der Lösung aus.

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 574w, 775w, 898w, 1072w, 1159m, 1232w, 1394m, 1560s, 2931m, 3427m.

Synthese von $[Cu(L17)]^+(BPh_4)^- \cdot K22 \cdot (Cl)^{[146]}$



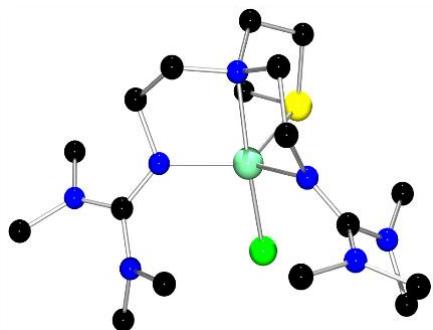
In einem 100 ml Rundkolben werden in 3 ml abs. Acetonitril 1.05 mmol (0.407 g) **L17** gelöst. Anschließend werden 1. mmol (0.134 g) Kupfer(II)-Chlorid zugegeben und die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung färbt sich dunkelgrün. Die Lösung wird filtriert und durch Eindiffusion von

Diethylether eindiffundieren und es fallen dunkelgrüne Kristalle aus der Lösung aus.

IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 661m, 703s, 842w, 1047m, 1141m, 1259m, 1386s, 1512s, 1581ws, 2925m, 3421w.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 222 (40000), 275 (14700).

Synthese von $[Cu(L18)Cl]^+(Cl)^- \cdot K23 \cdot (Cl)$



In einem 100 ml Rundkolben werden in 5 ml abs. Dichlormethan 0.5 mmol (0.187 g) **L18** hinzugegen und gelöst. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.07 g) Kupfer(II)-Chlorid gegeben. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur

gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Filterpapier mit Acetonitril und Tetrahydrofuran nachgewaschen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen hellgrüne nadelförmige Kristalle aus der Dichlormethanlösung aus.

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 656vw, 721vw, 771m, 900m, 922vw, 937w, 1003m, 1018w, 1042m, 1065m, 1109w, 1155s, 1229w, 1263w, 1298w, 1346m, 1391vs, 1423s, 1450s, 1472s, 1535vs, 1632m, 1659vw, 1690vw, 2872m, 2924m, 2955m.

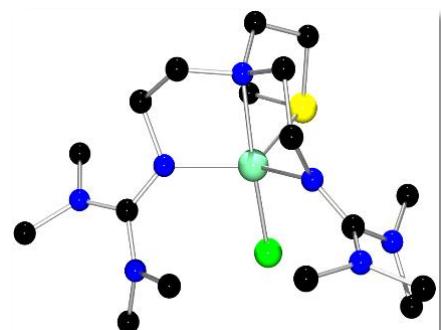
ESI-MS (m/z (%)): 471.19 (73) [M⁺].

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 225 (26200), 280 (5100), 380 (1900).

Elementaranalyse: C₁₇H₃₉Cl₂CuN₇S

Berechnet: C 36.33, H 8.07, N 17.44, S 5.70, O 8.54

Gefunden: C 35.91, H 8.04, N 17.13, S 5.30

Synthese von $[Cu(L18)]^+(BPh_4)^- \cdot K24 \cdot (BPh_4)$ 

In einem 100 ml Rundkolben werden in 2 ml abs. Tetrahydrofuran und 2 ml abs. Acetonitril 0.5 mmol (0.187 g) **L18** gelöst. Zu dieser Lösung werden daraufhin 0.5 mmol (0.05 g) Kupfer(I)-Chlorid gegeben und das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 0.5 mmol (0.171 g) Natriumtetraphenylborat hin-zugeben. Das Gemisch wird erneut über Nacht gerührt und mehrmals filtriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 2 bis 3 ml abs. Dichlormethan aufgenommen. Durch Eindiffusion von Diethylether fallen dunkelgrüne Kristalle aus der Dichlormethanolösung aus. Durch verunreinigte Atmosphäre wurde vermutlich das Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidiert. Ausbeute (kristall.): 0.062 g (0.08 mmol / 16%).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 661*m*, 704*vs*, 732*s*, 773*vw*, 897*w*, 1032*w*, 1063*w*, 1157*m*, 1238*w*, 1346*w*, 1393*s*, 1423*m*, 1462*m*, 1533*s*, 1560*s*, 2889*w*, 2984*w*, 3055*w*.

ESI-MS (m/z (%)): 436.23 (45) [M⁺-Cl-BPh₄].

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 265 (8200), 275 (6700).

Elementaranalyse: C₄₁H₅₉BCICuN₇S

Berechnet: C 62.19, H 7.51, N 12.38, S 4.05

Gefunden: C 61.18, H 7.40, N 12.25, S 3.73

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2005**.
- [2] F. Wöhler, *Ann Chem.* **1828**, 87, 253-256.
- [3] (a) E. I. Ochiai, *General Principles of Biochemistry of the Elements*, Plenum Press, New York, **1987**. (b) J. J. R. F. d. Silva, R. J. P. Williams, *The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [4] (a) J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 561-588. (b) E. I. Ochiai, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 942. (c) M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 334-341.
- [5] (a) P. H. Backx, D. T. Yue, J. H. Lawrence, E. Marban, G. F. Tomaselli, *Science* **1992**, 257, 248-251. (b) I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, **1994**. (c) J. A. Cowan, *Inorganic Biochemistry. An Introduction*, 2 ed., Wiley-VCH, **1997**. (d) S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**. (e) J. C. Skou, J. G. N. (Hrsg.), *Na⁺-K⁺ ATPase: Structure and Kinetics*, Academic Press, New York, **1979**.
- [6] J. Schneider, *Heteroleptische Kupferkomplexe mit Stickstoff- und Chalkogenliganden*, Shaker Verlag, Aachen, **2000**.
- [7] (a) K. D. Karlin, *Science* **1993**, 261, 701-708. (b) K. Wieghardt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, 33, 961-963.
- [8] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239-2314.
- [9] M. F. Perutz, M. G. Rossmann, A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A. C. T. North, *Nature* **1960**, 185, 416-422.
- [10] (a) D. R. Rosen, T. Siddique, D. Patterson, D. A. Figlewicz, P. Sapp, A. Hentati, D. Donaldson, J. Goto, J. P. O'Regan, H. X. Deng, et al., *Nature* **1993**, 362, 59-62. (b) R. Rakshit, A. Chakrabarty, *Biochim. Biophys. Acta* **2006**, 1762, 1025-1037.
- [11] B. Hagglöf, S. L. Marklund, G. Holmgren, *European Journal of Endocrinology* **1983**, 102, 235-239.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [13] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.

- [14] R. Hill, *Nature* **1937**, 139, 881-882.
- [15] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 121-185.
- [16] (a) J. Rall, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 2905-2908. (b) G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2041-2045.
- [17] W. Kaim, T. Stahl, C. Vogler, S. Kohlmann, B. Krebs Ed., VCH, Weinheim, **1992**, p. 81.
- [18] H. A. Jahn, E. Teller, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1937**, 161, 220-235.
- [19] (a) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 47-64. (b) C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H. E. A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1734-1735.
- [20] M. C. Linder, C. A. Godde, *Biochemistry of Copper*, Plenum, New York, **1991**.
- [21] (a) H. Greiling, A. M. Gressner, *Lehrbuch der Klinischen Chemie und Pathobiochemie*, Schattauer Verlag, Stuttgart, **1989**. (b) N. Kitajima, Y. Morooka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737-757. (c) B. Knechtle, *Aktuelle Sportphysiologie*, Karger Verlag, Basel, **2002**.
- [22] C. Olsson, E. Waldenström, K. Westermark, U. Landegren, A.-C. Syvänen, *European Journal of Human Genetics* **2000**, 8, 933-938.
- [23] L. Banci, I. Bertini, M. Boca, S. Girotto, M. Martinelli, J. S. Valentine, M. Vieru, *PloS one* **2008**, 3, e1677.
- [24] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, 9, Thieme Verlag, Stuttgart, **1989**.
- [25] C. L. Brierley, *Spektrum Wissenschaft* **1982**, 10, 44.
- [26] (a) G. J. Olson, J. A. Brierley, C. L. Brierley, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, 63, 249-257. (b) H. R. Watling, *Hydrometallurgy* **2006**, 84, 81-108.
- [27] B. C. Wiegand, C. M. Friend, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 491-504.
- [28] A. Messerschmidt, R. Hubert, T. Poulos, K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins*, 2, Wiley, **2004**.
- [29] M. Oellermann, B. Lieb, H. O. Portner, J. M. Semmens, F. C. Mark, *Frontiers in zoology* **2015**, 12, 6.
- [30] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563-2606.

- [31] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 814-840.
- [32] (a) G. E. Norris, B. F. Anderson, E. N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2784-2785. (b) F. De Rienzo, R. R. Gabdoulline, M. C. Menziani, R. C. Wade, *Protein Sci.* **2000**, 9, 1439-1454.
- [33] (a) V. L. Davidson, L. H. Jones, *Biochemistry* **1996**, 35, 8120-8125. (b) L. Chen, R. Durley, F. Mathews, V. Davidson, *Science* **1994**, 264, 86-90.
- [34] K. Sigfridsson, *Photosynth. Res.* **1998**, 57, 1-28.
- [35] M. Koch, M. Velarde, M. D. Harrison, S. Echt, M. Fischer, A. Messerschmidt, C. Dennison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 158-166.
- [36] I. Zaitseva, V. Zaitsev, G. Card, K. Moshkov, B. Bax, A. Ralph, P. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 15-23.
- [37] (a) M. C. Linder, *Biochemistry of Copper*, 10, Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg, **2013**. (b) K. Yoshida, K. Furihata, S. i. Takeda, A. Nakamura, K. Yamamoto, H. Morita, S. Hiyamuta, S.-i. Ikeda, N. Shimizu, N. Yanagisawa, *Nature Genetics* **1995**, 9, 267-272.
- [38] K. Sato, T. Kohzuma, C. Dennison, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2101-2112.
- [39] T. Yamada, M. Goto, V. Punj, O. Zaborina, K. Kimbara, T. K. Das Gupta, A. M. Chakrabarty, *Infection and Immunity* **2002**, 70, 7054-7062.
- [40] Dissertation A. Neuba, *Biomimetische Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidinliganden*, Paderborn, **2009**.
- [41] (a) J. Mitchell Guss, H. C. Freeman, *J. Mol. Biol.* **1983**, 169, 521-563. (b) A. G. Sykes, *Chem. Soc. Rev.* **1985**, 14, 283-315.
- [42] K. Piontek, M. Antorini, T. Choinowski, *The Journal of Biological Chemistry* **2002**, 277, 37663-37669.
- [43] T. E. Machonkin, H. H. Zhang, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *Biochemistry* **1998**, 37, 9570-9578.
- [44] (a) B. G. Karlsson, M. Nordling, T. Pascher, L.-C. Tsai, L. Sjölin, L. G. Lundberg, "Protein Engineering, Design and Selection" **1991**, 4, 343-349. (b) V. Ducros, A. M. Brzozowski, K.S.Wilson, S. H. Brown, O. Ostergaard, P. Schneider, D. S. Yaver, A. H. Pedersen, G. J. Davies, **1998**, 5, 310-316.
- [45] E. N. Baker, *J. Mol. Biol.* **1988**, 203, 1071-1095.
- [46] S. M. Berry, M. Ralle, D. W. Low, N. J. Blackburn, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8760-8768.

- [47] H. Li, S. P. Webb, J. Ivanic, J. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8010-8019.
- [48] (a) M. R. Parsons, M. A. Convery, C. M. Wilmot, K. D. S. Yadav, V. Blakeley, A. S. Corner, S. E. V. Phillips, M. J. McPherson, P. F. Knowles, *Structure* **1995**, 3, 1171-1184. (b) C. M. Chang, V. J. Klema, B. J. Johnson, M. Mure, J. P. Klinman, C. M. Wilmot, *Biochemistry* **2010**, 49, 2540-2550.
- [49] (a) I. Bertini, *Handbook on metalloproteins*, Dekker, New York, **2001**. (b) I. Bertini, *Biological inorganic chemistry : structure and reactivity*, University Science Books, Sausalito, **2006**.
- [50] (a) H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 659-663. (b) H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 627-631. (c) Dissertation J. Ackermann, *Biomimetische Oxidationsreaktionen mit zwei-kernigen Kupferpyrazolazkomplexen*, Göttingen, **2003**.
- [51] Dissertation T. Schweikardt, *Zur Struktur und Funktion der Typ-3-Kupferproteine sowie der Lichtsammlerkomplexe LHCI und LHCII*, Mainz, **2008**.
- [52] (a) A. J. S. Uiterkamp, H. S. Mason, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1973**, 70, 993-996. (b) R. L. Jolley, L. H. Evans, N. Makino, H. S. Mason, *J. Biol. Chem.* **1974**, 249, 335-345.
- [53] R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3690-3692.
- [54] (a) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Morooka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1277-1291. (b) E. I. Solomon, F. Tuczek, D. E. Root, C. A. Brown, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 827-856. (c) K. E. van Holde, K. I. Miller, **1995**, 47, 1-81. (d) E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4702-4724. (e) E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4570-4590.
- [55] S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 2311-2326.
- [56] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1047-1076.
- [57] L. Q. Hatcher, K. D. Karlin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, 9, 669-683.
- [58] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013-1045.
- [59] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4077-4098.

- [60] C. Citek, S. Herres-Pawlis, T. D. Stack, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2424-2433.
- [61] Special Issue on Dioxygen Activation by Metalloenzymes and Models, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*.
- [62] S. T. Prigge, *Science* **1997**, *278*, 1300-1305.
- [63] (a) J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541-2562. (b) M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 125-140.
- [64] (a) B. A. Eipper, D. A. Stoffers, R. E. Mains, *Annual review of neuroscience* **1992**, *15*, 57-85. (b) S. T. Prigge, A. S. Kolhekar, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 976-983. (c) S. T. Prigge, R. E. Mains, B. A. Eipper, L. M. Amzel* **, *Cellular and Molecular Life Sciences* **2000**, *57*, 1236-1259. (d) A. Crespo, M. A. Marti, A. E. Roitberg, L. M. Amzel, D. A. Estrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12817-12828. (e) M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2378-2381. (f) M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2344-2347.
- [65] (a) C. X. Zhang, H.-C. Liang, K. J. Humphreys, K. D. Karlin, In *Advances in Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*, L. I. Simandi Ed., Springer, Boston, London, *26*, **2003**. (b) S. Kim, J. Y. Lee, R. E. Cowley, J. W. Ginsbach, M. A. Siegler, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2796-2799.
- [66] A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 798-799.
- [67] C. X. Zhang, S. Kaderli, M. Costas, E. I. Kim, Y. M. Neuhold, K. D. Karlin, A. D. Zuberbuhler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1807-1824.
- [68] (a) Y. Lee, D. H. Lee, G. Y. Park, H. R. Lucas, A. A. Narducci Sarjeant, M. T. Kieber-Emmons, M. A. Vance, A. E. Milligan, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8873-8885. (b) Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubietta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677-2689. (c) K. Komiyama, H. Furutachi, S. Nagatomo, A. Hashimoto, H. Hayashi, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 59-72.
- [69] (a) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Morooka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975-8976. (b) M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006-11007.

- [70] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059-2107.
- [71] (a) N. W. Aboeella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10660-10661. (b) D. J. E. Spencer, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2108-2109.
- [72] (a) A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 903-913. (b) A. Hoffmann, M. Wern, T. Hoppe, M. Witte, R. Haase, P. Liebhäuser, J. Glatthaar, S. Herres-Pawlis, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4744-4751.
- [73] T. Osako, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4501.
- [74] (a) A. P. Cole, D. E. Root, P. Mukherjee, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **1996**, *273*, 1848-1850. (b) B. M. Rosen, X. Jiang, C. J. Wilson, N. H. Nguyen, M. J. Monteiro, V. Percec, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5606-5628.
- [75] S. I. Chan, Y.-J. Lu, P. Nagababu, S. Maji, M.-C. Hung, M. M. Lee, I. J. Hsu, P. D. Minh, J. C. H. Lai, K. Y. Ng, S. Ramalingam, S. S. F. Yu, M. K. Chan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3819-3823.
- [76] K. D. Karlin, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 139-147.
- [77] J. P. Evans, K. Ahn, J. P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 49691-49698.
- [78] S. N. Perkins, E. J. Husten, B. A. Eipper, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1990**, *171*, 926-932.
- [79] A. G. Katopodis, S. W. May, *Biochemistry* **1990**, *29*, 4541-4548.
- [80] (a) L. C. Stewart, J. P. Klinman, *Annu. Rev. Biochem* **1988**, *57*, 551-592. (b) W. A. Francisco, N. J. Blackburn, J. P. Klinman, *Biochemistry* **2003**, *42*, 1813-1819.
- [81] M. C. Brenner, J. P. Klinman, *Biochemistry* **1989**, *28*, 4664-4670.
- [82] P. Chen, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4991-5000.
- [83] (a) E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659-3853. (b) J. P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 3013-3016.

- [84] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, *304*, 864-867.
- [85] T. Kamachi, N. Kihara, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4226-4236.
- [86] P. Chen, E. I. Solomon, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, *101*, 13105-13110.
- [87] K. Yoshizawa, N. Kihara, T. Kamachi, Y. Shiota, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3034-3041.
- [88] C. R. Hess, M. M. McGuirl, J. P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2008**, *283*, 3042-3049.
- [89] (a) M. Monastirioti, *Developmental Biology* **2003**, *264*, 38-49. (b) T. Roeder, *Annual review of entomology* **2005**, *50*, 447-477.
- [90] M. Monastirioti, C. E. Linn, K. White, *J. Neurosci. Res.* **1996**, *16*, 3900-3911
- [91] (a) H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4546-4550. (b) H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4658-4663.
- [92] J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *26*, 483-489.
- [93] J. Liang, J. W. Canary, *Chirality* **2011**, *23*, 24-33.
- [94] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Morooka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12079-12080.
- [95] (a) M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 9610-9613. (b) N. Ito, S. E. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87-90. (c) N. Ito, S. E. V. Phillips, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *J. Mol. Biol.* **1994**, *238*, 704-814.
- [96] (a) J. A. Tainer, E. D. Getzoff, K. M. Beem, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *J. Mol. Biol.* **1982**, *160*, 181-217. (b) G. Condorelli, L. L. Costanzo, G. De Guidi, S. Giuffrida, E. Rizzarelli, G. Vecchio, E. Rizzarelli, *J. Inorg. Biochem.* **1994**, *54*, 257-265.
- [97] T. Fujii, A. Naito, S. Yamaguchi, A. Wada, Y. Funahashi, K. Jitsukawa, S. Nagatomo, T. Kitagawa, H. Masuda, *Chem. Commun.* **2003**, 2700.
- [98] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hormann, B. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbuhler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800-1806.
- [99] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964-6971.

- [100] (a) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460-4464. (b) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 4360-4363.
- [101] C. Wurtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3867-3869.
- [102] D. Maiti, H. R. Lucas, A. A. Sarjeant, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6998-6999.
- [103] D. Maiti, A. A. Sarjeant, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6720-6721.
- [104] A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, T. Ogura, K. Sato, T. Takui, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2788-2789.
- [105] (a) S. Kim, J. W. Ginsbach, A. I. Billah, M. A. Siegler, C. D. Moore, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8063-8071. (b) D. H. Lee, L. Q. Hatcher, M. A. Vance, R. Sarangi, A. E. Milligan, A. A. Sarjeant, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6056-6068. (c) M. Kodera, T. Kita, I. Miura, N. Nakayama, T. Kawata, K. Kano, S. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7715-7716.
- [106] K. D. Karlin, R. W. Cruse, Y. Gultneh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 599-600.
- [107] P. Chen, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10177-10193.
- [108] (a) J. L. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160-1185. (b) J. L. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1821. (c) A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349-383.
- [109] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4879-4890.
- [110] S. Patai, *The Chemistry of amidines and imidates*, Wiley, New York, **1991**.
- [111] A. Strecker, *Annalen der Chemie und Pharmacie* **1861**, *118*, 151-177.
- [112] M. Göbel, T. M. Klapotke, *Chem Commun (Camb)* **2007**, 3180-3182.
- [113] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chemistry* **2009**, *15*, 5651-5655.

- [114] F. Berkovitch, Y. Nicolet, J. T. Wan, J. T. Jarrett, C. L. Drennan, *Science* **2004**, 303, 76-79.
- [115] M. Mitewa, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 1-25.
- [116] P. O. P. Ts'o, *Basic Principles in Nucleic Acid Chemistry*, 1, Academic Press, New York , London, **1974**.
- [117] (a) H. A. Staab, T. Saupe, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, 27, 865-879. (b) R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2840-2847. (c) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 895-909.
- [118] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1154-1169.
- [119] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1951**, 2492.
- [120] (a) R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 7587-7598. (b) Y. Yamamoto, S. Kojima, In *Amidines and Imidates*, S. Patai, Z. Rappoport Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2, **1991**, pp. 485-526.
- [121] S. Herres-Pawlis, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, 57, 20-23.
- [122] (a) A. V. Santoro, G. Mickevicius, *The Journal of Organic Chemistry* **1979**, 44, 117-120. (b) R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, 39, 269. (c) P. Pruszynski, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 626-629. (d) K. T. Leffek, P. Pruszynski, K. Thanapaaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 590-595. (e) P. Pruszynski, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 205-210.
- [123] (a) H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 1937-1948. (b) Dissertation S. Herres-Pawlis, Paderborn, **2005**.
- [124] S. Herres-Pawlis, R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 64-69.
- [125] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91-141.
- [126] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 2550.
- [127] G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 923-927.
- [128] S. M. Mullins, A. P. Duncan, R. G. Bergman, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6952-6963.

- [129] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2002**, *21*, 2839-2841.
- [130] (a) C. N. Morimoto, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1970**, *26*, 335-341. (b) T. Kolev, T. Todorov, R. Petrova, *Acta Crystallogr.* **2002**, *E58*, o111-o113.
- [131] W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 297-302.
- [132] M. P. Coles, *Dalton transactions* **2006**, 985-1001.
- [133] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14.
- [134] (a) N. De Vries, C. E. Costello, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1348-1352. (b) R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 380.
- [135] B. Rathke, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1884**, *17*, 297-309.
- [136] (a) H. Lecher, F. Graf, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1923**, *56*, 1326-1330. (b) H. Lecher, F. Graf, *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **1924**, *438*, 154-169.
- [137] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479.
- [138] (a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836-845. (b) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232-1245.
- [139] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1984*, 108-126.
- [140] S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 163-171.
- [141] T. Ohta, T. Tachiyama, K. Yoshizawa, T. Yamabe, T. Uchida, T. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4358-4369.
- [142] G. Y. Park, Y. Lee, D. H. Lee, J. S. Woertink, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46*, 91-93.
- [143] A. Baeyer, *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **1907**, *354*, 152-204.
- [144] (a) Y.-P. Niu, J.-K. Zhang, X.-W. Wang, X.-F. Ma, J.-Q. Cai, N. Zhou, Z.-W. Zheng, R.-M. Hua, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1092*, 72-80. (b) J.-K. Zhang, X.-F.

- Ma, X.-W. Wang, J.-Q. Cai, X.-L. Wu, Y.-P. Niu, N. Zhou, R.-M. Hua, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1100, 245-254.
- [145] P. Josephs, *Kupfer(II)-Komplexe mit substituierten Triphenyl-Carbinol-Liganden*, Paderborn, **2014**.
- [146] T. Hoppe, P. Josephs, N. Kempf, C. Wölper, S. Schindler, A. Neuba, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1504-1511.
- [147] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [148] (a) A. Jesser, M. Rohrmuller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 1-17. (b) R. C. Maji, S. K. Barman, S. Roy, S. K. Chatterjee, F. L. Bowles, M. M. Olmstead, A. K. Patra, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 11084-11095. (c) A. K. Pramanik, D. Sarkar, T. K. Mondal, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1099, 92-98.
- [149] E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 521-542.
- [150] B. Dutta, P. Bag, B. Adhikary, U. Florke, K. Nag, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5419-5427.
- [151] (a) R. T. Stibrany, R. Fikar, M. Brader, M. N. Potenza, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5203-5215. (b) A. Chowdhury, L. A. Peteanu, P. L. Holland, W. B. Tolman, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 3007-3012.
- [152] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [153] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton transactions* **2007**, 955-964.
- [154] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* **2015**, 90, 47-57.
- [155] (a) V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, A. S. Antonov, A. Filarowski, *Organic & biomolecular chemistry* **2014**, 12, 2360-2369. (b) A. F. Pozharskii, A. V. Degtyarev, V. A. Ozeryanskii, O. V. Ryabtsova, Z. A. Starikova, G. S. Borodkin, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4706-4715.
- [156] A. F. Pozharskii, A. V. Degtyarev, O. V. Ryabtsova, V. A. Ozeryanskii, M. E. Kletskii, Z. A. Starikova, L. Sobczyk, A. Filarowski, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3006-3019.
- [157] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1.

- [158] (a) G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1994**, 50, 1890-1892. (b) T. Li, H. Zhou, P. Lin, S.-W. Du, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 1263-1266. (c) S. Jana, K. Harms, A. Bauzá, A. Frontera, S. Chattopadhyay, *Crystal Growth & Design* **2015**, 15, 257-267.
- [159] C. Hasselgren, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 336, 137-141.
- [160] (a) Z. Kałuski, H. Małuszyńska, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1978**, 34, 3131-3134. (b) T. Steiner, I. Majerz, C. C. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2651-2654. (c) T. Steiner, I. Majerz, C. C. Wilson, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2728-2731. (d) D. M. M. Farrell, G. Ferguson, A. J. Lough, C. Glidewell, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **2002**, 58, 272-288.
- [161] A. Chiaroni, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1971**, 27, 448-458.
- [162] S. V. Rénamy, S. Bassène, C. A. K. Diop, M. Sidibé, L. Diop, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18, 455-459.
- [163] S. N. Dmitrieva, M. V. Churakova, A. I. Vedernikov, L. G. Kuz'mina, S. P. Gromov, *Tetrahedron* **2011**, 67, 2530-2535.
- [164] W. E. Brittin, *J. Chem. Educ.* **1945**, 22, 145.
- [165] S. H. Lee, S. Kömürlü, X. Zhao, H. Jiang, G. Moriena, V. D. Kleiman, K. S. Schanze, *Macromolecules* **2011**, 44, 4742-4751.
- [166] (a) U. Riese, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 528-531. (b) U. Riese, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 549-551.
- [167] T. J. Hubin, N. W. Alcock, H. J. Clase, D. H. Busch, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1999**, 55, 1402-1403.
- [168] A. Kunze, R. Gleiter, F. Rominger, *Chem. Commun.* **1999**, 171-172.
- [169] B. Gomez-Lor, M. Iglesias, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1364-1368.
- [170] R. D. Köhn, Z. Pan, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, *Dalton transactions* **2005**, 2793-2797.
- [171] A. Kunze, S. Balalaie, R. Gleiter, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 2942-2955.
- [172] T. Osako, Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8087-8097.
- [173] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.

- [174] S. V. Kryatov, E. V. Rybak-Akimova, S. Schindler, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2175-2226.
- [175] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [176] Bachelorarbeit G. Golovanov, University, Paderborn, **2017**.
- [177] Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**, SMART (Version 5.63), SAINT (Version 6.02), SHELXTL (Version 6.10), and SADABS (Version 2.03).
- [178] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **2008**, *64*, 112-122.
- [179] (a) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13. (b) A. L. Spek, Universität Utrecht, Niederlande, **2005**, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool.
- [180] Dissertation J. Ortmeyer, *Phenanthrolin-Guanidin-Hybride –Synthese und Verwendung als Liganden in der biomimetischen Kupfer-Komplexchemie*, Paderborn, **2016**.
- [181] X. Zhao, K. S. Schanze, *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46*, 6075-6077.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Essentielle sauerstoffaktivierende kupferhaltige Metalloproteinen und Metalloenzyme (entnommen und modifiziert) ^[19a]	10
Abb. 1.2: Klassisches Typ(I)-Kupferzentrum ^[1]	11
Abb. 1.3: Aktives Zentrum (ohne CH-Wasserstoffe) des kupferhaltigen Metalloenzymes Azurin ^[32a] (entnommen aus Dissertation A. Neuba) ^[40]	12
Abb. 1.4: Klassisches Typ(II)-Kupferzentrum ^[1]	14
Abb. 1.5: Klassisches Typ(III)-Kupferzentrum ^[1]	15
Abb. 1.6: Koordinationsgeometrie der Typ(III)-Kupferzentren (hier speziell Hämocyanin) desaktiviert (links) und sauerstoffaktiviert (rechts) ^[1;5d;6]	16
Abb. 1.7: Bildung und Zerfall verschiedener Kupfer-Sauerstoffspezies und kinetischer Zusammenhang ^[56;58;76]	21
Abb. 1.8: Katalytische Hydroxylierung aliphatischer und benzylischer Substrate durch PHM (A) bzw. D β H (B) ^[62;64e;64f;77]	22
Abb. 1.9: Molekülstruktur der PHM. Hier: aktives Zentrum im oxidierten Zustand. (Bindungslängen und Atomabstände in Å) ^[62]	23
Abb. 1.10: Schematische Darstellung eines am Cu _M -Zentrum gebundenen und mit Röntgenstrukturanalyse verifizierten Sauerstoffmoleküls (entnommen aus Amzel et al.) ^[84]	24
Abb. 1.11: Von Amzel et al. postulierte Katalysezyklus der PHM und der D β H (entnommen und modifiziert) ^[64d;84]	24
Abb. 1.12: Tridentate (A) und tetradentate (B) tripodale Ligandensysteme ^[92-93]	26
Abb. 1.13: Der Modellkomplex Ki1 (links) und dessen η^2 -superoxo-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[94]	27
Abb. 1.14: Der Modellkomplex Ma1 (links) und dessen η^1 -hydroperoxy-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[66]	28
Abb. 1.15: Der Modellkomplex Ma2 (links) und dessen η^1 -hydroperoxy-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[97]	28
Abb. 1.16: Der Modellkomplex Su1 (links) und dessen η^1 -superoxo-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[100]	29
Abb. 1.17: Die Modellkomplexe Ka1 (A) und Ka2 (B) (links) und deren η^1 -hydroperoxy-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[102-103]	30
Abb. 1.18: Der Modellkomplex It1 (links) und dessen η^1 -superoxo-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[104]	31
Abb. 1.19: Der Modellkomplex Ka3 (links) und dessen η^1 -superoxo-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[65b]	32
Abb. 1.20: Der Modellkomplex Ko1 (links) und dessen η^1 -hydroperoxy-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[105c]	33
Abb. 1.21: Der Modellkomplex Ka4 (links) und dessen η^1 -superoxo-Cu ^{II} -Spezies (rechts) ^[65b]	33
Abb. 1.22: Einkristall Molekülstruktur von Guanidin (entnommen aus: Klapötke et al. ^[112])	35
Abb. 1.23: Guanidin als Struktureinheit in Arginin A, Kreatin B und Guanin C	35
Abb. 1.24: Resonanzstrukturen des protonierten Guanidins ^[121]	36
Abb. 1.25: Guanidinsynthese nach Rathke ^[119;135]	38
Abb. 1.26: Kopplung von zwei Guanidinen mit 1,3-Brompropan ^[137]	38
Abb. 1.27: Guanidinsynthese nach Kanthlehner et al. ^[139]	39

Abb. 2.1: Angestrebte Liganden- bzw. Komplexstruktur.....	41
Abb. 3.1: Synthese von (o-NMe ₂ ^{Ph}) ₃ MeOH (L1OH) ^[145]	48
Abb. 3.2: Synthese von (o-NMe ₂ ^{Ph}) ₂ (o-SMe ^{Ph})MeOH (L2-OH) ^[145]	48
Abb. 3.3: ¹ H-NMR-Spektren von L1-OH (blau) und L2-OH (rot) bei 303 K ^[145]	49
Abb. 3.4: ¹ H-NMR-Tieftemperaturmessung von L2-OH in CDCl ₃	50
Abb. 3.5: UV/Vis-Spektren von L1-OH (blau) und L2-OH (rot)	51
Abb. 3.6: Fluoreszenz-Spektren von L1-OH (blau, $\lambda_{\text{Ex}} = 260$ nm) und L2-OH (rot, $\lambda_{\text{Ex}} = 260$ nm) in MeCN	52
Abb. 3.7: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K1 (links) und Cu/N/O/Cl-Gerüst (rechts) ^[145]	53
Abb. 3.8: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K2 (links) und Cu/N/O/S/Cl-Gerüst (rechts) ^[145]	53
Abb. 3.9: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K3 (links) und Cu/N/O/Cl-Gerüst (rechts) ^[145]	55
Abb. 3.10: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K4 (links) und Cu/N/O/S/Cl-Gerüst (rechts)	56
Abb. 3.11: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K5 (links) Cu/N/O/Br-Gerüst (rechts)	59
Abb. 3.12: Molekülstrukturen (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von K6 (oben) und K7 (unten)	62
Abb. 3.13: Cu/N/O/H-Gerüste von K6 (links) und K7 (rechts).....	63
Abb. 3.14: UV/Vis-Spektren von K1 (blau) und K2 (rot) ^[145]	66
Abb. 3.15: UV/Vis-Spektren von K3 (blau), K4 (rot) und K5 (grün).....	67
Abb. 3.16: Fluoreszenz-Spektren der halogenverbrückten Komplexe:.....	69
Abb. 3.17: UV/Vis-Spektrum von K6-2(OTF)	70
Abb. 3.18: Fluoreszenz-Spektrum von: K6-2(OTf) (blau, $\lambda_{\text{Ex}} = 270$ nm).....	71
Abb. 3.19: Vergleich der Fluoreszenz-Spektren der Liganden und der Komplexe	72
Abb. 3.20: Synthese von (o-NMe ₂ ^{Ph})(o-SMe ^{Ph}) ₂ MeOH (L3-OH)	74
Abb. 3.21: Molekülstruktur im Kristall von L3-OH (ohne CH-Wasserstoffe)	75
Abb. 3.22: ¹ H-NMR-Spektrum von L3-OH bei 303 K	78
Abb. 3.23: ¹ H-NMR-Spektrum von L3-OH aliphatischer Bereich in Chloroform-d ₁ bei 303 K.....	78
Abb. 3.24: ¹ H-NMR-Spektrum von L3-OH aliphatischer Bereich in Dimethylsulfoxid-d ₁ bei 373 K.....	79
Abb. 3.25: ¹ H-NMR-Spektrum von L3-OH aromatischer Bereich bei 303 K.....	80
Abb. 3.26: ¹ H-NMR-Spektrum von L3-OH tiefes Feld bei 303 K.....	81
Abb. 3.27: ¹³ C-NMR-Spektrum von (o-NMe ₂ ^{Ph})(o-SMe ^{Ph}) ₂ MeOH L3-OH bei 303 K.....	81
Abb. 3.28: Übersicht der untersuchten Verbindungen von Pozharskii et al. ^[155-156]	82
Abb. 3.29: ¹ H-NMR-Tieftemperaturmessung von L3-OH in CDCl ₃	83
Abb. 3.30: UV/Vis-Spektrum von L1-OH (blau), L2-OH (rot) und L3-OH (grün)	84
Abb. 3.31: Fluoreszenz-Spektrum von L3-OH ($\lambda_{\text{Ex}} = 260$ nm) in MeCN	85
Abb. 3.32: Molekülstruktur im Kristall von K8 (ohne CH-Wasserstoffe).....	86
Abb. 3.33: UV/Vis-Spektrum von K8	88
Abb. 3.34: Fluoreszenz-Spektren des Komplexes K8 ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm).....	89

Abb. 4.1: Synthese von L4-OH (oben) und L5-OH (unten).....	90
Abb. 4.2: Angestrebte und erfolglose Ligandensynthesen	91
Abb. 4.3: ^1H -NMR-Spektrum von L4-OH bei 303 K	92
Abb. 4.4: ^1H -NMR-Spektrum von L5-OH bei 303 K	93
Abb. 4.5: UV/Vis-Spektrum von L4-OH (blau) und L5-OH (grün)	94
Abb. 4.6: Fluoreszenz-Spektren von L4-OH (blau, $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm) und L5-OH (rot, $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm) in MeCN	95
Abb. 4.7: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K9 (links) und Cu/N/O/Cl-Gerüst (rechts)	96
Abb. 4.8: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K10 (links) und Cu/N/O/Br/Cl (rechts)	98
Abb. 4.9: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K11 (links) und Cu/N/O/Br-Gerüst (rechts)	99
Abb. 4.10: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K12 (links) und Cu/N/O/Br-Gerüst (rechts)	103
Abb. 4.11: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von K13 (links) Cu/N/O/H-Gerüst (rechts)	105
Abb. 4.12: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K14 (links) und Cu/N/O/S/Cl-Gerüst (rechts)	107
Abb. 4.13: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K15	109
Abb. 4.14: Cu/N/O/S/Br-Gerüst von K15.....	110
Abb. 4.15: UV/Vis-Spektren von K9 (blau) und K10 (rot).....	113
Abb. 4.16: UV/Vis-Spektrum von K13-(OTf)	115
Abb. 4.17: UV/Vis-Spektrum von K15	116
Abb. 4.18: Fluoreszenz-Spektren des Komplexes K15 ($\lambda_{\text{ex}} = 259$ nm)	117
Abb. 5.1: Synthetisierte aromatisch verbrückte Triaryl-Methanol-Liganden L6-OH bis L10-OH	118
Abb. 5.2: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von L6-OH	119
Abb. 5.3: ^1H -NMR-Spektrum von L6-OH bei 303 K	121
Abb. 5.4: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K16	122
Abb. 5.5: Cu/N/O/Cl-Gerüst von K16	123
Abb. 5.6: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K17	125
Abb. 5.7: Cu/N/O/Cl-Gerüst von K17 (dreikernig links, vierkernig rechts)	126
Abb. 5.8: Cu/N/O/Cl-Gerüst von K17	127
Abb. 5.9: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von K18-(H ₂ L7-OH)	130
Abb. 5.10: Komplexanion K18.....	131
Abb. 5.11: Von sechs Bromiden ausgebildeter Oktaeder mit vier tetraedrisch angeordneten Kupfer	131
Abb. 5.12: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall von K19-(CuCl ₄)	133
Abb. 5.13: Cu/N/O/Cl-Gerüst von K19	134
Abb. 6.1: N-Dealkylierungs-Produkt VL11-H und Reduktion von L1-OH.....	136
Abb. 6.2: N-Dealkylierungs-Produkt VL12-H und Reduktion von L2-OH.....	137
Abb. 6.3: Realkylierung der Vorstufen zu den Liganden L11-H (oben) und L12-H (unten) ..	137
Abb. 6.4: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von VL11-H.....	138

Abb. 6.5: UV/Vis-Spektren von L11-H (blau) und L12-H (rot)	140
Abb. 6.6: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von Cu-L11-H	141
Abb. 7.1: Synthese von Nitromethan-Tris-(ethylamin)-Hydrochlorid (3) nach Schanze et al. ^[165] ...	143
Abb. 7.2: Verwendete Vilsmeier-Salze V1 bis V4	144
Abb. 7.3: Synthetisierte Nitromethan-Trisguanidin-Liganden L13 bis L16.....	144
Abb. 7.4: Molekülstruktur (ohne CH-Wasserstoffe) im Kristall von K20 (abgebildet wurde nur ein Polymerstrang ohne SbF ₆ -Gegenionen)	145
Abb. 8.1: Von Neuba und Neuba und Schindler et al. entwickelte Liganden LN ^[40] (links) und L17 ^[146] (rechts).....	147
Abb. 8.2: Komplexkationen N1 und N2 ^[40] sowie K21 und K22 ^[146]	148
Abb. 8.3: Stopped-Flow-Messung N3·(SbF ₆) (links) (entnommen aus: Dissertation A. Neuba) ^[40] und S3·(OTf) (rechts) (entnommen aus: Neuba und Schindler et al.) ^[146]	148
Abb. 8.4: Bildung von $\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-peroxyo-Cu}^{\text{II}}\text{-}$ (links) bzw. bis($\mu\text{-oxo}\text{-}$ Cu ^{III})-Spezies (rechts)	149
Abb. 8.5: Synthese von (TMG ^{E^t}) ₂ (SMe ^{E^t})N L18	150
Abb. 8.6: ¹ H-NMR-Spektrum von (TMG ^{E^t}) ₂ (SMe ^{E^t})N L18 bei 303 K	150
Abb. 8.7: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall der Komplexkationen von K21 (links) und K22 (rechts) ^[146]	151
Abb. 8.8: Molekülstruktur (ohne Wasserstoffe) im Kristall der Komplexkationen von K23 und K24 (links) und Cu/N/S/Cl-Gerüst (rechts).....	152
Abb. 8.9: Molekülstruktur des Komplexkations von N2 (links) ^[40] und K23 (rechts)	155
Abb. 8.10: UV/Vis-Spektren von K23·(Cl) (blau) und K24·(BPh ₄) (rot)	156
Abb. 8.11: Fluoreszenz-Spektrum von: K23·(Cl) (blau, $\lambda_{\text{Ex}} = 275$ nm)	157
Abb. 8.12: Fluoreszenz-Spektrum von: K24·(BPh ₄) (blau, $\lambda_{\text{Ex}} = 240$ nm).....	158
Abb. 8.13: Stopped-Flow-Messung bei -89.5°C (4.5 sec) in Aceton.....	159
Abb. 8.14: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (4.5 sec) für 389 nm (blau) und 435 nm (rot)	160
Abb. 8.15: Stopped-Flow-Messung bei -89.7°C (9 sec) in Aceton.....	160
Abb. 8.16: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (9 sec) für 389 nm (blau) und 435 nm (rot)	161
Abb. 8.17: Stopped-Flow-Messung bei -89.2°C (15 sec) in Aceton.....	161
Abb. 8.18: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (15 sec) für 389 nm (blau) und 435 nm (rot)	162
Abb. 8.19: Stopped-Flow-Messung bei -89.4°C (3 sec) in Aceton.....	162
Abb. 8.20: Stopped-Flow-Messung bei -89.4°C (3.75 sec) in Propionitril.....	163
Abb. 8.21: Absorption in Abhängigkeit der Zeit (3.75 sec) für 382 nm (blau) und 435 nm (rot)	164
Abb. 8.22: Cyclovoltammogramm von K23·(Cl)	165
Abb. 9.1: L1-OH und L2-OH sowie deren Komplexe K1 bis K5 (Molekülstrukturen ohne CH-Wasserstoffe)	167
Abb. 9.2: L4-OH und L5-OH sowie deren Kupferkomplexe/-komplexsalz K9 bis K15 (Molekülstrukturen ohne CH-Wasserstoff).....	169
Abb. 9.3: Verbrückte Triaryl-Methanol-Liganden L6-OH bis L10-OH und deren Komplexe und Komplexsalze (Molekülstrukturen ohne CH-Wasserstoff)	171
Abb. 9.4: Die Liganden L11-H und L12-H	172
Abb. 9.5: Trisguanidin-Nitromethan-Liganden L13 bis L16 und Ausschnitt Komplexkations des Kupferkoordinationspolymers K20·3(SbF ₆) (Molekülstruktur ohne Wasserstoff)	173

Abb. 9.6: Synthetisierte tripodal-tetradeutate Schwefel-Guanidin-Liganden L17 ^[146] und L18 und Komplexkationen K21 ^[146] bis K24 der Komplexsalze (Molekülstrukturen ohne Wasserstoff).....	174
Abb. 9.7: Bildung der η^1 -superoxo-Cu ^{II} -Spezies (links) UV/Vis-Spektrum in Aceton (rechts)	175

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Metallionen mit Funktionen in mobilen und immobilen Prozessen ^[5d]	4
Tab. 1.2: Bereits bekannte und charakterisierte Kupfer(II)-Sauerstoffspezies ^[56;58]	19
Tab. 1.3: Bereits bekannte und charakterisierte Kupfer(III)-Sauerstoffspezies ^[56;58;70]	20
Tab. 1.4: pK _s -Werte konjugierter Säuren unterschiedlich substituierter Guanidine ^[120]	37
Tab. 3.1: Mögliche ligandzentrierte Übergänge in der UV/Vis-Spektroskopie	46
Tab. 3.2: Mögliche Metall-Ligand-Übergänge in der UV/Vis-Spektroskopie	46
Tab. 3.3: UV/Vis-Übergänge von L1-OH und L2-OH	51
Tab. 3.4: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexe K1 und K2 ^[145]	54
Tab. 3.5: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexe K3 ^[145] und K4	57
Tab. 3.6: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K5	60
Tab. 3.7: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexkations K6	64
Tab. 3.8: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K7	65
Tab. 3.9: UV/Vis-Übergänge der Komplexe K1 und K2 ^[145]	67
Tab. 3.10: UV/Vis-Übergänge der Komplexe K3, K4 und K5	68
Tab. 3.11: UV/Vis-Übergänge des Komplexsalzes K6-2(OTf)	70
Tab. 3.12: Ausgewählte Strukturparameter der Liganden L1-OH ^[145] , L2-OH ^[145] und L3-OH	76
Tab. 3.13: Strukturparameter von Verbindungen mit N...HO-Brückenbindung	77
Tab. 3.14: Übersicht der chemischen Verschiebungen der OH-Signale ^[145;155-156]	83
Tab. 3.15: UV/Vis-Übergänge von L3-OH	84
Tab. 3.16: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K8	87
Tab. 3.17: UV/Vis-Übergänge des Komplexes K8	88
Tab. 4.1: UV/Vis-Übergänge von L4-OH und L5-OH	94
Tab. 4.2: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K9	97
Tab. 4.3: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K10	100
Tab. 4.4: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K11	102
Tab. 4.5: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K12	104
Tab. 4.6: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexkations K13	106
Tab. 4.7: Ausgewählte Strukturparameter des Komplexes K14	108
Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes K15	111
Tab. 4.9: UV/Vis-Übergänge von K9 und K10	114
Tab. 4.10: UV/Vis-Übergänge von K13-(OTf)	115
Tab. 4.11: UV/Vis-Übergänge von K15	116
Tab. 5.1: Ausgewählte Strukturparameter des Liganden L6-OH	120
Tab. 5.2: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes K16	124
Tab. 5.3: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes K17	128
Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes K17	129
Tab. 5.5: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexanions K18	132

Tabellenverzeichnis

Tab. 6.1: Ausgewählte Strukturparameter der Ligandenvorstufe VL11-H	139
Tab. 6.2: Theoretische Bindungslängen [Å] von stickstoffsubstituierter Aromaten ^[157]	139
Tab. 6.3: UV/Vis-Übergänge von L11-H und L12-H	140
Tab. 6.4: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung Cu-L11-H	142
Tab. 7.1: Ausgewählte Strukturparameter des Polymers K20·3(SbF ₆)	146
Tab. 8.1: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexkationen K21 und K22 ^[146]	152
Tab. 8.2: Ausgewählte Strukturparameter der Komplexkationen K23 und K24	154
Tab. 8.3: UV/Vis-Übergänge der Komplexsalze K23·(Cl) und K24·(BPh ₄)	157

Anhang

Tab. A. 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von L3-OH

Probenbezeichnung	j2877	
Summenformel	<chem>C23H25NOS2</chem>	
Molekulargewicht [g/mol]	395.56	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellkonstante	$a = 10.3696(19)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 11.591(2)$ Å	$\beta = 102.803(4)^\circ$.
	$c = 17.687(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2072.9(7) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.267 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.269 mm ⁻¹	
F(000)	840	
Kristallgröße	0.360 x 0.250 x 0.180 mm ³	
Theta-Bereich	2.097 bis 27.877°.	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 20$	
Zahl der gemessenen Reflexe	19478	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4953 [R(int) = 0.0603]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.7458	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	4953 / 0 / 249	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1025	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0756, wR2 = 0.1154	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.384 und -0.234 e.Å ⁻³	

Tab. A. 2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **L6-OH**

Probenbezeichnung	j2683	
Summenformel	$C_{40}H_{46}N_4O_2$	
Molekulargewicht [g/mol]	614.81	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zellkonstante	$a = 13.633(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.132(5)$ Å	$\beta = 114.983(7)^\circ$.
	$c = 15.982(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$3383.4(15)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.207 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.075 mm ⁻¹	
F(000)	1320	
Kristallgröße	0.42 x 0.18 x 0.17 mm ³	
Theta-Bereich	1.65 bis 27.88°.	
Indexbereich	-17<=h<=17, -22<=k<=22, -20<=l<=21	
Zahl der gemessenen Reflexe	31847	
Zahl der unabhängigen Reflexe	8060 [R(int) = 0.1599]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.9874 und 0.9693	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, Kleinstes Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	8060 / 0 / 425	
Goodness-of-fit on F ²	0.877	
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1090	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1765, wR2 = 0.1444	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.309 und -0.239 e.Å ⁻³	

Tab. A. 3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **VL11-H**

Probenbezeichnung	j2400
Summenformel	$C_{23}H_{27}N_3$
Molekulargewicht [g/mol]	345.48
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstante	$a = 8.043(2)$ Å $\alpha = 75.390(7)^\circ$. $b = 8.263(2)$ Å $\beta = 75.915(6)^\circ$. $c = 15.796(4)$ Å $\gamma = 82.960(6)^\circ$.
Volumen	983.3(5) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.167 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.069 mm ⁻¹
F(000)	372
Kristallgröße	0.23 x 0.22 x 0.05 mm ³
Theta-Bereich	1.37 bis 27.87°.
Indexbereich	-10<=h<=10, -10<=k<=10, -20<=l<=20
Zahl der gemessenen Reflexe	9372
Zahl der unabhängigen Reflexe	4655 [R(int) = 0.0467]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.5 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	0.9965 und 0.9843
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	4655 / 0 / 235
Goodness-of-fit on F ²	0.842
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1193
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1172, wR2 = 0.1368
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.769 und -0.241 e.Å ⁻³

Tab. A. 4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **Cu-L11-H**

Probenbezeichnung	j2439
Summenformel	<chem>C25H32Cl2CuN3</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	508.97
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zellkonstante	$a = 11.6651(15)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 12.1535(16)$ Å $\beta = 103.859(3)^\circ$. $c = 18.193(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2504.1(6) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.3 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.1 mm ⁻¹
F(000)	1064
Kristallgröße	0.41 x 0.32 x 0.20 mm ³
Theta-Bereich	1.89 bis 27.87°.
Indexbereich	-14<=h<=15, -15<=k<=15, -23<=l<=23
Zahl der gemessenen Reflexe	23311
Zahl der unabhängigen Reflexe	5971 [R(int) = 0.0526]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	0.8096 und 0.6606
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, Kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	5971 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F ²	0.970
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.1216
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1279
Extinktionskoeffizient	0.0001(4)
Restelektronendichte (Max. und Min.)	1.385 und -0.475 e.Å ⁻³

Tab. A. 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K1**^[145]

Probenbezeichnung	n2342
Summenformel	C ₂₉ H ₃₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	672.61
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zellkonstante	a = 12.340(8) Å α = 90°. b = 23.659(15) Å β = 104.592(14)°. c = 10.637(7) Å γ = 90°.
Volumen	3005(3) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.487 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.626 mm ⁻¹
F(000)	1392
Kristallgröße	0.48 x 0.11 x 0.10 mm ³
Theta-Bereich	1.71 bis 27.88°.
Indexbereich	-16 <= h <= 16, -31 <= k <= 30, -13 <= l <= 13
Zahl der gemessenen Reflexe	28237
Zahl der unabhängigen Reflexe	7154 [R(int) = 0.0463]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	0.8543 und 0.5091
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	7154 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.008
R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0818
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0862
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.503 und -0.318 e.Å ⁻³

Tab. A. 6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K2**^[145]

Probenbezeichnung	n2368
Summenformel	C ₂₆ H ₃₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₂ O ₂ S
Molekulargewicht [g/mol]	634.58
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zellkonstante	a = 11.702(7) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 16.745(10) Å $\beta = 90.928(14)^\circ$. c = 13.361(8) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2618(3) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.610 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.936 mm ⁻¹
F(000)	1304
Kristallgröße	0.20 x 0.11 x 0.07 mm ³
Theta-Bereich	1.95 bis 27.87°.
Indexbereich	-15<=h<=15, -22<=k<=22, -14<=l<=17
Zahl der gemessenen Reflexe	24388
Zahl der unabhängigen Reflexe	6240 [R(int) = 0.0654]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	0.8764 und 0.6981
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, Kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	6240 / 0 / 322
Goodness-of-fit on F ²	1.015
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0780
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0594, wR2 = 0.0859
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.587 und -0.433 e.Å ⁻³

Tab. A. 7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K3**^[145]

Probenbezeichnung	n2382
Summenformel	C ₂₇ H ₃₃ Cl ₃ Cu ₂ N ₄ O
Molekulargewicht [g/mol]	663.00
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zellkonstante	a = 17.6818(17) Å α= 90°. b = 17.3188(17) Å β= 90°. c = 19.1371(19) Å γ = 90°.
Volumen	5860.3(10) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.503 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.752 mm ⁻¹
F(000)	2720
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.18 mm ³
Theta-Bereich	1.96 bis 27.88°.
Indexbereich	-23<=h<=22, -22<=k<=22, -25<=l<=25
Zahl der gemessenen Reflexe	53314
Zahl der unabhängigen Reflexe	6984 [R(int) = 0.0588]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Max. und min. Transmission	0.7433 und 0.6991
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	6984 / 0 / 336
Goodness-of-fit on F ²	1.097
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1660
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1728
Restelektronendichte (Max. und Min.)	2.159 und -1.561 e.Å ⁻³

Tab. A. 8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K4**

Probenbezeichnung	j2451
Summenformel	<chem>C24H27Cl3Cu2N2OS</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	624.97
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zellkonstante	$a = 17.1091(18)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 14.9835(16)$ Å $\beta = 90^\circ$. $c = 19.737(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	5059.5(9) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.641 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.101 mm ⁻¹
F(000)	2544
Kristallgröße	0.49 x 0.21 x 0.03 mm ³
Theta-Bereich	2.06 bis 27.88°.
Indexbereich	-22<=h<=22, -19<=k<=19, -25<=l<=24
Zahl der gemessenen Reflexe	44804
Zahl der unabhängigen Reflexe	6032 [R(int) = 0.0517]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	0.9396 und 0.4258
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, Kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	6032 / 0 / 303
Goodness-of-fit on F ²	1.053
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0741
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0797
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.680 und -0.455 e.Å ⁻³

Tab. A. 9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K5**

Probenbezeichnung	j2742
Summenformel	<chem>C25H30Br3Cu2N3O</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	755.33
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zellkonstante	$a = 17.0547(14)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 15.3139(13)$ Å $\beta = 90^\circ$. $c = 20.1095(16)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	5252.1(7) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.910 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	6.208 mm ⁻¹
F(000)	2976
Kristallgröße	0.48 x 0.21 x 0.02 mm ³
Theta-Bereich	2.03 bis 27.88°.
Indexbereich	-22<=h<=22, -20<=k<=20, -26<=l<=24
Zahl der gemessenen Reflexe	47486
Zahl der unabhängigen Reflexe	6263 [R(int) = 0.0708]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Max. und min. Transmission	0.8859 und 0.1546
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	6263 / 0 / 313
Goodness-of-fit on F ²	1.029
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0673
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.0743
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.710 und -0.435 e.Å ⁻³

Tab. A. 10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K6-2(OTf)**

Probenbezeichnung	j2831
Summenformel	$C_{52}H_{62.46}Cu_4F_6N_6O_{11.23}S_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1383.50
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstante	$a = 10.8594(17)$ Å $\alpha = 84.815(4)^\circ$. $b = 11.1488(17)$ Å $\beta = 85.323(4)^\circ$. $c = 23.769(4)$ Å $\gamma = 81.993(4)^\circ$.
Volumen	2831.0(8) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.623 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.640 mm ⁻¹
F(000)	1417
Kristallgröße	0.410 x 0.200 x 0.040 mm ³
Theta-Bereich	1.725 bis 27.878°.
Indexbereich	-14<=h<=14, -14<=k<=14, -31<=l<=28
Zahl der gemessenen Reflexe	26992
Zahl der unabhängigen Reflexe	13434 [R(int) = 0.0681]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9%
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.6880
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	13434 / 2 / 760
Goodness-of-fit on F ²	1.018
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1119
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1160, wR2 = 0.1327
Restelektronendichte (Max. und Min.)	1.119 und -0.776 e.Å ⁻³

Tab. A. 11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K7·2(PF₆)**

Probenbezeichnung	j2827
Summenformel	C ₂₅ H ₃₁ Cu ₂ F ₆ N ₃ O _{2.50} P
Molekulargewicht [g/mol]	685.58
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zellkonstante	a = 12.812(2) Å α = 90°. b = 14.699(3) Å β = 98.327(4)°. c = 29.528(5) Å γ = 90°.
Volumen	5502.3(16) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.655 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.676 mm ⁻¹
F(000)	2792
Kristallgröße	0.300 x 0.120 x 0.060 mm ³
Theta-Bereich	1.551 bis 27.877°.
Indexbereich	-16<=h<=16, -19<=k<=18, -38<=l<=38
Zahl der gemessenen Reflexe	51713
Zahl der unabhängigen Reflexe	13126 [R(int) = 0.1596]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0%
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.7068
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	13126 / 1 / 728
Goodness-of-fit on F ²	1.007
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0750, wR2 = 0.1322
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1626, wR2 = 0.1660
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.869 und -0.653 e.Å ⁻³

Tab. A. 12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K8**

Probenbezeichnung	j2448
Summenformel	<chem>C25H28Cl2CuN2OS2</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	571.05
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zellkonstante	$a = 9.3544(15)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 28.127(5)$ Å $\beta = 103.905(3)^\circ$. $c = 10.0778(16)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2573.9(7) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.474 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.240 mm ⁻¹
F(000)	1180
Kristallgröße	0.49 x 0.11 x 0.03 mm ³
Theta-Bereich	1.45 bis 27.88°.
Indexbereich	-12<=h<=12, -37<=k<=37, -13<=l<=13
Zahl der gemessenen Reflexe	23721
Zahl der unabhängigen Reflexe	6137 [R(int) = 0.0643]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	0.9638 und 0.5818
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, Kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	6137 / 0 / 304
Goodness-of-fit on F ²	1.060
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1076
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0752, wR2 = 0.1167
Extinktionskoeffizient	0.0002(3)
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.635 und -0.854 e.Å ⁻³

Tab. A. 13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K9

Probenbezeichnung	j2658
Summenformel	<chem>C22H24Cl3Cu2N3O</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	579.87
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zellkonstante	$a = 8.963(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 17.379(7)$ Å $\beta = 98.096(12)^\circ$. $c = 14.359(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2214.5(16) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.739 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.304 mm ⁻¹
F(000)	1176
Kristallgröße	0.280 x 0.020 x 0.020 mm ³
Theta-Bereich	1.851 bis 27.877°.
Indexbereich	-11<=h<=11, -22<=k<=22, -18<=l<=18
Zahl der gemessenen Reflexe	20855
Zahl der unabhängigen Reflexe	5284 [R(int) = 0.1935]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.3375
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	5284 / 0 / 284
Goodness-of-fit on F ²	0.711
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.0820
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1724, wR2 = 0.1186
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.493 und -0.871 e.Å ⁻³

Tab. A. 14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K10**

Probenbezeichnung	j2814		
Summenformel	<chem>C23H26Br3Cl2Cu2N3O</chem>		
Molekulargewicht [g/mol]	798.18		
Temperatur	130(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Orthorhombisch		
Raumgruppe	Pbca		
Zellkonstante	$a = 16.475(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.	
	$b = 15.689(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$.	
	$c = 20.850(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.	
Volumen	5389.1(18) Å ³		
Z	8		
Dichte (berechnet)	1.968 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	6.248 mm ⁻¹		
F(000)	3120		
Kristallgröße	0.490 x 0.210 x 0.060 mm ³		
Theta-Bereich	1.953 bis 27.878°.		
Indexbereich	-21<=h<=20, -20<=k<=19, -27<=l<=27		
Zahl der gemessenen Reflexe	47760		
Zahl der unabhängigen Reflexe	6432 [R(int) = 0.1021]		
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %		
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente		
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.3673		
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²		
Reflexe / Restraints / Variabel	6432 / 0 / 311		
Goodness-of-fit on F ²	1.040		
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0846		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.0953		
Restelektronendichte (Max. und Min.)	1.032 und -0.724 e.Å ⁻³		

Tab. A. 15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K11**

Probenbezeichnung	j2840
Summenformel	<chem>C22H24Br3Cu2N3O</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	713.25
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zellkonstante	$a = 8.991(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 17.884(5)$ Å $\beta = 96.946(7)^\circ$. $c = 14.570(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2325.6(11) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	2.037 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	7.004 mm ⁻¹
F(000)	1392
Kristallgröße	0.470 x 0.100 x 0.090 mm ³
Theta-Bereich	1.811 bis 27.874°.
Indexbereich	-11<=h<=11, -22<=k<=23, -19<=l<=19
Zahl der gemessenen Reflexe	21773
Zahl der unabhängigen Reflexe	5541 [R(int) = 0.0749]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.5316
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	5541 / 0 / 294
Goodness-of-fit on F ²	0.949
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0827
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0755, wR2 = 0.0940
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.731 und -0.859 e.Å ⁻³

Tab. A. 16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K12**

Probenbezeichnung	j2841	
Summenformel	<chem>C22H25CuBr2N3O</chem>	
Molekulargewicht [g/mol]	570.81	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellkonstante	$a = 9.219(14)$ Å	$\alpha = 82.46(3)^\circ$.
	$b = 9.649(14)$ Å	$\beta = 75.41(3)^\circ$.
	$c = 13.43(2)$ Å	$\gamma = 82.76(3)^\circ$.
Volumen	1140(3) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.662 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	4.479 mm ⁻¹	
F(000)	570	
Kristallgröße	0.220 x 0.210 x 0.010 mm ³	
Theta-Bereich	1.576 bis 27.873°.	
Indexbereich	-12<=h<=12, -12<=k<=10, -17<=l<=17	
Zahl der gemessenen Reflexe	7316	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4644 [R(int) = 0.968]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	89.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.2709	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	4644 / 0 / 267	
Goodness-of-fit on F ²	0.902	
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0981, wR2 = 0.1692	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2571, wR2 = 0.2321	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	1.125 und -1.126 e.Å ⁻³	

Tab. A. 17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K13-(OTf)**

Probenbezeichnung	j2855
Summenformel	<chem>C46H50CuF6N6O8S2</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	1056.58
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstante	$a = 13.049(8)$ Å $\alpha = 83.913(13)^\circ$. $b = 13.776(9)$ Å $\beta = 86.685(13)^\circ$. $c = 13.889(9)$ Å $\gamma = 79.032(13)^\circ$.
Volumen	2435(3) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.441 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.615 mm ⁻¹
F(000)	1094
Kristallgröße	0.410 x 0.380 x 0.020 mm ³
Theta-Bereich	1.476 bis 27.877°.
Indexbereich	-16<=h<=17, -16<=k<=18, -18<=l<=18
Zahl der gemessenen Reflexe	22913
Zahl der unabhängigen Reflexe	11547 [R(int) = 0.1117]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.2595
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	11547 / 2 / 638
Goodness-of-fit on F ²	0.969
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1545
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1126, wR2 = 0.1815
Restelektronendichte (Max. und Min.)	1.210 und -1.174 e.Å ⁻³

Tab. A. 18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K14**

Probenbezeichnung	j2746-sr	
Summenformel	<chem>C24H28Cl3Cu2NO2S2</chem>	
Molekulargewicht [g/mol]	660.02	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	C2/c	
Zellkonstante	$a = 22.592(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.138(3)$ Å	$\beta = 98.631(6)^\circ$.
	$c = 15.924(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	5028.3(15) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.744 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.201 mm ⁻¹	
F(000)	2688	
Kristallgröße	0.380 x 0.210 x 0.200 mm ³	
Theta-Bereich	1.705 bis 27.877°.	
Indexbereich	-29<=h<=28, -17<=k<=18, -20<=l<=20	
Zahl der gemessenen Reflexe	23566	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6002 [R(int) = 0.0583]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.6189	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	6002 / 0 / 267	
Goodness-of-fit on F ²	0.974	
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0838	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0585, wR2 = 0.0909	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.544 und -0.384 e.Å ⁻³	

Tab. A. 19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K15**

Probenbezeichnung	j2748	
Summenformel	<chem>C41H38Br6Cl2Cu4N2O2S4</chem>	
Molekulargewicht [g/mol]	1523.49	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	Cc	
Zellkonstante	$a = 13.157(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 12.850(8)$ Å	$\beta = 95.711(18)^\circ$.
	$c = 29.352(19)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	4938(5) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.049 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.870 mm ⁻¹	
F(000)	2952	
Kristallgröße	0.380 x 0.380 x 0.020 mm ³	
Theta-Bereich	2.221 bis 27.873°.	
Indexbereich	-17<=h<=17, -16<=k<=15, -38<=l<=38	
Zahl der gemessenen Reflexe	22308	
Zahl der unabhängigen Reflexe	11607 [R(int) = 0.0617]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.5144	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	11607 / 428 / 528	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0562, wR2 = 0.0959	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0775, wR2 = 0.1034	
Absoluter Strukturparameter	0.432(18)	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	1.136 und -0.733 e.Å ⁻³	

Tab. A. 20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K16**

Probenbezeichnung	j2845
Summenformel	C ₄₉ H ₆₆ Cl ₆ Cu ₄ N ₄ O ₅
Molekulargewicht [g/mol]	1257.91
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zellkonstante	a = 25.910(3) Å α = 90°. b = 10.8416(12) Å β = 98.053(3)°. c = 19.291(2) Å γ = 90°.
Volumen	5365.3(10) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.557 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.911 mm ⁻¹
F(000)	2584
Kristallgröße	0.420 x 0.210 x 0.020 mm ³
Theta-Bereich	1.588 bis 27.877°.
Indexbereich	-34<=h<=34, -14<=k<=14, -25<=l<=23
Zahl der gemessenen Reflexe	24999
Zahl der unabhängigen Reflexe	6410 [R(int) = 0.0693]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.7421
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	6410 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F ²	1.004
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1029
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1131
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.662 und -0.521 e.Å ⁻³

Tab. A. 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K17**^[176]

Probenbezeichnung	j2734	
Summenformel	<chem>C45H56Cl7Cu4N4O4</chem>	
Molekulargewicht [g/mol]	1219.24	
Temperatur	203(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellkonstante	$a = 15.794(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 38.558(7)$ Å	$\beta = 99.550(4)^\circ$.
	$c = 16.268(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	9770(3) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1.658 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.148 mm ⁻¹	
F(000)	4968	
Kristallgröße	0.210 x 0.200 x 0.090 mm ³	
Theta-Bereich	1.410 bis 27.877°.	
Indexbereich	-20<=h<=20, -47<=k<=50, -21<=l<=20	
Zahl der gemessenen Reflexe	90945	
Zahl der unabhängigen Reflexe	23305 [R(int) = 0.1616]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.6577	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	23305 / 0 / 1063	
Goodness-of-fit on F ²	0.904	
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0781, wR2 = 0.1542	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1793, wR2 = 0.1895	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.824 und -1.079 e.Å ⁻³	

Tab. A. 22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K18-(H₂L7-OH)**^[176]

Probenbezeichnung	j2763
Summenformel	C ₄₀ H ₄₈ Br ₆ Cu ₄ N ₄ O ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1350.44
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Zellkonstante	a = 13.754(3) Å α= 90°. b = 19.174(5) Å β= 90°. c = 17.328(4) Å γ = 90°.
Volumen	4569.7(19) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.963 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	7.121 mm ⁻¹
F(000)	2632
Kristallgröße	0.470 x 0.140 x 0.100 mm ³
Theta-Bereich	1.584 bis 27.877°.
Indexbereich	-18<=h<=17, -25<=k<=25, -22<=l<=21
Zahl der gemessenen Reflexe	39219
Zahl der unabhängigen Reflexe	5594 [R(int) = 0.1013]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.1139
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	5594 / 1 / 274
Goodness-of-fit on F ²	0.993
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0774
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0736, wR2 = 0.0886
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.813 und -0.645 e.Å ⁻³

Tab. A. 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K19-(CuCl₄)**^[176]

Probenbezeichnung	j2744s		
Summenformel	<chem>C45H56Cl6Cu2N6O3</chem>		
Molekulargewicht [g/mol]	1068.73		
Temperatur	130(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoclinic		
Raumgruppe	P2 ₁ /n		
Zellkonstante	$a = 17.938(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.	
	$b = 13.754(9)$ Å	$\beta = 94.553(16)^\circ$.	
	$c = 21.423(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.	
Volumen	5269(6) Å ³		
Z	4		
Dichte (berechnet)	1.347 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	1.154 mm ⁻¹		
F(000)	2208		
Kristallgröße	0.490 x 0.480 x 0.030 mm ³		
Theta-Bereich	1.426 bis 27.877°.		
Indexbereich	-23<=h<=22, -18<=k<=18, -28<=l<=27		
Zahl der gemessenen Reflexe	43097		
Zahl der unabhängigen Reflexe	12394 [R(int) = 0.2761]		
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.4 %		
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente		
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.6616		
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²		
Reflexe / Restraints / Variabel	12394 / 0 / 570		
Goodness-of-fit on F ²	0.838		
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.1099, wR2 = 0.2223		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2977, wR2 = 0.2915		
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.783 und -1.108 e.Å ⁻³		

Tab. A. 24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K20-3(SbF₆)**

Probenbezeichnung	j2561s	
Summenformel	<chem>C46H99Cu3F18N21O4Sb3</chem>	
Molekulargewicht [g/mol]	1908.33	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zellkonstante	$a = 14.9162(18)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 19.382(3)$ Å	$\beta = 94.294(3)^\circ$.
	$c = 31.424(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	9059.3(19) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.399 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.654 mm ⁻¹	
F(000)	3824	
Kristallgröße	0.37 x 0.26 x 0.20 mm ³	
Theta-Bereich	1.24 bis 27.88°.	
Indexbereich	-18<=h<=19, -25<=k<=25, -41<=l<=41	
Zahl der gemessenen Reflexe	85448	
Zahl der unabhängigen Reflexe	21612 [R(int) = 0.1180]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.7333 und 0.5797	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	21612 / 0 / 884	
Goodness-of-fit on F ²	0.838	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1071	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1483, wR2 = 0.1311	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.715 und -0.477 e.Å ⁻³	

Tab. A. 25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K21-(BPh₄)**

Summenformel	C ₄₂ H ₆₁ BCuN ₇ S	
Molekulargewicht [g/mol]	770.39	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Zellkonstante	a = 11.1039(7) Å	α = 103.3980(10)°.
	b = 12.2233(8) Å	β = 90.2490(10)°.
	c = 15.8202(10) Å	γ = 96.5610(10)°.
Volumen	2074.0(2) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.234 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.615 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.45 x 0.36 mm ³	
Theta-Bereich	1.32 bis 27.88°.	
Indexbereich	-14<=h<=14, -15<=k<=16, -20<=l<=20	
Zahl der gemessenen Reflexe	19851	
Zahl der unabhängigen Reflexe	9710 [R(int) = 0.0110]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	9711 / 0 / 479	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0302	
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0845	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.52 und -0.34 e.Å ⁻³	

Tab. A. 26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K22-(Cl)**

Summenformel	<chem>C18H41CuN7SCl2</chem>	
Molekulargewicht [g/mol]	522.08	
Temperatur	100(1) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zellkonstante	$a = 12.2614(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.1216(12)$ Å	$\beta = 98.698(7)^\circ$.
	$c = 22.918(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2533.7(6) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.369 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.174 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.28 x 0.08 x 0.03 mm ³	
Theta-Bereich	1.68 bis 27.21°.	
Indexbereich	-15 <= h <= 13, -11 <= k <= 11, -29 <= l <= 29	
Zahl der gemessenen Reflexe	22995	
Zahl der unabhängigen Reflexe	5586 [R(int) = 0.0306]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variabel	4862 / 2 / 261	
Goodness-of-fit on F ²	1.025	
R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0339	
R-Werte (alle Daten)	wR2 = 0.0909	
Restelektronendichte (Max. und Min.)	1.524 und -0.81 e.Å ⁻³	

Tab. A. 27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K23-(Cl)**

Probenbezeichnung	j2759
Summenformel	<chem>C17H45Cl2CuN7O3S</chem>
Molekulargewicht [g/mol]	562.10
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zellkonstante	$a = 13.407(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 8.8073(15)$ Å $\beta = 104.237(4)^\circ$. $c = 23.677(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2709.9(8) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.378 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.111 mm ⁻¹
F(000)	1196
Kristallgröße	0.380 x 0.350 x 0.040 mm ³
Theta-Bereich	1.567 bis 27.877°.
Indexbereich	-17<=h<=17, -11<=k<=11, -31<=l<=31
Zahl der gemessenen Reflexe	24994
Zahl der unabhängigen Reflexe	6465 [R(int) = 0.0778]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.5892
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	6465 / 9 / 313
Goodness-of-fit on F ²	1.019
R-Werte [$ I >2\sigma(I)$]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0930
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0833, wR2 = 0.1074
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.518 und -0.386 e.Å ⁻³

Tab. A. 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K24·(BPh₄)**

Probenbezeichnung	j2857
Summenformel	C ₄₁ H ₅₉ BClCuN ₇ S
Molekulargewicht [g/mol]	791.81
Temperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Zellkonstante	a = 13.992(2) Å α = 90°. b = 11.8832(19) Å β = 91.460(5)°. c = 24.004(4) Å γ = 90°.
Volumen	3989.7(11) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.318 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.706 mm ⁻¹
F(000)	1684
Kristallgröße	0.360 x 0.210 x 0.200 mm ³
Theta-Bereich	1.666 bis 27.878°.
Indexbereich	-18<=h<=15, -13<=k<=15, -31<=l<=31
Zahl der gemessenen Reflexe	37265
Zahl der unabhängigen Reflexe	9528 [R(int) = 0.1351]
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.6535
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe / Restraints / Variabel	9528 / 0 / 478
Goodness-of-fit on F ²	0.966
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0764, wR2 = 0.1880
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1461, wR2 = 0.2222
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.670 und -0.717 e.Å ⁻³