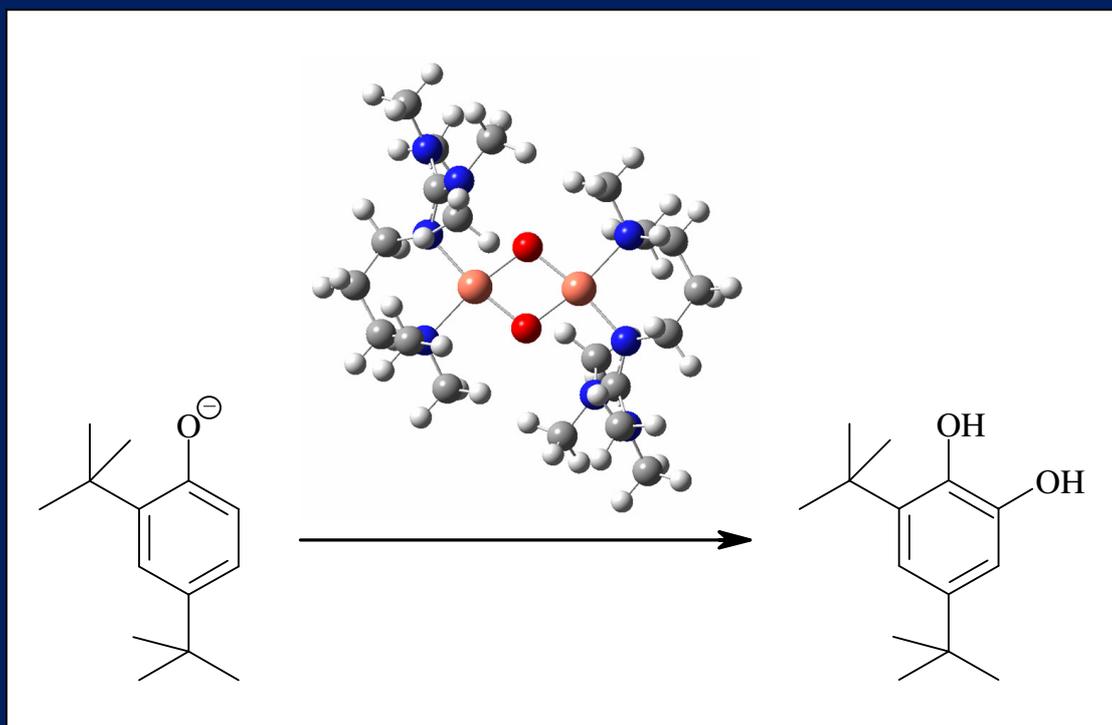


Sauerstoffaktivierung und -übertragung durch Kupfer-Komplexe mit polyfunktionellen Guanidinliganden

Dissertation von

Roxana Haase



Anorganische Chemie

**Sauerstoffaktivierung und -übertragung durch Kupfer-
Komplexe mit polyfunktionellen Guanidinliganden**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von
Roxana Haase
aus Cottbus

Paderborn 2010

Datum der Einreichung: 03.08.2010

Datum der mündlichen Prüfung: 26.08.2010

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Oktober 2006 bis Oktober 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel und Dr. Sonja Herres-Pawlis im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

Plane das Schwierige da, wo es noch leicht ist!
Tue das Große da, wo es noch klein ist!
Alles Schwere auf Erden beginnt stets als Leichtes.
Alles Große auf Erden beginnt stets als Kleines.

von Laotse

Man muss die Zukunft abwarten und die Gegenwart genießen oder ertragen.

Wilhelm von Humboldt

Abstract

Die Nutzung von molekularem Sauerstoff als umweltfreundliches und leicht verfügbares Oxidationsmittel ist in der Industrie von großer Bedeutung. Da dieser jedoch gegenüber organischen Substraten wenig reaktiv ist, werden Aktivatoren benötigt. Die Natur hat für die Sauerstoffaktivierung und -übertragung eine effiziente Lösung in Form eines kupferhaltigen Enzyms, der Tyrosinase, gefunden. Durch die Entwicklung von funktionalen Modellsystemen für das aktive Zentrum der Tyrosinase soll das Funktionsprinzip des biologischen Vorbildes auf technische Prozesse übertragen werden.

Die in Rahmen dieser Arbeit verwendeten biomimetischen Hybridguanidinliganden haben sich für die komplexchemische Modellierung der Tyrosinase als besonders geeignet erwiesen. Der Grund hierfür ist nicht nur in den guten Donoreigenschaften der Guanidinfunktion zu sehen, sondern vor allem in dem freien Koordinationsraum, der durch die kleinere Amin-Funktion geschaffen wird und den Zutritt eines Substrates zum Cu_2O_2 -Zentrum erleichtert. Die außergewöhnliche Hydroxylierungsaktivität dieser hybridguanidinstabilisierten Cu_2O_2 -Komplexe konnte in Studien zum Sauerstofftransfer auf phenolische Substrate belegt werden. Besonders die Überlegenheit der Bis(μ -oxo)-Spezies $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ gegenüber den analogen Bisguanidin- und Bisamin-Systemen $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{TMPDA})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ wurde intensiv untersucht. Durch zahlreiche experimentelle und theoretische Studien konnte gezeigt werden, dass die anfänglich aufgestellte Arbeitshypothese, bei der eine bessere Zugänglichkeit des aktiven Cu_2O_2 -Zentrums mit einer Zunahme der Hydroxylierungsaktivität einhergeht, zutreffend war, wodurch der Kupfer-Sauerstoff-Hydroxylierungschemie neue Perspektiven eröffnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ligandenbibliothek aufgebaut und der Einfluss der Substituenten auf die Bildung und Stabilität der Cu_2O_2 -Spezies und die resultierende Hydroxylierungsaktivität eingehend untersucht.

Des Weiteren konnte mittels kombinierter EXAFS- und Raman-Spektroskopie erstmals ein Bis(μ -oxo)-dikupferkomplex bei Raumtemperatur in einem optisch angeregten Zustand untersucht werden, wodurch neue Erkenntnisse über die Stabilität und Reaktivität dieses Systems erhalten wurden.

Außerdem konnte ein Cu(I)-Hybridguanidin-Komplex identifiziert werden, der aufgrund seiner hervorragenden elektronischen und sterischen Eigenschaften ein funktionales Modellsystem für Typ 1-Kupferzentren darstellt sowie als Kupferkatalysator in der Styrol-ATRP verwendet werden kann.

Abstract

The use of molecular oxygen as an environmentally friendly and readily available oxidant is of great importance for technical applications. Due to the low reactivity of O₂ with organic substrates, activators are required. Nature has found an efficient solution for the oxygen activation and transfer in the form of the copper-containing enzyme tyrosinase. The development of functional model systems for the active site of tyrosinase targets the transfer of the working principle of the natural system to technical processes.

The biomimetic hybridguanidine ligands used in this thesis prove to be particularly suited for the chemical modeling of tyrosinase. As main reason the good donor properties of the guanidine function can be regarded besides the open coordination space that is created by the smaller amine function and facilitates the entry of a substrate to the Cu₂O₂ centre. The exceptional hydroxylation reactivity of hybridguanidine stabilised Cu₂O₂ complexes could be demonstrated in oxygen transfer studies to phenolic substrates. In particular, the superiority of the bis(μ-oxo) species [Cu₂(TMGdmap)₂(μ-O)₂][CF₃SO₃]₂ compared to the analogue bisguanidine and bisamine systems [Cu₂(btm₂gp)₂(μ-O)₂][CF₃SO₃]₂ and [Cu₂(TMPDA)₂(μ-O)₂][CF₃SO₃]₂ has been studied intensively. Numerous experimental and theoretical studies have shown that the initially established working hypothesis, which associated the improved accessibility of the active Cu₂O₂ centre with an increase of the hydroxylation reactivity, was correct, which opens up new perspectives in the copper-oxygen hydroxylation chemistry. In this thesis, a ligand library was constructed and the influence of the substituents on the formation and stability of the Cu₂O₂ species as well as the resulting hydroxylation activity was examined in detail.

Furthermore, by means of combined EXAFS and Raman spectroscopy it was possible to investigate a bis(μ-oxo) dicopper complex at room temperature in an optically excited state for the first time, whereby new insights were obtained regarding the stability and reactivity of this system.

Moreover, a Cu(I)-hybridguanidine complex could be identified which is well suited as functional model system for type 1 copper centres as well as catalyst in the styrene ATRP due to its excellent electronic and steric properties.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich all jenen Menschen bedanken, die meine Forschungstätigkeiten über die Jahre unterstützt und mir bei der praktischen Umsetzung meiner Ideen kompetent zur Seite gestanden haben, wodurch sie entscheidend zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und den großen Freiraum, den er mir bei der Planung und Durchführung meiner Arbeit gewährt hat sowie für die engagierte Unterstützung meiner Forschung durch ausgezeichnete Arbeitsbedingungen.

Mein herzlichster Dank gilt außerdem Frau Dr. Sonja Herres-Pawlis (Universität Dortmund), die mich zu dieser Arbeit angeregt und meine Forschung in jeglicher Hinsicht unterstützt hat. Die ausgezeichnete Betreuung und die vielen wertvollen Anregungen haben zu einigen Lösungen maßgeblich beigetragen. Zudem möchte ich mich auch für die an der Universität Stanford durchgeführten UV/Vis-Messungen und die zahlreichen DFT-Rechnungen bedanken. Nicht nur ihre fachliche, sondern auch ihre persönliche Unterstützung ermöglichte es mir eine äußerst effiziente und produktive Forschung zu betreiben.

Herrn Priv. Doz. Dr. Hans Egold danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Besonders für seine freundliche Unterstützung und seinen hilfreichen Rat, nicht nur in fachlichen Fragen, möchte ich mich bedanken.

Ebenso gilt mein besonderer Dank:

- Herrn Dr. Ulrich Flörke für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und die fachkundigen Auskünfte bei kristallographischen Problemen
- Herrn Dr. Eberhard Bothe und Frau Petra Höfer vom Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie in Mülheim für die elektrochemischen Messungen
- Herrn Dr. Wolfram Meyer-Klaucke am EMBL Hamburg sowie Herrn Dr. Eric Wasinger von der California State University in Chico für die EXAFS-Messungen
- Herrn Pratik Verma (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T.D.P. Stack, Stanford University) für die Aufnahme der ESR-Messungen
- Herrn Peter Freimann (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg) für die TRFA-Messung
- der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Rübhausen am Institut für Angewandte Physik in Hamburg für die Durchführung von Resonanz-Raman-Messungen und Herrn Dr. Stephan Binder für seine hilfreiche Unterstützung bei der Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

- Herrn Tobias Hoppe aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Siegfried Schindler (Universität Gießen) für die Durchführung von Stopped-Flow-Messungen und seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft
- der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Daniel. P. Stack (Stanford University, California) für die gute Zusammenarbeit
- Herrn Artjom Döring aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dirk Kuckling (Universität Paderborn) für die Durchführung der GPC-Messungen
- Herrn Dr. Markus Schürmann (Universität Dortmund) für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen
- Frau Karin Stolte für die Durchführung der zahlreichen NMR-Analysen sowie Herrn Dr. Heinz Weber und Frau Mariola Zukowski für die massenspektrometrischen Analysen

Des Weiteren möchte ich Frau Tanja Beschnitt und Herrn Anton Jesser für die tatkräftige experimentelle Unterstützung im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten danken. Besonderer Dank gilt auch Frau Olga Bienemann und Herrn Alexander Hoffmann für die vielfältige Unterstützung bei praktischen Arbeiten, für die Hilfsbereitschaft und die Schaffung einer höchst angenehmen Arbeitsatmosphäre.

Ramona Wortmann, Dr. Adam Neuba und Enver Akin danke ich sehr herzlich für die freundschaftliche und kreative Atmosphäre, für die stete Hilfsbereitschaft und die mentale Unterstützung, die mir besonders in der Endphase dieser Arbeit sehr geholfen hat.

Der Evonik-Stiftung danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums, ohne dass die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ebenso danke ich dem gesamten Stiftungsteam sowie dem Team von Evonik Perspectives für die interessanten Erfahrungen und die anregenden Gespräche bei den jährlichen Treffen. Ganz besonders bei Frau Ingeborg Gudelj, bei Frau Susanne Peitzmann und bei Frau Silvia Pospischil möchte ich mich für die Herzlichkeit, die stets freundliche Hilfe und Unterstützung bedanken.

Vor allem gilt mein Dank jedoch meiner Mutter Ramona Haase und meiner Schwester Leona Haase, die mich während meines Studiums und meiner Promotion immer unterstützt, mir Freiräume geschaffen und mir stets großes Verständnis und liebevolle Geduld entgegengebracht haben. Ganz besonders meiner Mutter möchte ich für ihren unermüdlischen Einsatz und ihren Zuspruch danken.

Besonderer Dank gilt auch meinem Freund Ray Wöllmer, der mir trotz der anstrengenden Zeit und der wenigen Momente, die wir füreinander hatten, stets mit Liebe, Geduld und Verständnis begegnete und mich zum Lachen brachte, wenn mir nicht zum Lachen zumute war.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Bioanorganische Chemie	1
1.2 Kupfer und Kupferproteine in biologischen Systemen	2
1.2.1 Kupfer in biologischen Systemen	2
1.2.2 Überblick der Kupfer-Proteine in biologischen Systemen	3
1.2.3 Sauerstoffaktivierung durch Kupferproteine	6
1.2.4. Funktion und Struktur der Tyrosinase	7
1.3 Technische Anwendung von Kupfer-Verbindungen in katalytischen Oxidationsprozessen	12
1.4 Biomimetische Modellsysteme für sauerstoffaktivierende Kupfer-Enzyme – Stand der Forschung	15
1.4.1 Reaktion von Cu(I)-Komplexen mit O ₂ zu Cu _x O _y -Verbindungen	15
1.4.2 Einfluss des Ligandendesigns auf die Bildung der Cu ₂ O ₂ -Spezies	19
1.5 Guanidine – Eine neue Klasse biomimetischer Liganden	22
1.5.1 Peralkylierte Guanidinliganden	22
1.5.2 Synthese von Guanidinliganden	24
2. Zielsetzung und Gliederung	27
2.1 Zielsetzung	27
2.2 Gliederung	28

3. Biomimetische Guanidin-Amin-Hybride	32
3.1 Motivation	32
3.2 Entwicklung neuartiger Guanidin-Amin-Hybride	33
4. Strahlungsinduzierte Ladungstransferprozesse in einem raumtemperaturstabilen Bis(μ-oxo)-dikupferkomplex	37
4.1 Untersuchung eines raumtemperaturstabilen Bis(μ -oxo)-Komplexes	37
4.1.1 EXAFS-Messungen	39
4.1.2 Resonanz-Raman-Messungen	42
5. Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe	54
5.1 Synthese von Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexen	54
5.2 Struktur motive von Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexen	54
5.3 Mononukleare Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe	55
5.4 Dinukleare Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe	64
6. Sauerstoffaktivierung durch Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe	71
6.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen	71
6.1.1 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Cu_2O_2 -Spezies von TMGdmap	72
6.1.1.1 DFT- und EXAFS-Untersuchungen	74
6.1.2 Untersuchung der Stabilität und Reaktivität von Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexen	78
6.1.3 Quantifizierung des Grades der Bildung von Cu_2O_2 -Spezies	80
6.1.4 Mechanismus der Reaktion des Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplexes mit FcCOOH	83
6.2 Untersuchung weiterer Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung	85
6.2.1 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften hybridguanidin-stabilisierter Cu_2O_2 -Spezies	85

6.2.2 Stabilität Hybridguanidin-stabilisierter Cu_2O_2 -Spezies	93
6.2.3 Quantifizierung des Grades der Bildung von hybridguanidin stabilisierten Cu_2O_2 -Spezies	97
6.2.4 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften hybridguanidin-stabilisierter Cu/O_2 -Spezies	101
6.2.5 Stopped-Flow-Experimente	103
6.3 Mechanismus der thermischen Zersetzung von Cu_2O_2 -Komplexen	109
7. Theoretische Untersuchung der intra-Guanidin-Verdrillung	115
7.1 Studie zum System $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2\text{O}_2]^{2+}$	115
7.2 Studie zum System $[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$	122
7.3 Vergleich der experimentellen und berechneten IR-Schwingungen der Guanidinsysteme	124
8. Sauerstoffübertragung durch hybridguanidinstabilisierte Bis(μ-oxo)-Komplexe	125
8.1 Untersuchung der Sauerstofftransfereigenschaften von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$	126
8.1.1 Methoden zur Untersuchung der Sauerstofftransfereigenschaften	126
8.2 Untersuchung weiterer Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe auf ihre Fähigkeit zum Sauerstofftransfer	135
8.3 Studien zum katalytischen Sauerstofftransfer	139
9. Charakterisierung von Cu(II)-Catechol- und Cu(II)-Semichinon-Hybridguanidinkomplexen als Intermediate der o-Hydroxylierung von Monophenolen	140
9.1 Synthese der Cu(II)-Catechol- und Cu(II)-Semichinon-Hybridguanidinkomplexe	144
10. Charakterisierung von Bis(μ-OH)-dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen	153
10.1 Synthese von Bis(μ -OH)-dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen	153

10.2 Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Komplexe mit DMEG-Funktion	155
10.3 Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Komplexe mit TMG-Funktion	161
10.4 Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Komplexe mit DPipG-Funktion	166
11. Kupfer-Hybridguanidinkomplexe als Typ-1-Modellsysteme und ihre Anwendung in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation	169
11.1 Ein Kupfer-Hybridguanidinkomplexpaar als funktionales Typ-1-Modellsystem	169
11.2 Synthese von redoxaktiven Kupfer-Hybridguanidinkomplexen	171
11.3 Kupfer-Hybridguanidinkomplexe in Atomtransfer-Radikalpolymerisation	176
12. Zusammenfassung und Ausblick	182
13. Experimenteller Teil	187
13.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Reaktionsapparaturen	187
13.2 Chemikalien	187
13.3 Analytische und spektroskopische Messmethoden	188
13.4 Synthese und Charakterisierung der Hybridguanidinliganden	195
13.4.1 Darstellung der Vilsmeier-Salze	195
13.4.2 Darstellung der Hybridguanidinliganden	196
13.4.3 Liganden-Resynthese	209
13.5 Synthese und Charakterisierung der Kupfer-Hybridguanidin-Komplexe	210
13.5.1 Darstellung der Kupfer(I)-Salze	210
13.5.2 Darstellung von Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexen	211
13.5.3 Darstellung von Kupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen	215
13.5.5 Darstellung von Kupfer(II)-Catecholat-Komplexen	216
13.5.4 Darstellung von Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen	218

14. Literaturverzeichnis	224
Publikationen	236
Konferenzbeiträge	237
Anhang	239

Abkürzungsverzeichnis

A	Amin
äq	äquatorial
Äquiv	Äquivalent
av	Mittelwert
btmgp	1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethyl)guanidino-propan
^t Bu	tert-Butal
Cys	Cystein
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
δ	chemische Verschiebung (NMR)
<i>d</i>	Dublett (NMR)
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
G bzw. gua	Guanidin
His	Histidin
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
<i>m</i>	Multiplett (NMR), mittel (IR)
mM	Millimol
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Met	Methionin
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MMCT	Metal to Metal Charge Transfer
NHE	Normalwasserstoffelektrode
ν	Valenz- bzw. Streckschwingung (IR)
Ph	Phenyl
qu	Chinolin-Rest (engl.: quinoline)
R	Alkylrest
ρ	Strukturparameter
<i>s</i>	Singulett (NMR), stark (IR)
Sp	Spacer
<i>t</i>	Triplett (NMR)
<i>vs</i>	sehr stark (IR)
<i>vw</i>	sehr schwach (IR)
<i>w</i>	schwach (IR)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie

Ligandenverzeichnis

L1.1	DMEGdmae	L3.1	TEGdmae
L1.2	DMEGdmap	L3.2	TEGdmap
L1.3	DMEGdeae	L3.3	TEGdeae
L1.4	DMEGdeap	L3.4	TEGdeap
L1.5	DMEGd ⁱ pae	L3.5	TEGpyre
L1.6	DMEGpyre	L3.6	TEGpyrp
L1.7	DMEGpyrp	L4.1	DPipGdmae
L2.1	TMGdmae	L4.2	DPipGdmap
L2.2	TMGdmap	L4.3	DPipGdeap
L2.3	TMGdeae	L5.1	DMorphGdmap
L2.4	TMGdeap	L6.1	MorphDMGdmap
L2.5	TMGd ⁱ pae	L6.2	MorphDMGdeap
L2.6	TMGpyre		
L2.7	TMGpyrp		

Komplexverzeichnis

- K1** [Cu(DMEGdⁱpae)I]
K2 [Cu(TMgdⁱpae)I]
K3 [Cu(TMgdmap)I]
K4 [Cu(DMEGdmae)I]
K5 [Cu(DMEGdmae)₂][(CF₃SO₃)₂]
K6 [Cu₂(TMgdmap)₂I₂]
K7 [Cu₂(DPipGdmae)₂I₂]
K8 [Cu₂(DMEGdmap)₂][(CF₃SO₃)₂]
K9 [(DMEGdmap)Cu^{II}(DBCat)]
K10 [(TMgdmap)Cu^{II}(DBCat)]
K11 [(DMorphGdmap)Cu^{II}(DBCat)]·H₂O·THF
K12 [Cu₂(μ-OH)₂(DMEGdmae)₂]I₂
K13 [Cu₂(μ-OH)₂(DMEGdmae)₂][(CF₃SO₃)₂]
K14 [Cu₂(μ-OH)₂(DMEGdmae)₂][(SbF₆)₂]
K15 [Cu₂(μ-OH)₂(DMEGdmae)₂][(PF₆)₂]
K16 [Cu₂(μ-OH)₂(TMGdmae)₂]I₂
K17 [Cu₂(μ-OH)₂(TMGdmae)₂][(CF₃SO₃)₂]
K18 [Cu₂(μ-OH)₂(TMGdeae)₂]Cu₂I₄
K19 [Cu₂(μ-OH)₂(TMgdmap)₂]CuI₃
K20 [Cu₂(μ-OH)₂(DPipGdmae)₂][(CF₃SO₃)₂]
K21 [Cu₂(μ-OH)₂(DPipGdmae)₂][(SbF₆)₂]
K22 [Cu₂(μ-OH)₂(DPipGdmae)₂][(PF₆)₂]
K23 [Cu(TMgqu)₂][PF₆]
K24 [Cu(TMgqu)₂][(CF₃SO₃)₂]
K25 [Cu(TMgqu)₂][(PF₆)₂]
K26 [Cu(TMgqu)₂][(CF₃SO₃)₂]·MeCN

1. Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Die Bioanorganische Chemie hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte zu einem eigenständigen interdisziplinären Forschungszweig der klassischen Anorganischen Chemie entwickelt. Der rasche Fortschritt auf diesem Gebiet ist dabei hauptsächlich der Bereitstellung apparativer Nachweis- und Untersuchungsverfahren durch die Physik zu verdanken, aber auch Einflüsse aus der (Mikro-)Biologie, Physiologie, Pharmazie, Toxikologie und Medizin leisteten dazu einen Beitrag. Die Bioanorganische Chemie beschäftigt sich in erster Linie mit der Untersuchung und Strukturaufklärung von Metalloproteinen, die etwa 50 % aller heute bekannten Enzyme ausmachen, wobei sie sich verschiedene physikalische und spektroskopische Methoden (z.B. XAS, EXAFS, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, UV/Vis-, ESR-, NMR-Spektroskopie, etc.) zunutze macht. Ein weiterer Fokus richtet sich auf die Entwicklung von Modellkomplexen für die aktiven Zentren von Metalloproteinen, die darauf abzielt, das Funktionsprinzip der Enzyme auf kleine Modellmoleküle zu übertragen und für technische Anwendungen nutzbar zu machen. Die Modellkomplexe sollen sowohl die Struktur (strukturelle Modelle) als auch die Funktion des aktiven Zentrums (funktionale Modelle) imitieren.^[1,2] Die systematische Erforschung dieser Modellkomplexe liefert Erkenntnisse über die strukturellen Eigenschaften und die Funktionsweise der Metalloenzyme und lässt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu, woraus sich bestenfalls eine Synthesestrategie für hochwirksame bioinspirierte Katalysatoren ableiten lässt. Bei dem von Wieghardt, Holm und Ibers entwickelten „Konzept der Modellkomplexe“ werden zwei Arten von Modellkomplexen, die replikativen und die spekulativen, unterschieden. Replikative Modellkomplexe geben die koordinative Umgebung des Metalls eines strukturell charakterisierten Metalloproteins möglichst exakt wider.

Falls keine genauen Strukturinformationen über die koordinative Umgebung des Metalls bekannt sind, können postulierte Strukturen mithilfe von spekulativen Modellkomplexen überprüft und chemische sowie physikalische Eigenschaften von bioanorganischen Systemen nachgeahmt werden.^[2-4]

Die vorliegende Arbeit aus dem Bereich der Bioanorganischen Chemie beschreibt die Synthese und Charakterisierung von biomimetischen Modellkomplexen für das Kupfer-Enzym Tyrosinase auf Basis polyfunktioneller Guanidin-Liganden.

1.2 Kupfer und Kupferproteine in biologischen Systemen

1.2.1 Kupfer in biologischen Systemen

Kupfer ist ein essentielles Spurenelement und Bestandteil einer Reihe lebenswichtiger Metalloproteine. Die Gesamtmenge an Kupfer im menschlichen Körper beträgt ca. 150 mg bei einem Erwachsenen, womit Kupfer das dritthäufigste Spurenelement nach Zink und Eisen darstellt. Genetisch bedingte Störungen des Kupferstoffwechsels führen zu Erkrankungen wie Morbus Wilson (Störung der primären Kupfer-Speicherfunktion durch Caeruloplasmin), dem Menke'schen „Kraushaar“-Syndrom (Störung des intrazellulären Kupfertransports) oder ALS (amyotropische Lateralsklerose, neurodegenerative Erkrankung durch Defekte in der CuZn-Superoxid-Dismutase). Während lösliche Kupferverbindungen für den Menschen und andere höhere Organismen nur mäßig giftig sind, stellen sie für niedrigere Organismen (Algen, Kleinpilze, Bakterien) bereits in geringen Mengen ein starkes Gift dar.^[1,5]

Kupfer ist das einzige Metall der 3d-Reihe, das einen relativ stabilen +1-Oxidationszustand aufweist. Aufgrund der fehlenden Ligandenfeldstabilisierungsenergie ist das Cu(I)-Ion (d^{10}) bezüglich seiner Koordinationszahl und -geometrie recht flexibel, Cu(I)-Komplexe treten daher in zahlreichen Geometrien auf. Neben den häufig vertretenen tetraedrischen oder trigonal-pyramidalen Cu(I)-Komplexen (KZ = 4) sind auch trigonal-planare (KZ = 3) sowie lineare (KZ = 2) Cu(I)-Komplexe bekannt. Cu(I)-Ionen bevorzugen Liganden mit weichen Donorfunktionen (P-, S-Donoren), während sich Cu(II)-Ionen vorwiegend mit harten Liganden (N-, O-Donoren) umgeben. Cu(II)-Komplexe weisen meist eine quadratisch-

planare (KZ = 4), quadratisch-pyramidale (KZ = 5, Ligand in axialer Position ist nur schwach gebunden) oder verzerrt oktaedrische (KZ = 6, Jahn-Teller-Effekt) Koordinationsgeometrie auf.^[5]

1.2.2 Überblick der Kupfer-Proteine in biologischen Systemen

Kupferproteine besitzen in natürlichen Organismen vielfältige Aufgaben und lassen sich bezüglich ihrer Funktion in reine Elektronenübertragungs-Proteine und in Systeme, die mit O₂ oder dessen Metaboliten wechselwirken, unterteilen.

Des Weiteren werden bei den Kupferproteinen anhand der Struktur der Kupferzentren (Geometrie, Liganden) und der damit verbundenen spektroskopischen Charakteristika drei Typen von biologischen Kupferzentren unterschieden, die als „klassische“ Kupferzentren bezeichnet werden (Tab. 1):^[1]

- Typ 1: „blaue“ Kupferzentren (vgl. Kap. 11)
- Typ 2: normales „nichtblaues“ Kupfer
- Typ 3: Kupfer-Dimere

Daneben gibt es noch die so genannten „nicht-klassischen“ Kupferzentren: Typ(2+3)-Trimere, Cu_A-Zentren und Metallothionein-Cu-Zentren (Tab. 2).^[6,7]

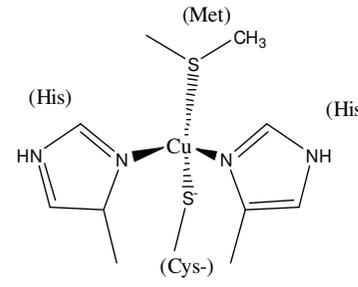
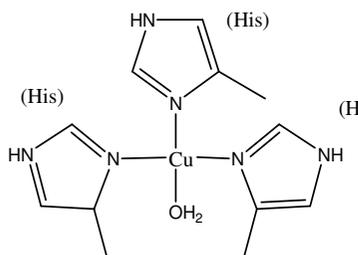
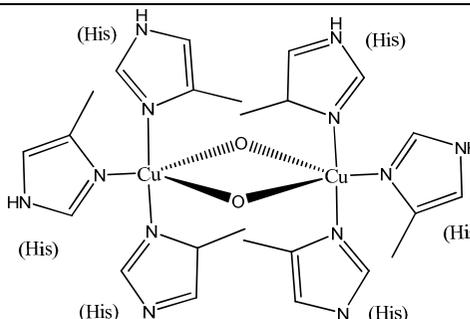
	Typische Koordinationsgeometrie	Beispiele, Funktion, Struktur	Spektroskopische Charakteristik
Typ 1		<p>„blaue“ Kupferzentren Plastocyanin, Azurin, Nitrit-Reduktase Funktion: reversible Elektronenübertragung: $\text{Cu}^{\text{II}} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{I}}$ Struktur: stark verzerrter Polyeder („3+1“-Koordination).</p>	<p>Oxydierte Cu(II)-Form: intensiver LMCT-Übergang bei 600 nm, $\epsilon > 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\text{S}^-(\text{Cys}^-) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$), schwache $^{63,65}\text{Cu}$-Hyperfeinkopplung und g-Anisotropie, Cu(II)→S(Cys)- Spindelokalisation</p>
Typ 2		<p>Normales „nichtblaues“ Kupfer Amin-Oxidase, Galactose-Oxidase, (CuZn)-Superoxid-Dismutase, Cytochrom-c-Oxidase Funktion: O₂-Aktivierung im Zusammenwirken mit organ. Coenzymen aus dem Cu(I)-Zustand Struktur: weitgehend planar mit schwacher zusätzlicher Koordination (Jahn-Teller-Effekt für Cu(II))</p>	<p>Cu(II): typische schwache Absorption („normales“ optisches Verhalten, d-d-Übergänge, $\epsilon < 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), normales ESR</p>
Typ 3		<p>Kupfer-Dimere Hämocyanin, Tyrosinase Funktion: O₂-Transport und -Aktivierung Struktur: (verbrücktes) Dimer, Cu...Cu-Abstand $\geq 360 \text{ pm}$</p>	<p>Nach O₂-Aufnahme: intensive LMCT-Übergänge ($\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$) bei 350 und 600 nm ($\epsilon \approx 20000$ und $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), ESR-inaktive Cu(II)-Form wegen antiferromagnetisch gekoppelter d⁹-Zentren</p>

Tabelle 1.1: Klassische Kupferzentren in biologischen Systemen^[1]

	Typische Koordinationsgeometrie	Beispiele, Funktion, Struktur	Spektroskopische Charakteristik
Typ(2+3)-Trimere		<p>Ascorbat-Oxidase, Laccase Funktion: O₂-Aktivierung für die Oxidase-Funktion Struktur: dreikernige Kupferzentren</p>	<p>Intensive LMCT-Übergänge (O₂²⁻ → Cu(II)), normales ESR</p>
Cu_A		<p>N₂O-Reduktase, Cytochrom-c-Oxidase Funktion: reversible Elektronenübertragung Struktur (Oxidierter Zustand): zweikernige (Cystein-verbrückte) Kupferzentren, gemischtvalenter Cu^{+1.5}-Cu^{+1.5}-Zustand, verzerrt tetraedrische Koordination beider Cu-Atome, Cu-Cu-Abstand 240-250 pm</p>	<p>Absorption im nahen Infrarotbereich (MMCT-Übergang), Sieben-Linien EPR-Signal aufgrund der Spindelokalisation</p>
Metallo-thionein-Cu	<p>Diverse Zentren, die ein- oder mehrkernig (Cluster) sein können.</p>	<p>Metallothioneine, Phytochelatine, Cu-Transport- ATPase Funktion: Regulations-, Speicher- und Transportfunktionen Struktur: enthält cysteinreiche Bindungsstellen</p>	<p>keine Angaben</p>

Tabelle 1.2: Nicht-klassische Kupferzentren in biologischen Systemen^[6,7]

1.2.3 Sauerstoffaktivierung durch Kupferproteine

Kupferproteine, die in der Lage sind Sauerstoff zu aktivieren, fungieren als Oxidasen, Monooxygenasen oder Dioxygenasen und sind an einer Vielzahl elementarer Stoffwechselprozesse beteiligt. Typische Vertreter der Oxidasen sind die Amin- und Galactose-Oxidase sowie die Laccase, Ascorbat-Oxidase, Cytochrom-c-Oxidase und das Caeruloplasmin. Als Beispiele für Mono- bzw. Dioxygenasen sind die Dopamin- β -Hydroxylase, die Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase und die Quercetin-2,3-dioxygenase zu nennen.^[7-10]

Weitere wichtige Vertreter sauerstoffaktivierender Kupferproteine stellen die Catechol-Oxidase, das Hämocyanin und die Tyrosinase dar,^[7,11-16] deren molekularer Aufbau mit Hilfe der Proteinkristallographie entschlüsselt wurde.^[17,19] Wie erwartet enthalten alle drei Proteine weitgehend identische aktive Zentren, die aus zwei kooperierenden Kupferzentren (verbrücktes Dimer) bestehen, die jeweils trigonal von drei Histidin-Resten koordiniert werden. Die reversible Anbindung des Sauerstoffs an die beiden Cu-Zentren erfolgt hierbei im Sinne einer oxidativen Addition, die zur Bildung einer Peroxid-Spezies führt. Trotz struktureller und spektroskopischer Gemeinsamkeiten unterscheiden sich Catechol-Oxidase, Hämocyanin und Tyrosinase deutlich in ihren physiologischen Funktionen, was auf den Einfluss der Proteinmatrix um das aktive Zentrum zurückzuführen ist. Die Catechol-Oxidase ist ein allgegenwärtiges Pflanzen-Enzym und katalysiert die Oxidation von *o*-Catecholen zu den korrespondierenden *o*-Chinonen (Diphenolase), während das Hämocyanin als Sauerstofftransportprotein in der Hämolymphe von Arthropoden (Gliederfüßer: Spinnen, Krebse, etc.) und Mollusken (Weichtiere: Schnecken, Tintenfische, etc.) fungiert. Die Tyrosinase ist dagegen für die Hydroxylierung von Monophenolen zu *o*-Catecholen (Monophenolase) sowie für die Oxidation von *o*-Catecholen zu *o*-Chinonen (Diphenolase) verantwortlich. Tyrosinase kommt in allen Organismen vor und stellt ein Schlüsselenzym der Melanin-Biosynthese (Abb. 1.1) dar, bei der sie die Oxidation von Tyrosin zu Dopa und die Dehydrierung von Dopa zu Dopachinon katalysiert. Das Dopachinon wird in darauf folgenden tyrosinaseunabhängigen Schritten zu Indol-5,6-chinon umgesetzt, welches dann zu Melanin polymerisiert.^[1] Ist die Tyrosinaseaktivität gehemmt oder fehlt das Enzym ganz, hat dies eine Störung der Pigmentierung in Haut, Haaren und Federn zur Folge (Albinismus). Des Weiteren ist Tyrosinase an Bräunungsprozessen von Obst und der Biosynthese wichtiger Hormone und Neurotransmitter (z.B. Adrenalin) beteiligt.^[1,7,11]

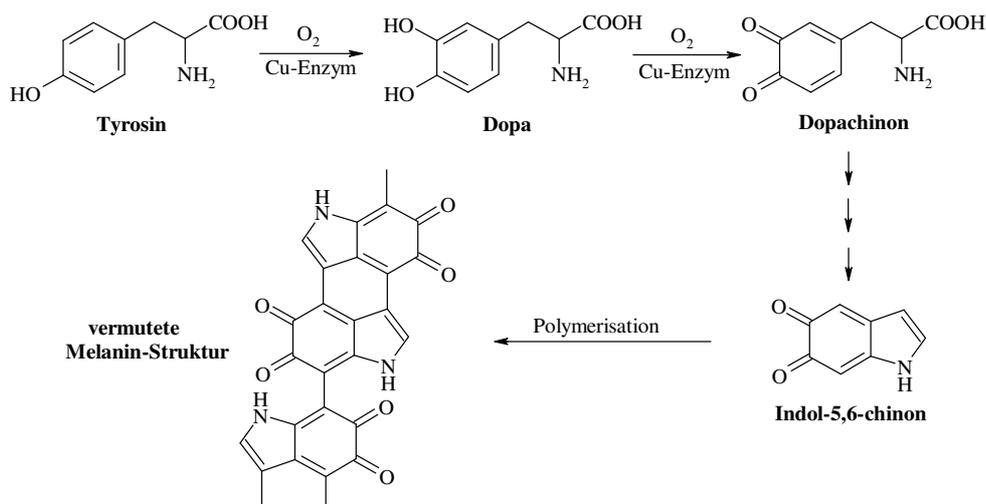


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Melaninsynthese in Anlehnung an Literatur [1]

1.2.4. Funktion und Struktur der Tyrosinase

Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet sind immer noch keine mechanistischen Details zur *o*-Hydroxylierung von Monophenolen sowie der nachfolgenden Zweielektronen-Oxidation zu *o*-Chinonen bekannt. Die enzymatische Reaktion ist sehr komplex und beinhaltet viele fundamentale katalytische Prozesse, die zudem noch durch signifikante Nebenreaktionen, wie die nichtenzymatische Transformation von *o*-Chinon-Produkten zu Melanin-Pigmenten, überlagert werden.^[20] Mit der Strukturaufklärung der Tyrosinase aus *Streptomyces castaneoglobisporus* (sTy) durch Matoba et al.^[19] konnte erstmals ein Einblick in die Proteinstruktur erhalten werden, eine eindeutige Klärung des Mechanismus der *o*-Hydroxylierung von Monophenolen war dennoch nicht möglich. In den letzten Jahren wurden bereits etliche Reaktionsmechanismen postuliert, die sich jedoch in einigen kritischen Punkten unterscheiden. Ein allgemeiner Reaktionsmechanismus, der in seinen wesentlichen Punkten mit den anderen postulierten Mechanismen übereinstimmt,^[7,19,21-26] ist in Abbildung 1.2 durch den Vorschlag von Itoh und Fukuzumi gegeben.^[20]

Ausgangspunkt dieses Katalysezyklus stellt die *desoxy*-Form der Tyrosinase dar, die im ersten Schritt molekularen Sauerstoff unter Bildung eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Cu(II)-Cu(II)}$ -Dimers bindet. Durch die Deprotonierung des Substrates (Monophenol; als Base fungiert hierbei ein Histidin) wird im darauf folgenden Schritt dessen Koordination an ein Kupfer-

zentrum der Oxy-Form über das Sauerstoffatom des Phenolats ermöglicht. Anschließend nähert sich ein *o*-Kohlenstoffatom des Substrates dem Peroxid-Ion, woraufhin eines der beiden Peroxid-Sauerstoffatome unter gleichzeitiger Spaltung der O–O-Einfachbindung auf das *o*-Kohlenstoffatom übertragen wird.

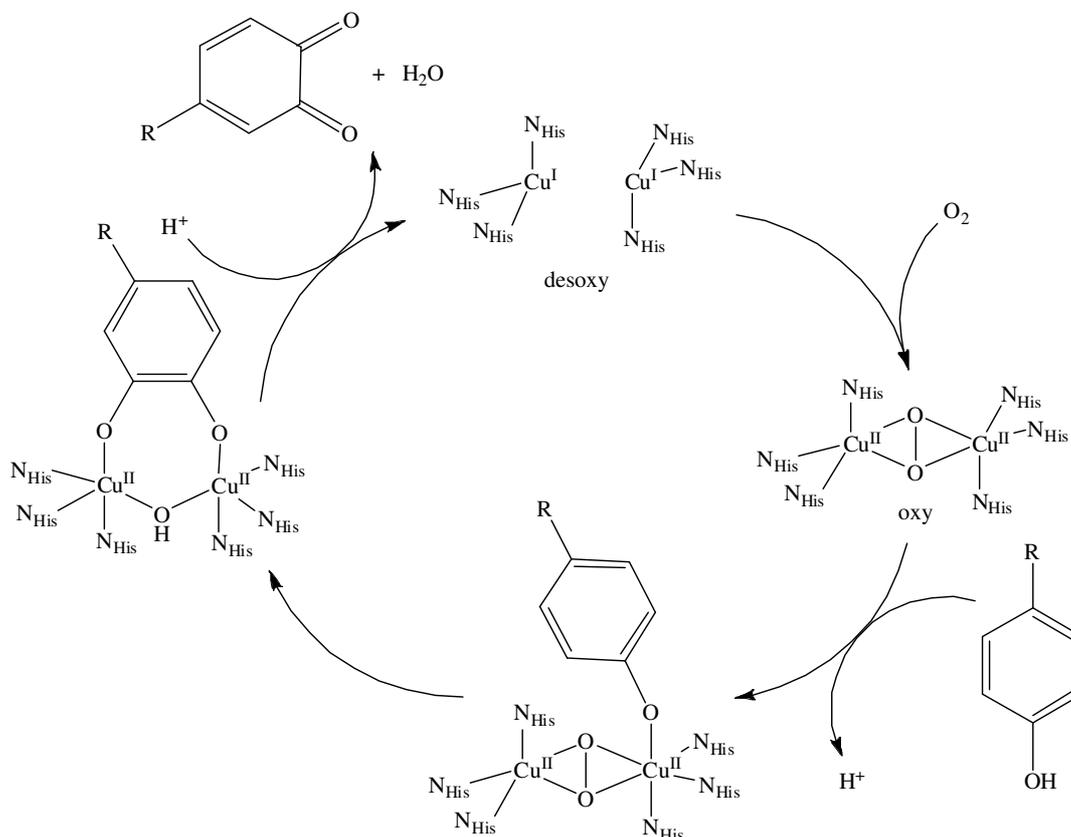


Abb. 1.2: Katalysezyklus der Tyrosinase in Anlehnung an Literatur [20]

Die Triebkraft dieser Monooxygenase-Reaktion ist die Bildung eines stabilen Intermediates, in dem das übertragene Sauerstoffatom des *o*-Diphenolats (Catechol) weiterhin an das zweite Kupferzentrum gebunden ist. Für die Bildung dieses Catechol-verbundenen Kupfer-Dimers muss das Substrat am *o*-Kohlenstoffatom deprotoniert werden, wobei hier das zweite Sauerstoffatom des Peroxids als Base fungiert. Durch die nachfolgende Übertragung von zwei Elektronen wird das Catechol schließlich zum Chinon oxidiert und die *desoxy*-Form der Tyrosinase regeneriert.

Über die dargestellten Reaktionsschritte des Katalysezyklus herrscht dabei kein Konsens. Besonders die Frage nach der hydroxylierenden Spezies (μ - η^2 : η^2 -Peroxo- oder Bis(μ -oxo)-Spezies) sowie nach der Struktur des Catechol-Intermediats wird derzeit in der Literatur

kontrovers diskutiert. Zur Beantwortung der ersten Frage ist zu klären, wann die Spaltung der O–O-Bindung erfolgt: vor (Abb. 1.3a), gleichzeitig mit (Abb. 1.3b) oder nach (Abb. 1.3c) dem Angriff des Sauerstoffs auf den aromatischen Ring.^[7] Die Tatsache, dass in biologischen Typ 3-Kupferzentren bisher nur die $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Bindungsform nachgewiesen werden konnte,^[19,27-29] legt eine konzertierte O–O-Bindungsspaltung und O–C-Bindungsbildung nahe, da der Angriff hierbei im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion durch das Peroxid erfolgen würde. Dieser konzertierte Mechanismus entspricht auch den Annahmen von Itoh und Fukuzumi sowie von Matoba et al. Weitere Belege lieferten Casella et al. durch kryoenzymatische Studien an dem ternären Komplex-System Tyr/O₂/3,5-Difluorophenol sowie Casella et al. und Itoh et al. durch Studien an Modellkomplexen.^[19,20,30-32]

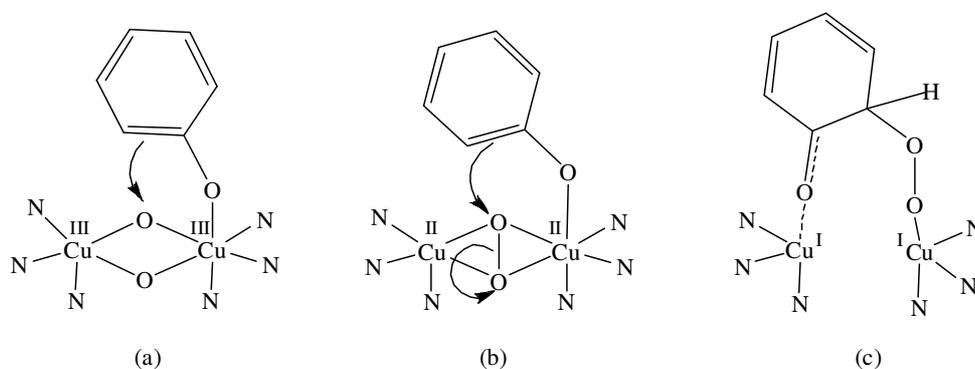


Abb. 1.3: Mögliche Reaktionsmechanismen der Oxygenierung von Phenolen durch Cu₂O₂-Spezies in Anlehnung an Literatur [7], O–O-Bindungsbruch (a) vor, (b) konzertiert mit oder (c) nach dem Angriff auf den aromatischen Ring

Kürzlich konnte jedoch durch Mirica et al. gezeigt werden, dass bei sehr tiefen Temperaturen eine Isomerisierung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Komplexes zum korrespondierenden Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplex auch schon vor der Sauerstofftransferreaktion durch den Angriff eines Phenolats induziert werden kann.^[23,33] Zudem konnten weitere Bis(μ -oxo)-Komplexe mit einer Tyrosinase-ähnlichen Hydroxylierungsaktivität synthetisiert werden, weshalb auch die erste Möglichkeit (Abb. 1.3a) in Betracht gezogen werden muss.^[30,34,75] Eine Reaktion, bei der die O–O-Bindungsspaltung erst nach dem Angriff auf den aromatischen Ring erfolgt, würde hingegen zu einer Aryl-Peroxo-Zwischenstufe führen, die dann zum Chinon weiterreagiert.

Der intermediär gebildete Catechol-Dikupfer-Komplex, aus dem anschließend das *o*-Chinon freigesetzt wird, wurde bisher meist als symmetrische Spezies angesehen, bei dem die beiden Cu(II)-Atome verbrückend vom Catechol-Liganden ($\eta^1:\eta^1$ -Geometrie, vgl. Abb. 1.2) koordiniert werden.^[7,19,20] Neueste Untersuchungen liefern jedoch vermehrt Hinweise darauf, dass es sich bei dem Intermediat der Hydroxylierungsreaktion um einen Catechol-Dikupfer-Komplex mit einem asymmetrisch gebundenen Catechol-Liganden ($\eta^2:\eta^1$ -Geometrie, Abb. 1.4) handelt.^[21-26]

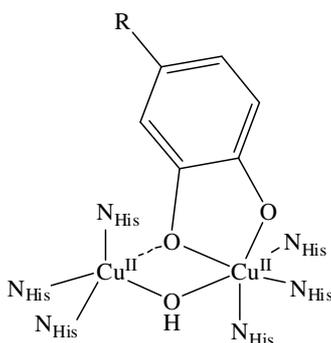


Abb. 1.4: Mögliches Intermediat der Hydroxylierungsreaktion

Des Weiteren werden auch radikalische Reaktionswege für die Tyrosinase diskutiert. Als Beispiel sei hier der von Yoshizawa et al. auf der Basis von QM/MM-Rechnungen vorgeschlagene radikalische Mechanismus (Abb. 1.5) genannt. Hierbei erfolgt die O–O-Dissoziation durch Übertragung eines Elektrons vom koordinierten Phenolat, wobei sich ein Phenoxy- und ein $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{OH})\text{O}]$ -Radikal bilden. Die anschließende Rekombination der beiden Radikale führt zur Ausbildung der C–O-Bindung in *ortho*-Position des Aromaten, der im nächsten Schritt die Abstraktion des *o*-Wasserstoffatoms sowie die radikalische Reduktion des Kupfers folgen. Im Gegensatz zu den oben vorgestellten Mechanismen gehen Yoshizawa et al. von einer $\mu\text{-}\eta^1:\eta^2$ -Hydroperoxo-Dikupfer(II)-Form der Tyrosinase aus, die sich aus der $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Form durch Koordination des Phenol-Substrates an das Kupfer-Zentrum bildet.^[35]

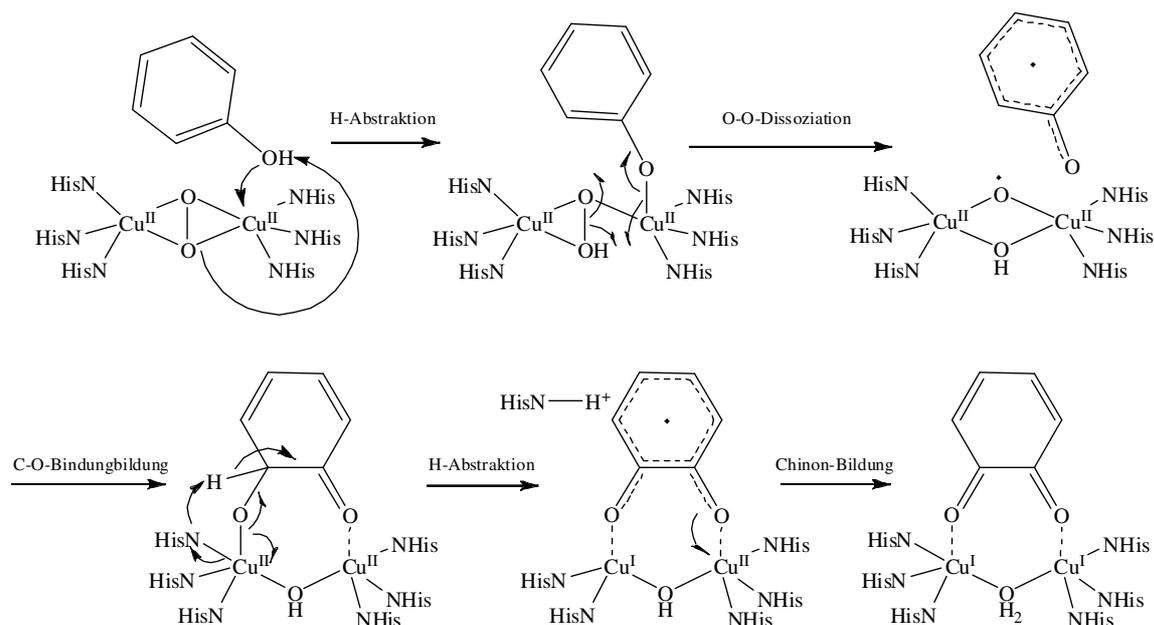


Abb. 1.5: Möglicher radikalischer Reaktionsmechanismus der Oxygenierung von Phenolen durch Cu_2O_2 -Spezies in Anlehnung an Literatur [35]

Einen Einblick in die Struktur und Funktion von Kupferproteinen lässt sich auch durch die Cokristallisation der Proteine mit Substraten oder Substratanaloga (Inhibitoren etc.) erhalten. Ein Beispiel hierfür stellen die Kristalle der Tyrosinase aus *Streptomyces castaneoglobosporus* (sTy) dar, die durch Cokristallisation mit dem Caddie-Protein ORF378 (ORF = open reading frame) von Matoba et al. gewonnen wurden.^[19] Neben der *oxy*-Form (Abb. 1.6) konnten auch die zwei *met*-Formen von sTy – *metI* und *metII* – sowie die *desoxy*-Form strukturell charakterisiert werden, wodurch nun alle relevanten Intermediate des Katalysezyklus der Tyrosinase bekannt sind. Die *desoxy*-Form enthält zwei Kupfer(I)-Zentren (CuA und CuB), die jeweils durch drei Histidinreste koordiniert sind und kann molekularen Sauerstoff unter Bildung der *oxy*-Form binden. Die beiden *met*-Formen weisen zwei Kupfer(II)-Zentren auf, die über ein bzw. zwei Wasser- bzw. Hydroxid-Liganden verbrückt sind. Das Caddie-Protein (blau, Abb. 1.6) nimmt dabei jeweils den freien Koordinationsraum oberhalb des Cu_2O_2 -Zentrums ein. Interessanterweise dehnt sich ein Tyrosin-Rest (Y98) des Caddie-Proteins genau in die Substratbindungstasche der Tyrosinase aus und suggeriert damit eine ähnliche Orientierung wie ein gebundenes Substrat. Die strukturelle Charakterisierung dieser Caddie-Protein-gebundenen Form ermöglicht es, somit einen Rückschluss auf die Koordination von Monophenolen zu ziehen.^[19,20]

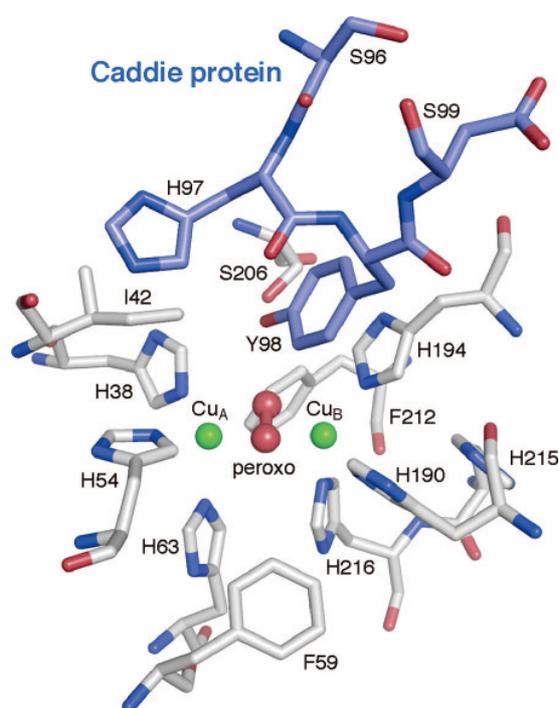


Abb. 1.6: Aktives Zentrum von sTy in der *oxy*-Form mit Caddie-Protein ORF378 (blau)^[20]

1.3 Technische Anwendung von Kupfer-Verbindungen in katalytischen Oxidationsprozessen

In technischen Prozessen werden Kupferverbindungen schon seit langer Zeit als Katalysatoren genutzt. Als wichtige Anwendungsbeispiele sind hierbei die Synthesen von Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) (**PPO**), Trimethyl-1,4-benzochinon (**TMQ**) und Polystyrol (**PS**) zu nennen.

PPO-enthaltende Kunststoffe zeichnen sich durch hohe mechanische Festigkeit, gute Schlagzähigkeit, besonders gute Formstabilität auch bei erhöhten Temperaturen sowie durch absolute Hydrolysestabilität und sehr geringe Feuchtigkeitsaufnahme aus, was sie für ein breites Anwendungsfeld nutzbar macht. Die Synthese von technisch relevantem PPO erfolgt durch oxidative Kupplung von 2,6-Dimethylphenol (DMP). Als Katalysator dient hierbei ein Cu(I)-Amin-Komplex, der in Anwesenheit von Sauerstoff *in situ* mit DMP umgesetzt wird. Durch oxidative Kupplung von DPM entsteht nach n Reaktionsschritten PPO (Abb. 1.7).^[36]

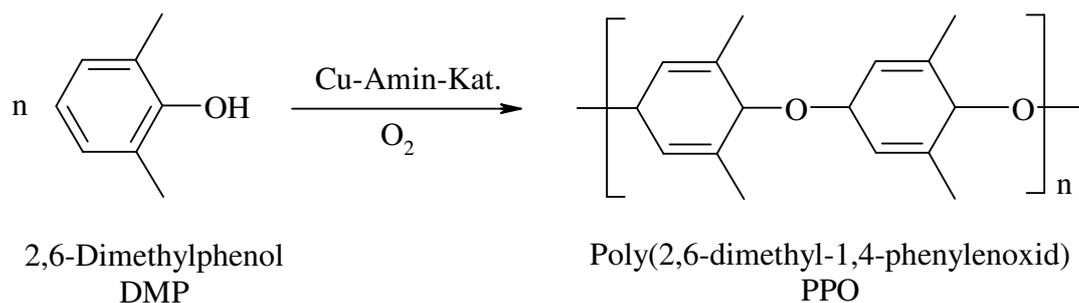


Abb. 1.7: Polymerisation von DMP

Trimethyl-1,4-benzochinon (**TMQ**) stellt ein Schlüsselintermediat für die technische Herstellung von Vitamin E dar und ist daher von großer Bedeutung für die pharmazeutische und kosmetische Industrie sowie für die Lebensmittelbranche. Als Katalysatoren für die Herstellung von TMQ werden Kupfer-Verbindungen eingesetzt, die *in situ* aus Cu(II)-Salzen und N-Donor-Liganden entstehen. Die resultierende katalytisch aktive Cu(II)-Spezies wird dann in Anwesenheit von Sauerstoff mit 2,3,6-Trimethylphenol (TMP) umgesetzt, welches anschließend zum TMQ oxidiert. Das erhaltene Chinon (TMQ) kann nachfolgend in weiteren Reaktionsschritten zum Vitamin E umgesetzt werden (Abb. 1.8).^[37]

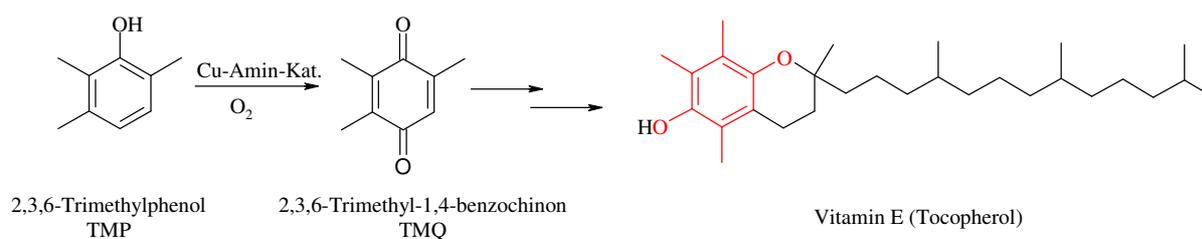


Abb. 1.8: Darstellung von TMQ als Ausgangsverbindung für die Vitamin E-Synthese

Eine Möglichkeit der Synthese von Polystyrol (**PS**) ist die Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP, vgl. Kap. 11.2). Die ATRP stellt unter den kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden die effizienteste dar und zählt damit zu den wichtigsten Synthesemethoden für Kunststoffe. Da sie die Vorteile der radikalischen Polymerisation (größere

Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, Verunreinigungen und Wasser, viele polymerisierbare Monomere, milde Polymerisationsbedingungen etc.) mit der engen Molmassenverteilung einer lebenden Polymerisation vereint, ermöglicht sie einen Zugang zu einer Vielzahl neuartiger Polymere, was sie besonders interessant für die Kunststoffindustrie macht.^[38] Der Erfolg der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden basiert darauf, dass ein schnelles dynamisches Gleichgewicht zwischen einer winzigen Menge an wachsenden freien Radikalen (aktive Spezies) und einer großen Menge an nicht reaktiver, „schlafender“ Spezies (Abb. 1.9) besteht, das so stark auf die Seite der schlafenden Spezies verschoben ist, dass Abbruchreaktionen unterdrückt werden. Der Austausch zwischen schlafender und aktiver Spezies ermöglicht ein langsames aber simultanes Wachstum aller Ketten.^[38,39]

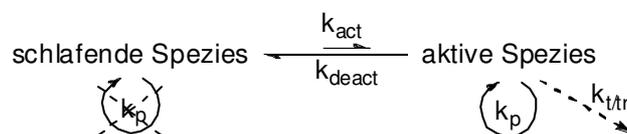


Abb. 1.9: Schematische Darstellung des Gleichgewichtes zwischen schlafender und aktiver Spezies bei kontrollierter / lebender radikalischer Polymerisation (Geschwindigkeitskonstanten der: Aktivierung schlafender Spezies (k_{act}), Deaktivierung aktiver Spezies (k_{deact}), Polymerisation (k_p), Terminierung (k_t), Kettenübertragung (k_{tr}))

Als schlafende Spezies wird hierbei ein Alkylhalogenid verwendet, dessen Aktivierung über eine Übergangsmetall-katalysierte Reaktion erfolgt, bei der das Übergangsmetall als Mediator für den Transfer eines Halogenatoms X zwischen der aktiven und der schlafenden Spezies fungiert (vgl. Kap. 11, Abb. 11.4).^[40]

In der Styrol-ATRP stellen Kupfer-Komplexe mit N-Donor-Liganden die erfolgreichsten Katalysatoren dar, als Initiatoren werden dabei meist Monomer-ähnliche Alkyl- bzw. Arylhalogenide verwendet. Die Aktivität des Katalysator-Komplexes wird dabei maßgeblich von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden beeinflusst. Die Liganden sollten das Cu(I)-Ion möglichst tetraedrisch umgeben (Aktivator-Komplex) und gleichzeitig die Koordination eines weiteren Liganden im korrespondierenden Cu(II)-Komplex (Deaktivator-Komplex) ermöglichen, da dies die besten Bedingungen für den Atomtransfer sind. Bei der Verwendung von zweizähligen Liganden müssen zum Erhalt der gewünschten Koordinationsgeometrie demnach zwei Liganden pro Cu(I)-Ion eingesetzt werden, womit sich für die ATRP von Styrol folgende Reaktionsgleichung ergibt:

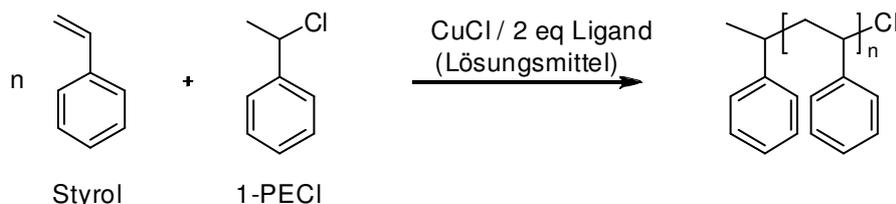


Abb. 1.10: Reaktionsgleichung der Polymerisation von Styrol mit 1-PECl (1-Phenylethylchlorid) als Initiator und verschiedenen Kupferkomplexen als Katalysator

1.4 Biomimetische Modellsysteme für sauerstoffaktivierende Kupfer-Enzyme – Stand der Forschung

1.4.1 Reaktion von Cu(I)-Komplexen mit O₂ zu Cu_xO_y-Verbindungen

Die Aktivierung und Übertragung von molekularem Sauerstoff durch Kupfer-Zentren spielt in biologischen und synthetischen Oxidationsprozessen eine wichtige Rolle. Für die selektive Oxidation und Oxygenierung von organischen Substraten hat die Natur sehr effiziente und hochorganisierte kupferhaltige Systeme entwickelt (z.B. Catecholoxidase, Tyrosinase). Um vergleichbar effiziente Lösungen in einfacheren Molekülen zu verwirklichen, werden funktionale Modellkomplexe entwickelt, die die Struktur und Funktion des aktiven Zentrums der Kupferproteine nachbilden. Die Untersuchung dieser Modellkomplexe soll umfassende Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus liefern, um den Oxygenierungsprozess auf breiterer Basis verstehen und für technische Anwendungen nutzbar machen zu können.

Intensive Studien an biomimetischen Modellkomplexen haben gezeigt, dass die Cu(I)-Zentren in der Lage sind, molekularen Sauerstoff durch Elektronentransfer zu aktivieren, woraus Cu/O₂-Verbindungen unterschiedlicher Struktur motive resultieren. Zahlreiche dieser Cu_nO_m-Spezies konnten bereits charakterisiert werden, eine Übersicht der bekannten Struktur motive ist in Abb. 1.11 gegeben.^[7,41-56]

Während in Kupferproteinen, die in der Natur für die Sauerstoffaktivierung und -übertragung verantwortlich sind, ausschließlich die „side-on“ $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)-Bindungsform (}^{\text{S}}\text{P)}$ zu finden ist,^[19,22,27,28] können biomimetische Modellkomplexe das Peroxid hingegen auch unter Bildung der „end-on“ *trans*- $\mu\text{-1,2-Peroxo-dikupfer(II)-Form (}^{\text{T}}\text{P)}$ binden.^[22,27,28,45,46,53,54,57] Zudem konnte für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch Cu(I)-Komplexe noch eine weitere Bindungsform, die Bis($\mu\text{-oxo}$)-dikupfer(III)-Form (O), beobachtet werden, die mit der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)-Form}$ verwandt ist, bei der aber die O-O-Bindung vollständig gespalten ist.^[41,42,58,59]

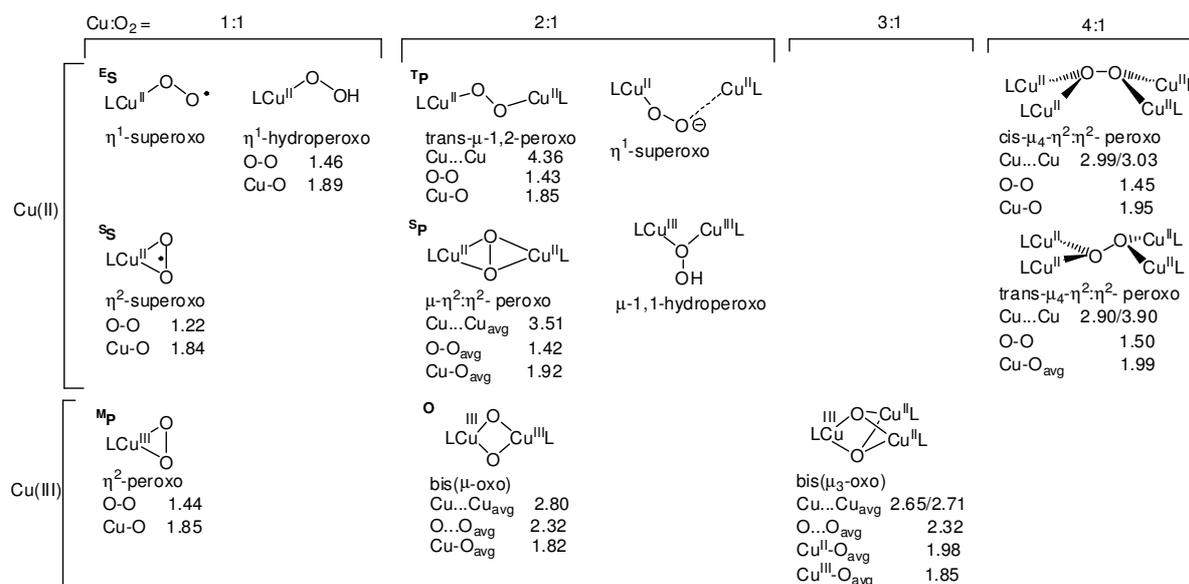


Abb. 1.11: Übersicht bekannter Cu_nO_m -Spezies (für kristallographisch charakterisierte Spezies sind die metrischen Parameter angegeben)^[45]

Die erste kristallographische Charakterisierung eines Cu_2O_2 -Komplexes gelang Karlin und seinen Mitarbeitern im Jahr 1988 mit der Isolierung eines „end-on“ *trans*- $\mu\text{-1,2-Peroxo-dikupfer(II)-Komplexes}$, der durch Umsetzung des Cu(I)-Komplexes von TPA (Tris(2-pyridylmethyl)amin, Abb. 1.14) mit molekularem Sauerstoff bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden konnte.^[57] Obwohl sich die spektroskopische Charakteristik dieses Komplexes (525 nm , $\epsilon \approx 11500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\sim 590\text{ nm}$, $\epsilon \approx 7600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) signifikant von der natürlicher Typ 3-Kupferzentren (vgl. Tab. 1.1) unterscheidet, ist der $[\text{Cu}(\text{TPA})]^+$ -Precursor in der Lage Sauerstoff reversibel zu binden. Inzwischen wurden weitere *trans*- $\mu\text{-1,2-Peroxo-dikupfer(II)-Komplexe}$ auf Basis tripodaler vierzähliger Aminliganden synthetisiert und auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung untersucht.^[47,60,61] Der Wechsel von vierzähligen zu dreizähligen N-Donor-Liganden ermöglichte Kitajima et al. ein Jahr später erstmals die Isolierung eines

$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)-Komplexes}$ in kristalliner Form.^[53,62,63] Als Ligand diente hierbei das Hydrotris(pyrazolyl)borat $\text{HB}(3,5\text{-i-Pr}_2\text{pz})_3^-$ (Abb. 1.14), die Reaktion des resultierenden Cu(I)-Precursors mit Sauerstoff erfolgte bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Im Gegensatz zum „end-on“-Komplex ($^{\text{T}}\text{P}$) weist der „side-on“-Komplex eine ähnliche spektroskopische Signatur (349 nm , $\epsilon \approx 21000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 551 nm , $\epsilon \approx 790\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) wie die biologischen Vorbilder (vgl. Tab. 1.1) auf. Durch die Oxygenierung eines Cu(I)-Komplexes auf Basis eines 1,4,7-Triazacyclononan-Liganden (TACN, Abb. 1.14) mit sperrigen Benzyl-Substituenten (Bn_3TACN) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ konnte durch Tolman et al. im Jahr 1995 schließlich auch der erste Bis($\mu\text{-oxo}$)-dikupfer(III)-Komplex gewonnen und strukturell aufgeklärt werden.^[42,58] Wie erwartet zeigen die spektroskopischen Daten dieser Cu_2O_2 -Spezies (318 nm , $\epsilon \approx 12000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 430 nm , $\epsilon \approx 14000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) jedoch Abweichungen gegenüber denen natürlicher Systeme (vgl. Tab. 1.1).

Für die Bildung dieser drei Cu_2O_2 -Spezies ($^{\text{T}}\text{P}$, $^{\text{S}}\text{P}$, O) wird der in Abb. 1.12 gezeigte Mechanismus angenommen.^[45,64] Die Reaktion von Cu(I)-Komplexen LCu^{I} mit molekularem Sauerstoff führt hierbei zunächst zu den einkernigen $^{\text{E}}\text{S}$ - (d) und $^{\text{S}}\text{S}$ -Komplexen (a), die möglicherweise miteinander im Gleichgewicht (f) stehen. Ausgehend von diesen einkernigen Cu/ O_2 -Spezies werden, in Abwesenheit sterisch anspruchsvoller Liganden, durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent LCu^{I} schnell die entsprechenden thermodynamisch stabileren 2:1 Cu/ O_2 -Addukte $^{\text{T}}\text{P}$ (e) und $^{\text{S}}\text{P}$ (b) gebildet.

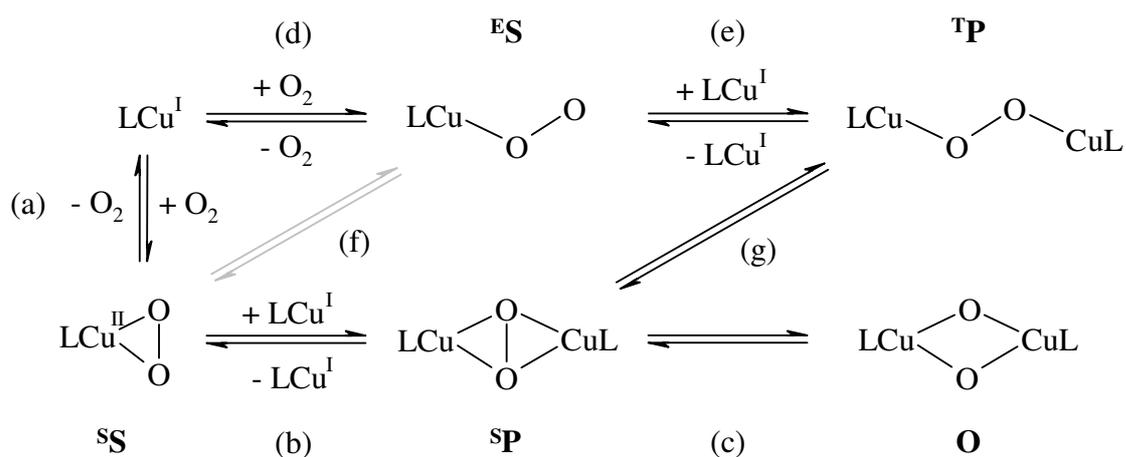


Abb. 1.12: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Bildung von Cu_nO_m -Spezies

Die Existenz der Gleichgewichte (e) und (b) konnte bereits spektroskopisch belegt werden.^[42,45,51,52,65-67] Ebenso gibt es Hinweise darauf, dass auch zwischen den beiden isoelektronischen Peroxo-Spezies eine Gleichgewichtsbeziehung (g) existiert.^[68,69] Kann die gebildete Peroxo-Spezies nicht vom Ligandensystem stabilisiert werden, so reagiert sie weiter zum Bis(μ -oxo)-Kern. Die Umwandlung von der $^{\text{S}}\text{P}$ - in die O-Spezies geht mit einer Verschiebung von zwei Elektronen vom Kupfer auf das Peroxid einher, die eine reduktive Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Einfachbindung zur Folge hat. Zwischen den isoelektronischen $^{\text{S}}\text{P}$ - und O-Spezies besteht ebenfalls ein dynamisches Gleichgewicht (c), das erstmals von Tolman et al. beschrieben worden ist.^[41,42,55, 58,70,71]

Das Gleichgewicht zwischen der $^{\text{S}}\text{P}$ - und der O-Form stellt von den in Abb. 1.12 gezeigten Gleichgewichten das am besten untersuchte dar.^[41,42,58] Theoretische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass die freien Energien dieser beiden Isomere annähernd gleich groß sind ($\Delta G^{\circ}_{\text{T}} = 0.3$ bis 12.7 kcal/mol) und die Energiebarriere für die Umwandlung ineinander sehr klein ist.^[58,59,72] Die experimentell ermittelten thermodynamischen Parameter $\Delta H^{\circ} = -0.6$ bis 3.8 kcal/mol und $\Delta S^{\circ} = -2$ bis -20 cal/mol·K verdeutlichen ebenfalls, wie ähnlich sich die beiden Cu_2O_2 -Spezies aus energetischer Sicht sind.^[70,71,73] Die Untersuchung dieses Gleichgewichtes ist besonders für biologische Systeme relevant, da der Prozess der reversiblen O–O-Bindungsbildung/-lösung für die Sauerstoffaktivierung und für Oxidationsprozesse, in denen Sauerstoff oder Persäuren als Oxidationsmittel verwendet werden, entscheidend ist. Aufgrund der zum biologischen System ähnlichen strukturellen und spektroskopischen Merkmale wurden bisher ausschließlich die $^{\text{S}}\text{P}$ -Kerne als katalytisch aktive Spezies angesehen. Da jedoch bereits für viele Modellkomplexe solch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der $^{\text{S}}\text{P}$ - und der O-Form beobachtet werden konnte, muss auch die O-Spezies, trotz ihrer abweichenden spektroskopischen und strukturellen Charakteristik (Abb. 1.13), als katalytisch aktive Spezies in Betracht gezogen werden.^[45,46] Zudem konnte in den letzten Jahren sowohl für $^{\text{S}}\text{P}$ - als auch O-Kern-Komplexe eine tyrosinaseähnliche Hydroxylierungsaktivität belegt werden.^[23,33,74,75]

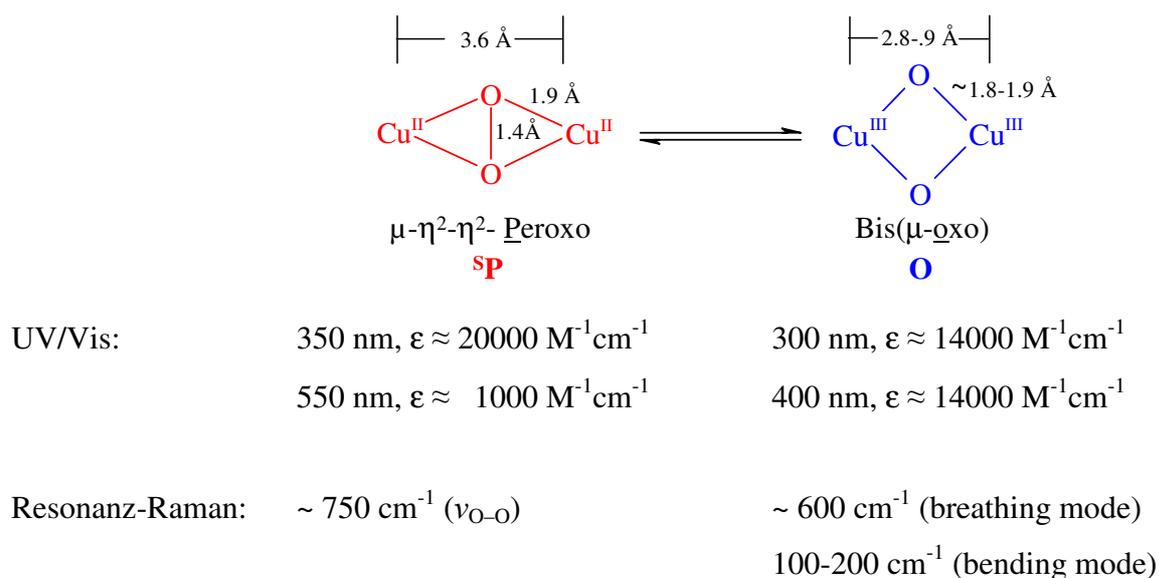


Abb. 1.13: Strukturelle und spektroskopische Daten zur ^SP- und O-Spezies

Da die *o*-Hydroxylierung von externen Substraten nach einem elektrophilen Substitutionsmechanismus verläuft, wurde die mögliche biologische Relevanz der *trans*-1,2- μ -Peroxo-Spezies ^TP aufgrund ihres nukleophilen Charakters bisher ignoriert. Erst kürzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass durch entsprechende Modifikation der Ligandenumgebung am Cu₂O₂-Kern auch eine ^TP-Spezies generiert werden kann, die in der Lage ist, phenolische Substrate durch elektrophile Substitution in *o*-Position zu hydroxylieren.^[76] Unter Berücksichtigung der Annahme von Yoshizawa et al., die einen radikalischen Hydroxylierungsmechanismus postulieren, ist die Frage nach der eigentlichen katalytisch aktiven Spezies wieder offen.^[35]

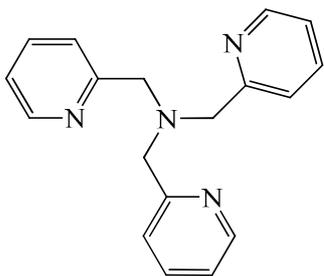
1.4.2 Einfluss des Ligandendesigns auf die Bildung der Cu₂O₂-Spezies

Wie sich bisher gezeigt hat, wird die Struktur der gebildeten Cu₂O₂-Spezies maßgeblich von den Eigenschaften der eingesetzten Liganden bestimmt (vgl. Kap. 1.4.1). Beispielsweise ist bekannt, dass vierzählige Liganden im Allgemeinen zur Bildung von ^TP-Komplexen führen, während drei- und zweizählige Liganden die Bildung von ^SP- und O-Komplexen begünstigen. Des Weiteren wird erwartet, dass sich das ^SP/O-Kern-Gleichgewicht bei Verwendung starker Donorliganden auf die Seite der O-Spezies verschieben

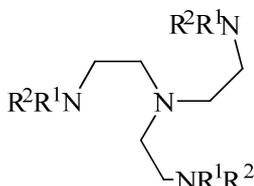
lässt, da die zunehmende Elektronendichte am Kupfer zu einer Population des O-O- σ^* -Orbitals und damit zu einem Bruch der O-O-Einfachbindung führen sollte. Bei schwachen Donatoren wird dagegen das Gleichgewicht eher auf der Seite der $^{\text{S}}\text{P}$ -Spezies liegen. Weitere Einflussmöglichkeiten auf das $^{\text{S}}\text{P}/\text{O}$ -Kern-Gleichgewicht sind durch Variation der Anionen und des Lösungsmittels sowie der Reaktionstemperatur gegeben.^[41,42,58]

Bezüglich der Synthese funktionaler Modellsysteme für Tyrosinase liegt der Schwerpunkt der derzeitigen Untersuchung darauf zu klären, wie die Struktur der Liganden die relative Stabilität und die gegenseitige Umwandlung der $^{\text{S}}\text{P}/\text{O}$ -Spezies beeinflusst und welche Effekte das $^{\text{S}}\text{P}/\text{O}$ -Kern-Gleichgewicht kontrollieren. Um der Koordinationsumgebung der Kupferzentren in Tyrosinase ($\text{CuN}(\text{His})_3$) möglichst nahe zu kommen, wurde die Mehrheit der entwickelten biomimetischen Modellkomplexe zunächst auf Basis von facial koordinierenden, dreizähligen N-Donor-Liganden (Abb. 1.14) synthetisiert, welche die zentralen Kupfer-Ionen analog der drei Histidinreste im natürlichen System binden. Die resultierenden Cu_2O_2 -Kerne weisen dabei für jedes Kupferzentrum eine quadratisch-pyramidale CuO_2N_3 -Koordinationsgeometrie mit zwei Stickstoffatomen in äquatorialen Positionen und einem schwach gebundenen Stickstoffatom in axialer Position auf. Das Peroxid- bzw. Oxid-Ion belegt die anderen beiden äquatorialen Positionen.^[41,42,53]

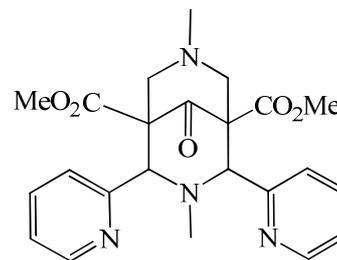
Wie durch Stack et al. gezeigt wurde, sind für die Entwicklung von funktionellen Modellkomplexen für Tyrosinase nicht nur facial koordinierende Liganden geeignet. Ebenso können zweizählige aliphatische N-Donor-Liganden (Abb. 1.14) Cu_2O_2 -Kerne stabilisieren.^[33,45,46,70,73,77,78] Dabei wird erwartet, dass die resultierenden Cu_2O_2 -Zentren im Vergleich zu denen mit facial koordinierenden Liganden für externe Substrate besser zugänglich sind, wodurch eine Präkoordination des Substrates an das katalytisch aktive Zentrum für die nachfolgende Oxygenierungsreaktion erleichtert werden sollte.^[33] Auf Basis geeigneter Ligandensysteme sollte es somit möglich sein, durch Variation der Substituenten und Änderung der Donoreigenschaften (HSAB-Konzept), den resultierenden Cu_2O_2 -Komplex so zu modifizieren, dass das aktive Zentrum für Substrate gut zugänglich ist. Gleichzeitig sollte dadurch auch die Reaktivität der Cu_2O_2 -Komplexe so kontrollierbar sein, dass eine *outer-sphere*-Oxidationsreaktion, die am häufigsten beobachtete Nebenreaktion, die zum C-C-gekoppelten Bis-Phenol-Produkt (Abb. 1.15) führt, unterdrückt werden kann.

Vierzählige Liganden

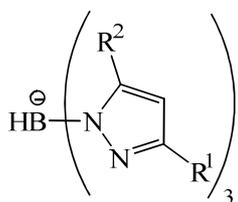
TPA
Karlin [57]



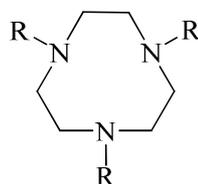
R_3R_3' tren
Schindler [60]



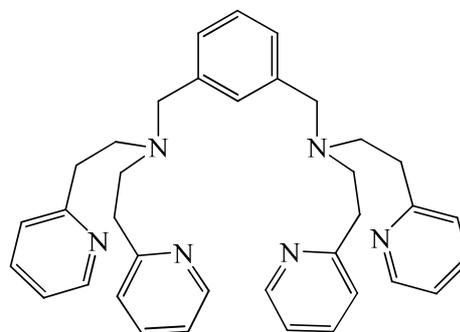
bisp
Comba [79]

Dreizählige Liganden

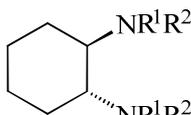
$HB(3,5-i-Pr_2pz)_3^-$, $R^1 = R^2 = i-Pr$
Kitajima [53]



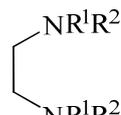
R^3 -TACN
"Wieghardt's Ligand"
Tolman [42,58]



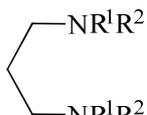
XYL-H
Karlin [53]

Zweizählige Liganden

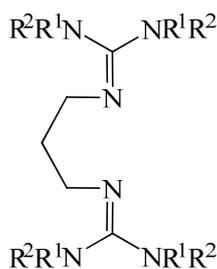
R^1R^2CD



R^1R^2ED

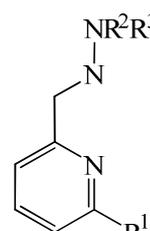


R^1R^2PD



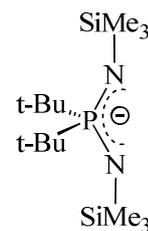
Gua₂p

Henkel [77,78]



$R^1Py1R^2R^3$

Itoh [74]



PN₂

Hofmann [82]

Stack [46,80,81]

Abb. 1.14: Übersicht geeigneter Ligandensysteme zur Stabilisierung von Cu_2O_2 -Spezies

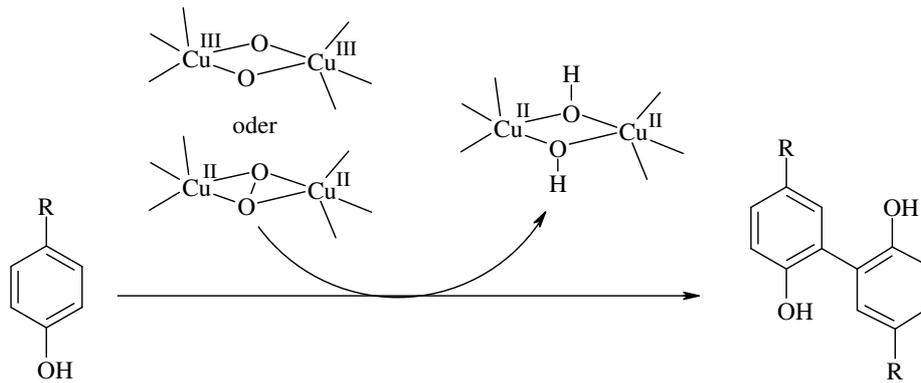


Abb. 1.15: Bildung des C-C-gekoppelten Bisphenolproduktes

1.5 Guanidine – Eine neue Klasse biomimetischer Liganden

1.5.1 Peralkylierte Guanidinliganden

Dem Ligandendesign kommt bei der Entwicklung von biomimetischen Kupferkomplexen eine herausragende Rolle zu, da sie nicht nur die Form der resultierenden Cu_2O_2 -Spezies beeinflussen, sondern auch die thermodynamische und kinetische Stabilität sowie die Löslichkeit und die Redox Eigenschaften der resultierenden Komplexe. Die Ligandensysteme müssen dabei so beschaffen sein, dass sie Kupfer in unterschiedlichen Oxidationsstufen stabilisieren und gleichzeitig die gewünschten Lösungseigenschaften sowie eine günstige Gesamtladung besitzen. Diese Anforderungen werden am besten von mehrzähligen neutralen Chelatliganden erfüllt, deren N-Donorfunktionen der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins ähneln, das in natürlichen Systemen zur Koordination des Kupfers beiträgt. In den letzten Jahren wurden zahlreiche N-Donorliganden auf Basis von Aminen, Pyridinen, Pyrazolen und Schiff-Basen entwickelt, die diese Bedingungen erfüllen.^[83] In der jüngeren Vergangenheit kamen auch vermehrt Guanidine zum Einsatz, da sie die Koordinationseigenschaften des Histidins besser imitieren können als die eben angeführten N-Donorsysteme.^[84]

Guanidine gehören zu den stärksten bekannten organischen Neutralbasen und können auch ungewöhnlich hohe Metalloxidationsstufen stabilisieren.^[85] Die hohe Basizität der Guanidine beruht dabei auf Bildung eines stark resonanzstabilisierten Kations (Abb. 1.16).

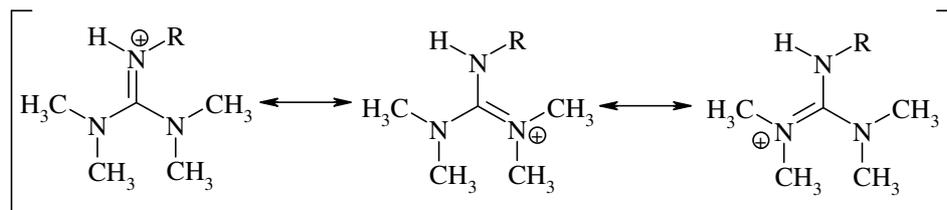


Abb. 1.16: Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb des peralkylierten Guanidiniumkations

Neutrale Guanidine sowie die Guanidinate (1- und 2-, Abb. 1.17) zeigen exzellente Donoreigenschaften und eine vielfältige Koordinationschemie, wodurch sie sich als Liganden für Metallionen aus dem gesamten Periodensystem eignen.^[86] Des Weiteren sind auch zahlreiche Komplexe, die durch Guanidiniumkationen stabilisiert werden, bekannt.^[87]

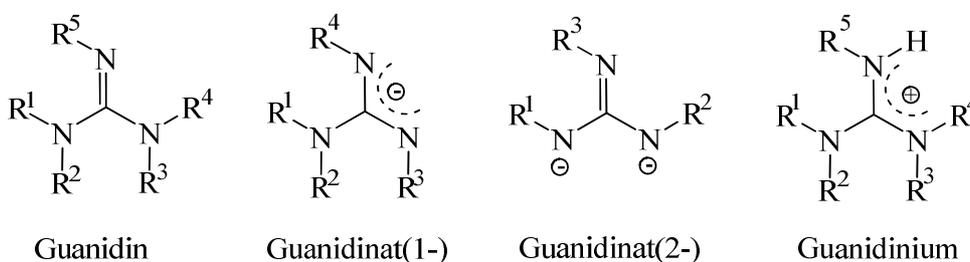


Abb. 1.17: Guanidine und ihre korrespondierenden Guanidin-Anionen und -Kationen

Aufgrund der flexibel wählbaren Substituenten am CN_3 -Gerüst ist diese Ligandenklasse vielfältig einsetzbar, was bis zum heutigen Zeitpunkt zur Synthese eines breiten Spektrums von Guanidinliganden mit unterschiedlichen Koordinationseigenschaften geführt hat. Einzählige Guanidinliganden sind erstmals durch Bailey et al.^[88] untersucht worden, während die bityklischen Guanidinsysteme durch Coles et al. in die Koordinationschemie eingeführt wurden.^[89] Anders et al.^[90] synthetisierten hingegen chirale Guanidine, die durch Umsetzung von chiralen Aminen mit Carbodiimiden erhalten wurden und ebenfalls in der Lage waren, Übergangsmetall-Komplexe zu stabilisieren. Daneben wurden auch peralkylierte silizium-^[91] oder phosphorverbrückte^[92] Guanidinsysteme entwickelt. Gute Chelat-eigenschaften für die unterschiedlichsten Übergangsmetalle zeigten aber vor allem die peralkylierten Guanidinsysteme mit rein organischen Brücken, deren Entwicklung von den Arbeitsgruppen Pohl et al.,^[93] Sundermeyer et al.^[94,95] und Henkel et al.^[77,78,84a] intensiv vorangetrieben wurde und zu denen auch die imidazol-basierten Systeme von Kuhn et al.^[96] zu zählen sind. Gefolgt von Arbeiten auf dem Gebiet der tripodalen Guanidinsysteme von

Sundermeyer et al. und Schindler et al.^[97,98] hat dies zur Entwicklung einer Vielzahl guanidinbasierter Liganden-systeme geführt, die inzwischen erfolgreich in der Komplexchemie eingesetzt werden.

Für die Synthese von Bisguanidinsystemen wurde von Henkel et al. bereits ein Modulprinzip (Abb. 1.18) entwickelt, das es erlaubt, sowohl den Spacer als auch die Guanidin-Einheiten frei zu wählen, wodurch sich die Ligandeneigenschaften individuell anpassen lassen. Auf Basis dieses Prinzips ließ sich eine Bibliothek aus Bisguanidin-Liganden aufbauen.^[78,84a]

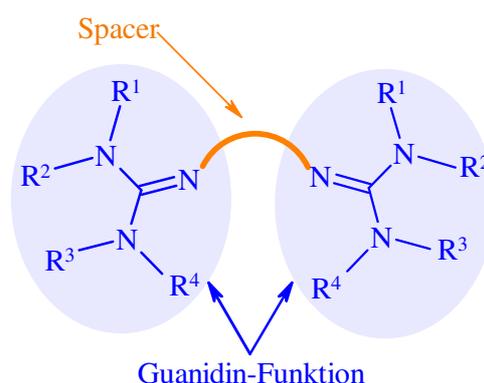


Abb. 1.18: Modulprinzip für Bisguanidine

1.5.2 Synthese von Guanidinliganden

Für die Darstellung von Guanidinen sind in der Literatur mehrere Methoden beschrieben. Die einfachste Methode stellt die Umsetzung von Guanidinderivaten mit Dihalogalkanen dar. Nachteilig sind hierbei jedoch die langen Reaktionszeiten und die Bildung von Nebenprodukten, zudem bietet diese Methode wenig Möglichkeiten zur Funktionalisierung der Guanidin-Einheiten.^[99] Pentasubstituierte Guanidine und Bisguanidine können zudem durch die Reaktion von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminen gewonnen werden.^[100] Verschiedene Pentaalkyl- und Aryltetraalkylguanidine lassen sich hingegen nach der Bredereck-Methode erhalten, bei der der eingesetzte Harnstoff zunächst durch Reaktion mit Phosphoroxychlorid für die nachfolgende Umsetzung mit einem Amin aktiviert werden muss. Aber auch diese Methode geht mit langen Reaktionszeiten einher.^[101-103]

Die effizienteste Methode zur Synthese von Guanidinen stellt die Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen in Anwesenheit der Hilfsbase Triethylamin dar.^[104] Dabei wird ausgehend von einem Harnstoffderivat durch Reaktion mit Phosgen (Abb. 1.19)

zunächst das korrespondierende Vilsmeier-Salz (Chlorformamidiniumchlorid) synthetisiert. Dieses wird dann im zweiten Schritt (Abb. 1.20) durch Reaktion mit einem Amin in Anwesenheit einer Hilfsbase (z. B. Triethylamin) in das entsprechende Hydrochlorid des Guanidins überführt. Das im Zuge dieser Reaktion entstehende Triethylammoniumchlorid wird durch Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Natriumhydroxid deprotoniert. Anschließend werden das Lösungsmittel und die Hilfsbase unter reduziertem Druck entfernt. Die nachfolgende Deprotonierung des Hydrochlorids mit einem Zweiphasensystem aus Acetonitril und 50%iger wässriger KOH-Lösung liefert die freie Guanidin-Base. Diese Methode überzeugt durch ihre kurzen Reaktionszeiten und die hohen Ausbeuten an Guanidinen, die hierbei in kristalliner Form, als Öle oder als wachsartige Substanzen erhalten werden und ohne weitere Aufreinigung für die Komplexsynthese eingesetzt werden können. Die Methode, eine zum Vilsmeier-Salz äquimolare Menge an Triethylamin als Hilfsbase zum Reaktionsgemisch zu geben, wurde von Kantlehner et al.^[104] entwickelt. Die Hilfsbase fängt das bei der Kondensation frei werdende HCl ab und erleichtert somit den Fortgang der Reaktion zum intermediär gebildeten Guanidiniumsalz erheblich.

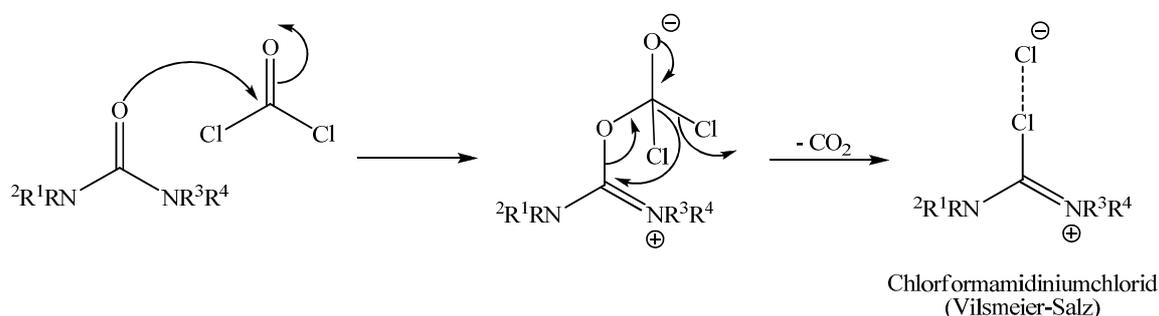


Abb. 1.19: Mechanismus der Reaktion eines Harnstoffderivates mit Phosgen

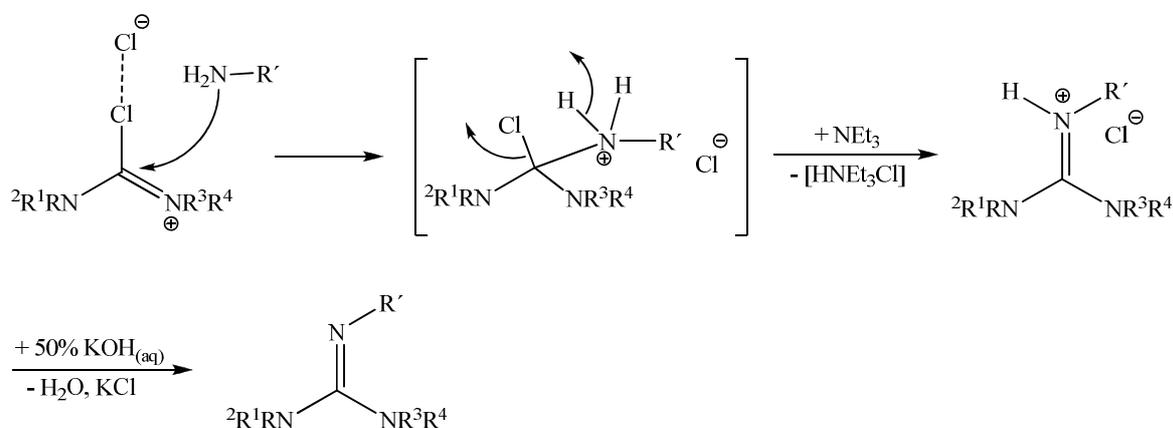


Abb. 1.20: Mechanismus der Guanidinsynthese

Die Synthese von Bisguanidinen erfolgt durch Reaktion von zwei Äquivalenten Vilsmeier-Salz mit einem Äquivalent Bisamin (Abb. 1.21). Der Mechanismus der Reaktion ist dabei analog dem der Guanidinsynthese. Durch Variation der Reste am Harnstoffderivat und am Amin/Bisamin können zahlreiche Ligandensysteme mit unterschiedlichen Eigenschaften generiert werden.

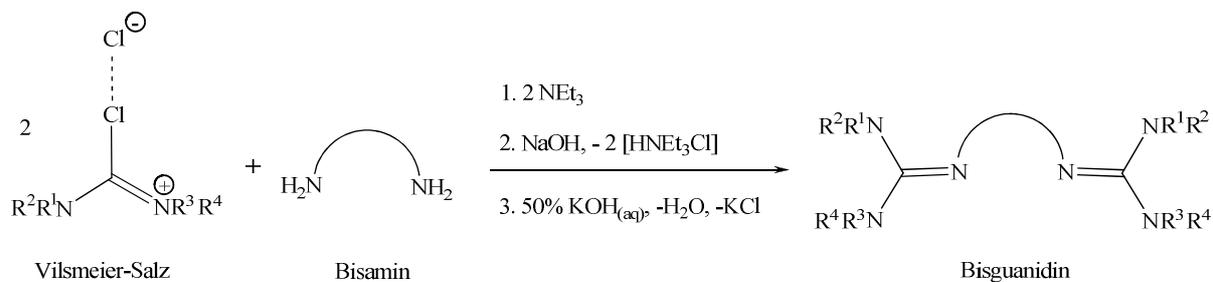


Abb. 1.21: Synthese von Bisguanidinen

Über die Variation des Spacers können Bisswinkel und Zähigkeit eingestellt werden, was einen direkten Einfluss auf die resultierende Koordinationsgeometrie hat. Die Modifikation der Substituenten an der Guanidin- und der Amin-Funktion wirkt sich hingegen auf die Donoreigenschaften der koordinierenden Stickstoffatome aus. Durch Kombination dieser Möglichkeiten lassen sich die neuartigen Guanidin-Amin-Hybride flexibel gestalten.

2. Zielsetzung und Gliederung

2.1 Zielsetzung

Die Aktivierung und Übertragung von molekularem Sauerstoff durch Kupferzentren spielt in biologischen und technischen Oxidationsprozessen eine wichtige Rolle. Funktionale Modellkomplexe für das aktive Zentrum der Tyrosinase werden schon seit mehr als 30 Jahren untersucht und zielen in erster Linie auf die Entwicklung technisch verwertbarer Oxidationskatalysatoren ab. Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet ist immer noch umstritten, ob es sich bei sauerstoffübertragenden Cu_2O_2 -Spezies um einen Peroxo-Dikupfer- oder ein Bis(μ -oxo)-Dikupfer-Komplex handelt. Ebenso sind mechanistische Details wie die Koordination des Substrates am aktiven Kupferzentrum nur unzureichend bekannt.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit stellt die Entwicklung von sauerstoffaktivierenden Cu(I)-Komplexen dar, die als Modellsysteme für Tyrosinase dienen und in Form ihrer Sauerstoffaddukte eine selektive Hydroxylierung organischer Substrate ermöglichen. Die wesentlichen Schritte zur Erreichung dieses Ziels lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Aufbau einer Liganden-Bibliothek von biomimetischen Guanidin-Amin-Hybriden (kurz: Hybridguanidine), die in der Lage sind, reaktive Cu_2O_2 -Spezies zu stabilisieren.
- Synthese und Charakterisierung der korrespondierenden Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe als Precursoren für die Sauerstoffaktivierung.
- Untersuchung der Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung und Charakterisierung resultierender Cu_2O_2 -Spezies mittels UV/Vis-,

Resonanz-Raman- und EXAFS-Spektroskopie. Ein besseres Verständnis der elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Systeme soll durch begleitende DFT-Rechnungen gewährleistet werden.

- Untersuchung der Sauerstofftransfereigenschaften der resultierenden hybrid-guanidin-stabilisierten Cu_2O_2 -Spezies durch kontrollierte Umsetzung mit externen Substraten. Der Reaktionsfortschritt wird dabei UV/Vis-spektroskopisch verfolgt, die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgt mithilfe der NMR-Spektroskopie.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien zur Sauerstoffaktivierung und -übertragung durch Kupferkomplexe sollen Einblicke in den Hydroxylierungsmechanismus und die dabei konkurrierenden Reaktionspfade liefern, um so einen Zugang zu funktionell und strukturell relevanten Modellkomplexen für das aktive Zentrum der Tyrosinase zu ermöglichen und diese für technische Anwendungen nutzbar zu machen.

2.2 Gliederung

Der Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Kupfer-Hybridguanidinkomplexen und deren Rolle in der Kupfer-Sauerstoff-Chemie. Des Weiteren liefert er aber auch einen Einblick in zwei angrenzende Themengebiete, die sich mit weiteren Anwendungsmöglichkeiten für Kupferkomplexe beschäftigen. Dieser zentrale Dissertationsteil lässt sich daher in einen Schwerpunkt- (Abb. 2.1, links) und einen anwendungsorientierten Teil (Abb. 2.1, rechts) gliedern.

In Kapitel 3 werden zunächst die wichtigsten Aspekte des Ligandendesigns erläutert, während im darauf folgenden Tyrosinase-Modellkomplex-Teil (Kapitel 4-10) auf die Studien zur Sauerstoffaktivierung und -übertragung mit Guanidin-basierten Ligandensystemen eingegangen wird.

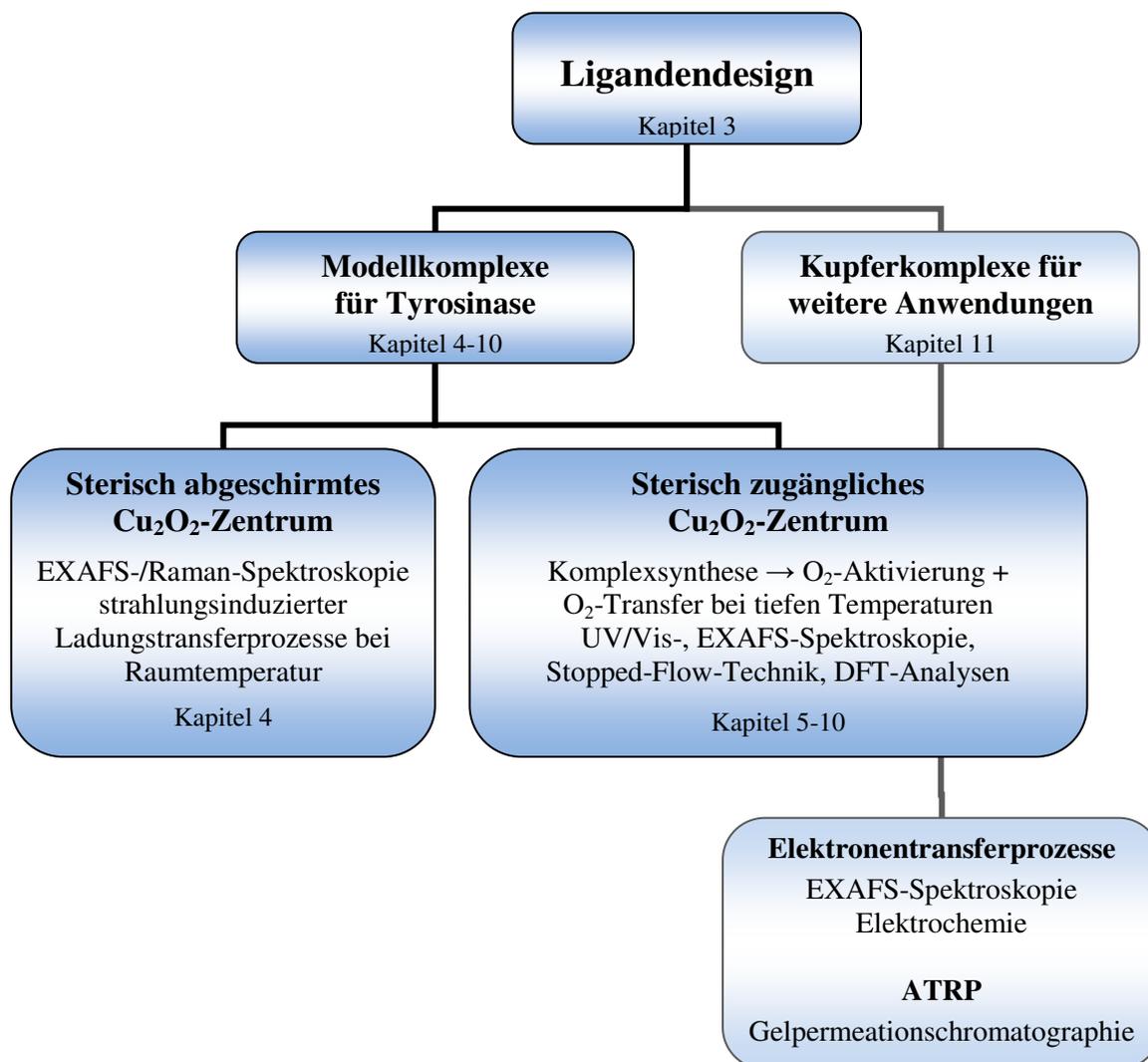


Abb. 2.1: Gliederung der Arbeit

Schwerpunktteil

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Klärung aktueller Fragestellungen zum Reaktionsmechanismus der Tyrosinase (vgl. Kap. 2.1), der in Bezug auf die Elektrophilie des beteiligten Cu/O₂-Zentrums und den stattfindenden Ladungstransfer noch nicht vollständig verstanden ist. Zur Untersuchung des katalytisch aktiven Zustandes werden dabei zwei unterschiedliche Strategien verfolgt.

Eine Strategie sieht die Untersuchung eines Bis(μ -oxo)-Dikupfer-Komplexes im angeregten Zustand mittels kombinierter EXAFS- und Raman-Spektroskopie vor, um Informationen zum Ladungstransfer zu erhalten (Kap. 4). Bei dieser neuen und innovativen Methode wird

ein Bis(μ -oxo)-Dikupfer(III)-Komplex durch eine Laseranregung dazu veranlasst, auf einen induzierten Ladungstransfer mit einer charakteristischen Strukturänderung zu antworten. Die Kombination dieser beiden spektroskopischen Methoden im angeregten Zustand eröffnet somit einen neuen Zugang zur Untersuchung der strukturellen Dynamik sowie der Stabilität und Reaktivität solcher Systeme. Da die Einführung dieser neuen Methode zunächst eine Optimierung der Anlage sowie der Probenhandhabung und des Messvorgangs erforderte, die Bis(μ -oxo)-Hybridguanidinkomplexe jedoch sehr empfindlich und nur bei tiefen Temperaturen stabil sind, wurde hier der raumtemperaturstabile Bis(μ -oxo)-Dikupfer-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{B}(\text{TMPip})\text{G}_2\text{P})_2(\mu\text{-O})_2\text{I}_2]$ ^[84a] verwendet, bei dem das Cu_2O_2 -Zentrum aufgrund der sterisch anspruchsvollen Bisguanidinliganden vollständig abgeschirmt wird.

Die zweite Strategie umfasst die Charakterisierung von biomimetischen Modellkomplexen auf Basis von Hybridguanidinliganden. In Kapitel 5 werden dabei zunächst die unterschiedlichen Struktur motive der Cu(I)-Precursor-Komplexe beschrieben, bevor in Kapitel 6 auf die Sauerstoffaktivierungseigenschaften von Cu(I)-Hybridguanidinkomplexen eingegangen wird. Eine ausführliche DFT-Analyse der resultierenden Cu_2O_2 -Spezies, welche die in Kapitel 6 gefundene Korrelation zwischen Ligandenstruktur und spektroskopischer Signatur theoretisch diskutiert, ist in Kapitel 7 gegeben. Kapitel 8 beschäftigt sich mit der Untersuchung der Sauerstofftransfereigenschaften von hybridguanidin-stabilisierten Cu_2O_2 -Systemen, wobei Reaktivitätsuntersuchungen und kinetische Studien Rückschlüsse auf den Mechanismus der Hydroxylierungsreaktion ermöglichen sollen. Die strukturelle, elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung einiger möglicher Intermediate der Hydroxylierungsreaktion soll weitere Erkenntnisse über den Hydroxylierungsmechanismus liefern (Kap. 9), während durch Charakterisierung der thermischen Zerfallsprodukte von Cu_2O_2 -Komplexen (Kap. 10) zusätzliche Informationen zu den Komplexierungseigenschaften einiger Liganden erhalten werden.

Anwendungsorientierter Teil

Neben den hier beschriebenen aliphatischen Hybridguanidinliganden wurden in den Arbeitsgruppen Henkel und Herres-Pawlis auch aromatische Vertreter dieser Ligandenklasse entwickelt. Obwohl sich gezeigt hat, dass die Cu(I)-Komplexe auf Basis

aromatischer Hybridguanidine keine sauerstoffaktivierenden Eigenschaften besitzen,^[105] wurden die Liganden aufgrund ihres biomimetischen Donorcharakters weiter in der Synthese von Kupferkomplexen eingesetzt. In Kapitel 11 werden einerseits die daraus resultierenden Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe von TMGqu auf ihre Fähigkeit zum reversiblen Elektronentransfer untersucht, andererseits soll aber auch geprüft werden, ob für die Cu(I)-Komplexe dieses Ligandensystems eine Anwendungsmöglichkeit in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) besteht.^[106]

3. Biomimetische Guanidin-Amin-Hybride

3.1 Motivation

Bei der Synthese von Modellsystemen für sauerstoffübertragende Kupferenzyme als Basis für industriell verwertbare Oxidationskatalysatoren ist besonders das Ligandendesign von Bedeutung. Die Liganden müssen so gestaltet sein, dass durch Umsetzung der korrespondierenden Cu(I)-Komplexe mit Sauerstoff die reaktive Cu_2O_2 -Spezies erhalten und stabilisiert werden kann. Gleichzeitig darf der Zugang zum Reaktionszentrum für externe Substrate durch die Liganden nicht zu stark abgeschirmt werden, um die Effizienz des Sauerstofftransfers nicht herabzusetzen.

Die meisten Ligandensysteme, die in der biomimetischen Kupferchemie genutzt werden, enthalten basische N-Donorfunktionen. Etliche dieser Ligandensysteme basieren auf aromatischen N-Donorfunktionen, weil diese gemäß dem HSAB-Konzept weicher sind als die aliphatischen Systeme. In der jüngeren Vergangenheit kamen auch zahlreiche Guanidine, insbesondere Bisguanidine, zum Einsatz.^[77,78,84,93-98] Aufgrund der hohen Basizität ihrer N-Donorfunktion und der Variierbarkeit der Guanidin-Konjugation stellen sie besonders flexible Modelle für die biologischen Histidinliganden bei der Untersuchung des Mechanismus des Sauerstofftransfers in biologischen Systemen dar. Die Eigenschaft der Bisguanidine, Cu_2O_2 -Kerne zu stabilisieren, wurde in der Literatur bereits mehrfach beschrieben,^[77,78,93] während der Einsatz von peralkylierten Tris(guanidinen) bisher lediglich zur Bildung von mononuklearen Kupfer-Superoxo-end-on-Komplexen führte.^[97,98,107] Bisguanidine weisen somit für die Synthese von Cu_2O_2 -Komplexen zwar gute Koordinationseigenschaften auf, jedoch wird durch den sterischen Anspruch der Bisguanidin-Substituenten deren Reaktivität bei Sauerstofftransferreaktionen beschränkt.

Im Hinblick auf das Anwendungsziel der synthetisierten Modellkomplexe wird in dieser Arbeit eine neue Strategie zur Steigerung der Sauerstoffübertragungsreaktivität verfolgt, die auf einer neuen Klasse von polyfunktionellen Stickstoffliganden, den Guanidin-Amin-Hybridliganden, basiert. Hierbei wird ausgehend von den Bisguanidinen eine Guanidin-Funktion durch eine sterisch weniger anspruchsvolle tertiäre Amin-Funktion substituiert. Aufgrund der geringeren Donorstärke der Amin-Funktion werden die resultierenden Cu_2O_2 -Komplexe der Guanidin-Amin-Hybridliganden weniger stark stabilisiert, im Gegenzug dazu sollte aber der kleinere Raumbedarf der Amin-Donorfunktion einen besseren Zutritt von Substraten zum Reaktionszentrum ermöglichen.

Die Kombination von Guanidin-Funktionalitäten mit Dialkylamino-Einheiten ist hierbei besonders von Vorteil, da tertiäre Amine zweiwertiges Kupfer besser stabilisieren als einwertiges,^[45] wohingegen Guanidine alle drei Oxidationszustände des Kupfers (+I, +II, +III) gleichermaßen gut stabilisieren.^[108] Es ist zu erwarten, dass die verminderte Stabilisierung der Cu_2O_2 -Spezies zu einer erhöhten Aktivität der sauerstoffaktivierenden Spezies führt. Des Weiteren erlaubt das Gleichgewicht zwischen der sperrigen Guanidin- und der kleineren Dialkylamino-Einheit das Design eines maßgeschneiderten Tunnels, durch welchen sich die gewünschten Substrate dem sauerstoffübertragenden Zentrum nähern können. Durch Verwendung dieses spezifischen Ligandendesigns sollte es gelingen, ein geeignetes Komplex-System zur selektiven Sauerstoffübertragung auf externe Substrate zu erhalten.

3.2 Entwicklung neuartiger Guanidin-Amin-Hybride

Die Darstellung von Guanidin-Amin-Hybriden (kurz: Hybridguanidinen) erfolgte nach dem bewährten Syntheseprotokoll von Kantlehner et al.^[104] (vgl. Kapitel 1.5.2) durch Kondensation von Vilsmeier-Salzen mit primären aliphatischen Aminen (Abb. 3.1). Die Liganden wurden hierbei nach relativ kurzen Reaktionszeiten von 3-5 h in Ausbeuten von 85-98 % erhalten. Die Charakterisierung der Liganden erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-MS-Analyse.

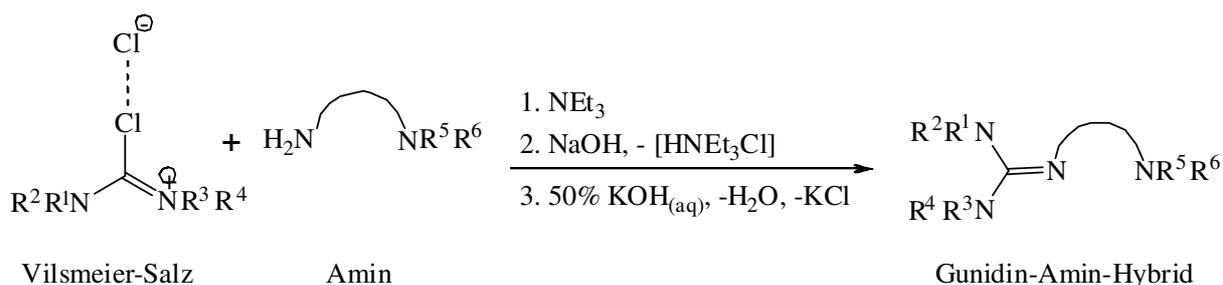


Abb. 3.1: Synthese von Guanidin-Amin-Hybriden

Das modulare Aufbauprinzip der Hybridguanidine ermöglicht ein flexibles Ligandendesign, da sowohl die Guanidin- und Amin-Funktion als auch der Spacer frei gewählt werden können (Abb. 3.2). Durch Modifikation der Reste an der Guanidin- und Amin-Einheit können die Donoreigenschaften des N_{Imin} - und N_{Amin} -Donoratoms beeinflusst werden. Die Variation des Spacers ermöglicht die Einstellung der Zähigkeit, des Bisswinkels und der Koordinationsgeometrie. Aufgrund der günstigen geometrischen Voraussetzung sind Propylen- oder Ethylenspacer am besten für die Bildung von Cu-Chelatkomplexen geeignet, weshalb in dieser Arbeit nur Hybridguanidine mit C_2/C_3 -Spacern verwendet wurden.

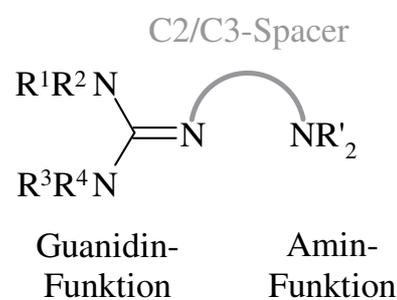


Abb. 3.2: Schematische Darstellung von Hybridguanidinen

Für die Synthese von Guanidinliganden steht bereits ein breites Spektrum an synthetisch zugänglichen Vilsmeier-Salzen zur Verfügung. Für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Hybridguanidine wurden die sechs Vilsmeier-Salze N,N,N',N' -Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (**VS1**), N,N,N',N' -Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (**VS2**), N,N,N',N' -Tetraethylchlorformamidinium-Chlorid (**VS3**), Dipiperidin-1-yl-chlorformamidinium-Chlorid (**VS4**), Dimorpholinochlorformamidinium-Chlorid (**VS5**) und N,N -Dimethyl-1-morpholinochlorformamidinium-Chlorid (**VS6**) verwendet (Abb. 3.3a). Die Vilsmeier-Salze unterscheiden sich in ihrer chemischen Konstitution und dem sterischen Anspruch der Substituenten, was einen maßgeblichen Einfluss auf die Donoreigenschaften der koordinierenden Imin-Donorfunktion der resultierenden Hybridguanidine hat. Ebenso wurde die Amin-Funktion in Bezug auf ihren Raumbedarf modifiziert (Abb. 3.3b). Durch zusätzliche Variation des Spacers (C_2 oder C_3) konnte die in Abb. 3.3c gezeigte Ligandenbibliothek aufgebaut werden. Eine Übersicht zur Nomenklatur der Hybridguanidine ist in Abb. 3.4 gegeben.

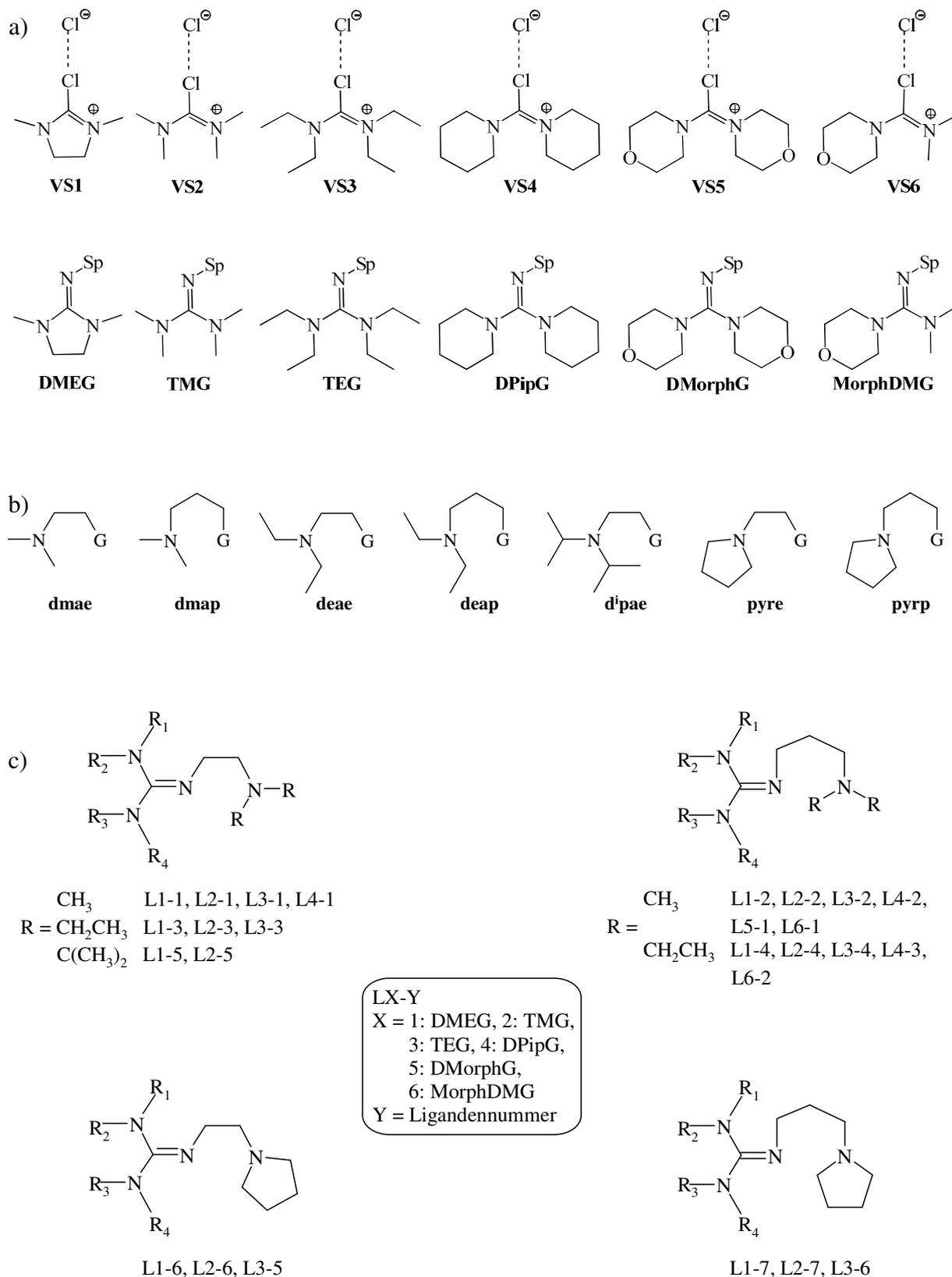


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der a) Vilsmeier-Salze und der zugehörigen Guanidin-Funktionen (Sp: Spacer), b) Amin-Spacer-Einheiten, c) Ligandenbibliothek

Die Liganden L2-1, L2-2, L2-5, L2-6, L3-1 und L3-2 wurden bereits mithilfe der Massenspektrometrie in der Gasphase identifiziert, aber nicht isoliert und waren daher bisher für den Einsatz in der Komplexchemie nicht zugänglich.^[174,175]

GUAdmae	L1-1, L2-1, L3-1, L4-1	GUAd ⁱ pae	L1-5, L2-5
GUAdmap	L1-2, L2-2, L3-2, L4-2, L5-1, L6-1	GUAPyre	L1-6, L2-6, L3-5
GUAdae	L1-3, L2-3, L3-3	GUAPyrp	L1-7, L2-7, L3-6
GUAdcap	L1-4, L2-4, L3-4, L4-3, L6-2		

dmae: dimethylaminoethan, dmap: dimethylaminopropan, dae: diethylaminoethan, deap: diethylaminopropan, dⁱpae: diisopropylaminoethan, pyre: pyrrolidinoethan, pyr: pyrrolidinopropan,

Abb. 3.4. Nomenklatur der Hybridguanidinliganden

4. Strahlungsinduzierte Ladungstransferprozesse in einem raumtemperaturstabilen Bis(μ -oxo)-dikupferkomplex

4.1 Untersuchung eines raumtemperaturstabilen Bis(μ -oxo)-Komplexes

Die Kombination von EXAFS-Spektroskopie und resonanter Ramanstreuung ermöglicht die Untersuchung von Bis(μ -oxo)-Komplexen sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand und liefert damit neue Einblicke in die strukturelle Dynamik katalytisch aktiver Kupfer-Komplexe. Als Modellkomplex wurde hierbei das Bis(μ -oxo)-System $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ ^[173] auf Basis des besonders stark raumfordernden Bisguanidinliganden $\text{L} = \text{B}(\text{TMPip})\text{G}_2\text{P}$ ^[84a] (N^1, N^3 -Bis[bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methylen]propan-1,3-diamin) gewählt (Abb. 4.1). Durch die sterischen und elektronischen Zwänge dieses unkonventionellen Stickstoff-Liganden gelang die Stabilisierung eines hoch reaktiven Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Kerns bei Raumtemperatur, was die Probenhandhabung stark vereinfachte.

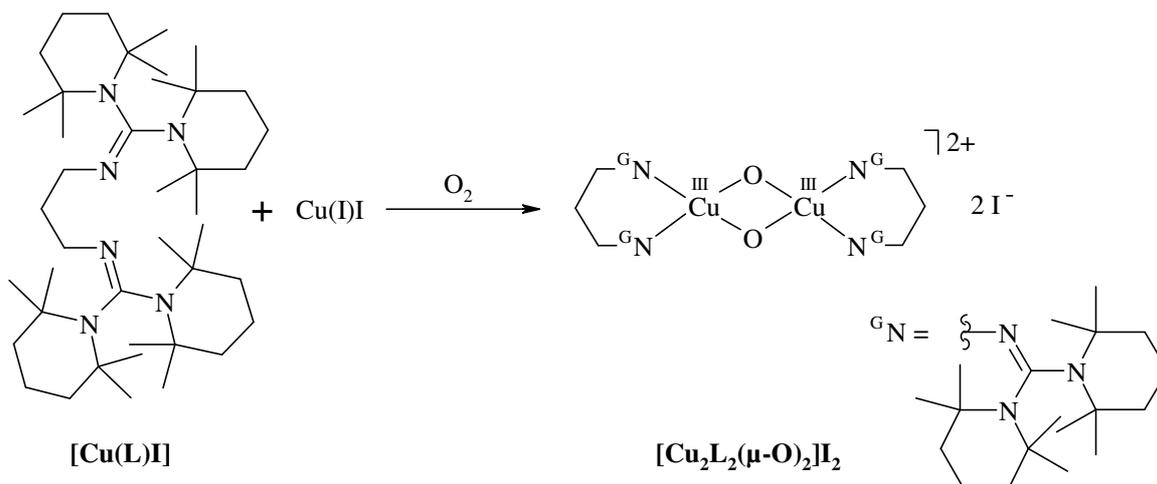


Abb. 4.1: Synthese des Bis(μ -oxo)-Komplexes $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ mit $\text{L} = \text{B}(\text{TMPip})\text{G}_{2\text{p}}$

Die Bildung des raumtemperaturstabilen Bis(μ -oxo)-Komplexes lässt sich UV/Vis-spektroskopisch verfolgen. Dafür wird eine *in situ* hergestellte Lösung des Cu^{I} -Precursor-Komplexes $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$ (MeCN/THF 1:9) bei 25 °C mit Sauerstoff umgesetzt. Der Bis(μ -oxo)-Komplex $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ (1 mM) bildet sich daraufhin über einem Zeitraum von wenigen Stunden vollständig aus und ist dann für mehrere Tage in Lösung stabil. Die zeitabhängigen UV/Vis-Spektren (Abb. 4.2) zeigen die Bildung zweier intensiver Absorptionsbanden bei 293 und 363 nm, die charakteristisch für einen Bis(μ -oxo)-Komplex sind.

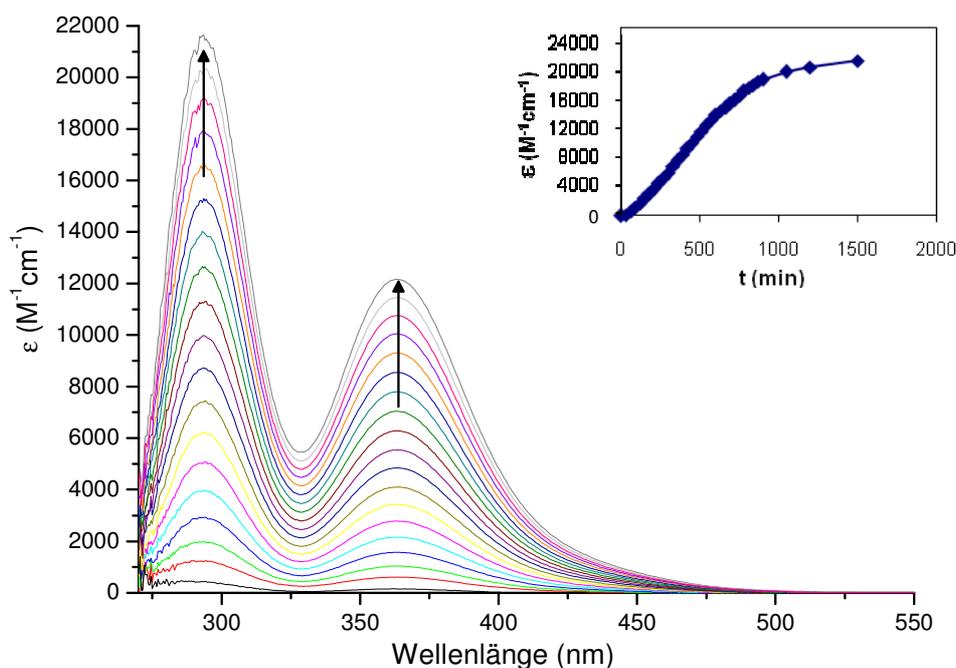


Abb. 4.2: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für die Bildung von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ ($[\text{Cu}_2\text{O}_2] = 0.1 \text{ mM}$, THF, 25 °C), Einschub: Extinktionskoeffizient bei 293 nm in Abhängigkeit von der Zeit

Für die nachfolgenden EXAFS- und Raman-Untersuchungen wurden Cu^{I} -Lösungen mit einer Konzentration von 5 mmol/L hergestellt (entspricht 3.1 g Cu/L). Ausgehend von dieser Lösung wurde durch Reaktion mit Sauerstoff die korrespondierende Bis(μ -oxo)-Spezies erhalten, deren Bildung deutlich am Farbumschlag von hellgelb nach grün und erkennbar war.

4.1.1 EXAFS-Messungen

Sowohl der Cu^{I} -Precursor-Komplex $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$ als auch die Bis(μ -oxo)-Spezies $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ wurde am EMBL Hamburg (*Dr. W. Meyer-Klaucke*) mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie^[110-112] untersucht. Hierzu wurden die Lösungen von $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$ und $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ in 25 μL -EXAFS-Küvetten gefüllt und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Messungen wurden anschließend bei 20 K am EXAFS-Messplatz des EMBL Hamburg an der Beamline D2 (EMBL Hamburg, DORIS III) im Fluoreszenzmodus durchgeführt. Aus den erhaltenen EXAFS-Daten ließen sich die in Tabelle 4.1 angegebenen Bindungslängen und -winkel bestimmen. Für die Bis(μ -oxo)-dikupfer-Spezies konnten dabei neben den zwei Stickstoffatomen des Guanidinliganden auch zwei Sauerstoffe pro Kupferion identifiziert werden. Der gefundene $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand von 2.84 Å ist typisch für dreiwertige Kupferionen mit einem planaren Bis(μ -oxo)-verbrückten Strukturmotiv, während der Cu-O-Abstand mit 1.93 Å um etwa 0.1 Å länger ist als der typische Bindungsabstand in vergleichbaren Systemen.^[45,113] Der Abstand der verbrückenden Sauerstoffliganden zueinander ergibt sich in dieser Geometrie zu 2.62 Å und ist damit ebenfalls etwas länger als der in anderen bekannten Systemen.^[45,113] Die unterschiedlichen Bindungslängen der beiden Kupferligandentypen führen zu destruktiver Interferenz der einzelnen EXAFS-Amplituden und resultieren in einer relativ geringen Gesamtamplitude (Abb.4.3).

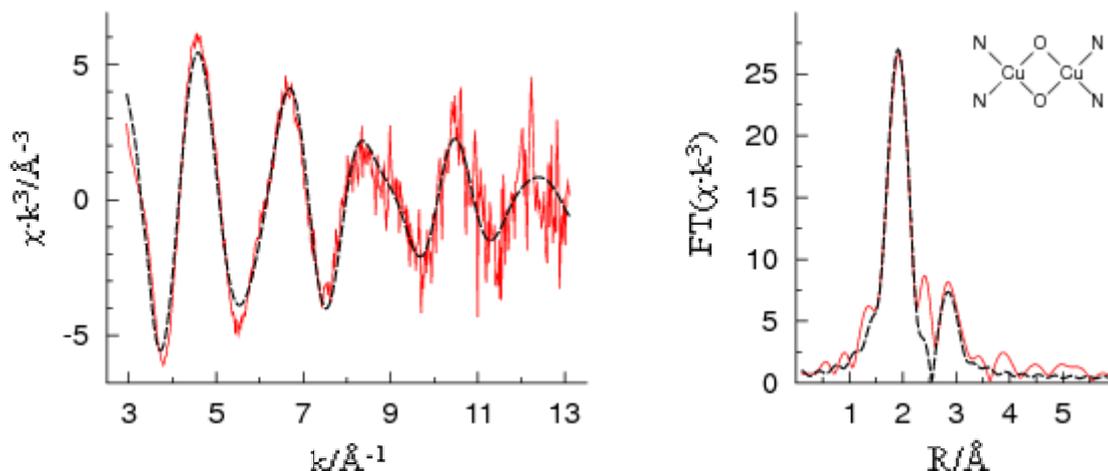


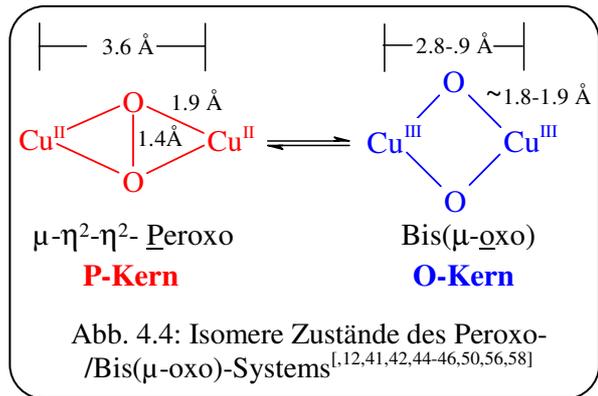
Abb. 4.3: EXAFS-Spektroskopie an $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$. Links: k^3 -gewichtete Feinstruktur in Abhängigkeit vom Wellenvektor k , rechts: Fourier-Transformierte. (rot: experimentelle Daten, schwarz: bester Fit)

Tabelle 4.1: Resultate der EXAFS-Anpassung für $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ und $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$

N	$M \cdots L$	$R (\text{\AA})$	$2\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$EF (eV)$	Φ
$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$		$\Delta E = 12.5 \text{ eV} - 667 \text{ eV}$		$E_{0,\text{Cu}} = 8979 \text{ eV}$	
2	Cu \cdots N	2.00 (4)	0.024 (7)	-12 (1)	0.4280
2	Cu \cdots O	1.93 (1)	0.008 (2)		
1	Cu \cdots Cu	2.84 (1)	0.018 (3)		
Aus der planaren Geometrie ergeben sich die folgende Abstände und Winkel:					
	O \cdots O	2.62			
	$\angle \text{OCuO}$	77.7°			
$[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$		$\Delta E = 12.5 \text{ eV} - 660 \text{ eV}$		$E_{0,\text{Cu}} = 8979 \text{ eV}$	
2	Cu \cdots N	2.02 (1)	0.017 (3)	-13.2 (7)	0.5388
1	Cu \cdots Cl	2.30 (1)	0.014 (2)		
1	Cu \cdots I	2.59 (1)	0.014 (1)		

Verschiedene Strukturmodelle wurden mit den EXAFS-Messungen verglichen und mittels EXCURV optimiert. Die besten Modelle sind oben angegeben. Alle mit Fehler (2σ Standardabweichung) aufgelisteten Werte wurden angepasst. Für die Koordinationszahlen wird der typische methodische Fehler von 20 % zugrunde gelegt. Der O-O Abstand und der zugehörige Winkel folgen aus der geometrischen Anordnung (planar) des Systems. Die Gegenwart von Cl in der Cu-Koordinationsosphäre von $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$ wurde durch den qualitativen Nachweis der relevanten Bestandteile der Lösung in der TRFA-Messung bestätigt.

Da die Struktur und die elektronischen Zustände direkt miteinander korrelieren (Abb. 4.4), gibt die gemessene Absorptionskante Auskunft über den Oxidationszustand des Kupferions und damit auch über den Zustand des vorliegenden Cu_2O_2 -Kerns. Mit einer Energie von 8986.7 eV stimmt die Position der Kupferabsorptionskante mit



denen anderer Cu(III)-Komplexe überein.^[114] Im Vergleich zum Cu(I)-Zustand des Ausgangskomplexes ($E_{\text{Cu(I)}} = 8983.5 \text{ eV}$) hat sich die Absorptionskante des Bis(μ -oxo)-Komplexes um 3.2 eV zu höheren Energien verschoben (Abb. 4.4), was mit der Ladungsänderung der Kupferionen von Cu(I) nach Cu(III) korrespondiert.^[16] Das resultierende EXAFS-Strukturmodell dieser Spezies entspricht einem dinuklearen Kupfer- μ -oxo-Komplex und bestätigt die in Abb. 4.1 angenommene Struktur.

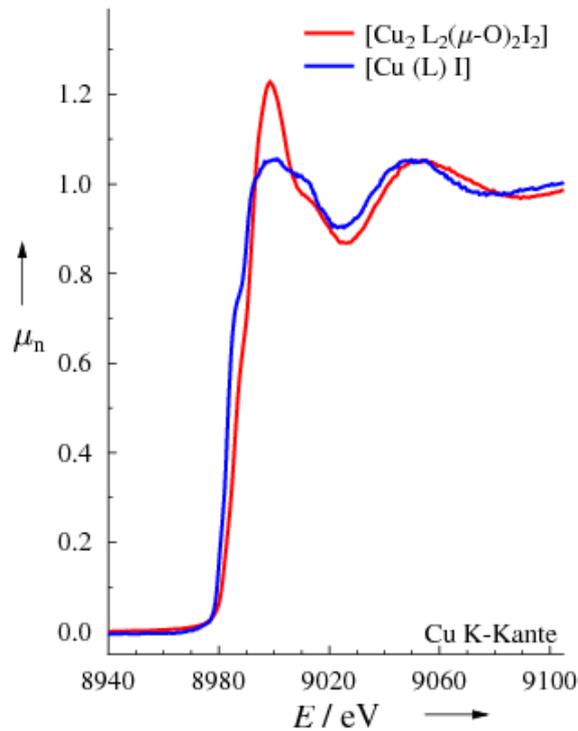


Abb. 4.5: Normalisierte Cu-K-Absorptionskanten (μ_n) für die Cu(I)-haltige Ausgangslösung (blau) und das Cu(III)-haltige Reaktionsprodukt nach der Umsetzung mit Sauerstoff (rot). Die Kantenlagen, definiert als Hälfte des normalisierten Kantenhubes, ergeben sich zu 8986.7 eV für $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2\text{I}_2]$ und 8983.5 eV für $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$

4.1.2 Resonanz-Raman-Messungen

Alle Raman-Spektren (AG Rübhausen, Institut für Angewandte Physik, Hamburg) wurden unter Verwendung eines für den Einsatz im UV-Bereich optimierten Resonanz-Raman-Spektrometers aufgenommen.^[115] Die zu untersuchende Cu^{I} -Lösung ($[\text{Cu}(\text{L})\text{I}] = 5 \text{ mM}$) wurde dabei *in situ* hergestellt und unter Inertgasbedingungen in 3 mL-Küvetten mit Suprasil-Fenster abgefüllt. Die entsprechende Cu^{III} -Lösung^a ($[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2 = 2.5 \text{ mM}$) wurde durch Reaktion der Cu^{I} -Lösung mit Sauerstoff in der Küvette erhalten. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und unter ständigem Rühren mit einer speziell dafür angefertigten Magnetrührereinheit. Zur Bestimmung eines geeigneten Lösungsmittels wurden zunächst die Resonanz-Raman-Spektren von THF, MeCN und CH_2Cl_2 bei Anregungswellenlängen von 244, 350 und 413 nm aufgenommen (Abb. A1, Anhang). Jedes der drei Lösungsmittel führte bei den verwendeten Wellenlängen zu deutlichen Signalen, wobei CH_2Cl_2 die meisten und intensivsten Peaks im Raman-Spektrum aufwies. Da CH_2Cl_2 zudem, trotz fest verschlossener und mit Parafilm abgedichteter Küvette, innerhalb kürzester Zeit verdampfte, wurde es als Lösungsmittel ausgeschlossen. Alle Experimente wurden deshalb mit THF- oder MeCN-Lösungen der Komplexe durchgeführt.

Für einen Cu_2O_2 -Kern in D_{2h} -Symmetrie, wie er in $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ vorliegt, sind nur zwei Schwingungsmoden Raman-aktiv (Abb. 4.6), die symmetrische Streckschwingung (Atmungsschwingung, „breathing mode“) und die symmetrische Deformationsschwingung, die bei vergleichbaren Komplexen im Raman-Spektrum Peaks bei $\tilde{\nu} = 609$ und $\tilde{\nu} = 118 \text{ cm}^{-1}$ zeigten.^[72]

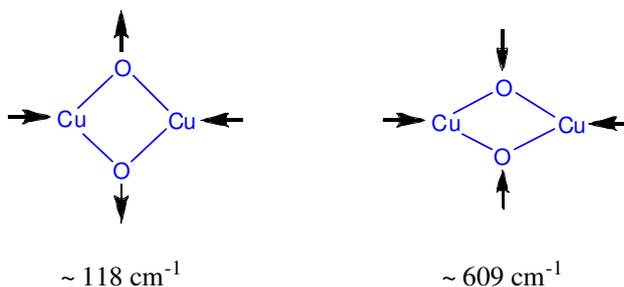


Abb. 4.6: Raman aktive Schwingungsmoden für Cu_2O_2 -Kerne in D_{2h} -Symmetrie

Das bei einer Anregungswellenlänge von 282 nm erhaltene Resonanz-Raman-Spektrum des Cu^{I} -Precursor-Komplexes $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$ in THF (dunkelblaue Kurve in Abb. 4.7) zeigt nur Peaks, die dem Lösungsmittel zugeordnet werden können. Nach Reaktion der Cu^{I} -Komplex-Lösung mit O_2 wurden weitere Spektren bei 282 nm nach verschiedenen

Reaktionszeiten aufgenommen. Die Bildung des Cu^{III} -Komplex $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2^{\text{a}}$ kann anhand der charakteristischen Deformationsschwingung des Cu_2O_2 -Kerns verfolgt werden. Die Intensität des resultierenden Signals bei $\tilde{\nu} = 114.3 \text{ cm}^{-1}$ nimmt dabei mit dem Verlauf der Reaktion zu. Des Weiteren können auch Peaks höherer Ordnung beobachtet werden. Es ist offensichtlich, dass die Reaktion in der Probe sofort nach Sauerstoffzugabe einsetzt, obwohl die maximale Intensität der Peaks erst nach einer Reaktionszeit von 2 Tagen erreicht wird. Aufgrund der langen Reaktionszeit wurden die Proben für alle nachfolgenden Messungen der Bis(μ -oxo)-Spezies mindestens einen Tag vor der Messung mit O_2 umgesetzt, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten.

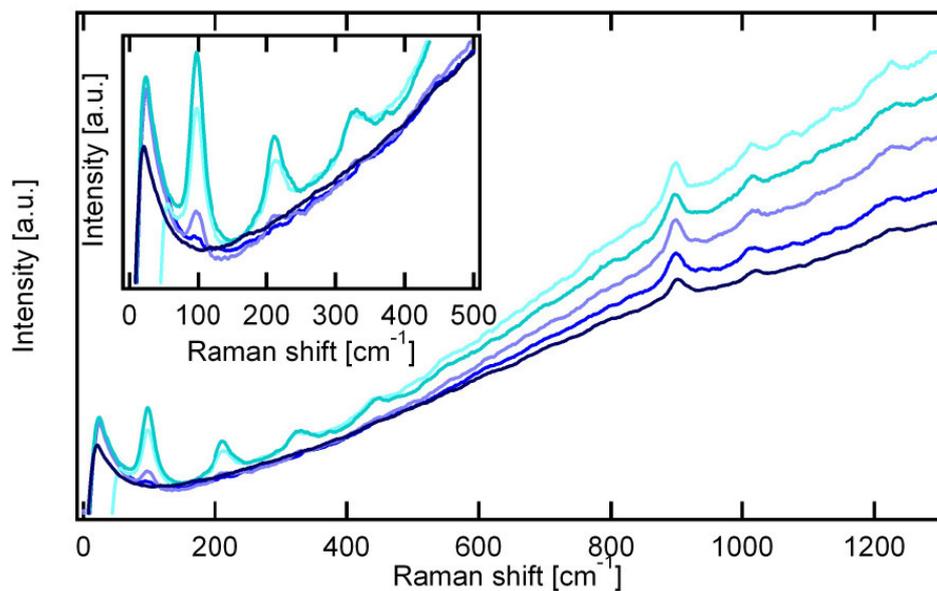


Abb. 4.7: Raman-spektroskopische Verfolgung der Reaktion des Ausgangskomplexes $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$ (dunkelblau) zum oxygenierten Produkt $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ bei einer Anregungswellenlänge von 282 nm. Von unten nach oben: $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]$, Probe nach Reaktion mit O_2 , umgesetzte Probe nach einer Reaktionszeit von einigen Minuten, 1 Tag und 2 Tagen. Einschub: Vergrößerung des Bereiches zwischen 0 und 500 cm^{-1}

Das UV-Vis-Absorptionsspektrum des $\text{Cu}(\text{III})$ -Komplexes $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ weist zwei intensive Banden bei 363 nm (3.42 eV , $\epsilon = 12000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 293 nm (4.22 eV , $\epsilon = 22000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) auf, die den typischen Charge-Transfer-Banden von Bis(μ -oxo)-Komplexen zugeordnet werden können.

^a Da die O_2 -Reaktion des $\text{Cu}(\text{I})$ -Komplexes direkt in der Küvette erfolgt, verläuft die Bildung des Bis(μ -oxo)-Komplexes aufgrund von Diffusionsprozessen wesentlich langsamer als bei der Injektion der $\text{Cu}(\text{I})$ -Komplex-Lösung in sauerstoffgesättigtes THF. Die vollständige Bildung des $\text{Cu}(\text{III})$ -Komplexes dauert deshalb 1-2 Tage.

Zur weiteren Untersuchung wurde in diesem Bereich bei elf Anregungswellenlängen mit unterschiedlichen Lasersystemen resonante Ramanspektroskopie durchgeführt (Abb. 4.8). Die resultierenden wellenlängenabhängigen Ramanspektren von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ zeigen starke Resonanzen für die Deformationsschwingung bei 114.3 cm^{-1} und deren Schwingungen höherer Ordnung bei $n \cdot 114.3\text{ cm}^{-1}$ ($n = 1, 2, 3, \text{ usw.}$, Franck-Condon-Effekt). Ein zusätzlicher Beitrag bei 380 cm^{-1} tritt nur in MeCN auf und lässt sich eindeutig dem Lösungsmittel zuordnen. Das Ramansignal ist (nach Korrektur der wellenlängenabhängigen Absorption) bei einer Anregungswellenlänge von 367 nm am stärksten, so dass hier Ordnungen bis zum siebten Grad identifiziert werden können. Aus den Intensitäten der Ramansignale erster und zweiter Ordnung bei verschiedenen Wellenlängen ergibt sich das Resonanzprofil von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ (Abb. 4.9). Dieses weist zwei Maxima bei 350 nm (3.54 eV) sowie 367 nm (3.38 eV) auf, die mit der Absorptionsbande bei 363 nm (3.42 eV) korrespondieren. Die Absorptionsbande des Cu_2O_2 -Kerns bei 293 nm (4.22 eV) trägt hingegen nichts zu dem in Abb. 4.9 gezeigten Resonanz-Raman-Profil bei.

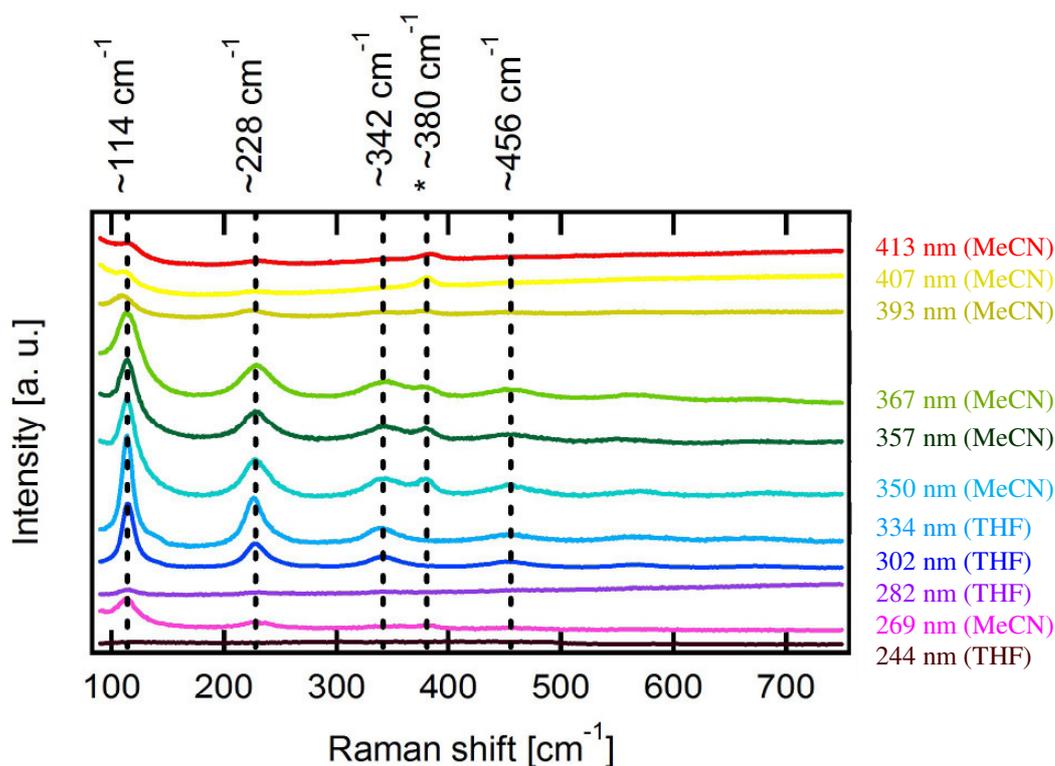


Abb. 4.8: Raman-Spektren von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ in MeCN oder THF bei Anregungswellenlängen zwischen 244 nm und 413 nm (Offset hinzugefügt). Reines MeCN zeigt den mit * markierten Beitrag bei 380 cm^{-1} .

Die Wellenlängenabhängigkeit des Ramansignals wird typischerweise mittels zeitabhängiger Heller-Theorie (HT) beschrieben.^[72,116,117] In diesem Fall erklärt die HT die Daten jedoch nur unzureichend, da weder die o. g. Aufspaltung in zwei Maxima noch der schnelle Abfall an den Flanken richtig dargestellt wird (blaue Kurve in Abb. 4.9). Um zwei schärfere Maxima anzupassen, ist die simultane Resonanz mit zwei oder mehr angeregten Zuständen zu berücksichtigen, wie sie von Morris und Woodruff^[118] hergeleitet wurde. Die experimentellen Resultate bestätigen durch die Ausprägung eines Doppelpeaks erstmalig diese Vorhersage (Abb. 4.9, graue Kurve) und machen deutlich, dass es sich um ein System gleichzeitiger Resonanz von LUMO und LUMO+1 handelt. Daraus ergibt sich auch ein asymmetrischer Verlauf des Resonanz-Profiles, wie er in Abb. 4.9 zu sehen ist.

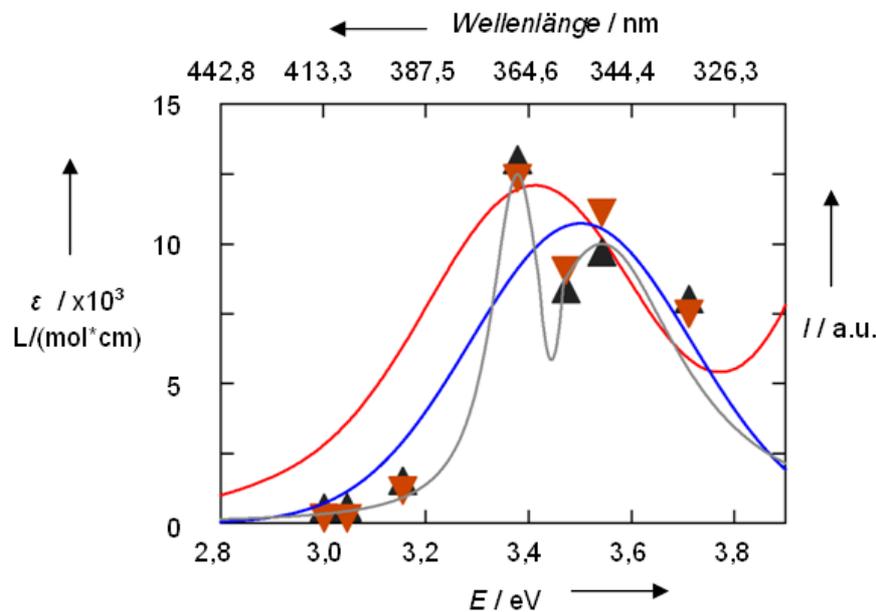


Abb. 4.9: Resonanzprofile der Peaks erster (▲) und zweiter (▼) Ordnung von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ basierend auf den in Abb. 4.8 gezeigten Spektren. Zum Vergleich ist der molare Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Anregungsenergie in passender Skalierung dargestellt (rote Kurve). Die zeitabhängige Heller-Theorie (blaue Kurve)^[116,117] beschreibt die Daten nur unzureichend. Eine bessere Beschreibung der Daten wird durch das Modell von Morris und Woodruff^[118] (graue Kurve) erreicht

Durch die Kopplung der Kupfer-Sauerstoff-Ladungstransferbande bei 363 nm an die Valenz- und Deformationsschwingungen des Kupfer-Sauerstoff-Systems wird eine strukturelle Änderung induziert.^[119] Diese Kopplung zwischen elektronischen und strukturellen Freiheitsgraden wird durch den Franck-Condon-Effekt beschrieben. Die zugrunde liegende Strukturänderung ergibt sich aus der Abnahme des Ramansignals mit zunehmender Ordnung der Schwingungsanregung und kann durch Anwendung der Gleichung (1) berechnet werden:

$$\langle \chi_{bn} | \chi_{am} \rangle = \exp\left(\frac{-S}{2}\right) \left[\frac{m!}{n!}\right]^{1/2} (S)^{(n-m)/2} L_m^{n-m}(S) \quad (1)$$

S ist dabei der Huang-Rhys-Parameter ($S = \Delta_v^2/2$) und mit Δ_v wird der Störungsparameter des angeregten Zustandes bezeichnet.^[72,120] χ_{am} und χ_{bn} stehen für die Anfangs- und Endzustände der Vibration des elektronischen Zustandes a mit der Schwingungsquantenzahl m und des elektronischen Zustandes b mit der Schwingungsquantenzahl n , während $L_m^{n-m}(S)$ die zugeordneten Laguerre-Polynome sind. Da bei Raumtemperatur neben dem Grundzustand mit $m = 0$ auch der Zustand $m = 1$ besetzt ist, muss dieser als Ausgangszustand berücksichtigt werden, um eine korrekte Beschreibung des Intensitätsverlaufes zu erhalten. Aus dem durch Anwendung von Gleichung (1) auf die experimentellen Daten resultierenden Fit ergibt sich für den Störungsparameter Δ_{114} ein Wert von 1.54 ± 0.05 (Abb. 4.10 a).

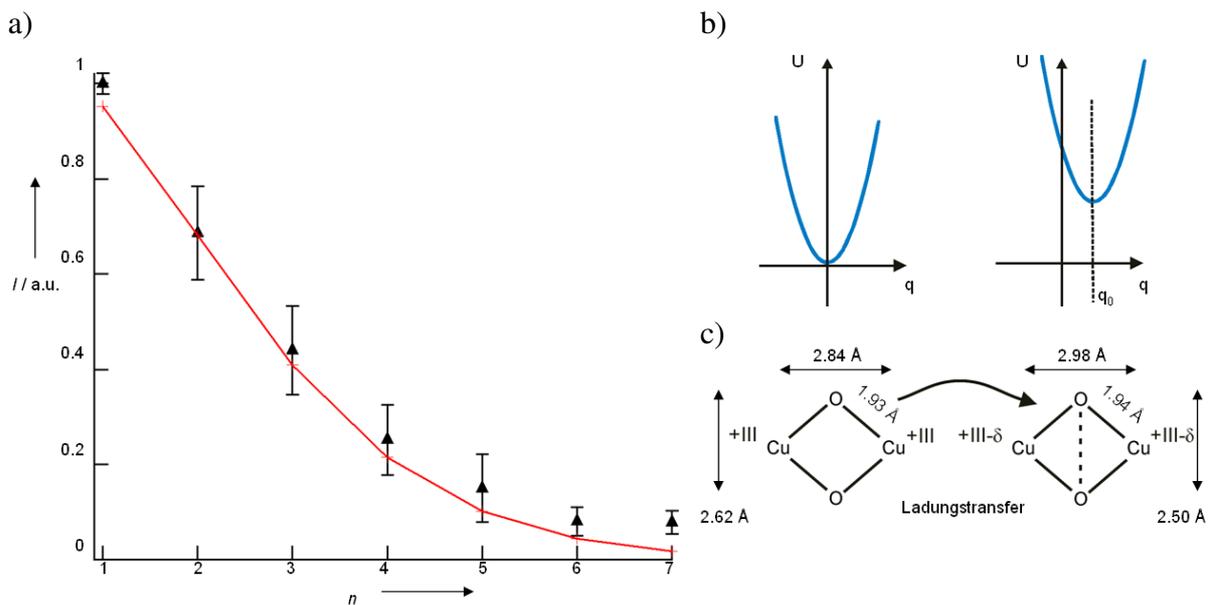


Abb. 4.10: a) Intensitäten der Anregung bei 114 cm^{-1} in der 1.-7. Ordnung für $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$. Aus der Anpassung (rote Linie) resultiert der Störungsparameter Δ_{114} von 1.54 ± 0.05 . b) Schwingungsparabel der Normalkoordinate für die O-O-Bindung. Im angeregten Zustand (rechts) verschiebt sie sich um q_0 . c) Der induzierte Ladungstransfer wird auf $\delta \approx 0.1 e^-$ abgeschätzt und geht mit der skizzierten Strukturänderung einher

Das Fehlen der von Solomon et al.^[18] bei tiefen Temperaturen beobachteten „breathing mode“ bei $\tilde{\nu} = 609 \text{ cm}^{-1}$ ist auf eine geringe Strukturänderung im Cu_2O_2 -Kern zurückzuführen. Die obere Grenze der 609 cm^{-1} -Schwingung lässt sich aus dem Raman-Spektrum mit maximal 1 % der Deformationsschwingungsintensität (114.3 cm^{-1}) abschät-

zen. Der Störungsparameter Δ_{609} des zugehörigen Huang-Rhys-Parameters lässt sich mit Gleichung (2) berechnen:

$$\frac{I_{114}}{I_{609}} = \frac{(\Delta_{114}^2 \nu_{114}^2)}{(\Delta_{609}^2 \nu_{609}^2)} = 0.029 \pm 0.001. \quad (2)$$

Die jeweilige Änderung Δr_x der Abstandsvektoren ($x = \text{Cu-O}$ bzw. O-O) folgt aus dem entsprechenden Störungsparameter Δ_k über Gleichung (3)

$$\Delta r_x (\text{\AA}) = 5,8065 \cdot \sum_{k=114,609} l_{k,x} \frac{\Delta_k}{\sqrt{\nu_k}}, \quad (3)$$

wobei $l_{k,x}$ die Eigenvektoren aus dem Modellsystem $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ mit D_{2h} -Symmetrie sind.^[72] Als Resultat ergibt sich die Veränderung des O-O-Abstandes zu -0.12 \AA und die des Cu-O-Abstandes zu $+0.01 \text{ \AA}$. Auf Grundlage des Strukturmodells aus den EXAFS-Daten folgen hieraus für den angeregten Zustand die in Tabelle 4.2 angegebenen Atomabstände.

Tabelle 4.2: Atomabstände des Cu_2O_2 -Kerns in $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ im Grund- und im angeregten Zustand

Atomabstand	Grundzustand	angeregter Zustand	Abstandsänderung
O-O	2.62 \AA	2.50 \AA	-0.12 \AA
Cu-O	1.93 \AA	1.94 \AA	+0.01 \AA
Cu \cdots Cu	2.84 \AA	2.98 \AA	+0.14 \AA

Der angeregte Zustand stellt auf der Reaktionskoordinate der O-O-Bindungsbildung einen ca. 10 %igen Übergang zum Peroxo-Isomer dar (Abb. 4.4, abgeschätzt aus der Änderung des O-O-Abstands). Diese partielle Ausbildung der O-O-Bindung bedingt eine geringfügige Änderung des Kupferoxidationszustandes, die sich in der leichten Vergrößerung des Cu-O-Abstandes um 0.01 \AA äußert. Im angeregten Zustand verändert sich der Kupferoxidationszustand um $\delta \approx 0.1 e^-$ (Abb. 4.10b,c).

Für den Fall, dass die Intensität des Peaks bei 609 cm^{-1} mit maximal 1 % der Schwingungsmode bei 114 cm^{-1} zu hoch abgeschätzt wurde, erfolgt eine zweite Berechnung, bei der eine

Intensität von Null angenommen wird. Für diesen Fall würde die berechnete Änderung des Cu-O-Abstandes nur um 10 % und die des O-O-Abstandes nur um 2 % von den in Tabelle 2 angegebenen Werten abweichen, die berechneten Abstände würden sich also nur unwesentlich ändern. Im Rahmen der durch die elf Anregungsenergien limitierten Auflösung lassen sich die Positionen der beiden Resonanz-Peaks zu 3.54 eV (+0.07 eV, -0.03 eV) respektive 3.38 eV (+0.02 eV, -0.07 eV) bestimmen (Abb. 9). Dies entspricht einem LUMO/LUMO+1 Abstand von 0.16 eV (1322 cm^{-1}) was gut mit den berechneten Energiedifferenzen (2000 cm^{-1}), die für ähnliche Komplexe mit anderen Ligandensystemen berichtet wurden, übereinstimmt.^[72,34]

Die erstmalige Charakterisierung eines optisch anregbaren Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplexes bei Raumtemperatur ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) ermöglicht neue Einblicke in die Stabilität und Reaktivität biologischer Systeme. Bisherige Modellsysteme ließen nur eine Charakterisierung bei sehr tiefen Temperaturen zu.^[12,41,42,44-46,50,56] Im angeregten Zustand behält dieses System im Wesentlichen seinen O-Kern-Charakter bei, im Gegensatz zu der anderen dahin gehend untersuchten und nur bei tiefen Temperaturen stabilen Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{MeCHD}})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, bei der die O-O-Abstandsverkürzung einen Wert von 0.30 \AA erreicht, wodurch sie einen signifikanten P-Kern-Charakter erhält.^[72] Dieses Merkmal liefert auch einen Ansatz zum Verständnis der überraschend hohen thermischen Stabilität von $[\text{Cu}_2(\text{B}(\text{TMPip})\text{G}_2\text{p})_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$. Zum einen spielen hier sicherlich die besonderen Donoreigenschaften der Bisguanidinliganden eine Rolle, die den O-Kern gegenüber dem P-Kern deutlich begünstigen,^[34] zum anderen bietet der $\text{B}(\text{TMPip})\text{G}_2\text{p}$ -Ligand an der Position, an der normalerweise die Selbsthydroxylierung beobachtet wird, keine Protonen an.^[77] Darüber hinaus setzt der außergewöhnlich stark raumfordernde Ligand einer anregungsbedingten Geometrieänderung engere Grenzen als kleinere Ligandensysteme.^[119]

Des Weiterem wurden für $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ auch Raman-Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt (Abb. 4.11a). Dazu wurde die Probelösung (THF) in einem speziell angefertigten Probenhalter gefüllt und in einen Kryostaten eingebracht. Die anschließenden Messungen von der Probelösung sowie von reinem THF erfolgten bei Temperaturen zwischen 22 und $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, die resultierenden Spektren sind in Abbildung 4.11a gezeigt. Während die Zahl der Peaks für den $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ (Abb. 4.11a, rote Kurve) unverändert blieb, veränderte sich der Lösungsmittelanteil des Spektrums am Gefrierpunkt des THF ($-108 \text{ }^\circ\text{C}$) deutlich unter Ausprägung weiterer Anregungen (Abb. 4.11a, blaue Kurve). Aufgrund der relativen Intensitätsunterschiede der Lösungsmittelpeaks

führt die Bildung von Differenzspektren durch Subtraktion des THF-Spektrums (Abb. 4.11b, blaue Kurve) vom Proben-Spektrum (Abb. 4.11b, rote Kurve) zu Artefakten mit negativen Intensitäten (Abb. 4.11b, orangefarbene Kurve). Die Untersuchung in Lösung bei Raumtemperatur, die mit dem verwendeten Aufbau problemlos durchzuführen ist, ist demnach eindeutig vorzuziehen.

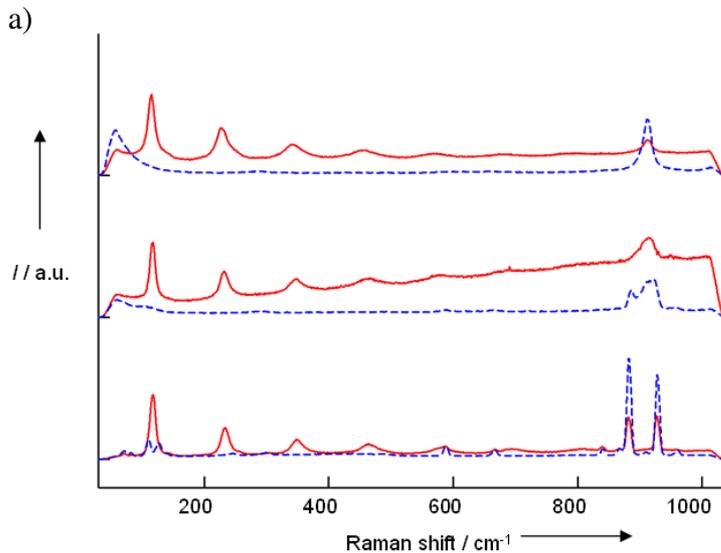


Abb. 4.11: a) Raman-Spektren von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ (rot) und reinem THF (blau) bei einer Anregungswellenlänge von 350.7 nm. Die Proben wurden bei Raumtemperatur (22 °C, oben) und -196 °C (unten) nach einer Wartezeit von jeweils 10 min zur Sicherstellung eines Temperaturgleichgewichtes sowie im Bereich des Schmelzpunktes von THF (-108 °C, mitte) während des Aufwärmens der Probe, vermessen (Offset hinzugefügt)

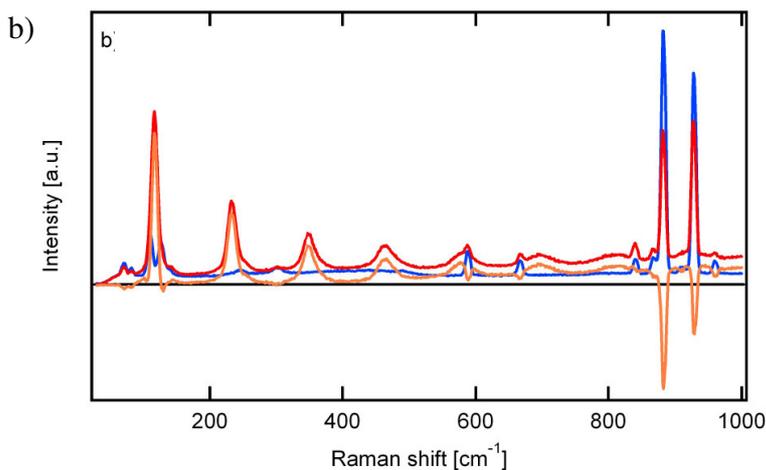


Abb. 4.11: b) Raman-Spektren von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ (rot) und THF (blau) bei -196 °C sowie das Raman-Differenzspektrum (orangefarben)

Um einen Einfluss der Polarisation des eingestrahlten Lichtes auf das Signal auszuschließen, wurden Kontrollmessungen sowohl bei parallel als auch bei horizontal eingestellter Polarisation durchgeführt (Abb. 4.12). Das Spektrum unterscheidet sich dabei nur in der Gesamtintensität. Intensitätsverhältnisse, Position und Anzahl der Peaks bleiben hingegen erhalten.

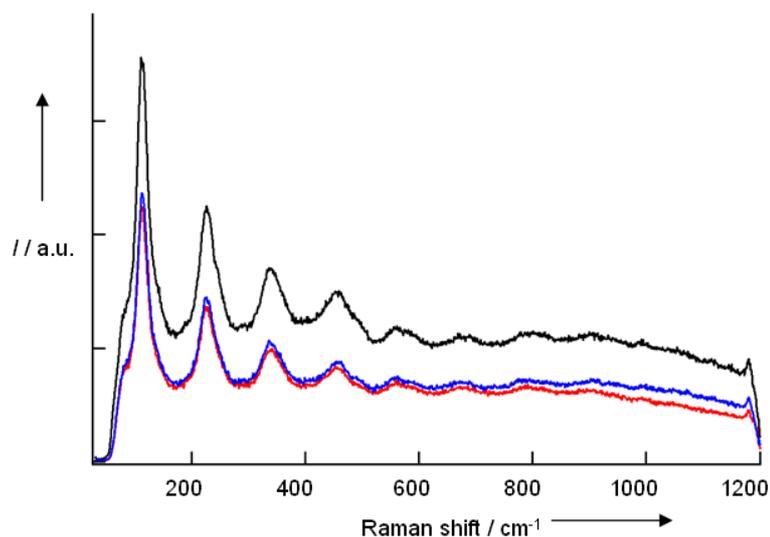


Abb. 4.12: Polarisationsabhängigkeit der Raman-Messungen an $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$. Bei paralleler Polarisation des einfallenden Lichtes, erhöht sich die Intensität des Raman-Signals (schwarze Kurve) im Vergleich zur vorhergehenden (rote Kurve) und nachfolgenden (blaue Kurve) horizontalen Polarisation

Als Bisguanidin-Vergleichssysteme wurden zudem der Cu^{I} -Komplex $[\text{Cu}(\text{btmgp})\text{I}]^{[93]}$ (Abb. 4.13a) und das entsprechende Bis(μ -Hydroxo)-Reaktionsprodukt^[77] (Abb. 4.13b) Raman-spektroskopisch untersucht. Wie in Abb. 4.14 ersichtlich, weisen diese beiden Komplexe wie erwartet keine Resonanzen auf. Daher kann ausgeschlossen werden, dass der $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ schon zu seinem Bis(μ -Hydroxo)-Reaktionsprodukt weiterreagiert ist.

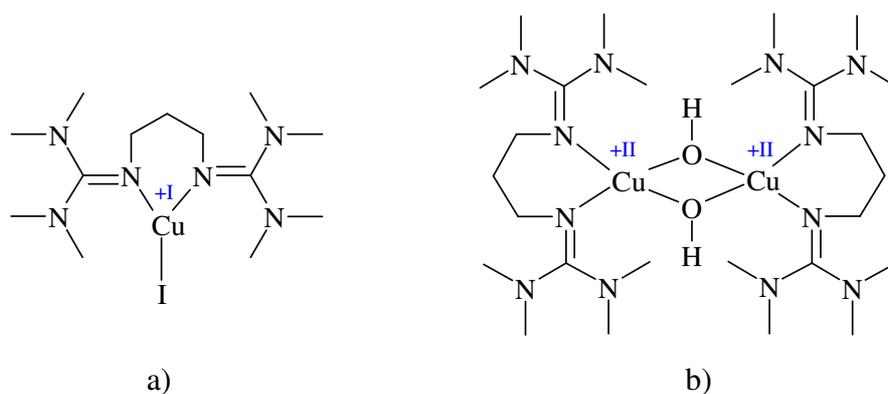


Abb. 4.13: a) $[\text{Cu}(\text{btmgp})\text{I}]$, b) $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{I}_2$

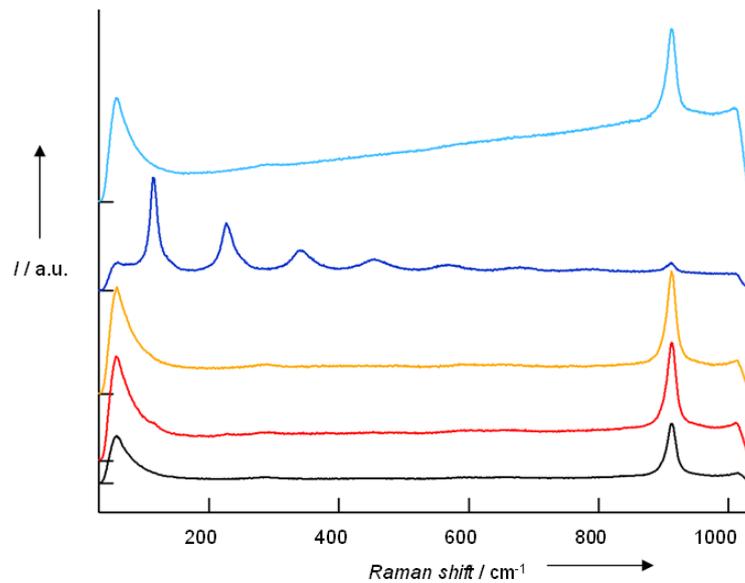


Abb. 4.14: Vergleich der mit einer Anregungswellenlänge von 350.7 nm bei Raumtemperatur aufgenommenen Raman-Spektren von [Cu(L)I] (hellblau), [Cu₂L₂(μ -O)₂]I₂ (blau), [Cu(btmgp)I] (gelb) und [Cu₂(btmgp)₂(μ -OH)₂]I₂ (rot), sowie dem Lösungsmittel THF (schwarz). Zur besseren Visualisierung wurde ein Offset hinzugefügt; Balken auf der y-Achse kennzeichnen die jeweilige Null-Linie

Zur Vorbereitung zukünftiger Experimente am FLASH (VUV-FEL, DESY, Hamburg)^b wurden zusätzlich Messungen von [Cu₂L₂(μ -O)₂]I₂ in Pelletform bei einer Anregungswellenlänge von 362 nm durchgeführt. Wie in Abb. 4.15a zu sehen ist, zeigt das erhaltene Spektrum nur ein Fluoreszenzsignal, aber keine Raman-Moden. Die nachfolgende mikroskopische Analyse zeigte eine deutliche Zerstörung der Probe durch den Laserstrahl. Um die Gefahr einer Beschädigung der optischen Spiegel auszuschließen, wurden keine weiteren Messungen (beispielsweise bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen) mehr durchgeführt. Nach Konstruktion eines neuen Probenhalters, bei dem sich das Proben-Pellet hinter einem Suprasil-Fenster befindet, sind weiterführende Messungen jedoch möglich.

^b Es sind umfangreiche Untersuchungen von [Cu₂L₂(μ -O)₂]I₂ mit Pump-Probe-Experimenten geplant. Dabei soll die elektronische und strukturelle Antwort des Cu₂O₂-Kerns auf eine definierte Anregung des terminalen Ligandensystems zur Aufklärung der Mechanismen tyrosinasekatalysierter Oxygenierungsreaktionen beitragen. Der konzertierte Einsatz von Pump-Probe-Raman- und EXAFS-Spektroskopie im angeregten Zustand soll dabei neue Einblicke in die strukturelle Dynamik dieser Systeme liefern. Möglich wird diese Art der Messtechnik jedoch erst durch die Entwicklung und Verwendung einer neuartigen eigens angefertigten Probenkammer, die an der Vakuum-UV-Raman-Beamline am FLASH (FLASH, DESY, Hamburg) eingesetzt werden soll. Das Ziel dieser Bemühungen ist die zeitaufgelöste (fs-Bereich) spektroskopische Untersuchung des Cu₂^{+2.5}(μ -O₂)-Übergangszustandes, welchem als Intermediat zwischen dem Oxo- und dem Peroxo-Kern eine Schlüsselfunktion in der Aufklärung der Sauerstoffübertragung zukommt.

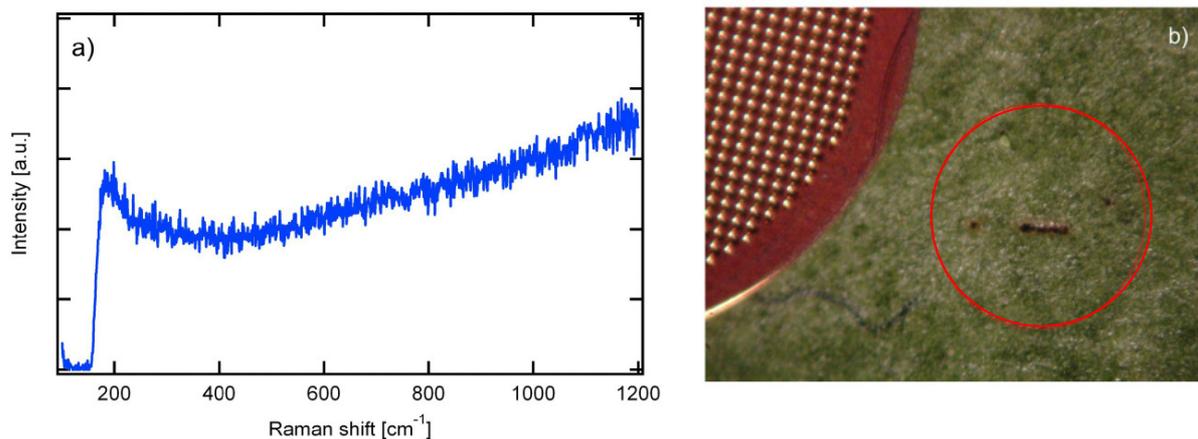


Abb. 4.15: a) Raman-Spektrum von $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\mu\text{-O})_2]\text{I}_2$ als Feststoff in Pelletform, das bei einer Anregungswellenlänge von 362 nm erhalten wurde und lediglich ein Fluoreszenzsignal zeigt. b) Mikroskopaufnahme des Probenpellets nach der Messung. Die vom Laser zerstörte Stelle wurde mit einem roten Kreis markiert

Fazit

Die Kombination von EXAFS- und Resonanz-Raman-Spektroskopie ermöglicht die effiziente Untersuchung von Charge-Transfer-Komplexen im Grund- und im angeregten Zustand. Bei den hier durchgeführten Messungen konnten sowohl Informationen über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften beider Zustände erhalten als auch die Änderung des Kupferoxidationszustandes in einem raumtemperaturstabilen Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Kern bestimmt werden. Im resultierenden Resonanzprofil wurden zwei Maxima identifiziert, die durch Anregung in das LUMO- und das LUMO+1-Orbital erklärt werden konnten.

Diese Doppelresonanz ist der Grund für das asymmetrische Profil (Abb. 4.9) und verdeutlicht, dass eine hinreichende Zahl an verschiedenen Wellenlängen bei den Resonanz-Raman-Messungen für das exakte Verständnis der elektronischen Struktur des untersuchten Systems wichtig ist. Aus den Huang-Rhys-Parametern konnte die Geometrie des O-Kerns im angeregten Zustand bestimmt werden. Sie unterscheidet sich von der des Grundzustandes durch eine Verkürzung des O-O-Abstandes um 0.12 Å, die mit einer geringfügigen Verlängerung der Cu-O-Bindungslängen und auch des Cu-Cu-Abstands einhergeht.

Die Kombination von EXAFS- und Resonanz-Raman-Spektroskopie erlaubt zudem die direkte strukturelle und elektronische Aufklärung von optisch angeregten O-Kern-Komplexen. Auf lange Sicht könnten diese Systeme als optisch schaltbare Katalysatoren für technische Anwendungen dienen, wodurch sich ein neuartiges Einsatzgebiet für optisch induzierbare Ladungstransferprozesse eröffnen würde.

5. Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe

5.1 Synthese von Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexen

Die Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe lassen sich durch Umsetzung des entsprechenden Hybridguanidinliganden (L) mit einem wasserfreien Cu(I)-Salz (L : Cu-Salz = 1:1 bzw. 2:1) in absolutierten Lösungsmitteln wie MeCN oder THF in guten Ausbeuten erhalten (Abb. 5.1). Für die Synthese der Komplexe kamen sowohl Cu(I)-Salze mit koordinierenden (CuX , $\text{X}^- = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$) als auch mit nicht koordinierenden Anionen ($[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{Y}$, $\text{Y}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{PF}_6^-, \text{SbF}_6^-$) zum Einsatz. Einkristalline Produkte konnten im Fall der $[\text{Cu}(\text{L})\text{X}]$ - bzw. der dimeren $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{X}_2]$ -Komplexe (**K1-K4** bzw. **K6-K7**) durch Gasphasendiffusion von Diethyl- oder Diisopropylether und im Falle der $[\text{Cu}(\text{L})_2]\text{Y}$ - und $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]\text{Y}_2$ -Komplexe (**K5** und **K8**) durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden. Generell gestalteten sich die Kristallisationsprozesse schwierig, da die Löslichkeit des Komplexes in den verwendeten Lösungsmitteln so hoch war, dass es trotz sehr kleiner Lösungsmittelmengen (1-2 mL) und nachfolgender Gasphasendiffusion mit Diethyl- oder Diisopropylether kaum gelang, einen Kristallisationsprozess anzuregen. Zum Teil wurde sogar ganz auf Lösungsmittel verzichtet und der Hybridguanidinligand direkt mit dem Cu(I)-Salz umgesetzt. Die resultierenden Komplexe wurden als Öle erhalten und mit Diethyl- oder Diisopropylether überschichtet. Auch diese Methode, ebenso wie weitere Variationen der Kristallisationsbedingungen (Lösungsmittel, Salzmetathese mit anderen Anionen, Tieftemperaturkristallisation etc.) führten selten zum Erfolg, so dass nur wenige Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe röntgenographisch charakterisiert werden konnten.

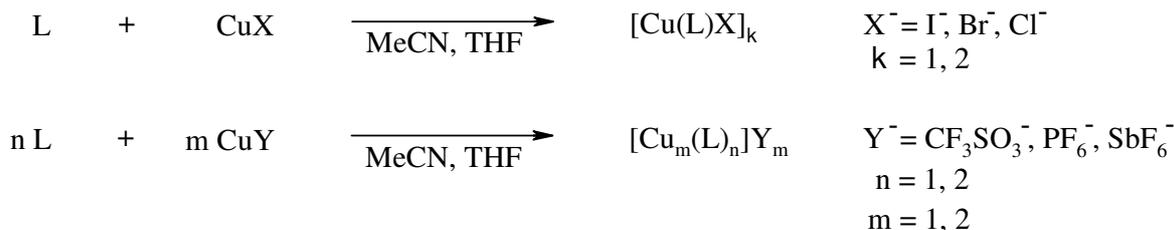
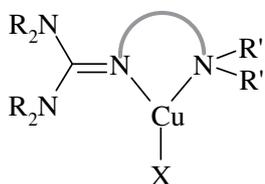


Abb. 5.1: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese von Cu(I)-Hybridguanidinkomplexen

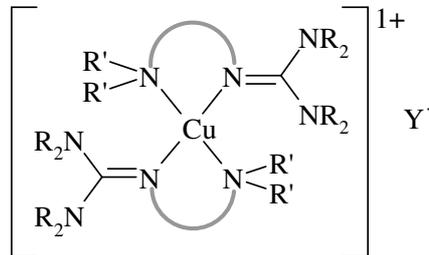
5.2 Struktur motive von Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexen

Hybridguanidinliganden können mit Cu(I)-Ionen unterschiedliche Koordinationsgeometrien eingehen. Die Koordinationsmöglichkeiten von Cu(I)-Ionen sind dabei sehr vielfältig und abhängig von den Eigenschaften der Liganden und den verwendeten Cu(I)-Salzen. Die Liganden können dabei sowohl eine lineare als auch eine verzerrt trigonal-planare oder verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung des Kupfers stabilisieren. Die unterschiedlichen Struktur motive der charakterisierten Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe sind in Abb. 5.2 dargestellt.

Mononuklear:

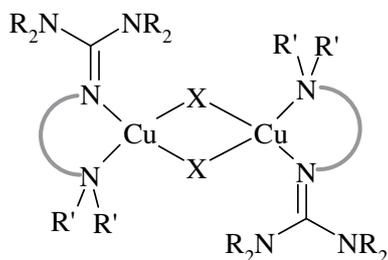


trigonal-planar
Monomer: $[\text{Cu}(\text{L})\text{X}]$
K1-K4

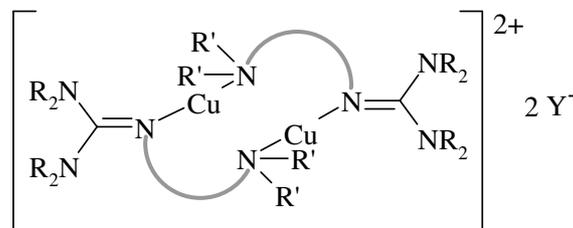


verzerrt tetraedrisch
Bis(chelat): $[\text{Cu}(\text{L})_2]\text{Y}$
K5

Dinuklear:



verzerrt tetraedrisch
Dimer: $[\text{Cu}(\text{L})\text{X}]_2$
K6, K7



linear
Heterozyklus: $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]\text{Y}_2$
K8

Abb. 5.2: Struktur motive von Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexen (R, R' = Alkylrest)

Bei der Umsetzung der Hybridguanidinliganden mit Kupferhalogeniden wurden mononukleare Cu(I)-Komplexe mit trigonal-planarer Koordinationsgeometrie (Monomere, Kap. 5.3) oder deren Dimere, in denen das Kupfer verzerrt tetraedrisch koordiniert wird (Kap. 5.4), erhalten. Die Reaktion der Hybridguanidinliganden mit nicht koordinierenden Anionen führte hingegen zur Bildung von mononuklearen Bis(chelat)-Komplexen (Kap. 5.3) oder zu dinuklearen Cu₂L₂-Heterozyklen (Kap. 5.4).

5.3 Mononukleare Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe

Die Umsetzung der Hybridguanidinliganden DMEGdⁱpae (**L1-5**), TMGdⁱpae (**L2-5**), TMGdmap (**L2-2**) und DMEGdmae (**L1-1**) mit CuI und [Cu(MeCN)₄]CF₃SO₃ führte zu den mononuklearen Kupfer(I)-Komplexen [Cu(DMEGdⁱpae)I] (**K1**), [Cu(TMGDⁱpae)I] (**K2**), [Cu(TMGDmap)I] (**K3**), [Cu(DMEG-dmae)I] (**K4**), [Cu(DMEGdmae)₂]CF₃SO₃ (**K5**). Die Komplexe **K1-K4** kristallisieren monoklin in den Raumgruppen C2/c (**K1**), P2₁/c (**K2, K3**) und P2₁/n (**K4**), während der Bis(chelat)-Komplex **K5** orthorhombisch in der Raumgruppe Pbc_a kristallisiert.

Monomere Komplexe [Cu(L)X]_k mit k = 1

In den beiden neutralen Hybridguanidinkomplexen [Cu(DMEGdⁱpae)I] **K1** und [Cu(TMGDⁱpae)I] **K2** wird das Kupfer(I)-Ion von je einem Chelatliganden und einem Iodid-Ion verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die Summe der Umgebungswinkel am Cu(I)-Atom beträgt 359.4 (**K1**) bzw. 359.9° (**K2**) wobei das Cu-Atom um 0.091 (**K1**) bzw. 0.032 Å (**K2**) aus der N1-I1-N4-Ebene ragt. Eine regelmäßige trigonal-planare Koordinationsgeometrie mit Bindungswinkeln von 120° (idealtypischer Wert) ist aufgrund der von den Liganden vorgegebenen spitzen Bisswinkel N-Cu-N von 85.55(5) in **K1** und 84.20(6)° in **K2** nicht möglich. Durch die Umsetzung von **L2-5** mit CuBr und CuCl konnten zudem zwei weitere Cu(I)-Komplexe, [Cu(TMGDⁱpae)Br]^[106,122] **V1** und [Cu(TMGDⁱpae)Cl]^[106,122] **V2**, erhalten werden, die isotyp zu **K1** und **K2** kristallisieren. Die N-Cu-N-Bisswinkel liegen hier bei 81.86(1)° in **V1** und 79.1(1)° in **V2**. Die Molekülstrukturen der Komplexe sind in Abbildung 5.3 gezeigt, die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

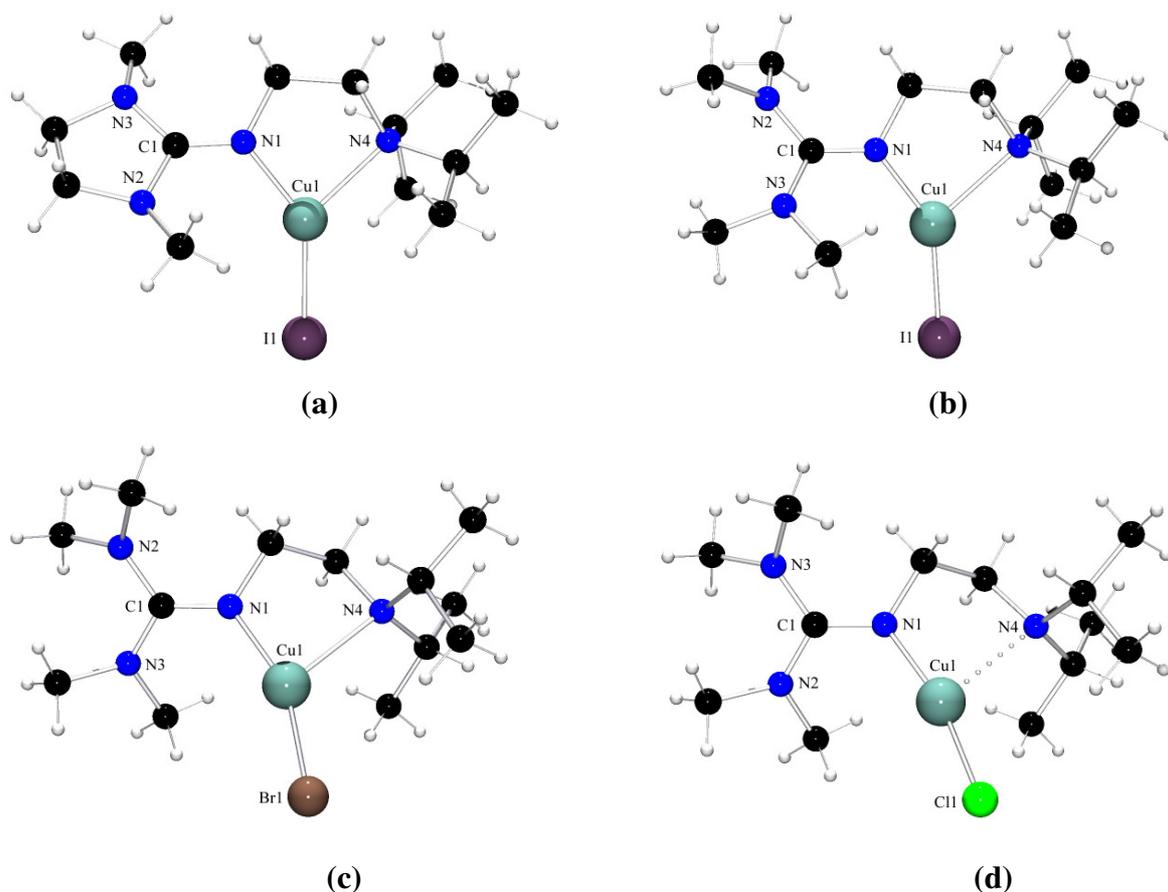


Abb. 5.3: Molekülstrukturen von (a) **K1** [Cu(DMEGdⁱpae)I], (b) **K2** [Cu(TMGDⁱpae)I], (c) **V1** [Cu(TMGDⁱpae)Br]^[106,122], (d) **V2** [Cu(TMGDⁱpae)Cl]^[106,122] im Festkörper

Wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich sind die Cu–N_{Imin,gua}-Abstände (1.982(1) **K1**, 1.945(2) **K2**, 1.924(2) **V1**, 1.906(1) Å **V2**) in allen vier Komplexen deutlich kürzer als die Cu–N_{Amin}-Abstände (2.233(1) **K1**, 2.332(2) **K2**, 2.460(2) **V1**, 2.639(1) Å **V2**), was auf den stärkeren σ -Donorcharakter der Guanidin-Funktion zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Cu–X- und Cu–N_{Amin}-Abstände zeigt zudem, dass die Zunahme der Bindungsstärke zwischen Cu(I) und Halogenid ($\Gamma \rightarrow \text{Cl}\Gamma$) stark mit der Schwächung der Cu–N_{Amin}-Bindung korreliert. Ebenso ist eine Korrelation zwischen der Aufweitung der N–Cu–X-Bindungswinkel und der Verkürzung der Cu–N- bzw. Cu–X-Abstände zu beobachten. So weist das Cu(I)-Atom in **K1** mit Cu–X- ($X^- = \Gamma$) und Cu–N_{Imin,gua}-Abständen von 2.459(1) und 1.982(1) Å sowie einem N_{Imin,gua}–Cu–X-Winkel von 143.02(4)° eine annähernd Y-förmige Geometrie auf. Das Cu(I)-Atom in **V2** wird hingegen aufgrund der deutlich kürzeren Cu–X- ($X^- = \text{Cl}\Gamma$) bzw. Cu–N_{Imin,gua}-Abstände (2.129(1) bzw. 1.906(1) Å) und der damit einhergehenden Aufweitung des N_{Imin,gua}–Cu–X-Winkels 164.92(5)° schon annähernd T-förmig (idealtypischer Wert: 180°) koordiniert. In **V2** ist die Cu–N_{Amin}-Bindung bereits derart geschwächt, dass nur noch ein Cu–N_{Amin}-Kontakt (2.639(1) Å) besteht, so dass hier auch

von einer „2+1“-Koordination gesprochen werden kann. **K1** (annähernd Y-förmig) und **V2** (annähernd T-förmig) stellen somit zwei Extreme der trigonal-planaren Koordinationsgeometrie dar.

Des Weiteren ist in **K1–V2** eine Torsion der $N_{Amin,gua}C_3$ - gegen die $C_{gua}N_3$ -Ebene sowie eine Torsion der $C_{gua}N_3$ - gegen die CuN_2 -Ebene zu beobachten, die sterische Wechselwirkungen der Guanidineinheiten minimiert. Die Torsion der $N_{Amin,gua}C_3$ - gegen die $C_{gua}N_3$ -Ebene ist in **K1** ($15.0(av)^\circ$) gegenüber der in **K2–V2** ($34.4(av)$ **K2**, $33.4(av)$ **V1**, $32.7(av)^\circ$ **V2**) deutlich eingeschränkt, was auf die rigide Ethylenbrücke zwischen den beiden Amin-Funktionen zurückzuführen ist. Die Torsion der $C_{gua}N_3$ - gegen die CuN_2 -Ebene beträgt 33.9° in **K1**, 40.5° in **K2**, 42.0° in **V1** und 45.1° in **V2**.

Die $C_{gua}-N_{Imin,gua}$ -Abstände in **K1–V2** ($1.296(2)$ **K1**, $1.311(3)$ Å **K2**, $1.311(2)$ **V1**, $1.323(2)$ Å **V2**) sind kürzer als die $C_{gua}-N_{Amin,gua}$ -Abstände ($1.380(av)$ **K1**, $1.362(av)$ **K2**, $1.361(av)$ **V1**, $1.363(av)$ Å **V2**), was auf einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter innerhalb der Guanidinfunktionen hindeutet. Dies wird auch durch den Strukturparameter ρ , der die Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidinfunktion beschreibt, bestätigt.^c Die Werte sind mit 0.939 (**K1**), 0.963 (**K2**), 0.934 (**V1**) und 0.971 (**V2**) relativ niedrig, sodass hier nur eine mäßige Ladungsdelokalisierung vorliegt.

^c Der Strukturparameter ρ gibt das Verhältnis der $C_{gua}-N_{Imin,gua}$ -Bindungslänge a zur Summe der $C_{gua}-N_{Amin,gua}$ -Bindungslängen b und c an: $\rho = 2a/(b+c)$. Eine perfekte Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidinfunktion wird durch einen ρ -Wert von 1 beschrieben. ^[f21]

Tabelle 5.1: Ausgewählte Strukturdaten von **K1** und **K2** sowie **V1**^[106,122] und **V2**^[106,122] im Vergleich

	K1 [Cu(DMEGd ⁱ pae)I]	K2 [Cu(TMgd ⁱ pae)I]	V1 [Cu(TMgd ⁱ pae)Br]	V2 [Cu(TMgd ⁱ pae)Cl]
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Cu–X	2.459(1)	2.441(1)	2.268(1)	2.129(1)
Cu–N _{Imin,gua}	1.982(1)	1.945(2)	1.924(2)	1.906(1)
Cu–N _{Amin}	2.233(1)	2.332(2)	2.460(2)	2.639(1)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.296(2)	1.311(3)	1.311(2)	1.323(2)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.380(2)	1.364(3)	1.364(2)	1.369(2)
	1.379(2)	1.359(3)	1.357(3)	1.357(2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N–Cu–N	85.55(5)	84.20(6)	81.86(1)	79.1(1)
N _{Imin,gua} –Cu–X	143.02(4)	147.62(5)	156.02(5)	164.92(5)
N _{Amin} –Cu–X	130.84(3)	128.10(4)	122.10(4)	115.9(1)
<i>Summen der Umgebungswinkel [°]</i>				
Cu	359.4	359.9	360.0	359.9
<i>Strukturparameter</i>				
ρ	0.939	0.963	0.964	0.971
<i>Diederwinkel [°]</i>				
∠ (C _{gua} N ₃ , CuN ₂)	33.9	40.5	42.0	45.1
∠ (N _{Amin,gua} C ₃ , C _{gua} N ₃)	15.0(av)	34.4(av)	33.4(av)	32.7(av)

Zwei weitere Komplexe dieses trigonal-planaren Koordinationstyps sind [Cu(TMgdmap)I] (**K3**)^[34] und [Cu(DMEGdmae)I] (**K4**), die durch Umsetzung von **L2-2** und **L1-1** mit CuI erhalten wurden. Die Cu(I)-Atome liegen hier ebenfalls in einer verzerrt trigonal-planaren Koordinationsgeometrie (Summe der Umgebungswinkel: 359.9 (**K3**) bzw. 360.0° (**K4**)) vor. Im Gegensatz zu **K1**, **K2** und **K4** besitzt **K3** anstelle eines Ethylen-Spacers einen Propylen-Spacer, wodurch er auch über einen größeren N–Cu–N-Bisswinkel verfügt (104.20(9) vs. 85.55(5) **K1**, 84.20(6) **K2**, 86.40(7)° **K3**). Die asymmetrische Verzerrung der trigonal-planaren Koordination zeigt sich in den N_{Imin,gua}–Cu–X- (140.11(6) **K3**, 159.18(5)° **K4**) und N_{Amin}–Cu–X-Winkeln (115.59(6) **K3**, 114.43(5)° **K4**), die deutlich vom idealtypischen Wert (120°) abweichen. Die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt, die Molekülstrukturen der Komplexe im Kristall sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

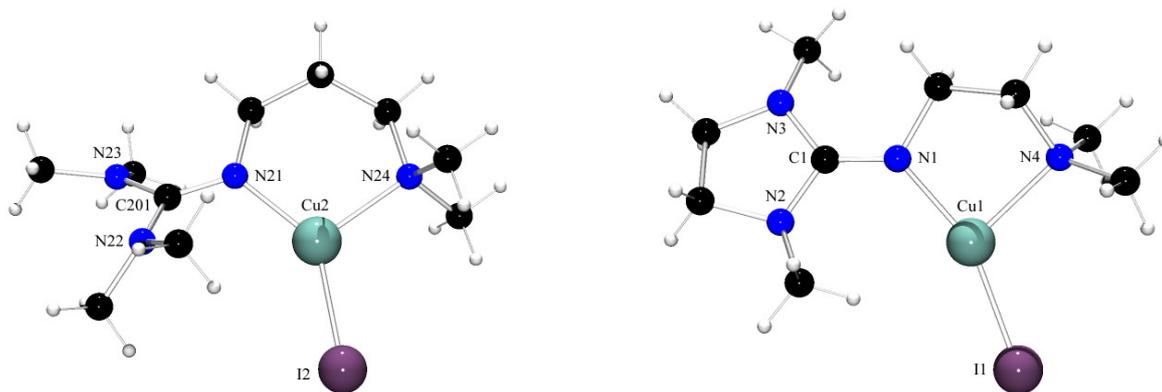


Abb. 5.4: Molekülstrukturen von **K3** [Cu(TMgdmap)I] (links) und **K4** [Cu(DMEGdmae)I] (rechts) im Festkörper

Analog zu **K1** und **K2** weisen die gegenüber den $C_{gua}-N_{Amin,gua}$ -Bindungen kürzeren $C_{gua}-N_{Imin,gua}$ -Bindungen (1.371(av) vs. 1.308(3) **K3**, 1.379(av) vs. 1.301(3) Å **K4**) hier ebenfalls einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter auf, was durch die kleinen ρ -Werte (0.95 **K3**, 0.94 **K4**) widerspiegelt wird. Der Cu–X-Abstand in **K3** (2.476(1) Å) ist etwas länger als in **K4** (2.436(1) Å). Die Cu– $N_{Imin,gua}$ -Abstände (1.961(2) **K3**, 1.969(2) Å **K4**) sind in beiden Komplexen gleich lang und deutlich kürzer als die Cu– N_{Amin} -Abstände (2.119(2) **K3**, 2.171(2) Å **K4**). Während die Cu–X- und Cu– N_{Imin} -Abstände relativ gut mit denen in **K1** und **K2** übereinstimmen, sind die Cu– N_{Amin} -Abstände hier signifikant kürzer. Diese Unterschiede in den Cu– N_{Amin} -Abständen werden durch die sterisch anspruchsvolleren Isopropyl-Substituenten in **K1** und **K2** verursacht, die zu einer Aufweitung des R– N_{Amin} -R-Winkels auf 114.1(1) **K1** bzw. 114.2(1) **K2** (vs. 110.1(2)° **K4**) führen. Diese Winkeländerung am N_{Amin} -Atom verursacht eine trigonal-planare Verzerrung der N-Umgebung, die zu einer Zunahme des s-Charakters am sp^3 -hybridisierten N_{Amin} -Atom führt. Durch die damit einhergehende Abnahme des p-Charakters sinkt die σ -Donorstärke des N_{Amin} -Atoms, was eine Schwächung der Cu– N_{Amin} -Bindung zur Folge hat.

Zur Minimierung sterischer Wechselwirkungen erfolgt auch in diesen Komplexen eine Torsion der $N_{Amin,gua}C_3$ - gegen die $C_{gua}N_3$ -Ebene sowie eine Torsion der $C_{gua}N_3$ - gegen die CuN_2 -Ebene. Wie erwartet entspricht die Torsion der $N_{Amin,gua}C_3$ - gegen die $C_{gua}N_3$ -Ebene im DMEG-Komplex **K4** (15.0(av)°) der im DMEG-Komplex **K1** (15.0(av)°) und auch die entsprechenden Torsionen der TMG-Komplexe stimmen relativ gut überein (37.0(av) **K3**, 34.4(av)° **K2**). Ebenso sind auch die Diederwinkel $\angle(C_{gua}N_3, CuN_2)$ in **K3** (40.8°) und **K2**

(40.5°) fast identisch, während die Torsion der $C_{\text{gua}}N_3$ - gegen die CuN_2 -Ebene in **K4** (20.8°) deutlich geringer ist als in **K1** (33.9°).

Vergleichbare trigonal-planare Strukturen mit terminalen Halogenatomen und chelatbildenden aliphatischen Stickstoffliganden, deren N-Atome ähnlich unterschiedliche Donoreigenschaften aufweisen wie die der Hybridguanidinliganden, sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden.

Die analogen trigonal-planaren Cu(I)-Bisguanidinkomplexe $[Cu(DMEG_2e)I]^{[123]}$ **V3**, $[Cu(btmgp)I]^{[93]}$ **V4**, der Cu(I)-Bis(imidazolin-2-imin)-Komplex $[Cu(BL^{iPr})Cl]^{[161]}$ **V5** und der Cu(I)-Bisaminkomplex $[Cu(DIED)Br]^{[176]}$ **V6** (Abb. 5.5) weisen im Vergleich mit **K1-K4** keine wesentlichen Unterschiede in den Cu–X- und Cu–N-Abständen auf. Ebenso stimmen die Bindungswinkel in **V3-V6** gut mit denen in **K1-K4** überein. Lediglich die Verzerrung der trigonal-planaren Geometrie ist in **V3**, **V4** und **V6** ist nicht so stark ausgeprägt wie in **K1-K4**, da diese Komplexe zwei gleich starke N-Donoren aufweisen. Die Verzerrung der trigonal-planaren Koordinationsgeometrie in **V5** wird durch eine H-Brücke zwischen der Isopropyl-Gruppe des Liganden und dem Chlorid verursacht.

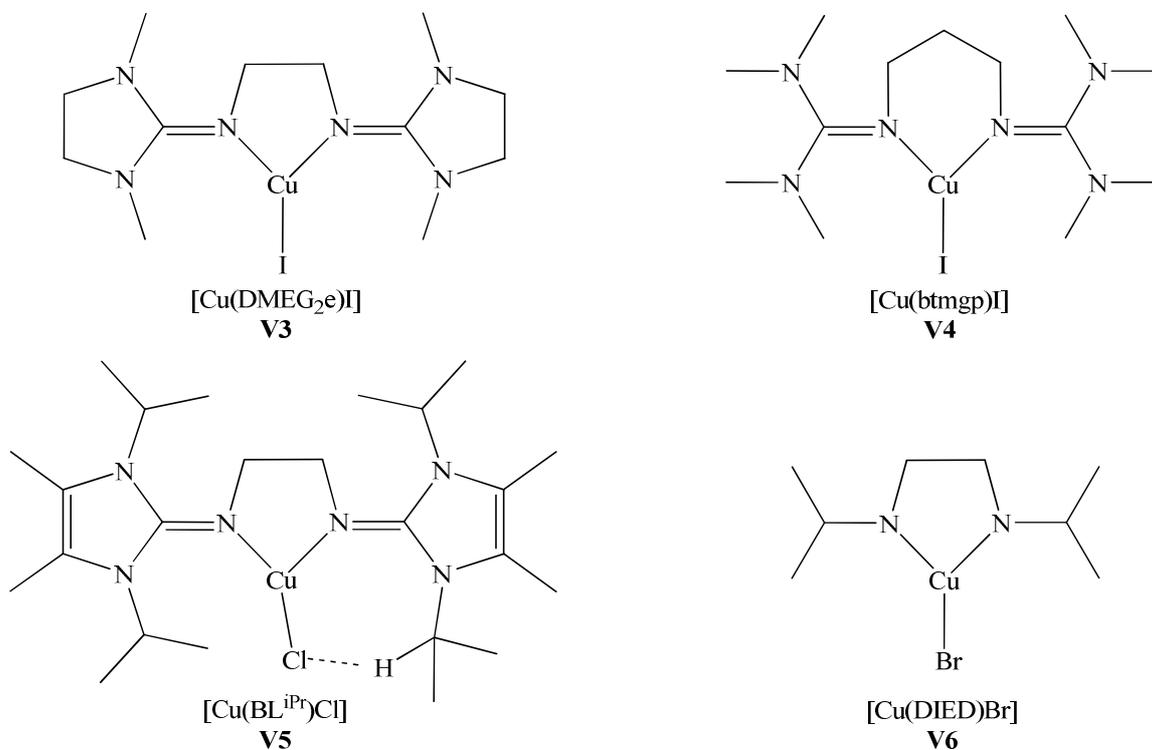


Abb. 5.5: Schematische Struktur der Cu(I)-Komplexe **V3** $[Cu(DMEG_2e)I]$ **V4** $[Cu(btmgp)I]$, **V5** $[Cu(BL^{iPr})Cl]$ und **V6** $[Cu(DIED)Br]$

Tabelle 5.2: Ausgewählte Strukturdaten von **K3** und **K4** im Vergleich.

	K3 [Cu(TMGDmap)I]	K4 [Cu(DMEGDmae)I]
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu–X	2.476(1)	2.436(1)
Cu–N _{Imin,gua}	1.961(2)	1.969(2)
Cu–N _{Amin}	2.119(2)	2.171(2)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.308(3)	1.301(3)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.372(3)	1.376(3)
	1.370(3)	1.381(3)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N–Cu–N	104.20(9)	86.40(7)
N _{Imin,gua} –Cu–X	140.11(6)	159.18(5)
N _{Amin} –Cu–X	115.59(6)	114.43(5)
<i>Summen der Umgebungswinkel [°]</i>		
Cu	359.9	360.0
<i>Strukturparameter</i>		
ρ	0.95	0.94
<i>Diederwinkel [°]</i>		
∠(C _{gua} N ₃ ,CuN ₂)	40.8	20.8
∠(N _{Amin} C ₃ ,C _{gua} N ₃)	37.0(av)	15.0(av)

Bis(chelat)-Komplexe [Cu_m(L)_n]Y_m mit m = 1 und n = 2

Der Bis(chelat)-Komplex [Cu(DMEGDmae)₂]CF₃SO₃ **K5** enthält ein vierfach koordiniertes Cu(I)-Ion, bei dem alle vier Koordinationsstellen von den N-Donoratomen der Chelatliganden besetzt werden. Die N-Cu-N-Bisswinkel des resultierenden Koordinationspolyeders zeigen untereinander sowie im Vergleich mit dem entsprechenden trigonal-planaren Cu(I)-Komplex **K4** von **L1-1** keine signifikanten Unterschiede. Die Bisswinkel liegen im Durchschnitt bei 85.66° und weichen somit erheblich vom idealtypischen Wert eines Tetraeders (109.47°) ab. Die Summe der Umgebungswinkel für das Cu(I) (659.8°) zeigt hingegen keine besondere Abweichung von der ideal-tetraedrischen Koordinationsgeometrie (656.8°). Die beiden N_{Imin,gua}–Cu–N_{Amin}-Ebenen sind um 72.9° gegeneinander verdreht, was möglicherweise auf die raumfordernden Ansprüche der Liganden zurückzuführen ist. Gegenüber dem idealen Tetraeder ist dieser Winkel ebenfalls leicht verringert, so dass in diesem Fall eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie des Kupfers vorliegt. Der

durchschnittliche Diederwinkel für die Verdrehung der $N_{Amin,gua}C_3$ - gegen die $C_{gua}N_3$ -Ebene ist mit 23.5° etwas größer, der für die Verdrehung der $C_{gua}N_3$ - gegen die CuN_2 -Ebene mit 13.8° etwas kleiner als der in **K4** ($20.8, 15.0^\circ$). Die Molekülstruktur des Komplexes ist in Abbildung 5.6 gezeigt, die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

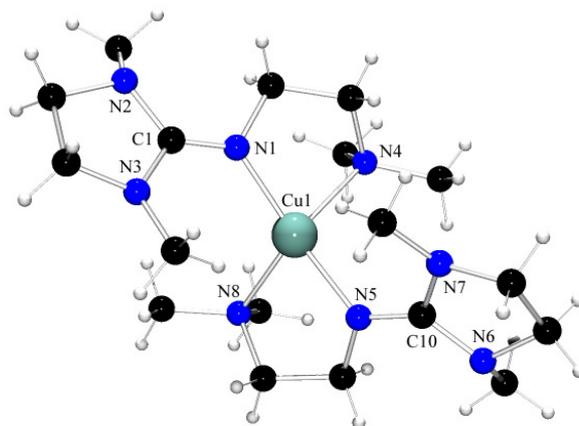


Abb. 5.6: Molekülstruktur des Komplexkations $[Cu(DMEGdmae)_2]^+$ in Kristallen von $[Cu(DMEGdmae)_2]CF_3SO_3$ (**K5**)

Tabelle 5.3: Ausgewählte Strukturdaten von **K5**

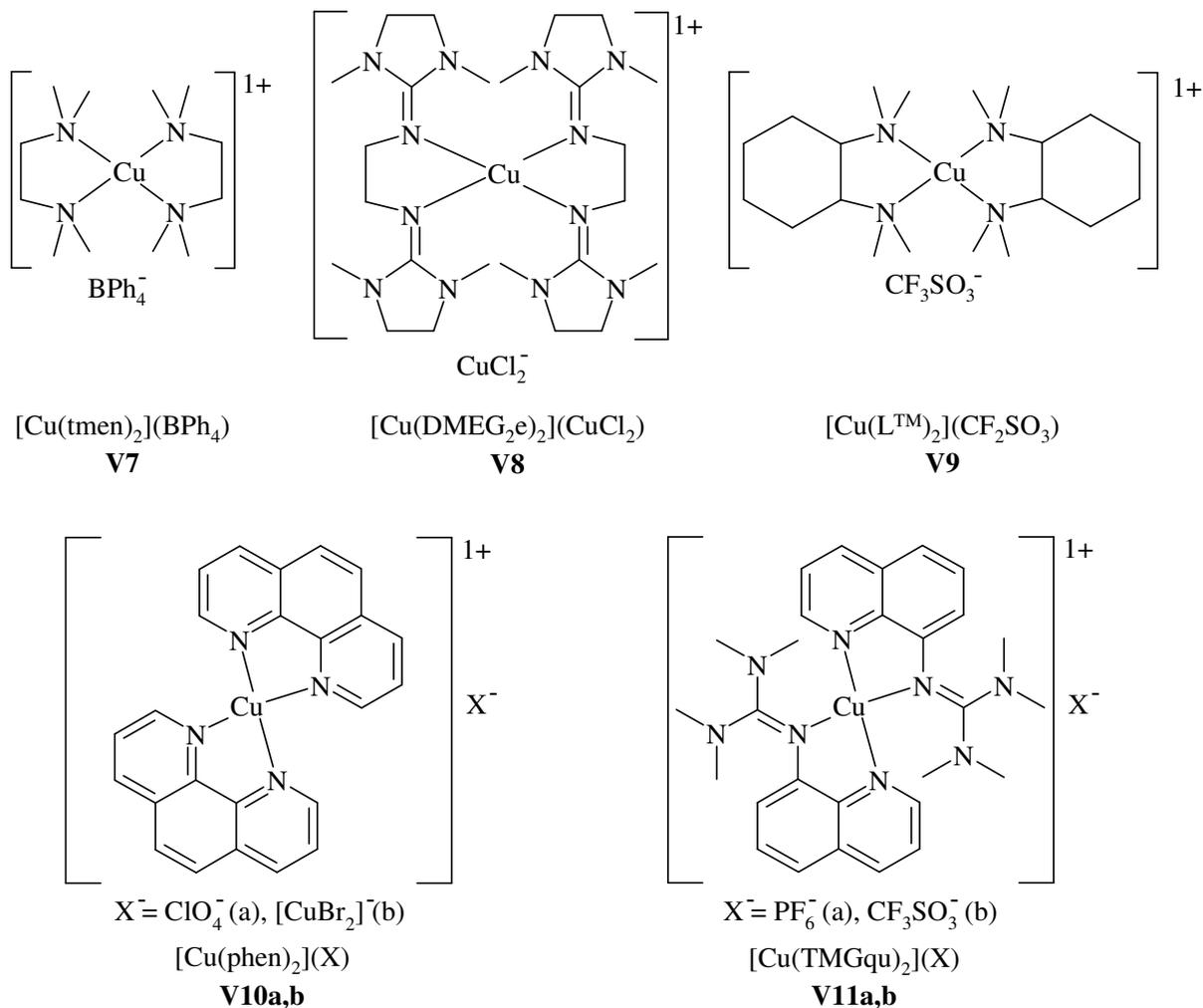
K5	
$[Cu(DMEGdmae)_2](CF_3SO_3)$	
<i>Bindungslängen</i> [Å]	
Cu– $N_{Imin,gua}$	2.027(av)
Cu– N_{Amin}	2.189(av)
C_{gua} – $N_{Imin,gua}$	1.296(av)
C_{gua} – $N_{Amin,gua}$	1.395(av)
C_{gua} – $N_{Amin,gua}$	1.361(av)
<i>Bindungswinkel</i> [°]	
N–Cu–N	85.66(av)
<i>Summen der Umgebungswinkel</i> [°]	
Cu	659.8(av)
<i>Strukturparameter</i>	
ρ	0.94
<i>Diederwinkel</i> [°]	
$\angle (C_{gua}N_3, CuN_2)$	23.5(av)
$\angle (N_{Amin}C_3, C_{gua}N_3)$	13.8(av)
$\angle (CuN_2, CuN'_2)$	72.9

Die durchschnittlichen Cu–N_{Amin}⁻, C_{gua}–N_{Imin,gua}⁻ und C_{gua}–N_{Amin,gua}-Bindungslängen weisen mit 2.189, 1.296 und 1.378 Å ähnliche Werte auf als die entsprechenden Bindungslängen in **K4**. Die Cu–N_{Imin,gua}-Bindung ist mit durchschnittlich 2.027 Å hingegen deutlich länger als die in **K4** (1.969(2) Å), da die Koordinationszahl von 3 auf 4 erhöht wurde.

Bisher gibt es nur wenige literaturbekannte Cu(I)-Bis(chelat)-Komplexe, die ein N₂CuN₂-Zentrum enthalten. Verbindungen mit aliphatischen Stickstoffliganden, die zudem unterschiedlich starke N-Donoren enthalten, wurden bisher noch nicht beschrieben. Als Beispiele seien hier einige Cu(I)-Bis(chelat)-Komplexe genannt, die sich im Raumbedarf ihrer Liganden deutlich unterscheiden.

Die Cu(I)-Bis(chelat)-Komplexe (Abb. 5.7) [Cu(tmen)₂](BPh₄)^[124] **V7**, [Cu(DMEG₂e)₂](CuCl₂)^[106] **V8**, [Cu(LTM)₂](CF₃SO₃)^[113] **V9** und [Cu(phen)₂](X)^[126] **V10** weisen ähnliche Cu–N-Abstände auf wie **K5** (**V7**: 2.209(av), **V8**: 2.071(av), **V9**: 2.144(av), **V10**: 2.044(av) Å). Auffällig ist, dass in den Hybridguanidinkomplexen [Cu(TMGu)₂](X) (X⁻ = PF₆⁻ **V11a**, CF₃SO₃⁻ **V11b**)^[125] (**V11a** = **K23**, **V11b** = **K24**, vgl. Kap. 11.2) die Cu–N_{Imin,gua}-Abstände etwas länger sind als die Cu–N_{Amin,py}-Abstände (**V11a,b**: 2.083(av) vs. 1.995(av) Å), während bei **K5** genau der umgekehrte Fall vorliegt (2.027(av) vs. 2.189(av) Å). Die N–Cu–N-Bisswinkel in **V7** (85.8(av)°), **V8** (83.9(1)°), **V9** (84.8(av)°) und **K5** (85.7(av)°) stimmen ebenfalls relativ gut überein. Die N–Cu–N-Bisswinkel in **V10a** (81.2(av)°) und **V11** (a,b: 82.0(av)°) sind hingegen etwas spitzer als in **K5**. Eine Ausnahme bildet hierbei **V10b**, der zwei deutlich unterschiedliche N–Cu–N-Bisswinkel für die beiden koordinierenden Liganden aufweist (82.2(3), 115.8(3)°).

In den aufgeführten Bis(chelat)-Komplexen sind die CuN₂- und die CuN'₂-Ebenen unterschiedlich stark gegeneinander verdreht, die entsprechenden Diederwinkel variieren dabei von 49.9 bis 89.3° (**V7**: 86.1, **V8**: 58.4, **V9**: 89.3, **V10a**: 49.9, **b**: 76.8, **V11a**: 68.0, **b**: 64.7°). Gegenüber dem idealen Tetraeder (90°) sind somit auch die Diederwinkel der Vergleichskomplexe leicht (**V7**) bis stark (**V10a**) erniedrigt. Analog zu **K5** sind auch **V7**, **V9** und **V10b** der verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie zuzuordnen, während **V8** und **V11** schon eine starke Verzerrung in Richtung quadratisch-planar aufweisen und sich der Koordinationspolyeder von **V10a** genau in einem Zustand zwischen quadratisch-planarer und tetraedrischer Geometrie befindet.

Abb. 5.7: Schematische Strukturen der Cu(I)-Bis(chelat)komplexe **V7-V11**

5.4 Dinukleare Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe

Die dinuklearen Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe $[\text{Cu}(\text{TMGdmap})\text{I}]_2$ (**K6**), $[\text{Cu}(\text{DPipGdmae})\text{I}]_2$ (**K7**) und $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmap})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**K8**) wurden durch Umsetzung der Hybridguanidinliganden TMGdmap (**L2-2**), DPipGdmae (**L4-1**) und DMEGdmap (**L1-2**) mit CuI oder $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$ erhalten. Das Dimer **K6** kristallisiert zusammen mit seinem Monomer **K3** monoklin in den Raumgruppe $P2_1/c$, beide Komplexe liegen nebeneinander in einer asymmetrischen Einheit vor. Die zweikernigen Komplexe **K7** und **K8** kristallisieren hingegen triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Dimere Komplexe [Cu(L)X]_l mit l = 2

In den neutralen Komplexen [Cu(TMGGdmap)I]₂ **K6** und [Cu(DPipGdmae)I]₂ **K7** wird das Cu(I)-Ion von einem N₂I₂-Donorsatz verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die beiden Chelatliganden jeweils eine *anti*-Stellung zueinander aufweisen. Die beiden Cu(I)-Ionen bilden mit den verbrückenden Iodid-Liganden eine planare Cu₂I₂-Raute, in deren Mittelpunkt sich ein Inversionszentrum befindet. Die Diederwinkel, definiert durch die CuN₂- und CuI₂-Ebenen, sind mit 86.7 (**K6**) und 81.8° (**K7**) etwas kleiner als die einer ideal tetraedrischen Koordination (90°), ebenso liegen auch die Winkelsummen für das Kupfer mit 650.7 (**K6**) und 649.4° (**K7**) etwas unter dem Idealwert (656.8°). Die N–Cu–N-Bisswinkel in **K6** (96.40(8)°) und **K7** (82.94(8)°) sind ebenfalls spitzer als die eines idealtypischen Tetraeders. Besonders auffällig ist hierbei, dass der Bisswinkel in **K6** verglichen mit dem der monomeren Spezies **K3** (104.20(9)°) deutlich reduziert ist. Des Weiteren fällt auf, dass die N_{imin,gua}-Cu–I- und N_{Amin}-Cu–I-Winkel in **K6** (129.09(6), 106.73(6)°) und **K7** (110.15(6), 112.13(6)°) kleiner sind als in den monomeren Komplexen **K1-K4** (~140-159, ~114-131°), was auf die höhere Koordinationszahl zurückzuführen ist. Im Fall von **K6** ist zudem eine Vergrößerung des Diederwinkels, definiert durch die C_{gua}N₃- und CuN₂-Ebenen, auf 69.6° zu beobachten (monomere Komplexe max. 40.8° (**K3**)). Die Molekülstrukturen der Komplexe sind in Abbildung 5.8 dargestellt, eine Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten ist in Tabelle 5.4 angegeben.

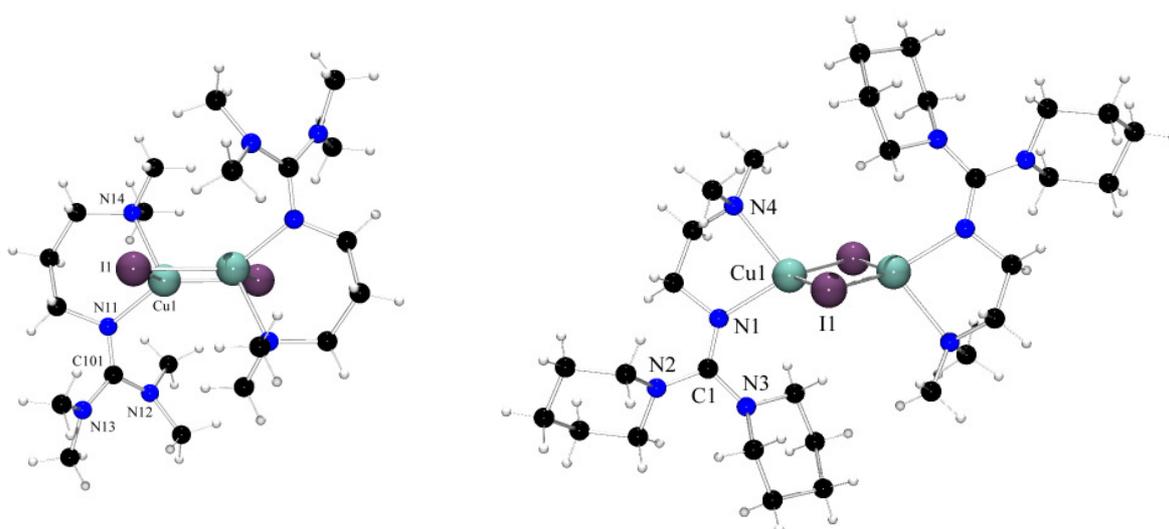


Abb. 5.8: Molekülstrukturen von **K6** [Cu(TMGGdmap)I]₂ (links) und **K7** [Cu(DPipGdmae)I]₂ (rechts) im Festkörper

In **K6** und **K7** liegt aufgrund unterschiedlicher Cu–I-Bindungslängen eine Verzerrung der planaren Cu₂I₂-Rauten vor. Da sich die Cu–I-Abstände in **K6** (2.561(1)/2.804(1) Å) stärker unterscheiden als in **K7** (2.608(1)/ 2.636(1) Å) kommt die Verzerrung der Cu₂I₂-Raute in **K6** stärker zum Ausdruck. Die im Vergleich zu den monomeren Komplexen größeren Cu–I-Abstände sind konsistent mit der höheren Koordinationszahl. Die I–Cu–I- und Cu–I–Cu-Winkel in **K6** (119.96(1)/60.04(1)°) und **K7** (120.28(2)/59.72(2)°) unterscheiden sich hierbei kaum.

Tabelle 5.4: Ausgewählte Strukturdaten von **K6** und **K7** im Vergleich

	K6 [Cu ₂ (TMGdmap) ₂ I ₂]	K7 [Cu ₂ (DPipGdmae) ₂ I ₂]
<i>Bindungslängen [Å]</i>		
Cu···Cu	2.692(1)	2.611(1)
Cu–I	2.561(1)	2.608(1)
Cu–I'	2.804(1)	2.636(1)
Cu–N _{Imin,gua}	2.037(2)	2.085(2)
Cu–N _{Amin}	2.160(2)	2.245(2)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.305(3)	1.301(3)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.370(3) 1.364(3)	1.384(3) 1.376(3)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		
N–Cu–N	96.40(8)	82.94(8)
N _{Imin,gua} –Cu–I	129.09(6)	110.15(6)
N _{Imin,gua} –Cu–I'	99.55(6)	121.50(6)
N _{Amin} –Cu–I	106.73(6)	112.13(6)
N _{Amin} –Cu–I'	98.94(6)	102.40(6)
I–Cu–I'	119.96(1)	120.28(2)
Cu–I–Cu'	60.04(1)	59.72(2)
<i>Summen der Umgebungswinkel [°]</i>		
Cu	650.7	649.4
<i>Strukturparameter</i>		
ρ	0.95	0.94
<i>Diederwinkel [°]</i>		
∠ (C _{gua} N ₃ ,CuN ₂)	69.6	20.4
∠ (N _{Amin} C ₃ ,C _{gua} N ₃)	35.3(av)	42.0(av)
∠ (CuN ₂ ,CuI ₂)	86.7	81.8

Die Cu–N_{Imin,gua}- und Cu–N_{Amin}-Bindungslängen sind in **K6** (2.037(2)/2.160(2) Å) etwas kürzer als in **K7** (2.085(2)/2.245(2) Å). Die C_{gua}–N_{Imin,gua}- und C_{gua}–N_{Amin,gua}-Abstände weisen in beiden Komplexen ähnliche Werte auf und stimmen in etwa mit denen in **K1-K5** überein (vgl. Tab. 5.4).

Bisher sind keine weiteren Cu(I)-Komplexe mit rein stickstoffhaltigen zweizähligen Guanidinliganden und vergleichbarem Strukturmotiv bekannt, da meist der trigonal-planare Strukturtyp bevorzugt wird.

Beispiele für Halogen-verbrückte Dimere mit chelatisierenden Stickstoffliganden, die einen Cu₂I₂-Kern enthalten, stellen die Komplexe [Cu(ca₂en)I]₂ **V12**^[127] und [Cu(phen)I]₂·MeOH **V13**^[128] dar (Abb. 5.9). Die Cu··Cu-Abstände sind mit 2.635(2) in **V12** und 2.664(1) Å in **V13** etwas kürzer als die Summe der Kupfer-van-der-Waals-Radien (2.82 Å)^[129] und unterscheiden sich kaum von denen in **K6** (2.692(1) Å) und **K7** (2.611(1) Å). Die Cu–X- und Cu–N-Abstände in **V12** (2.547(1), 2.690(1) und 2.077(av) Å) und **V13** (2.556(1), 2.604(1) und 2.099(av) Å) entsprechen etwa denen in **K6** und **K7**. Auch für die Werte der I–Cu–I- und Cu–I–Cu-Winkel (119.65(4)/60.35(4)° **V12** und 117.85(3)/62.15(3)° **V13**) sind keine großen Unterschiede im Vergleich zu den oben beschriebenen Iodo-Komplexen feststellbar. Die N–Cu–N-Bisswinkel in **V12** (82.7(3)°) und **V13** (80.2(2)°) stimmen ebenfalls gut mit dem in **K7** (Ethylen-Spacer) überein.

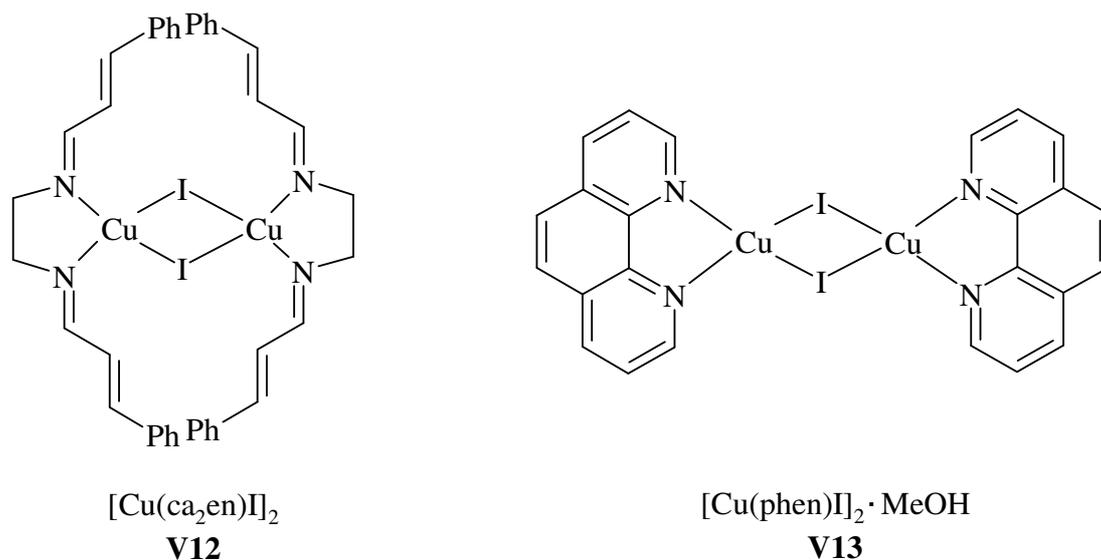


Abb. 5.9: Schematische Strukturen der dinuklearen Cu(I)-Komplexe **V12** und **V13**

Heterozyklische Komplexe $[Cu_m(L)_n]Y_m$ mit $m = 2$ und $n = 2$

In dem zweikernigen Komplex $[Cu_2(DMEGdmap)_2](CF_3SO_3)_2$ **K8** werden die beiden Cu(I)-Ionen jeweils annähernd linear von der Guanidin-Funktion des einen und der Amin-Funktion des anderen Hybridguanidinliganden koordiniert. In dem daraus resultierenden 12-gliedrigen Heterozyklus liegen sich die beiden N–Cu–N-Verbindungsachsen in einer Ebene parallel gegenüber, wobei die Guanidin-Einheiten der beiden koordinierenden Liganden eine *anti*-Stellung zueinander einnehmen. Der N–Cu–N-Winkel beträgt $178.10(8)^\circ$ und entspricht damit fast dem idealtypischen Wert (180°) einer linearen Koordinationsgeometrie. Die Molekülstruktur des Komplex-Kations ist in Abbildung 5.10 aus zwei verschiedenen Perspektiven dargestellt, die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

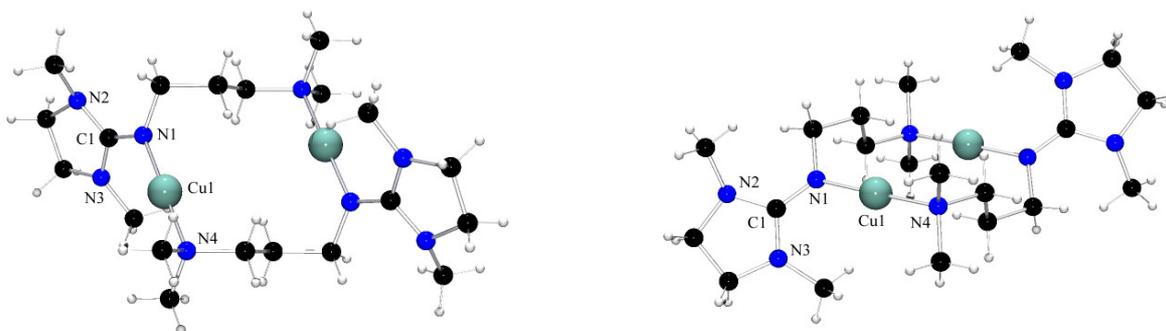


Abb. 5.10: Molekülstruktur von $[Cu_2(DMEGdmap)_2]^{2+}$ in Kristallen von $[Cu_2(DMEGdmap)_2](CF_3SO_3)_2$ **K8** in der Frontalperspektive (links) und der Seitenansicht (rechts)

Die Cu–N_{Imin,gua}-Bindungslänge ist mit $1.876(2)$ Å hierbei deutlich kürzer als die Cu–N_{Amin}-Bindungslänge mit $1.924(2)$ Å, zudem sind beide Bindungslängen im Vergleich zu denen der oben beschriebenen Komplexe **K1–K7** aufgrund der kleineren Koordinationszahl signifikant verkürzt. Die C_{gua}–N_{Imin,gua}- und C_{gua}–N_{Amin,gua}-Abstände weisen mit $1.314(3)$ und $1.377(3)/1.343(3)$ Å hingegen ähnliche Werte auf wie **K1–K7** (vgl. Tab 5.1-5.4).

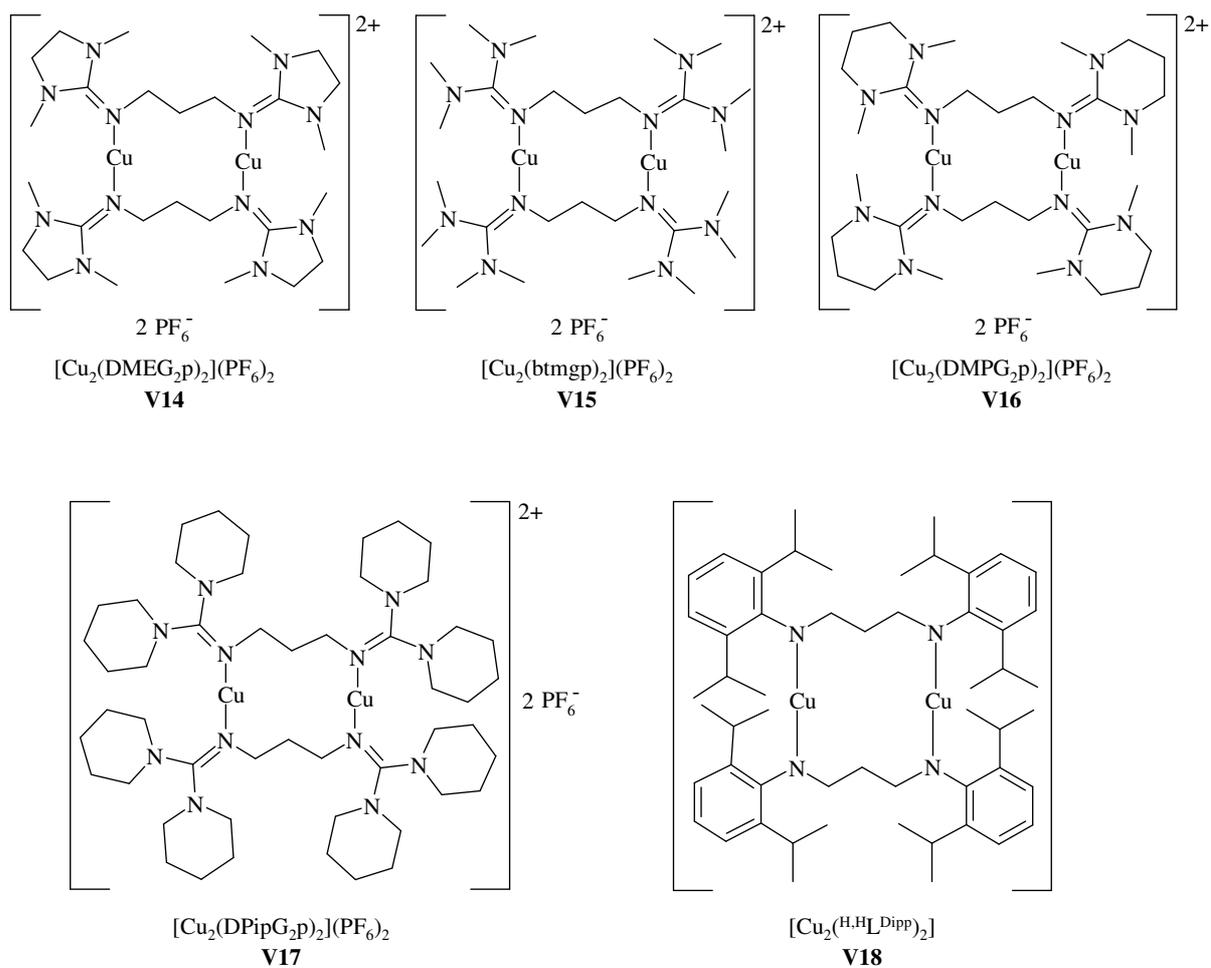
Analoge Strukturen mit anderen Guanidinliganden sind bisher nur von einigen Bisguanidin-Systemen (Abb. 5.11) bekannt. $[Cu_2(DMEG_2p)_2](PF_6)_2$ ^[84a,108] **V14** stellt dabei den entsprechenden Bisguanidin-Komplex zu **K8** dar. Weitere Bisguanidin-Komplexe dieses Strukturtyps sind $[Cu_2(btmgp)_2](PF_6)_2$ **V15**, $[Cu_2(DMPG_2p)_2](PF_6)_2$ **V16** und $[Cu_2(DPipG_2p)_2](PF_6)_2$ **V17**.^[84a,108] Die N–Cu–N-Winkel liegen mit $175.3(1)$ in **V14**, $176.7(1)$ in **V15**, $177.2(1)$ in **V16** und $176.8(1)^\circ$ in **V17** ebenfalls nahe am idealtypischen

Wert (180°) für eine lineare Koordinationsgeometrie, sie sind jedoch gegenüber dem N–Cu–N-Winkel in **K8** leicht reduziert. Die Cu–N-Bindungslängen weisen mit durchschnittlich 1.878 (**V14**), 1.877 (**V15**), 1.870 (**V16**) und 1.866 Å (**V17**) kaum Unterschiede auf und entsprechen in etwa dem Cu–N-Abstand in **K8**.

Tabelle 5.5: Ausgewählte Strukturdaten von **K8**

K8	
[Cu ₂ (DMEGdmap) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	
<i>Bindungslängen</i> [Å]	
Cu–N _{Imin,gua}	1.876(2)
Cu–N _{Amin}	1.924(2)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.314(3)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.377(3)
	1.343(3)
<i>Bindungswinkel</i> [°]	
N–Cu–N	178.10(8)
<i>Winkelsummen</i> [°]	
N _{Imin,gua}	358.8
N _{Amin}	656.8
C _{gua}	360.0
<i>Strukturparameter</i>	
ρ	0.97
<i>Diederwinkel</i> [°]	
∠(N _{Amin} C ₃ , C _{gua} N ₃)	18.3(av)

Für andere zweizählige Stickstoffliganden (ohne Guanidin-Funktion) wurde in der Literatur bisher nur ein Cu(I)-Komplex mit analogem Strukturmotiv beschrieben (Abb. 5.11). Der Cu–N-Abstand in [Cu₂(^{H,H}L^{Dipp})₂] \cdot CH₂Cl₂ (**V18**)^[130] beträgt im Durchschnitt 1.870 Å, während der N–Cu–N-Winkel einen Wert von 174.0(2)° aufweist. Diese beiden strukturellen Parameter stimmen gut mit denen in **K8** und **V14-V17** überein.

Abb. 5.11: Schematische Strukturen der dinuklearen Cu(I)-Komplexe **V14–V18**

6. Sauerstoffaktivierung durch Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe

Eines der vordringlichen Ziele dieser Arbeit stellt die Untersuchung der Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung dar. Eine geeignete Methode zur Analyse der generierten Cu_2O_2 -Spezies ist die Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie, da sie Informationen über den Reaktionsfortschritt, die Art und häufig auch Anzahl der gebildeten Spezies und deren Stabilität liefert.

Die Ergebnisse der im Folgenden aufgeführten UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen, wie z. B. die Verfolgung der Bildung/des Zerfalls von Cu_2O_2 -Spezies oder die Quantifizierung der gebildeten Cu_2O_2 -Spezies mittels Titration, werden zunächst ausführlich für die Cu-Komplexe des Ligandensystems TMGdmap (**L2-2**) diskutiert, weil die Methoden an diesem System optimiert wurden. In Kapitel 6.2 werden anschließend die Ergebnisse für die Komplex-Systeme der anderen Liganden dargestellt.

6.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, bilden sich bei der Umsetzung von Kupfer(I)-Precursor-Komplexen mit molekularem Sauerstoff $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo- und Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexe (Abb. 6.1). Zwischen den beiden Cu_2O_2 -Spezies besteht ein dynamisches Gleichgewicht, dessen Lage durch die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Liganden (z. B. Zähigkeit, Bisswinkel, sterischer Anspruch der Substituenten, Donorstärke) und durch die Koordinationseigenschaften des verwendeten Gegenions sowie des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst wird. Die Reaktion der Kupfer(I)-Precursor-Komplexe mit molekularem Sauerstoff kann mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt

werden. Der Einfluss von Hybridguanidinliganden auf die gebildete Cu_2O_2 -Spezies soll im Folgenden näher betrachtet werden.

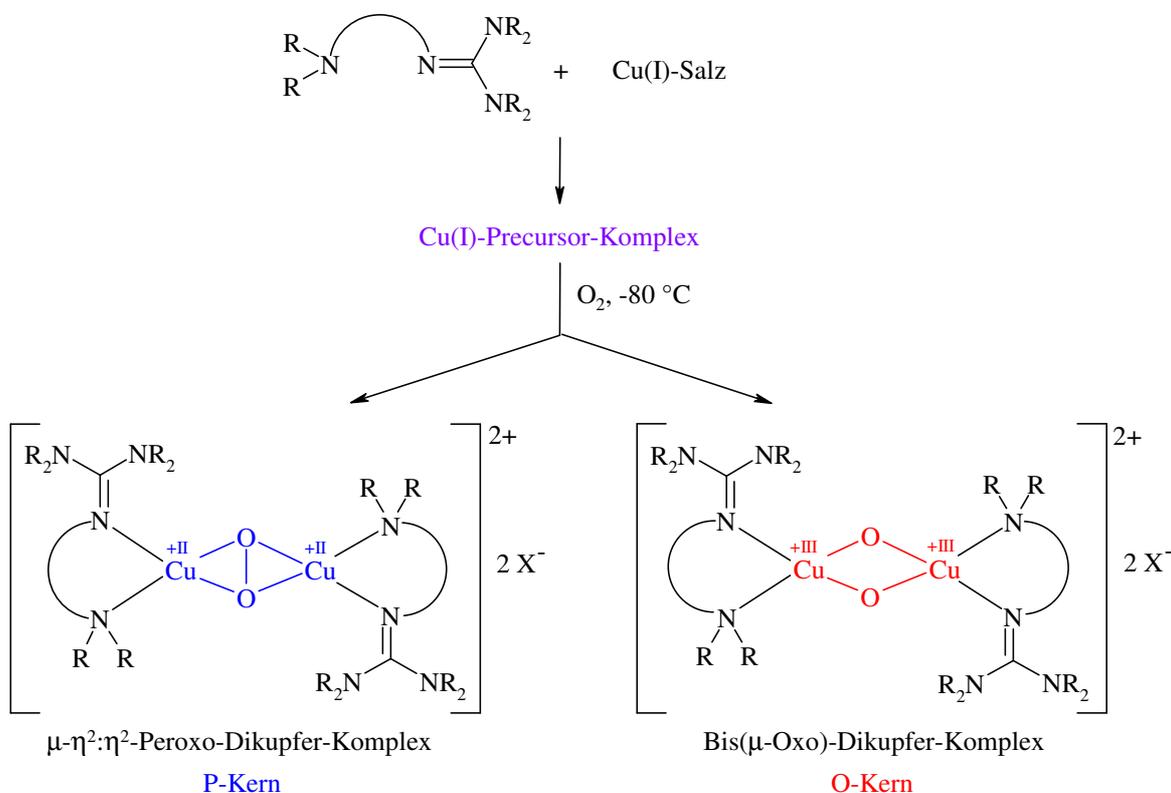


Abb. 6.1: Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Kupfer(I)-Precursor-Komplexen mit O_2

6.1.1 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Cu_2O_2 -Spezies von TMGdmap

Für die Untersuchung der Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung werden diese durch Umsetzung der Liganden mit Cu(I)-Salzen ($[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{SbF}_6]$) in abs. MeCN *in situ* hergestellt und anschließend in O_2 -gesättigtes abs. THF (-78 °C) injiziert. Die ablaufende Reaktion wird UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Diese Injektionsmethode garantiert die vollständige Bildung der Cu_2O_2 -Spezies.^[34] Wird hingegen die Cu(I)-Precursor-Lösung vorgelegt und dann mit O_2 gesättigt, ist in vielen Fällen keine vollständige Ausbildung der Cu_2O_2 -Spezies zu beobachten.

Die resultierenden UV/Vis-Spektren für das TMGdmap-System (Beispiel Abb. 6.2) zeigen neben den typischen Ladungstransfer-Banden für eine Bis(μ -oxo)-Spezies (297 nm, $\epsilon = 20$

$\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ /pro Cu-Dimer) und 385 nm ($\epsilon = 18 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ /pro Cu-Dimer), eine Seitenbande bei 430 nm ($\epsilon = 8 \text{ mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ /pro Cu-Dimer), die auch bei anderen Hybridguanidinkomplexen (vgl. Kapitel 6.2 Tab. 6.3) beobachtet werden konnte. Temperatur- und anionenabhängige UV/Vis-Messungen zur näheren Untersuchung dieser Seitenbande bei 430 nm haben ergeben, dass es sich dabei um eine intrinsische Eigenschaft der Hybridguanidinsysteme handelt. Diese Seitenbande kann auch im Spektrum des entsprechenden Bisguanidin-Systems (btmgp, Abb. 6.2)^[34,78] beobachtet werden. Ein Vergleich der Spektren der Bis(μ -oxo)-Spezies beider Guanidin-Systeme zeigt große Ähnlichkeiten in der Lage, Form und Intensität der Absorptionsbanden. Das Spektrum des entsprechenden Bisamin-Systems (TMPD, Abb. 6.2) weist dagegen wesentlich schmalere und intensivere CT-Banden jedoch keine Seitenbande bei ~ 430 nm auf, was auf das fehlende Guanidin- π -System zurückzuführen ist.

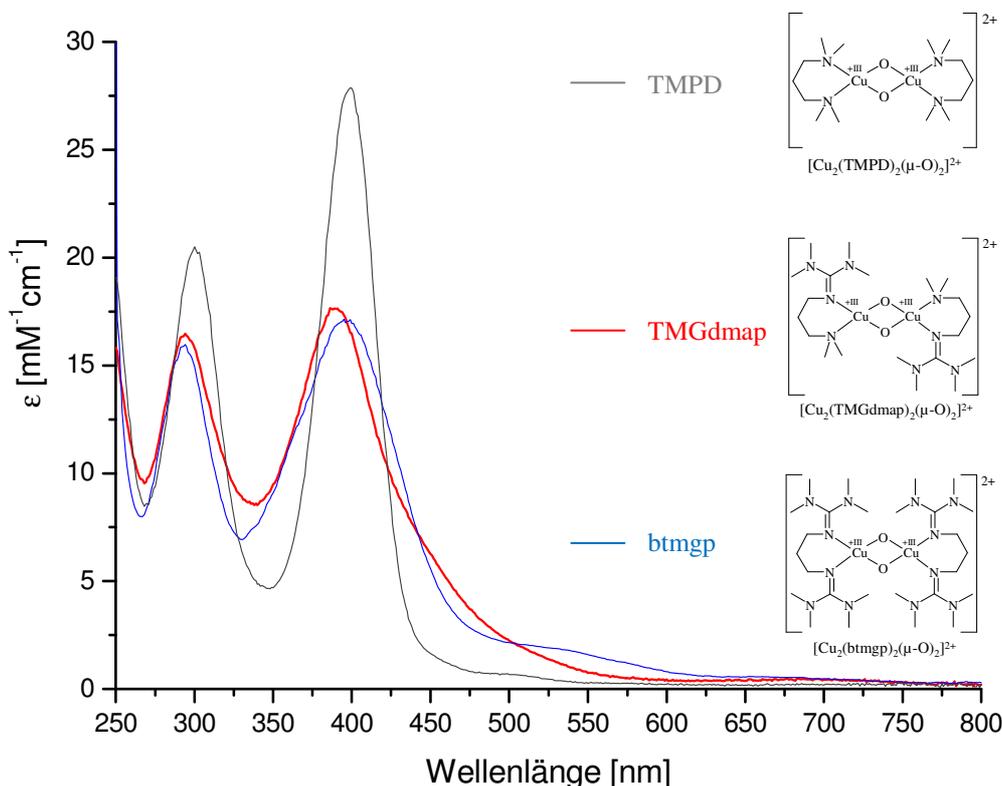


Abb. 6.2: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{TMPD})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{btmgp})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{TMGdmap})_2]^{2+}$ (-78°C , $[\text{Cu}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$, THF, Anion^d: CF_3SO_3^-).

^d Die Umsetzung der korrespondierenden SbF_6^- -Kupfer-Komplexe mit O_2 ergibt ähnliche Spektren, jedoch mit etwas geringeren Extinktionskoeffizienten.

Die Entstehung der Bis(μ -oxo)-Spezies $[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{TMGdmap})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ konnte zudem mittels EXAFS-Spektroskopie belegt werden, da hierbei ein für eine Cu(III)-Spezies charakteristisches Pre-edge-Feature bei 8980.5 eV (Abb. 6.4, Kapitel 6.1.1.1) beobachtet werden konnte. Aus der Kurvenanpassungsanalyse der EXAFS-Daten ließen sich die in Tabelle 6.1 (Kapitel 6.1.1.1) angegebenen Abstände ermitteln, die gut mit den Ergebnissen von DFT-Rechnungen übereinstimmen.

6.1.1.1 DFT- und EXAFS-Untersuchungen

Aussagen über die an der Reaktion beteiligten Orbitale und den Reaktionsmechanismus lassen sich mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT, S. Herres-Pawlis, TU Dortmund) machen. Dazu wurden die metrischen Parameter der O-Kern-Komplexe der drei Liganden (Abb. 6.3) btmgp (Bisguanidin), TMGdmap (Hybridguanidin) und TMPD (Bisamin) berechnet und daran anschließend die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften dieser Systeme und ihre Molekülorbitalstruktur simuliert und analysiert.^[34]

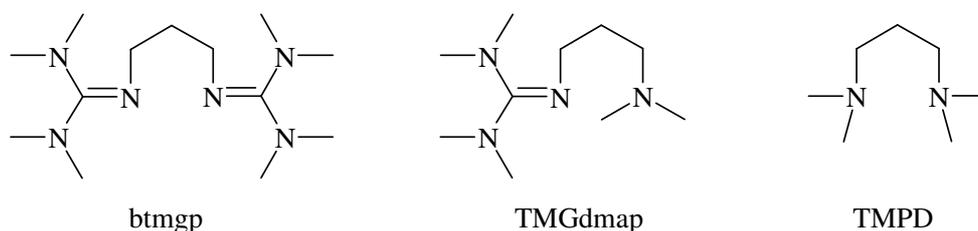


Abb. 6.3: Vergleichende Betrachtung der drei Ligandensysteme für die DFT-Rechnungen

Als Vergleich wurden die Daten der EXAFS-Spektroskopie (E. Wasinger, California State University, Chico) herangezogen (Abb. 6.4). Die berechneten und experimentell bestimmten strukturellen Parameter stimmen dabei sehr gut überein (siehe Tabelle 6.1). Diese Anpassung der Theorie an reale Messdaten erhöht die Zuverlässigkeit der darauf aufbauenden Rechnungen.

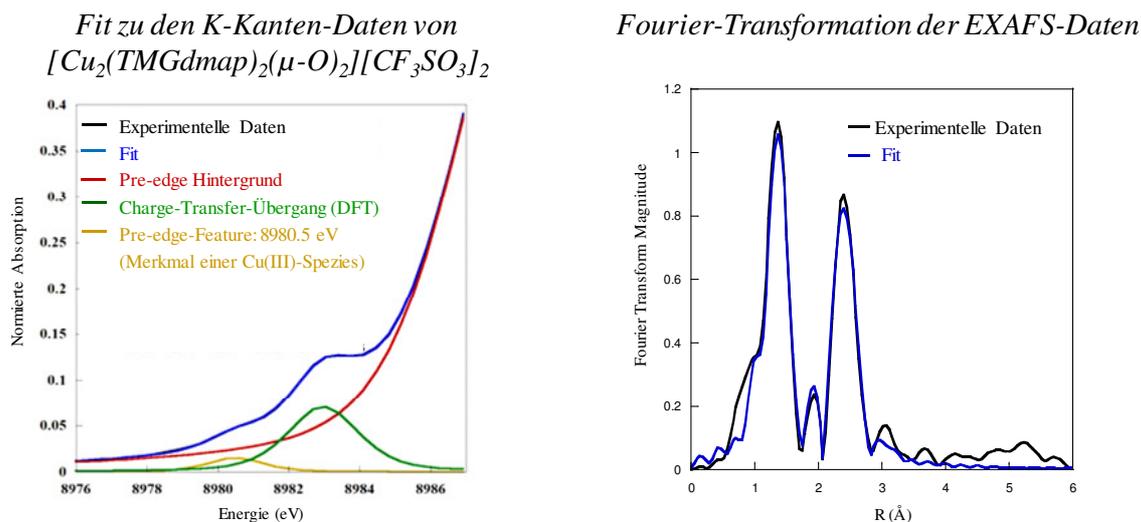


Abb. 6.4: EXAFS-Messung von [Cu₂(μ-oxo)₂(TMGdmap)₂][CF₃SO₃]₂, Fit zu den K-Kanten-Daten (links) und Fourier-Transformation der EXAFS-Daten (rechts)

Tabelle 6.1: Ausgewählte metrische Parameter (Å, °) von O-Kern-Komplexen aus EXAFS-Analysen und DFT-Optimierungen (^e B3LYP/2z, Gasphasenoptimierung).

	Cu···Cu	O–O	Cu–O	Cu–N _{Amin}	Cu–N _{Gua}	N–Cu–N
EXAFS						
[Cu ₂ (μ-oxo) ₂ (btmgp) ₂] ²⁺	2.82		1.80		1.91	
[Cu ₂ (μ-oxo) ₂ (TMGdmap) ₂] ²⁺	2.79		1.81	1.96	1.96	
[Cu ₂ (μ-oxo) ₂ (TMPD) ₂] ²⁺	2.85		1.81	1.99		
DFT ^e						
[Cu ₂ (μ-oxo) ₂ (btmgp) ₂] ²⁺	2.77	2.28	1.80		1.94	96
[Cu ₂ (μ-oxo) ₂ (TMGdmap) ₂] ²⁺	2.76	2.27	1.79	2.00	1.91	96
[Cu ₂ (μ-oxo) ₂ (TMPD) ₂] ²⁺	2.81	2.23	1.79	1.99		100

Wie der kurze Cu···Cu-Abstand von 2.79 Å bei [Cu₂(μ-oxo)₂(TMGdmap)₂]²⁺ verdeutlicht, ist dieser hybridguanidin-stabilisierte O-Kern sehr kompakt. Die EXAFS-Messungen für TMGdmap (Abb. 6.4) zeigen außerdem ein Pre-Edge-Feature bei 8980.5 eV, das typisch für einen 1s → 3d-Übergang im Cu(III)-Zentrum ist und somit einen weiteren Beleg für das Vorliegen eines Bis(μ-oxo)-Komplexes darstellt. Die starke Donorfähigkeit der Guanidin-N-Atome zum Kupfer, die zu einer kürzeren Bindung im Vergleich zur Cu–N_{Amin}-Bindung führt, wird in den EXAFS- und DFT-Daten ebenfalls reflektiert. Diese metrischen Parameter, insbesondere der kurze Cu···Cu-Abstand sowie die Cu(III)-Pre-Edge-Signatur, stimmen gut mit den Literaturwerten für Bis(μ-oxo)-Komplexe überein.^[45,114]

Zudem können die besonderen UV/Vis-Banden des Hybridguanidinliganden TMGdmap (siehe Abschnitt 6.1.1) in Time-Dependent-DFT-Rechnungen (TD-DFT) reproduziert werden. In Abbildung 6.5 ist der direkte Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten UV/Vis-Absorptionsspektren sowie die Zuordnung der jeweiligen Energieübergänge gezeigt. Die Existenz der Übergänge wird bei der Berechnung korrekt vorhergesagt, die errechneten Übergänge sind jedoch leicht blauverschoben. Die zusätzlichen Banden der Guanidin- und Hybridguanidin-Systeme konnten dabei erstmals als Übergänge aus dem π -System der Guanidinfunktion in das Cu_2O_2 -Orbitalensemble identifiziert werden.^[34]

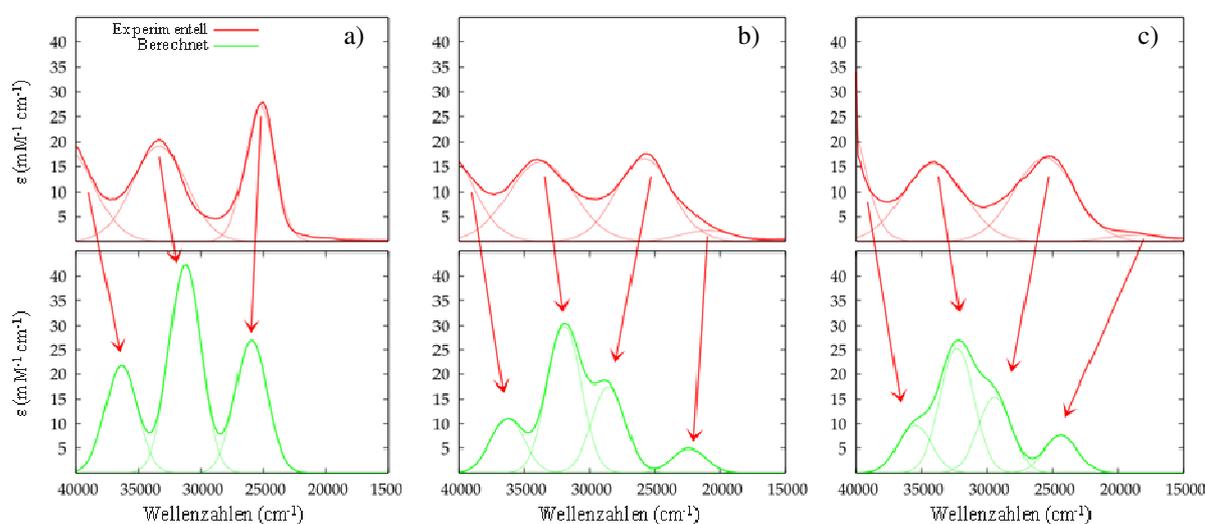


Abb. 6.5: Experimentelle UV/Vis-Absorptionsspektren (oben, in THF bei 193 K, $[\text{Cu}] = 1 \text{ mM}$, Anion: CF_3SO_3^-) und berechnete Spektren (unten, TD-DFT: 30 Zustände, B3LYP/3z, PCM/THF, Pauling-Radius, 3000 cm^{-1} Bandbreite) von a) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{TMPD})_2]^{2+}$, b) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{btmgp})_2]^{2+}$, c) $[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{TMGdmap})_2]^{2+}$

Basierend auf diesen Ergebnissen konnte eine Orbitalanalyse durchgeführt werden, die eine Einordnung des Spezialfalls der Guanidine in das generische Orbitaldiagramm von O-Kern-Komplexen zuließ (Abb. 6.6 oben). Es ist hervorzuheben, dass die an den 300 und 400 nm-Banden beteiligten Orbitale (HOMO-c, HOMO-b, LUMO und LUMO+1) in allen drei O-Kernen den gleichen Charakter haben. Für die Guanidin-haltigen Liganden kommen oberhalb des HOMO-a Guanidin- π - und π^* -Orbitale hinzu. Sie nehmen nicht an den Übergängen bei 300 und 400 nm teil, sondern führen zur Ausbildung von zusätzlichen Seitenbanden bei 430 ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{TMGdmap})_2]^{2+}$) bzw. 550 nm ($[\text{Cu}_2(\mu\text{-oxo})_2(\text{btmgp})_2]^{2+}$). Eine tiefere Analyse der vom Guanidin verursachten Seitenbanden wird in Kapitel 7 präsentiert. Auch der Vergleich der Orbitalenergien (Abb. 6.6 unten) zeigte die besondere Rolle der Guanidinorbitale für das gesamte Energiediagramm auf.

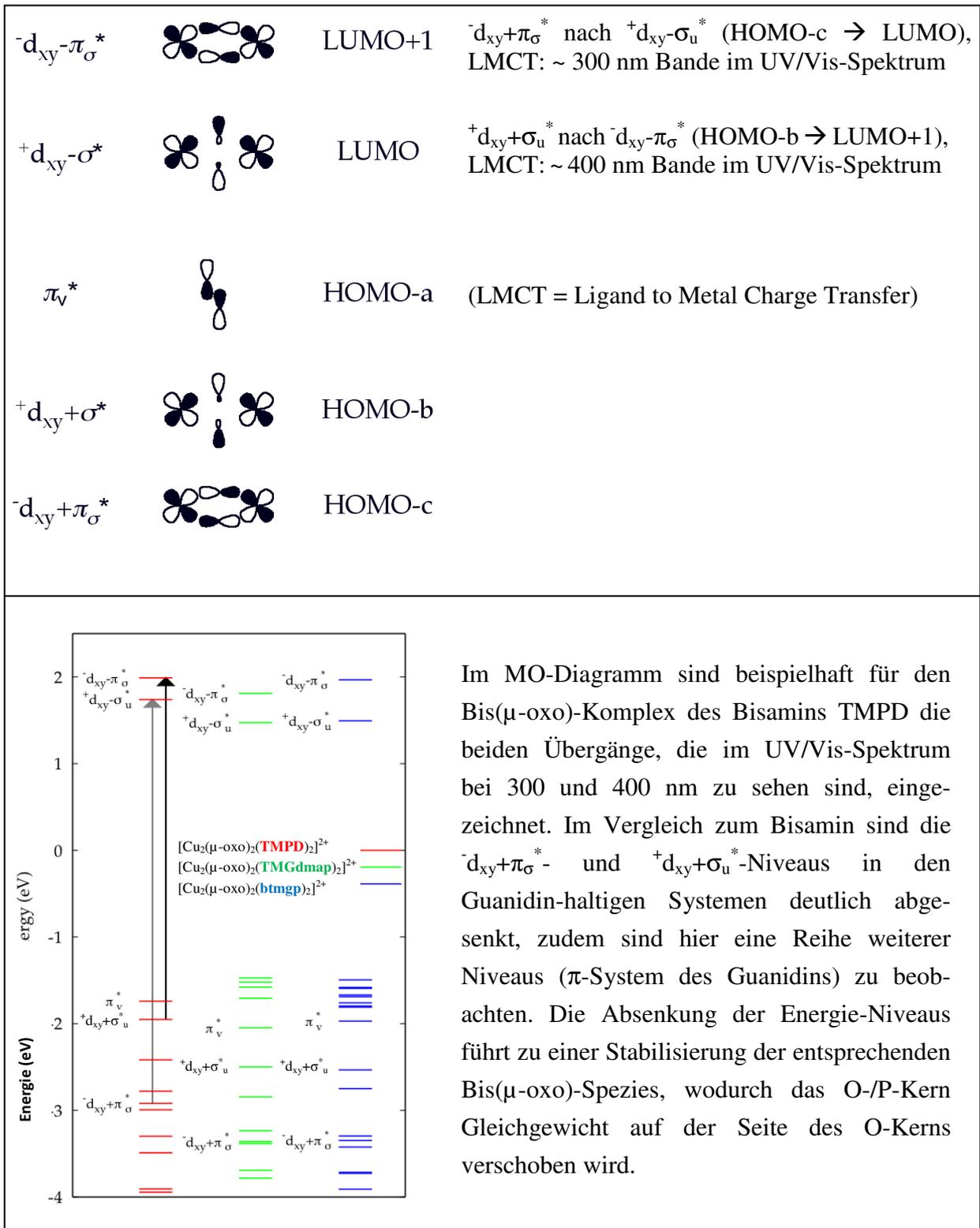


Abb. 6.6: Allgemeines Molekülorbital-Diagramm (nach oben hin steigende Energie) und MO-Energiediagramm von Bis(μ -oxo)-Komplexen berechnet auf B3LYP/3 ζ ,PCM/THF-Niveau mit Pauling-Radien. Die Energieskala wurde für den besseren Vergleich linear verschoben, sodass 0 eV mittig zwischen den Energien der HOMO und LUMO liegt.

6.1.2 Untersuchung der Stabilität und Reaktivität von Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexen

Für die Anwendung von Hybridguanidin-Komplexen in Oxidationsprozessen ist es wichtig, dass die resultierenden Cu_2O_2 -Spezies bei gleichzeitig hoher Reaktivität lange genug stabil sind, um mit externen Substraten (z. B. Phenolat) zu reagieren, da sonst nur die Zerfallsprodukte der Komplexe detektiert werden. Eine Aussage über die Reaktivität und Stabilität der Cu_2O_2 -Spezies lässt sich durch die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von intramolekularen Monooxygenierungsreaktionen (thermischer Zerfall, vgl. Kap. 6.3), die im Allgemeinen bei der Erwärmung von Cu_2O_2 -Spezies auftreten und zu einem Rückgang der Absorptionsbanden führen, machen. Dafür wird die Cu_2O_2 -Spezies zunächst wie in 6.1.1 beschrieben hergestellt ($[\text{Cu}] = 1\text{mM}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$). Nach vollständiger Entwicklung der Bis(μ -oxo)-Spezies (Kontrolle durch UV/Vis-Spektroskopie) wurde der überschüssige Sauerstoff durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit Argon entfernt und die Reaktionslösung anschließend schnell auf eine Temperatur zwischen $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die resultierende Abnahme der Absorptionsbanden, bedingt durch den thermischen Zerfall der Cu_2O_2 -Spezies, wurde mittels der UV/Vis-Spektroskopie am Absorptionsmaximum λ_{max} der 400 nm Bande verfolgt und kinetisch analysiert. Für jede Temperatur wurden mindestens drei Messungen durchgeführt, um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Die resultierende zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils (in Abb. 6.7 für $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt) konnte dabei erfolgreich mit einem $\text{A} \rightarrow \text{B}$ -Modell erster Ordnung gefittet werden. Durch die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten (k_{obs}) der thermischen Zerfallsreaktion bei verschiedenen Temperaturen zwischen -30 und $0\text{ }^\circ\text{C}$ konnten Eyring-Plots generiert werden, aus denen die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger bestimmt wurden. Anhand der erhaltenen Daten können Aussagen über die Reaktivität und Stabilität der untersuchten Cu_2O_2 -Spezies gemacht werden (Tab. 6.2). Die erhaltenen Werte für ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger stehen dabei im Einklang mit den Parametern, die schon für verwandte Systeme berichtet wurden.^[34] Die intramolekulare Monooxygenierungsreaktion wird nur schwach durch die Anionen beeinflusst, wie an den sehr ähnlichen Werten für ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ zu erkennen ist (vgl. Tab. 6.2). Die Triflat-Spezies ist geringfügig stabiler als ihr SbF_6^- -Analogon.

Beim Vergleich der Daten der hybridguanidinstabilisierten Spezies mit denen der entsprechenden Bisguanidin-Spezies fällt auf, dass k_{obs} für das TMGdmap-System etwas größer ist

als die für das btmgp-System. Dieser Verlust an Stabilität geht jedoch mit einer Steigerung der Reaktivität einher, was auch durch die Aktivierungsenthalpie des thermischen Zerfalls ΔH^\ddagger bestätigt wird, die mit 48 kJ/mol kleiner ist als die für btmgp (79 kJ/mol). Der hier betrachtete Hybridguanidin-Komplex ist damit zwar nicht so stabil wie der entsprechende Bisguanidin-Komplex, er ist aber dennoch stabil genug, um nachfolgend mit einem Substrat reagieren zu können.

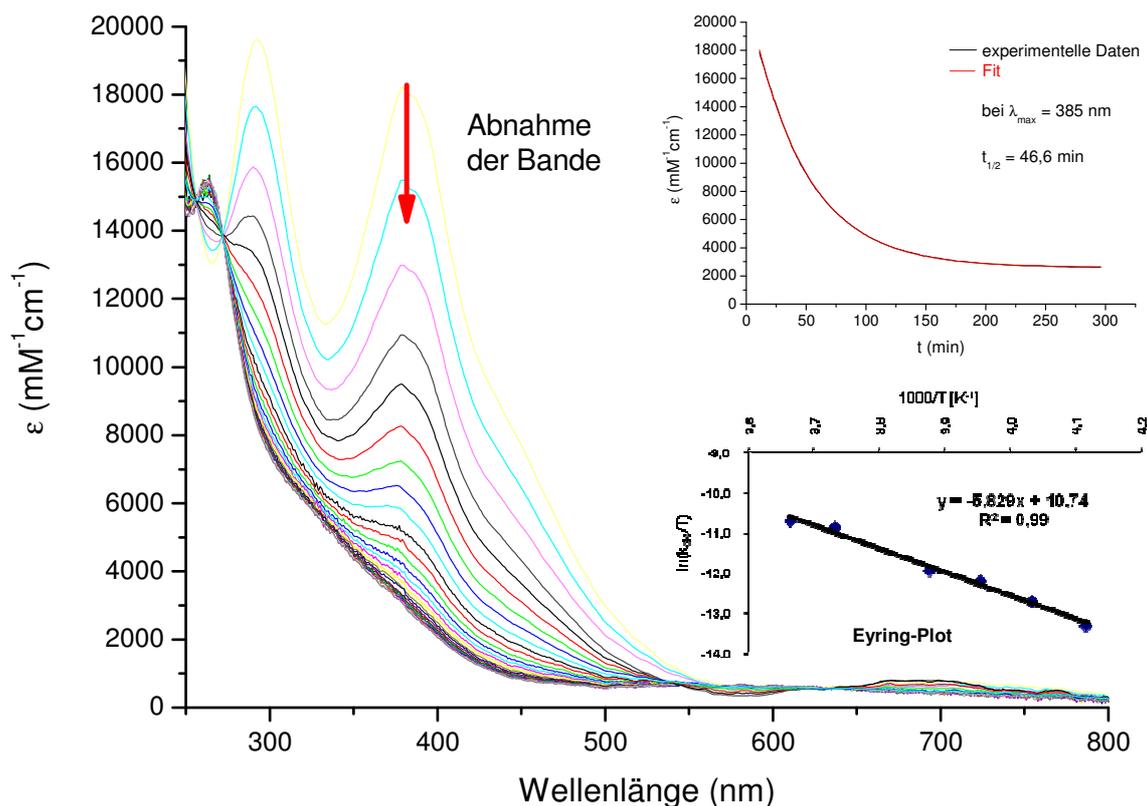


Abb. 6.7: Zerfall der Cu_2O_2 -Spezies $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, Einschub oben rechts: Auftragung von ϵ gegen t bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, Einschub unten rechts: Eyring-Plot

Tabelle 6.2: Spektroskopische und thermische Daten für ausgewählte O-Kern-Spezies

O-Kern-Spezies	λ_{max} (nm)	Zersfallsrate $T = 263\text{ K}$ $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1}) [t_{1/2}(\text{s})]$	Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger (\text{kJ mol}^{-1})$ $[\Delta S^\ddagger (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})]$
$[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	395	$2.2 \cdot 10^{-3} [456]$	79(1) [8(5)]
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	385	$2.9 \cdot 10^{-3} [345]$	48(1) [-108(5)]
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$	386	$4.9 \cdot 10^{-3} [204]$	56(1) [-76(5)]
$[\text{Cu}_2(\text{TMPD})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$	396	$1.4 \cdot 10^{-3} [720]^{[134]}$	-

Des Weiteren wurden die Zerfallsprodukte der Bis(μ -oxo)-Komplexe von btmgp, TMGdmap und TMPD nach Aufwärmen auf Raumtemperatur mittels GC und GC-MS analysiert, um den Mechanismus der intramolekularen Monooxygenierung zu untersuchen. Die Analysen ergaben, dass im Fall des Bisguanidin-Komplexes 50 % des eingesetzten Liganden demethyliert worden waren, was 100 % der durch die Cu_2O_2 -Spezies bereitgestellten Oxidationsäquivalente entspricht.^[77] Beim TMPD-Komplex wurde der intakte Ligand detektiert, jedoch nur in geringen Ausbeuten von ca. 30 %.^[134] Nach der wässrigen Aufarbeitung des TMGdmap-Systems konnten hingegen nur unbekannte Fragmente mit geringer molarer Masse gefunden werden, die mittels GC-MS nicht identifiziert werden konnten.

6.1.3 Quantifizierung des Grades der Bildung von Cu_2O_2 -Spezies

Die Quantifizierung der Bildung der Tieftemperatur-Spezies ist sehr wichtig, da die nachfolgenden Sauerstoffübertragungsreaktionen nur unter kontrollierten Bedingungen ablaufen können, wenn die hybridguanidinstabilisierten Bis(μ -oxo)-Spezies vollständig ausgebildet und stabil sind. Die verwendete Quantifizierungsmethode wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis Stack (*Stanford University, USA*) entwickelt. Diese Methode basiert auf der spektroskopischen Titration der Bis(μ -oxo)-Spezies mit Ferrocenmonocarbonsäure (FcCOOH). FcCOOH ist ein Reagenz, das pro FcCOOH -Molekül ein Proton und ein Elektron, also formal ein H-Atom, auf die Oxo-Spezies überträgt. Zwei aufeinander folgende Reaktionen führen dabei stöchiometrisch zur entsprechenden Bis(μ -hydroxo)-Spezies (Abb. 6.8). Die Titration mit FcCOOH bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erlaubt eine direkte Beobachtung des Verbrauchs an oxidierenden Äquivalenten, die der Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplex zur Verfügung stellt.

Diese Quantifizierungsmethode wurde zunächst an der bekannten Bis(μ -oxo)-Spezies des Bisamin-Liganden TMPD getestet und optimiert, da der Grad der Bildung dieser Bis(μ -oxo)-Spezies bereits mit manometrischen O_2 -Aufnahme-Experimenten^f bestimmt wurde. Bei dieser Methode geht man wie folgt vor: Zunächst wird die Cu_2O_2 -Spezies bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$

^f Manometrische O_2 -Aufnahme-Experimente bei niedrigen Temperaturen bieten zwar wichtige stöchiometrische Informationen, sind aber sehr kompliziert durchzuführen und verbrauchen große Mengen an Ligand, da sie i.d.R. Konzentrationen $> 20\text{ mM}$ benötigen.

erzeugt und das Reaktionsgefäß zur Entfernung des O₂-Überschusses mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird die Spezies stöchiometrisch mit FcCOOH zurücktitriert (Abb 6.9). Die Titration kann leicht anhand der Abnahme der LMCT-Bande bei ca. ~400 nm verfolgt werden, da weder die resultierenden Kupfer-Produkte noch das Ferrocenium-Carboxylat merklich im sichtbaren Bereich absorbieren. Wenn alle Schritte äquidistant sind und somit die Auftragung des Extinktionskoeffizienten ϵ gegen die verbrauchten Äquivalente an FcCOOH pro Dimer einen linearen Verlauf ergibt (Abb. 6.9 Einschub), verläuft die Reaktion stöchiometrisch. 10 Titrationsschritte zeigen die 100 %ige Bildung der Spezies an.

Für [Cu₂(TMPD)₂(μ -O)₂][CF₃SO₃]₂ wurde ein Verbrauch von 2 Äquivalenten FcCOOH bestimmt, was einer 100 %igen Bildung der entsprechenden Bis(μ -oxo)-Spezies entspricht und mit dem Ergebnis des O₂-Aufnahme-Experimentes übereinstimmt. Die lineare Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der zugegebenen Menge an FcCOOH unter anaeroben Bedingungen bestätigt den stöchiometrischen Verlauf der Reaktion.

Für die entsprechende spektroskopische Rücktitration des Bis(μ -oxo)-dikupfer-Komplexes [Cu₂(TMGdmap)₂(μ -O)₂][SbF₆]₂ (Abb. 6.10) wurden 1.9 Äquivalente FcCOOH verbraucht, was einer Bildung der Spezies von 95 % entspricht. Auch hier verläuft die Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der zugegebenen Menge an FcCOOH linear, so dass ebenfalls eine stöchiometrische Reaktion vorliegt. Da bei den Hybridguanidin-Systemen die Titrations mit FcCOOH für Bis(μ -oxo)-Komplexe mit SbF₆⁻-Anionen meist 5 mal schneller verlaufen, wodurch gleichzeitig eine bessere Stufentrennung erzielt wird, wurden die meisten Titrations für die Hybridguanidin-Systeme mit SbF₆⁻ als Anion durchgeführt.

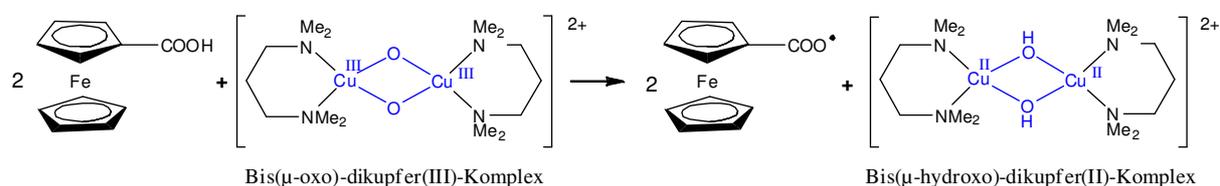


Abb. 6.8: Allgemeine Reaktion von Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplexen mit FcCOOH

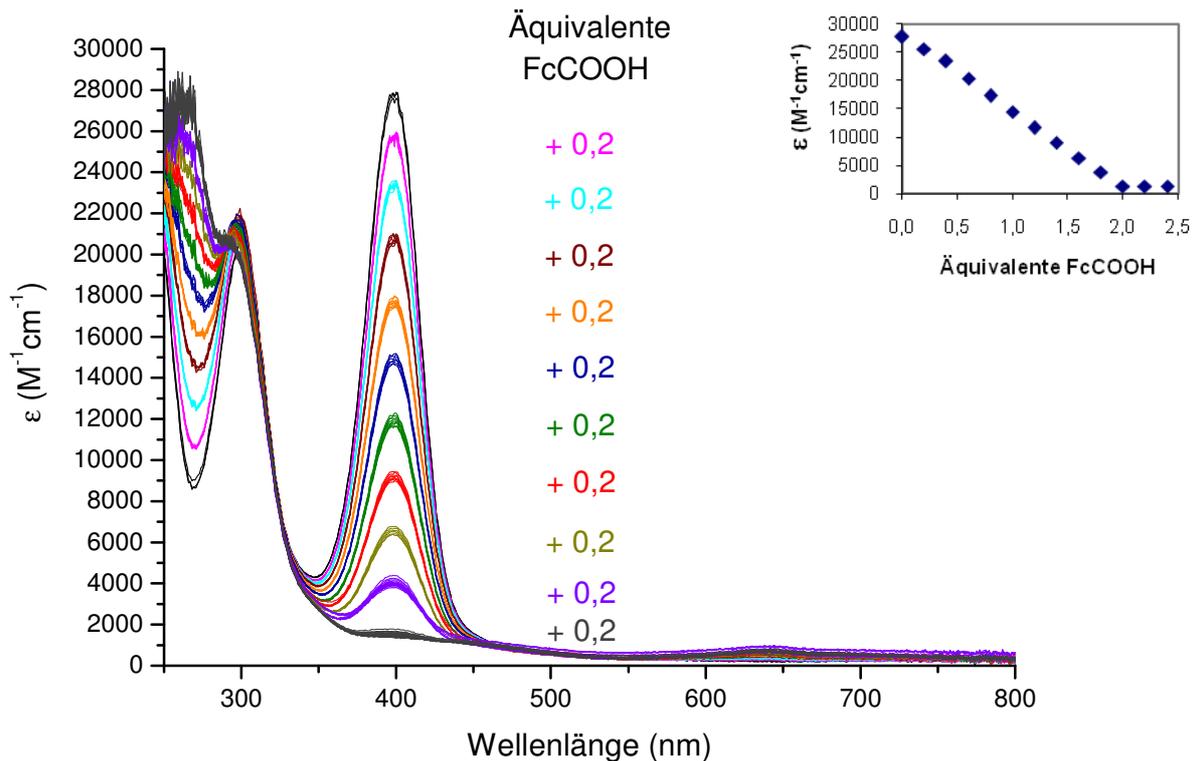


Abb. 6.9: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Titration von $[Cu_2(TMPD)_2(\mu-O)_2][CF_3SO_3]_2$ mit FcCOOH bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF ($[Cu_2O_2] = 1\text{ mM}$; Einschub: Extinktionskoeffizient bei 396 nm versus Anzahl der Äquivalente an FcCOOH pro Dimer)

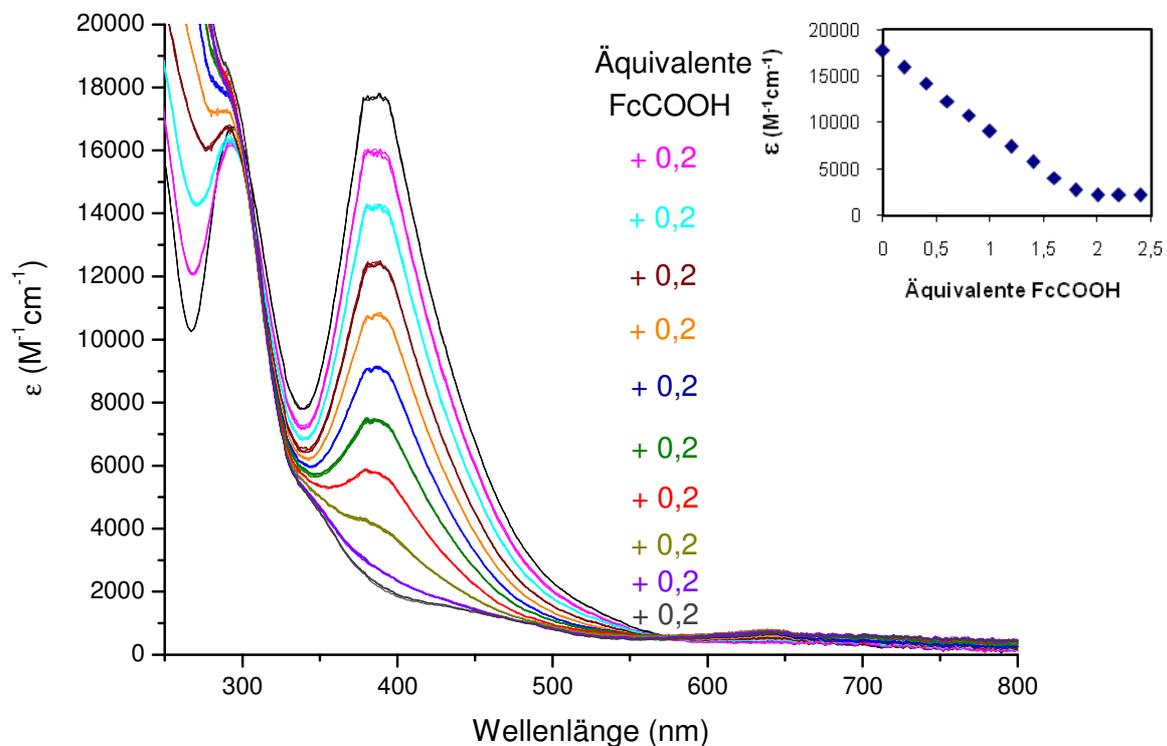


Abb. 6.10: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Titration von $[Cu_2(TMGdmap)_2(\mu-O)_2][SbF_6]_2$ mit FcCOOH bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF ($[Cu_2O_2] = 1\text{ mM}$; Einschub: Extinktionskoeffizient bei 385 nm versus Anzahl der Äquivalente an FcCOOH pro Dimer)

6.1.4 Mechanismus der Reaktion des Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplexes mit FcCOOH

Kontrollexperimente mit Elektronen-Äquivalenten (Ferrocen in THF) bzw. Protonen-Äquivalenten (Essigsäure in THF) haben gezeigt, dass die Oxo-Spezies zur Reaktion immer beide Äquivalente gleichzeitig benötigt, weshalb nur ein protonengekoppelter Elektronentransfer-Mechanismus (PCET) für diese Reaktion in Frage kommt. Die Titrationskurven zeigten zudem, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen der zugegebenen Menge an FcCOOH und dem Rückgang der ~ 400 nm Bande im UV/Vis-Spektrum besteht. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass der zweite Reaktionsschritt schneller abläuft als der erste (Abb 6.12), wodurch es nicht zu einer Akkumulation der intermediär gebildeten (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer(II,III)-Spezies kommen kann.[§] Diese Annahme trifft zu, wenn der (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer(II,III)-Komplex ein stärkeres Oxidans ist als der anfängliche Bis(μ -oxo)-dikupfer(III,III)-Komplex (reduktive Erhöhung der Oxidationskraft, also reduktive Aktivierung). Diese Reaktivität scheint sowohl für O- als auch für P-Kern-Spezies typisch zu sein, da die spektroskopische Charakterisierung einer Ein-Elektronen-reduzierten Form der Cu_2O_2 -Spezies in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden ist.^[131,132]

Die anfängliche Reduktion des Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplexes zum (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer(II,III)-Komplex kann am besten durch einen protonengekoppelten Elektronentransfer-Mechanismus beschrieben werden. Wie in Abbildung 6.11 dargestellt, gibt es für diese Reaktion, die auch als reduktive Aktivierung bezeichnet wird, formal drei mögliche Reaktionswege:

- Elektronenübertragung gefolgt von Protonenübertragung
- Protonenübertragung gefolgt von Elektronenübertragung
- Übertragung eines H-Atoms.

[§] Diese Interpretation setzt voraus, dass sich die (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer(II,III)- und die Bis(μ -oxo)-dikupfer(III,III)-Spezies in ihren UV/Vis-Charakteristika unterscheiden und dass die Disproportionierung der (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer(II,III)-Spezies zur Bis(μ -oxo)-dikupfer(III,III)- und Bis-(μ -hydroxo)-dikupfer(II,II)-Spezies langsam ist. Die erste Annahme wird durch TD-DFT-Rechnungen gestützt, da diese einen Shift der LMCT-Banden des (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer(II,III)-Komplexes zu höheren Energien prognostizieren. Die niedrige Konzentration des (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer(II,III)-Komplexes gewährleistet, dass die Rate der bimolekularen Disproportionierungsreaktion gering bleibt.

Zwei dieser Reaktionswege können durch einfache Plausibilitätsbetrachtungen ausgeschlossen werden. So ist z. B. die Übertragung eines Protons auf eine Oxo-Spezies (A) mit nachfolgender Elektronenübertragung äußerst unwahrscheinlich, da die Oxo-Spezies zweifach positiv geladen ist, wodurch die Energiebarriere für die Reaktion mit einem positiv geladenen Teilchen wie H^+ sehr hoch ist. Zusätzliche Untersuchungen mit deuterierter Ferrocenmonocarbonsäure (FcCOOD) ergaben zudem keinen nennenswerten kinetischen Isotopen-Effekt (KIE: $-OH(D)$ $k_H/k_D \sim 0.9$), wodurch gezeigt werden konnte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Protonenübertragung ist. Ebenso kann die Übertragung eines neutralen H-Atoms auf den zweifach positiv geladenen Kupfer-Sauerstoff-Komplex ausgeschlossen werden, da auch diese energetisch ungünstig ist.

Als bevorzugter Reaktionsweg wird daher der in Abbildung 6.11 rot markierte Pfad angenommen, bei dem entweder ein geschwindigkeitslimitierender Elektronentransfer gefolgt von einem schnellen Protonentransfer oder ein konzertierter PCET stattfindet. Die nach der ersten Reaktionsabfolge erhaltene (μ -Hydroxo)(μ -oxo)-dikupfer-Spezies (B) reagiert anschließend über einen analogen Reaktionsweg schnell zur Bis(μ -hydroxo)-dikupfer-Spezies (C) ab (Abb. 6.11, 6.12).

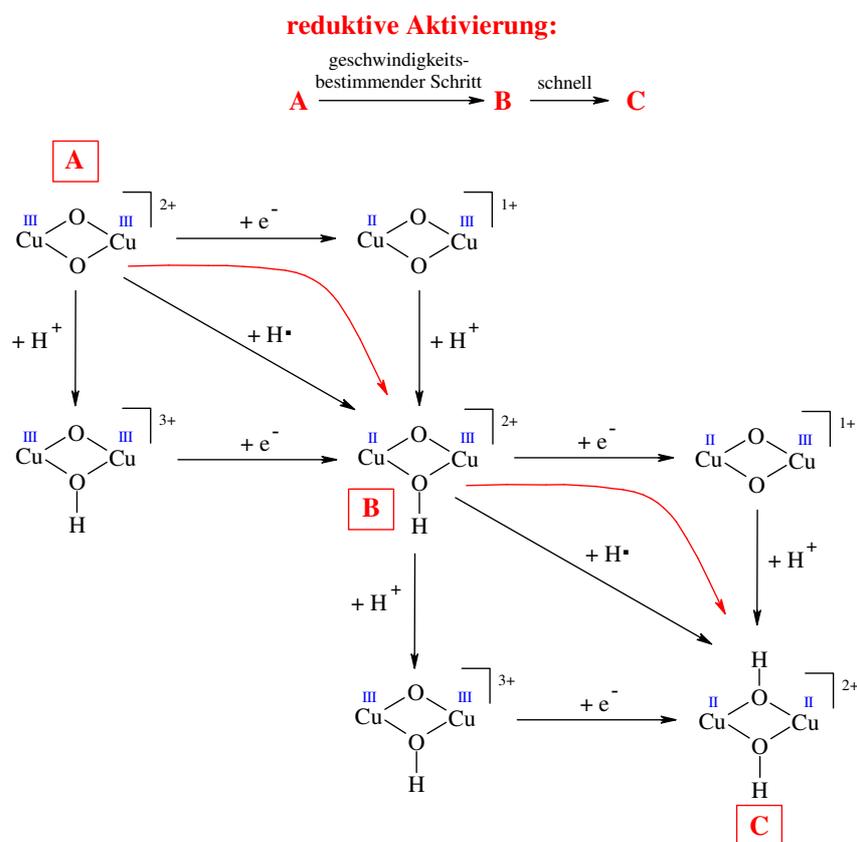


Abb. 6.11: Mögliche Reaktionspfade der reduktiven Aktivierung von Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplexen

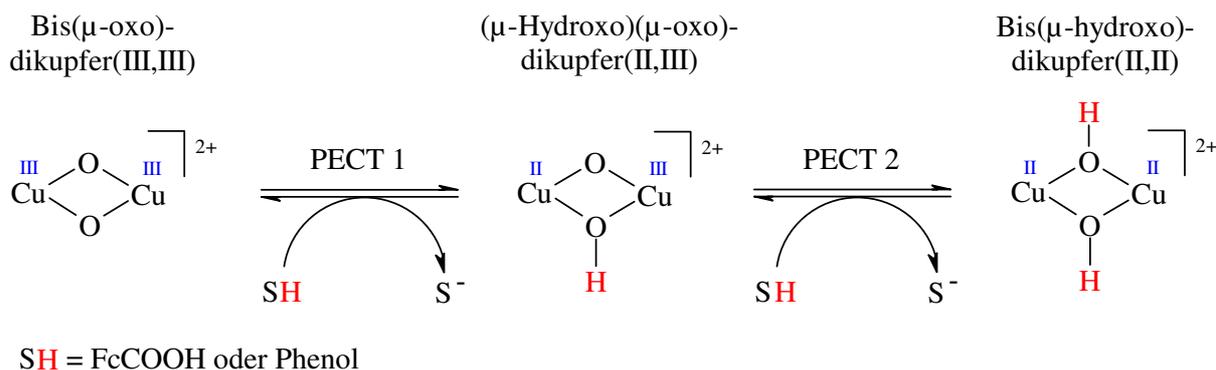


Abb. 6.12: Schematische Darstellung zweier aufeinander folgender PCET-Schritte mit einer Bis(μ -oxo)-Spezies.

6.2 Untersuchung weiterer Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung

6.2.1 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften hybridguanidinstabilsierter Cu_2O_2 -Spezies

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Serie von Hybridguanidinliganden mit unterschiedlichem räumlichen Anspruch der Substituenten hergestellt, um zu untersuchen, welchen Einfluss die Substituenten in den resultierenden Cu(I)-Precursor-Komplexen auf deren Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung haben.

Der Einfluss der Substituenten an der Amin-Einheit auf die Bildung von Cu_2O_2 -Spezies ist in Abb. 6.13 gezeigt. Hier wurden exemplarisch die UV/Vis-Charakteristika der Cu_2O_2 -Komplexe (2 mM, -78°C) für die Hybridguanidinliganden mit einer TMG-Funktion zusammengestellt. Alle Komplexe zeigen zwei intensive CT-Banden, die charakteristisch für eine Bis(μ -oxo)-Spezies sind. Die UV/Vis-Spektren der TMG-Bis(μ -oxo)-Komplexe mit einem Propylen-Spacer ($[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{TMGdeap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{TMGpyrp})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$) ähneln sich stark in der Lage, Form und Halbwertsbreite der Absorptionsbanden. Wie in Abb 6.13 zu sehen ist, weisen die Komplexe mit einem Ethylen-Spacer ($[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{TMGdipae})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{TMGpyre})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$) breitere und weniger intensive Absorptionsbanden auf.

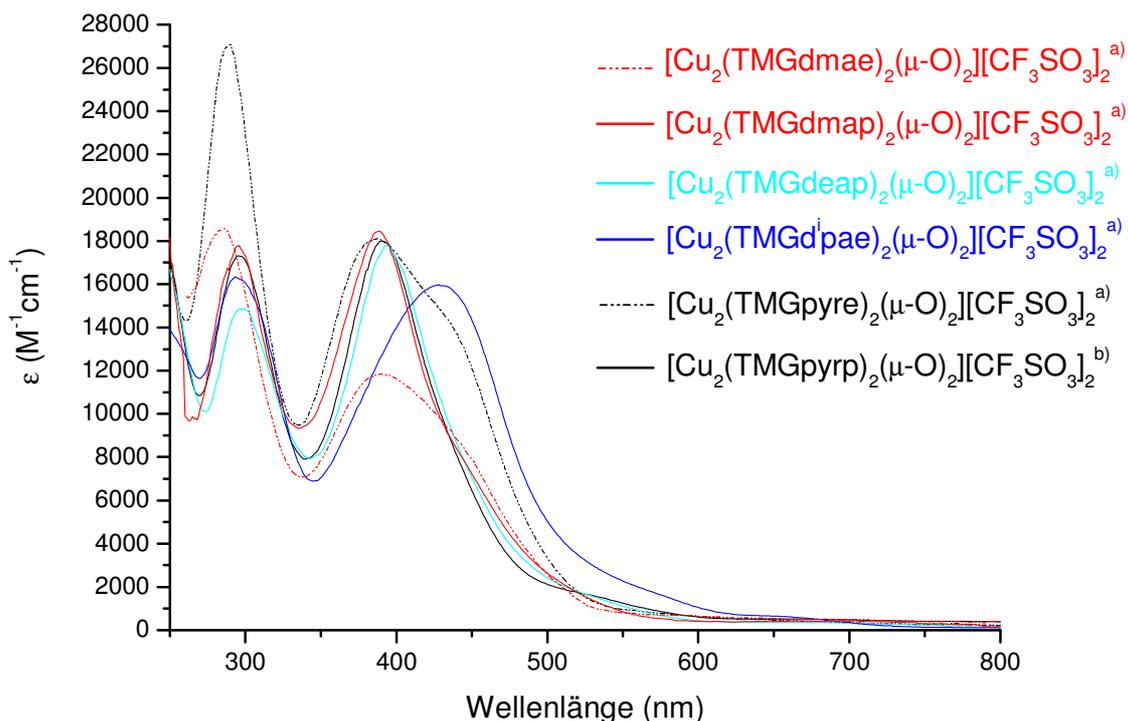


Abb. 6.13: UV/Vis-Charakteristika für hybridguanidin-stabilisierte Bis(μ -oxo)-Komplexe mit einer TMG-Funktion. ^{a)} $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$, ^{b)} $T = -110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Der Komplex zerfällt bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ so schnell, dass er UV/Vis-spektroskopisch kaum noch zu erfassen ist.).

Die im Vergleich zur Absorption der anderen Komplexe weniger intensive Absorptionsbande von TMGdmae bei ca. 400 nm ist möglicherweise dadurch bedingt, dass nicht 100 % der angebotenen Cu-Menge zur Bildung der Cu_2O_2 -Spezies verwendet wurden. Zudem tritt bei den Komplexen mit Ethylen-Spacer auch die Seitenbande wesentlich stärker in Erscheinung. Die Intensität der Seitenbande nimmt dabei mit dem größer werdenden sterischen Anspruch der Substituenten an der Amin-Funktion zu. Bei $[\text{Cu}_2(\text{TMGd}^i\text{paē})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ scheint die Seitenbande ungefähr die gleiche Intensität erreicht zu haben wie die CT-Bande bei ca. 400 nm, so dass eine breite rotverschobene Absorptionsbande mit $\lambda_{\text{max}} \sim 430\text{ nm}$ entsteht.

Nachfolgend wird der Einfluss der Substituenten der Guanidin-Funktion auf die Bildung der Cu_2O_2 -Spezies näher untersucht, weshalb die Liganden mit jeweils gleicher Amin-Spacer-Einheit gemeinsam diskutiert werden. Die erhaltenen UV/Vis-spektroskopischen Daten für die hybridguanidin-stabilisierte Bis(μ -oxo)-Komplexe sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tab. 6.3: UV/Vis-Charakteristika für Hybridguanidin-stabilisierte Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplexe

O-Kern-Spezies (THF)	λ (nm) [ϵ ($\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$)]
<i>GUAdmap</i>	
$[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	287 [16], 377 [14], ~475 [3]
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	297 [20], 385 [18], 430 [8]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	295 [18], 389 [17], 456 [9]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$	295 [16], 381 [16], 430 [11]
$[\text{Cu}_2(\text{MorphDMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	291 [13], 386 [14], ~440 [6]
$[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	293 [14], 388 [14], 435 [7]
$[\text{Cu}_2(\text{DMorphGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	292 [11], 393 [13], 430 [7]
<i>GUAdcap</i>	
$[\text{Cu}_2(\text{DMEGdcap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	292 [13], 381 [14], 475 [3]
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdcap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	297 [15], 392 [18], 435 [9]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdcap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	302 [14], 399 [16], 450 [10]
$[\text{Cu}_2(\text{DPipGdcap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	295 [12], 390 [13], 430 [7]
$[\text{Cu}_2(\text{MorphDMGdcap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	285 [12], 387 [10], ~435 [5]
<i>GUApyp</i>	
$[\text{Cu}_2(\text{TMGpyp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	266 [14], 386 [5], ~450 [2]
$[\text{Cu}_2(\text{TMGpyp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (-110°C)	294 [17], 390 [18], ~430 [10]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGpyp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	289 [13], 386 [7], ~450 [4]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGpyp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (-110°C)	294 [18], 388 [16], ~440 [9]
<i>GUAdmae</i>	
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	285 [19], 390 [12], ~450 [8]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdmae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$	285 [16], 380 [9], ~430 [7]
<i>GUAdⁱpae</i>	
$[\text{Cu}_2(\text{TMGd}^i\text{pae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	294 [16], ~ 390 [13], 428 [16]
<i>GUApyre</i>	
$[\text{Cu}_2(\text{TMGpyre})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	288 [27], 386 [18], ~430 [15]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGpyre})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	290 [21], ~400 [14]

Beim Vergleich der Bis(μ -oxo)-Komplexe mit gleicher Amin-Spacer-Einheit (z. B. „dmap“, Abb. 6.14), aber unterschiedlicher Guanidin-Einheit sind bereits größere Unterschiede in den Absorptionscharakteristika feststellbar. Die CT-Banden bei 300 und 400 nm ähneln sich zwar noch in ihrer Lage, in Form und Intensität unterscheiden sie sich jedoch erheblich. Der Bis(μ -oxo)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$, mit dem geringsten sterischen Anspruch in der Guanidin-Funktion, weist CT-Banden ($\epsilon_{287\text{ nm}} = 16$ und

$\epsilon_{377 \text{ nm}} = 14 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer schwachen und deutlich rotverschobenen Seitenbande bei $\sim 475 \text{ nm}$ ($\epsilon_{475 \text{ nm}} = 3 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Die Absorptionsbanden der Komplexe mit den nächstgrößeren Substituenten an der Guanidin-Funktion, $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$, sind dagegen wesentlich intensiver ($\epsilon_{297 \text{ nm}} = 20$, $\epsilon_{385 \text{ nm}} = 18 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_{295 \text{ nm}} = 18$, $\epsilon_{389 \text{ nm}} = 17 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer viel stärker ausgeprägten Seitenbande ($\epsilon_{430 \text{ nm}} = 8$ und $\epsilon_{456 \text{ nm}} = 9 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Besonders interessant ist hierbei der Vergleich der TEG-Systeme mit unterschiedlichen Anionen, da die Bandenform auch vom Gegenion abhängig ist. Wird statt dem leicht koordinierenden Anion CF_3SO_3^- das Anion SbF_6^- verwendet, so sinkt zwar die Intensität der CT-Banden ab ($\epsilon_{295 \text{ nm}} = 16$, $\epsilon_{381 \text{ nm}} = 16 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), doch dafür tritt die Seitenbande sehr dominant zum Vorschein ($\epsilon_{430 \text{ nm}} = 11 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Ausbildung der Seitenbande wird somit offensichtlich stark vom sterischen Anspruch der Guanidin-Funktion beeinflusst. Bei weiter wachsendem sterischen Anspruch der Guanidin-Substituenten tritt keine weitere Zunahme der CT-Banden-Intensität auf, sondern sogar eine Abnahme auf das Niveau des DMEG-Systems (vgl. Tab. 6.3). Jedoch kommt auch hier die Seitenbande mit $\epsilon = 6\text{-}7 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutlich stärker zur Geltung als beim DMEG-System ($\epsilon = 3 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der Einfluss der Guanidin-Substituenten bezieht sich somit vorwiegend auf die Intensität der Seitenbande.

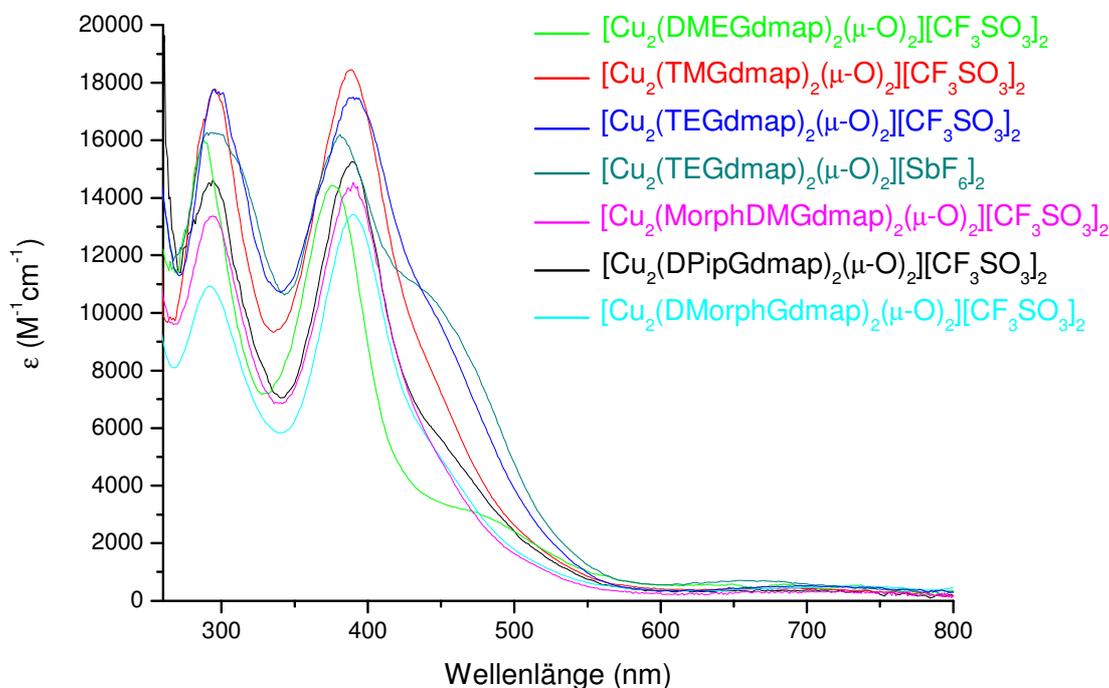


Abb. 6.14: Vergleich der UV/Vis-Charakteristika für Bis(μ -oxo)-Komplexe mit der Amin-Spacer-Einheit *dmap* (dimethylaminopropan).

Bei Bis(μ -oxo)-Komplexen mit einer „*deap*“-Amin-Spacer-Einheit (Abb. 6.15) zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Bis(μ -oxo)-Komplexen mit einer „*dmap*“-Amin-Spacer-Einheit (Abb. 6.14). Auch hier weist das DMEG-System die schmalsten CT-Banden ($\epsilon_{292 \text{ nm}} = 13$ und $\epsilon_{381 \text{ nm}} = 14 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und die schwächste Seitenbande bei $\sim 475 \text{ nm}$ ($\epsilon_{475 \text{ nm}} = 3 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf, während die UV/Vis-Spektren der TMG- und TEG-Systeme wiederum die intensivsten CT-Banden ($[\text{Cu}_2(\text{TMGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$: $\epsilon_{297 \text{ nm}} = 15$, $\epsilon_{392 \text{ nm}} = 18 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\text{Cu}_2(\text{TEGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$: $\epsilon_{302 \text{ nm}} = 14$, $\epsilon_{399 \text{ nm}} = 16 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und die am stärksten ausgeprägte Seitenbande ($\epsilon_{435 \text{ nm}} = 9$ und $\epsilon_{450 \text{ nm}} = 10$) zeigen. Auch hier ist die Seitenbande des TEG-Systems wieder am dominantesten. Im Gegensatz zum entsprechenden „*dmap*“-System, ist die Intensität der CT-Banden von $[\text{Cu}_2(\text{MorphDMGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ hier jedoch etwas geringer ($\epsilon_{295 \text{ nm}} = 12$, $\epsilon_{390 \text{ nm}} = 13 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_{285 \text{ nm}} = 12$, $\epsilon_{387 \text{ nm}} = 10 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), als die des entsprechenden DMEG-Systems. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Bis(μ -oxo)-Komplexe während der Messung bereits wieder zersetzen (vgl. $t_{1/2}$ Kapitel 6.2.2). Auch bei den „*deap*“-Systemen ist eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem sterischen Anspruch der Guanidin-Funktion und der Ausbildung der Seitenbande zu erkennen.

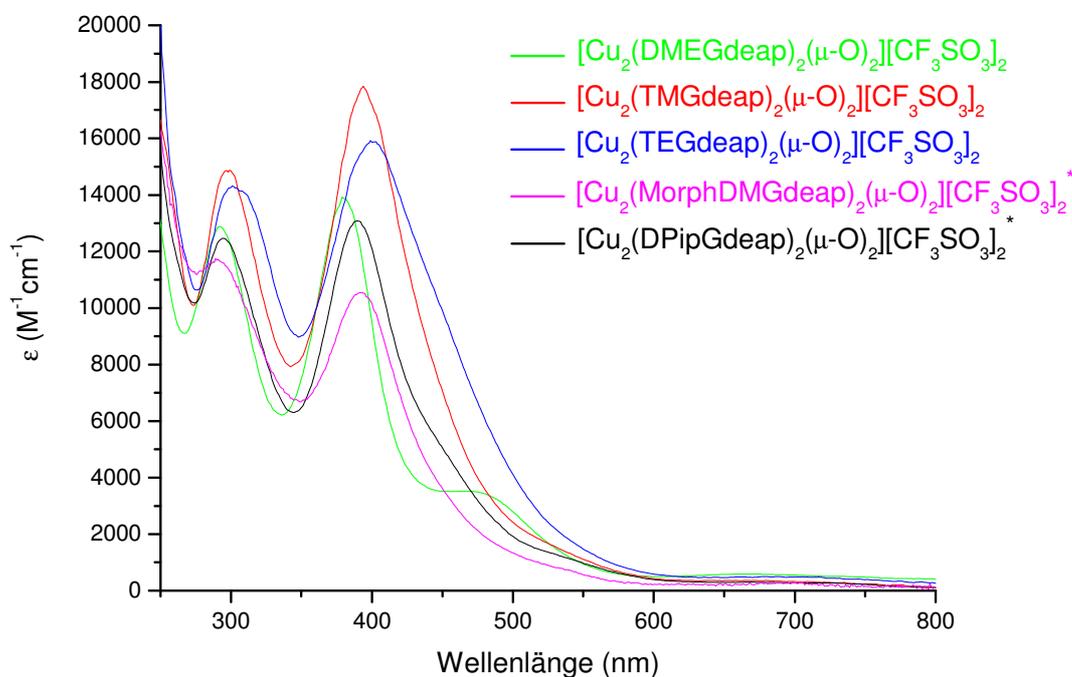


Abb. 6.15: Vergleich der UV/Vis-Charakteristika für Bis(μ -oxo)-Komplexe mit der Amin-Spacer-Einheit *deap* (diethylaminopropan). * Komplex zerfällt bereits.

Bei den Hybridguanidinliganden mit „*pyrp*“-Amin-Spacer-Einheit (Abb. 6.16) sind nur die Cu(I)-Precursor-Komplexe mit TMG- oder TEG-Guanidin-Funktion in der Lage, molekularen Sauerstoff unter Bildung einer Bis(μ -oxo)-Spezies zu aktivieren. Der entsprechende DMEG-Komplex reagiert zwar auch mit Sauerstoff, wie an dem Farbwechsel von hellgelb nach grün-blau zu erkennen ist, jedoch bildet sich hierbei keine definierte Cu_2O_2 -Spezies aus (siehe Kapitel 6.2.4). Zudem bildet sich die Bis(μ -oxo)-Spezies auch mit den TMGpyrp- und TEGpyrp-Liganden nur bei sehr niedrigen Temperaturen (-110 °C) vollständig aus. Bei -78 °C sind die Bis(μ -oxo)-Spezies thermisch instabil, so dass sie schnell wieder zerfallen. Die UV/Vis-Spektren für die Messungen bei -100 °C ähneln in Lage, Form und Intensität der CT-Banden sowie in der Intensität der Seitenbande stark den entsprechenden Spektren der „*dmap*“- und „*deap*“-Systeme.

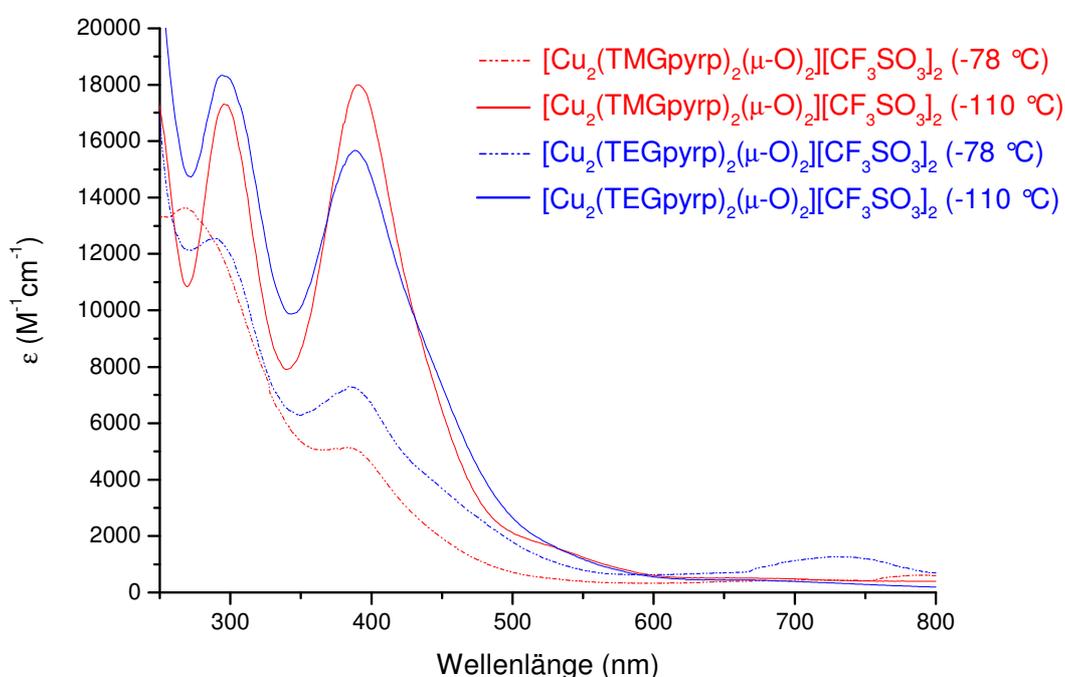


Abb. 6.16: Vergleich der UV/Vis-Charakteristika für Bis(μ -oxo)-Komplexe mit der Amin-Spacer-Einheit *pyrp* (pyrrolidinopropan).

Bei den Hybridguanidinliganden mit „*dmae*“- bzw. „*pyre*“-Amin-Spacer-Einheit (Abb. 6.17) reagieren ebenfalls nur noch die Cu(I)-Precursor-Komplexe mit einer TMG- und TEG-Guanidin-Funktion mit molekularem Sauerstoff unter Bildung einer Bis(μ -oxo)-Spezies. Im Vergleich zu den entsprechenden Komplexen mit einem Propylen-Spacer (Abb. 6.14 und 6.15) sind die CT-Banden für diese Komplexe wesentlich breiter und weniger intensiv. Außerdem ist die durch das Guanidin bedingte Seitenbande bei ~450 nm (vgl. Kap. 6.1.1.1) bei diesen Komplexen wesentlich stärker ausgeprägt. Besonders für $[\text{Cu}_2(\text{TEGdmae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ist die Seitenbande ($\epsilon_{430 \text{ nm}} = 7 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) im Vergleich zur Bande bei 380 nm ($\epsilon = 9 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sehr dominant. Für $[\text{Cu}_2(\text{TEGpyre})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ist die

Seitenbande sogar annähernd genauso intensiv wie die angrenzende CT-Bande, sodass sich für beide Banden ein neues sehr breites Maximum bei ~400 nm ergibt. Des Weiteren wird die resultierende Bis(μ -oxo)-Spezies für beide Amin-Spacer-Einheiten von den Liganden mit einer TMG-Einheit besser stabilisiert als von den entsprechenden TEG-Systemen, wie an den wesentlich stärker ausgeprägten CT-Banden bei 300 und 400 nm zu erkennen ist.

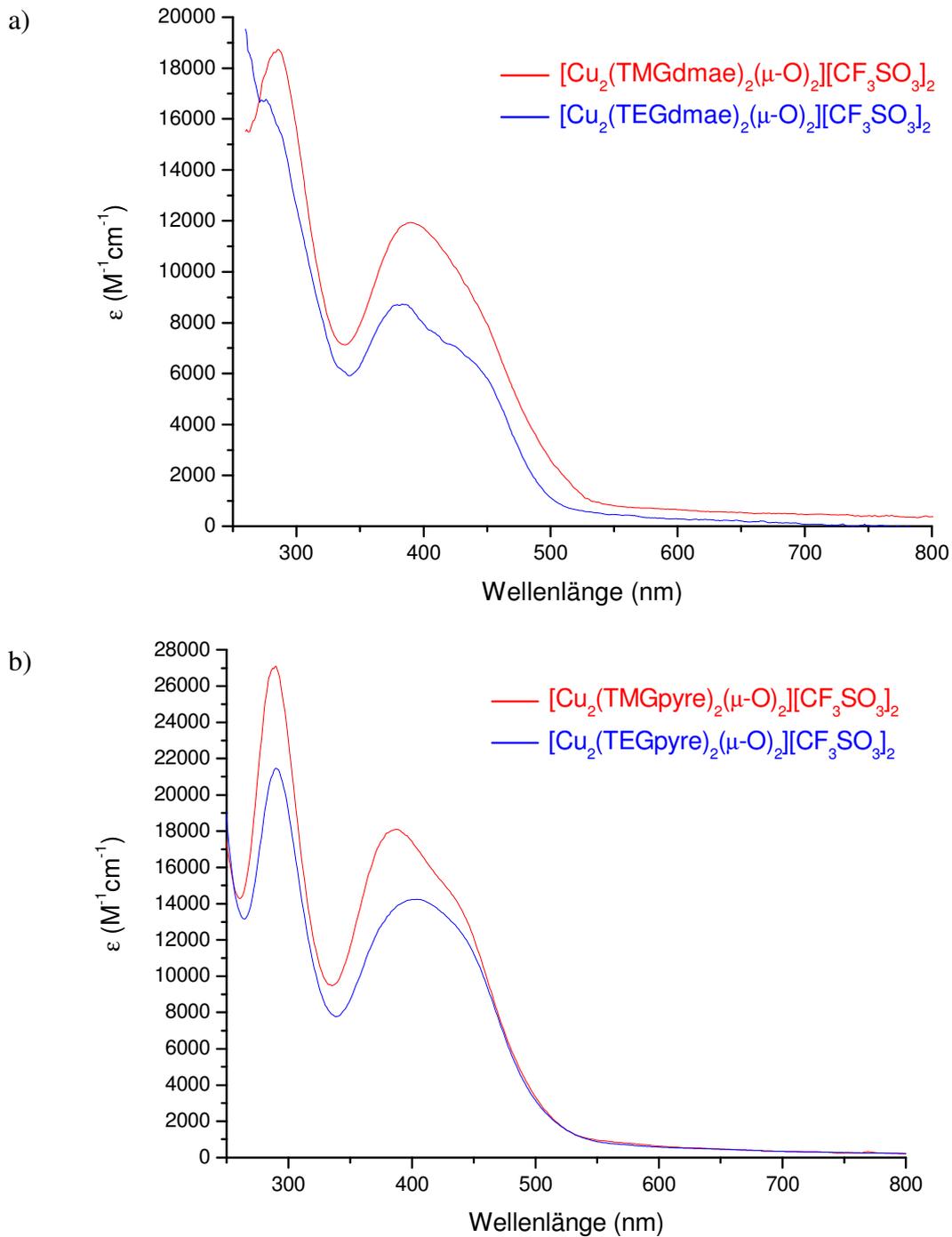


Abb. 6.17: Vergleich der UV/Vis-Charakteristika für Bis(μ -oxo)-Komplexe mit der Amin-Spacer-Einheit a) *dmae* (dimethylaminoethan) und b) *pyre* (pyrrolidinoethan).

Eine Ausnahme bildet der Cu_2O_2 -Komplex mit dem Liganden TMGd^ipae (Abb. 6.18). Das resultierende UV/Vis-Spektrum entspricht zwar am ehesten der Charakteristik eines Bis(μ -oxo)-Komplexes, die Bande bei ca. 400 nm weist jedoch eine ungewöhnliche Form und Lage auf und ist sogar für ein Guanidin-haltiges Cu_2O_2 -System sehr breit. Diese Bande liegt bei 428 nm und ist somit relativ stark rotverschoben. Dass es sich hierbei um eine gemischte Bande aus zwei verschiedenen Cu/ O_2 -Spezies handelt, konnte durch eine thermische Zerfallsmessung sowie durch die spektroskopische Titration mit FcCOOH ausgeschlossen werden, da die Bande sich bei beiden Messungen gleichmäßig zurückbildet und nicht in zwei Banden mit unterschiedlicher Stabilität/Reaktivität aufspaltet. Eine mögliche Erklärung für die ungewöhnlich breite Bande ist, dass die Seitenbande eine gleich starke oder sogar stärkere Intensität aufweist als die CT-Bande bei ~ 400 nm, so dass beide Banden zusammen ein stark rotverschobenes intensives neues Absorptionsmaximum bei 428 nm ($\epsilon_{428 \text{ nm}} = 16 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ergeben.

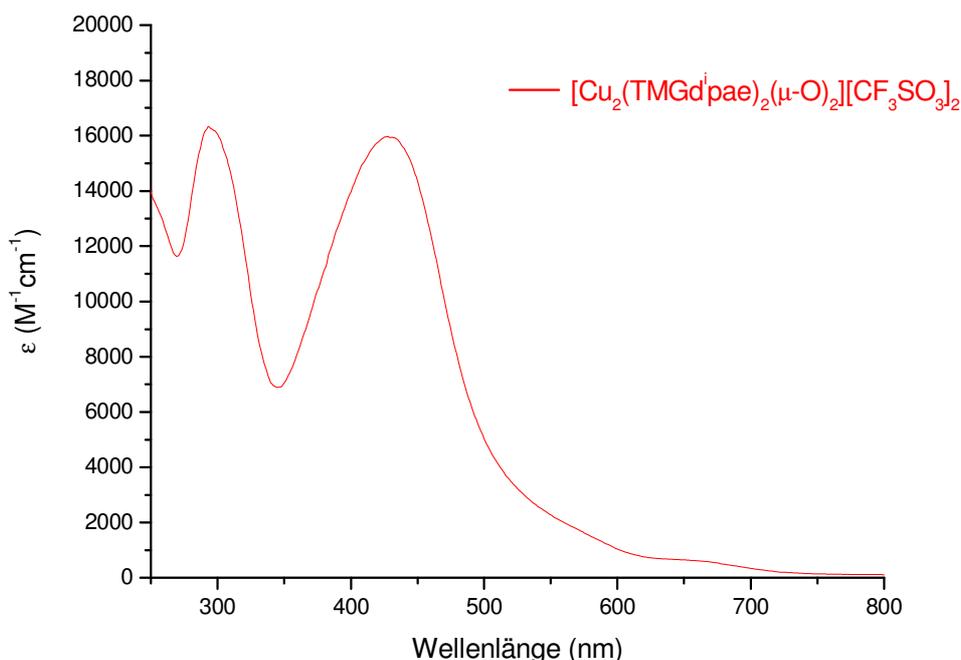


Abb. 6.18: UV/Vis-Charakteristik für einen Bis(μ -oxo)-Komplex mit der Amin-Spacer-Einheit $d^i\text{pae}$ (diisopropylethan).

Die Cu(I)-Komplexe der Liganden DMEGd mae (**L1-1**), DMEGd ea (**L1-3**), DMEGd ^ipae (**L1-5**), DMEGpyre (**L1-6**), DMEGpyrp (**L1-7**), TMGd ea (**L2-3**), TEGd ea (**L3-3**), TEGpyre (**L3-5**), TEGpyrp (**L3-6**) und DPipGd mae (**L4-1**) wurden ebenfalls auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung getestet, die resultierenden UV/Vis-Spektren zeigen jedoch komplizierte Bandenstrukturen, zu deren Interpretation weitere Untersuchungen, wie z. B. Stopped-Flow-Messungen, nötig sind. Für **L1-1**, **L1-2** und **L2-2** wurden bereits Stopped-Flow-Experimente durchgeführt, die in Kapitel 6.2.5 diskutiert werden.

6.2.2 Stabilität Hybridguanidin-stabilisierter Cu_2O_2 -Spezies

Die in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Ligandensysteme sind zwar in der Lage, molekularen Sauerstoff unter Bildung einer Bis(μ -oxo)-Spezies zu aktivieren, jedoch wird die Stabilität der Bis(μ -oxo)-Komplexe erheblich durch die unterschiedlichen Substituenten beeinflusst. Am Beispiel der in Abb. 6.19 gezeigten *dmap*- und *deap*-Komplexe ist der Einfluss der Amin- und Guanidin-Substituenten besonders gut zu erkennen. Im Gegensatz zu den bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ stabilen Bis(μ -oxo)-Komplexen mit einer Dimethylamin-Funktion (Abb. 6.19 a-1 bis d-1), sind die entsprechenden *deap*-Komplexe mit den nächst größeren Ethyl-Substituenten an der Amin-Funktion schon nicht mehr stabil (Abb. 6.19 a-2 bis d-2). Sie zerfallen mit Halbwertszeiten zwischen 14 und 3 Minuten. An den Halbwertszeiten dieser Komplexe lässt sich auch der Einfluss der Guanidin-Substituenten gut erkennen, da die Stabilität der Komplexe mit zunehmender Substituentengröße am Guanidin abnimmt.

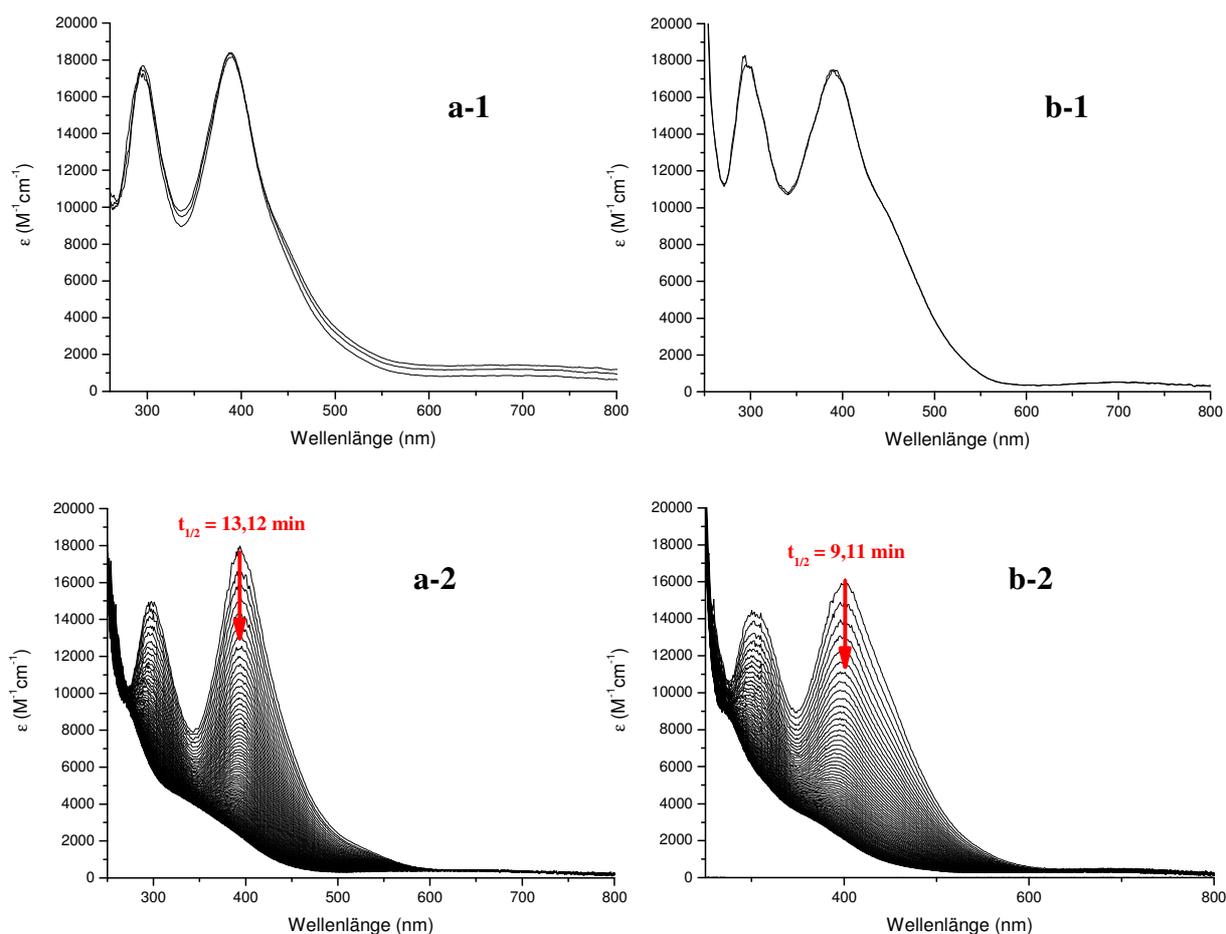


Abb. 6.19 a-1 bis b2: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils ($-78\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Cu}] = 1.0\text{ mM}$, THF, Anion = CF_3SO_3^-) für die Bis(μ -oxo)-Komplexe von TMGdmap (**a-1**), TMGdeap (**a-2**), TEGdmap (**b-1**), TEGdeap (**b-2**).

Insbesondere der Vergleich zwischen dem stabilen TMGdmap-System und dem kurzlebigen TMGdeap-System zeigt, dass sich die Oxidationskraft bevorzugt gegen die eigene Amin-Funktion richtet (vgl. Kap. 6.3).

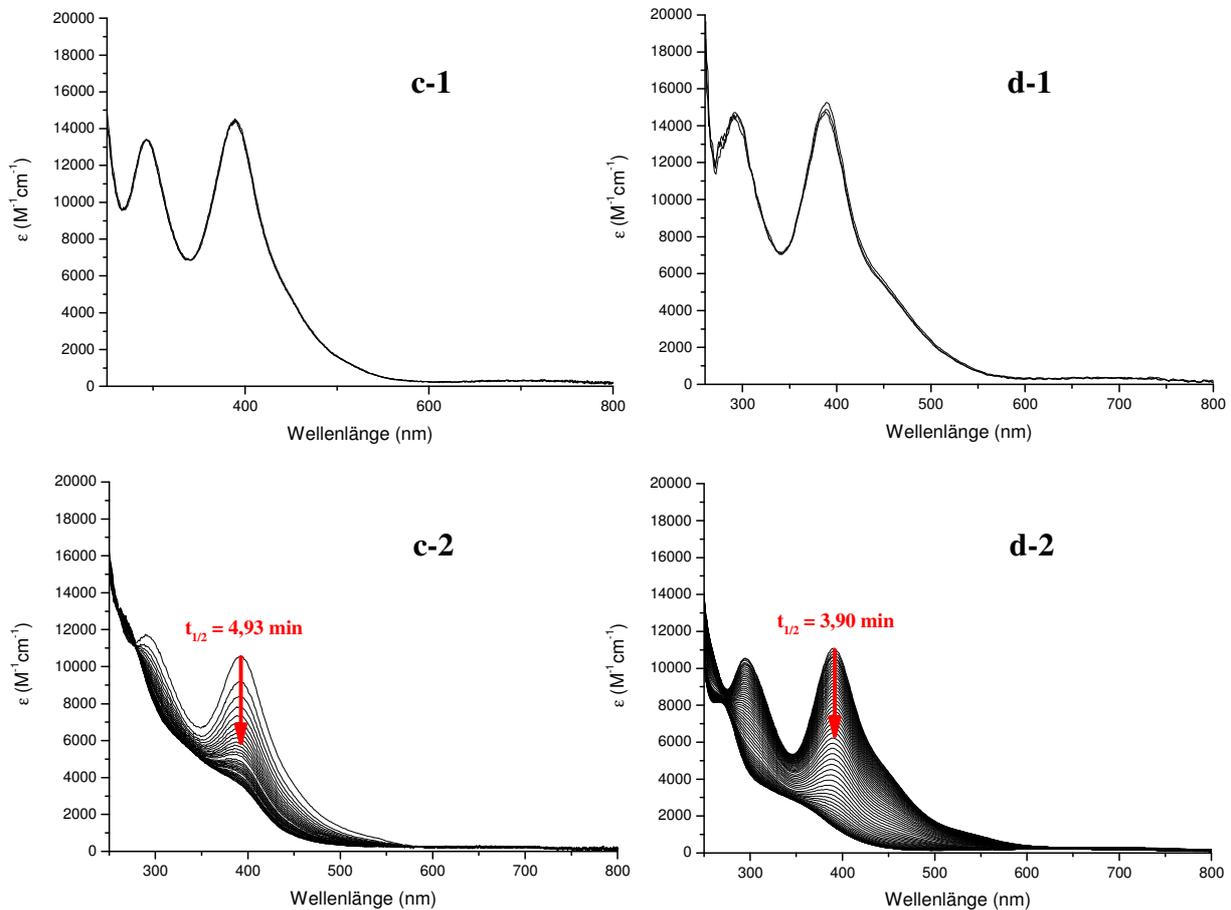


Abb. 6.19 c1- bis d-2: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cu}] = 1.0\text{ mM}$, THF, Anion = CF_3SO_3^-) für die Bis(μ -oxo)-Komplexe MorphDMGdmap (**c-1**), MorphDMGdeap (**c-2**), DPipGdmap (**d-1**) und DPipGdeap (**d-2**).

Um eine Aussage über die Stabilität der Hybridguanidin-stabilisierten Bis(μ -oxo)-Komplexe treffen zu können, wurde die thermische Zerfalls-Kinetik der Komplexe UV/Vis-spektroskopisch analysiert. Die hierfür verwendeten Komplexlösungen ($[\text{Cu}] = 1\text{ mM}$, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurden wie in 6.1.1 beschrieben hergestellt. Nach vollständiger Bildung der Bis(μ -oxo)-Spezies (Kontrolle durch UV/Vis-Spektroskopie) und Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs wurde der Zerfall der Spezies UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. Die resultierenden zeitabhängigen Entwicklungen des Absorptionsprofils ließen sich jeweils erfolgreich nach einem Modell 1. Ordnung ($A \rightarrow B$) fiten. Anhand der daraus ermittelten Zerfallskonstanten (k_{obs}) bei Temperaturen zwischen -78 und $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten Eyring-Plots generiert werden, aus denen sich die Aktivierungsparameter ΔH^{\ddagger} und ΔS^{\ddagger} bestimmen ließen (Tab. 6.4). Da für alle *dmap*- und *dmae*-Systeme die Halbwertszeiten $t_{1/2, -78^{\circ}\text{C}} \gg 30\text{ min}$

betragen und diese somit alle stabil genug sind, um mit externen Substraten reagieren zu können, wurden hier nur beispielhaft drei *dmap*-Systeme mit geringem (TMG), mittleren (TEG) und großem (DMorphG) sterischen Anspruch der Guanidin-Funktion vermessen. Die Zerfallsdaten der Komplexe, deren Halbwertszeiten bei -78 °C weniger als 5 min betragen ($[\text{Cu}_2(\text{MorphDMGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$, $t_{1/2} = 4.93$ min) bzw. die erst bei -110 °C stabil genug sind, um sich UV/Vis-spektroskopisch beobachten zu lassen ($[\text{Cu}_2(\text{TMGpyrp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$, $[\text{Cu}_2(\text{TEGpyrp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$), sind nicht in Tabelle 6.4 aufgeführt, da sich der Zerfall bei höheren Temperaturen nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit messen ließ. Des Weiteren sind auch die Zerfallsdaten der Bis(μ -oxo)-Komplexe von TMGpyre, TEGpyre und TMGd¹pae nicht in Tabelle 6.4 angegeben, da sich die zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für diese Komplexe nicht nach einem Modell erster Ordnung fitten ließ und es sich hierbei somit nicht um unimolekulare Zerfallsreaktionen handelt.

Außerdem ist anzumerken, dass sich der Zerfall der *dmap*-Systeme aufgrund ihrer Stabilität nur bei Temperaturen zwischen 0 und -30 °C in ausreichender Geschwindigkeit messen ließ, wohingegen die übrigen vermessenen Komplexe thermisch so labil waren, dass sie nur bei Temperaturen unterhalb von -40 °C vermessen werden konnten. Um die Daten dennoch miteinander vergleichen zu können, wurden k_{obs} bzw. $t_{1/2}$ für die letztgenannten Komplexe für eine Temperatur von -20 °C (253 K) aus den Eyring-Daten extrapoliert.

Tabelle 6.4: Spektroskopische und thermische Zerfallsdaten für ausgewählte O-Kern-Spezies

O-Kern-Spezies	λ_{max} (nm)	Zerfallsrate T = 253 K k_{obs} (s^{-1}) [$t_{1/2}$ (s)]	Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1}) [ΔS^\ddagger ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)]
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	385	$1.3 \cdot 10^{-3}$ [792]	48(1) [-108(5)]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	389	$2.2 \cdot 10^{-3}$ [456]	52(1) [-88(5)]
$[\text{Cu}_2(\text{DMorphGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	393	$5.9 \cdot 10^{-3}$ [170] ^h	10(3) [-245(15)]
$[\text{Cu}_2(\text{DMEGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	381	$6.5 \cdot 10^{-2}$ [16.0] ^h	30(2) [-145(10)]
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	392	$6.6 \cdot 10^{-2}$ [15.1] ^h	27(2) [-160(10)]
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	399	0.12 [8.7] ^h	23(2) [-170(10)]
$[\text{Cu}_2(\text{DPipGdeap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	390	0.11 [9.0] ^h	31(2) [-140(10)]

^h extrapoliert aus den Eyring-Daten

Wie erwartet sind die Zerfallskonstanten (k_{obs}) für die Bis(μ -oxo)-Komplexe der Hybridguanidinliganden größer als für den entsprechenden Bis(μ -oxo)-Komplex des Bisguanidinliganden *btm*gp ($k_{\text{obs}} = 6.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $t_{1/2, 395\text{nm}} = 1650 \text{ s}$), da hier der Cu_2O_2 -Kern bedingt durch den geringeren sterischen Anspruch der Hybridguanidine besser erreichbar ist. Dieser Verlust an Stabilität geht jedoch mit einer Steigerung der Reaktivität einher, was auch durch die Aktivierungsenthalpien bestätigt wird, die für alle untersuchten Bis(μ -oxo)-Komplexe wesentlich geringer sind als die für *btm*gp ($\Delta H^\ddagger = 79(1) \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 8(5) \text{ J/K}\cdot\text{mol}$). Besonders auffällig ist in diesem Zusammenhang die Aktivierungsenthalpie von $[\text{Cu}_2(\text{DMorphGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$, die mit 10 kJ/mol sehr gering ist. Des Weiteren weisen die Bis(μ -oxo)-Komplexe der sterisch anspruchsvollen Liganden TEGdeap und DPipGdeap große Werte für die Zerfallskonstanten (k_{obs}) auf und sind somit thermisch instabil. Für Sauerstoffübertragungs-Reaktionen kommen diese Systeme deshalb nicht in Frage. Außerdem ist hervorzuheben, dass die Entropie des Übergangszustandes ΔS^\ddagger bei den Hybridguanidinsystemen sehr negativ ist, während sie bei *btm*gp nahe Null liegt. Der Übergangszustand der Hybridguanidinsysteme weist somit eine höhere Ordnung auf als die Edukte und Produkte, was damit zu begründen ist, dass der Zerfall hierbei einen geordneten Angriff auf die eigenen Substituenten darstellt. Der Übergangszustand dieser unimolekularen und wahrscheinlich konzertiert ablaufenden Zerfallsreaktion, bei der der Cu_2O_2 -Kern die C-H-Bindung eines Substituenten angreift (bevorzugt am Amin, s.o.: Vergleich TMGdmap- und TMGdeap-Komplex), ist somit anscheinend hochgradig geordnet. Zwar handelt es sich auch bei *btm*gp um eine unimolekulare Zerfallsreaktion mit Angriff auf die eigenen Substituenten, da jedoch bei den *btm*gp-Komplexen doppelt so viele Guanidin-Substituenten (8) vorhanden sind wie bei den Hybridguanidin-Komplexen (4), relativiert sich dieser Effekt wieder, weshalb ΔS^\ddagger hierfür nahe Null ist.

Trotz der höheren Zerfallsgeschwindigkeit der Hybridguanidin-Komplexe werden die Cu_2O_2 -Spezies der *dmap*- und *dmae*-Hybridguanidinliganden lange genug stabilisiert, um mit externen Substraten reagieren zu können. Zudem sind die erhaltenen Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger im Einklang mit den Parametern, die schon für verwandte Systeme berichtet wurden.^[113]

6.2.3 Quantifizierung des Grades der Bildung von hybridguanidinstabilisierten Cu_2O_2 -Spezies

Die Durchführung der spektroskopischen Rücktitration der im Folgenden aufgeführten Bis(μ -oxo)-Spezies erfolgt wie in Abschnitt 6.1.3 beschrieben. Aufgrund der schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch hier SbF_6^- bevorzugt als Anion eingesetzt.

Analog zur Titration von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ mit FcCOOH wurden auch für die spektroskopische Rücktitration von $[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ 1.9 Äquivalente FcCOOH verbraucht (Abb. 6.20). Der Grad der Bildung der Bis(μ -oxo)-Spezies liegt somit bei 95 %. Wie an der linearen Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der zugegebenen Menge an FcCOOH (Abb. 6.20 Einschub) zu erkennen ist, verläuft auch diese Reaktion stöchiometrisch. Wie in Abb. 6.20 gut zu sehen ist, sinkt die Intensität der Seitenbande während der Titration mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Hauptbande bei 381 nm, was ein weiterer Beleg dafür ist, dass es sich bei der Seitenbande um eine intrinsische Eigenschaft der Hybridguanidinliganden handelt. Zudem wird durch den gleichmäßigen Rückgang der Seitenbande die Existenz einer zweiten Cu_2O_2 -Spezies bzw. das Vorliegen eines P-/O-Kern-Gleichgewichtes eher unwahrscheinlich, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich bei der Reaktion von Cu(I)-Hybridguanidin-Komplexen mit molekularem Sauerstoff nur die reine Bis(μ -oxo)-Spezies bildet.

Die Titration von $[\text{Cu}_2(\text{MorphDMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ ergab hingegen nur einen Verbrauch von 1.8 Äquivalenten FcCOOH (Abb. 6.21), was bedeutet, dass sich die Bis(μ -oxo)-Spezies hier nur zu 90 % ausgebildet hat. Auch hierbei handelte es sich um einen stöchiometrischen Reaktionsverlauf.

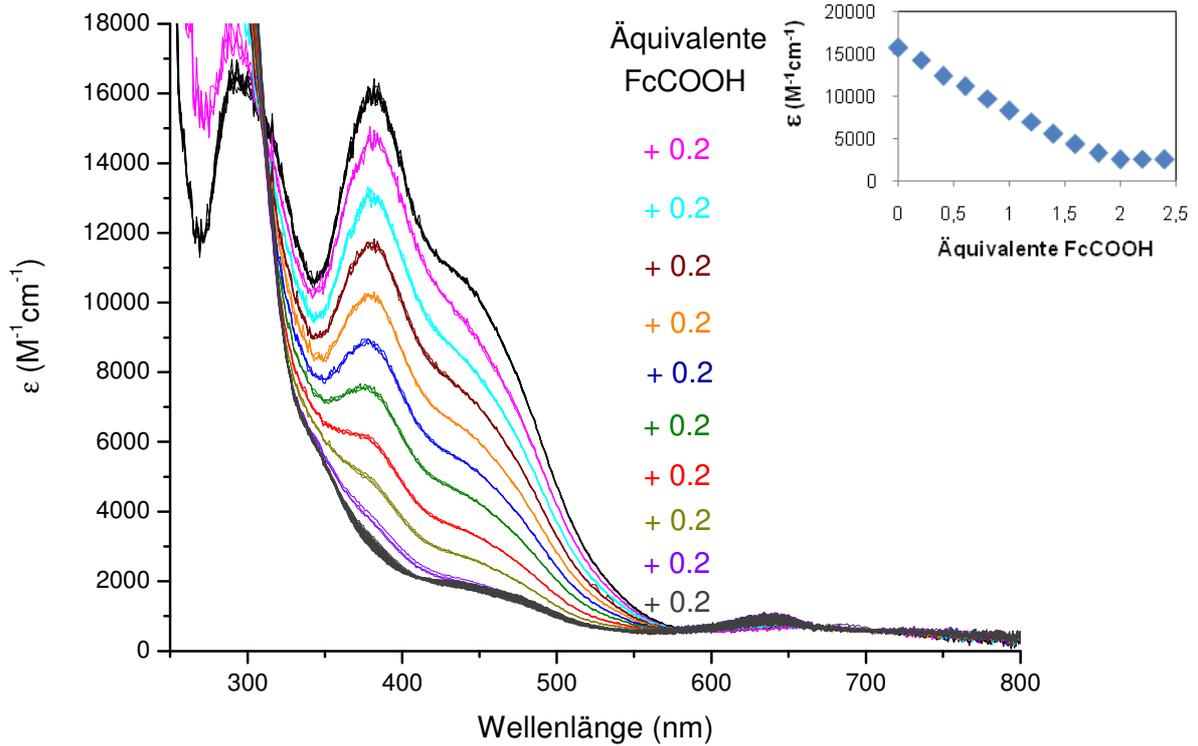


Abb. 6.20: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Titration von $[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ mit FcCOOH bei -78 °C in THF ($[\text{Cu}_2\text{O}_2] = 1\text{ mM}$; Einschub: Extinktionskoeffizient bei 381 nm versus Anzahl der Äquivalente an FcCOOH pro Dimer).

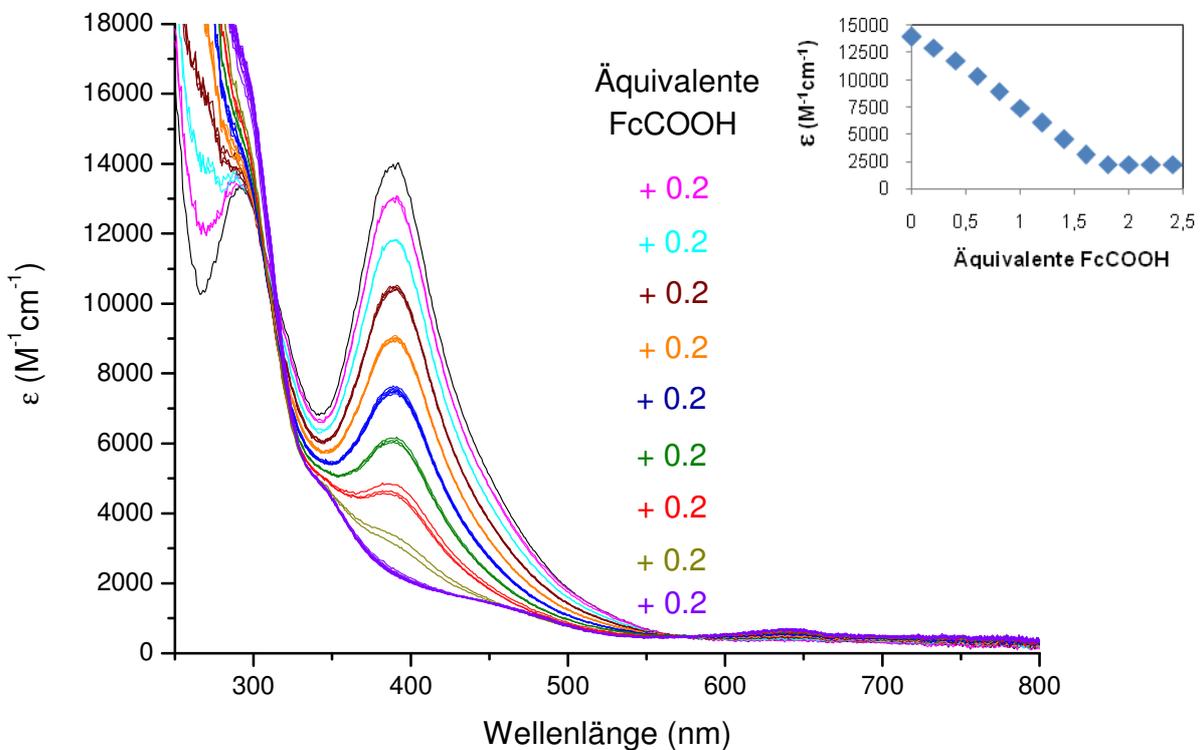


Abb. 6.21: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Titration von $[\text{Cu}_2(\text{MorphDMG-dmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ mit FcCOOH bei -78 °C in THF ($[\text{Cu}_2\text{O}_2] = 1\text{ mM}$; Einschub: Extinktionskoeffizient bei 386 nm versus Anzahl der Äquivalente an FcCOOH pro Dimer).

Die Titrations von $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (nicht abgebildet), $[\text{Cu}_2(\text{DMorphGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ (Abb. 6.22) und $[\text{Cu}_2(\text{TMGd}^{\text{I}}\text{pae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (Abb. 6.23) erfolgten in Stufen von 0.4 Äquivalenten und ergaben einen Bildungsgrad der jeweiligen Bis(μ -oxo)-Spezies von 70 %, 100 % und 100 %. Der Verbrauch an FcCOOH war dabei linear proportional zum Rückgang der Bande bei ca. 400 nm, so dass auch bei diesen Titrations ein stöchiometrischer Reaktionsverlauf vorlag. Zudem zeigt die spektroskopische Rücktitration von $[\text{Cu}_2(\text{TMGd}^{\text{I}}\text{pae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (Abb. 6.23), dass es sich hierbei trotz der ungewöhnlich breiten und rotverschobenen CT-Bande (428 nm) um einen Bis(μ -oxo)-Komplex handelt, da sich die Bande gleichmäßig zurücktitrieren lässt.

Die Titration von $[\text{Cu}_2(\text{TMGpyre})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ergab ebenfalls eine 100 %ige Bildung der Bis(μ -oxo)-Spezies mit stöchiometrischen Reaktionsverlauf (Abb. 6.24). Wie an dem gleichmäßigen Rückgang der Seitenbande während dieser Titration zu erkennen ist, liegt auch hier das P-/O-Kern-Gleichgewicht vollständig auf der Seite der O-Kern-Spezies, die hier das einzige detektierbare Produkt darstellt.

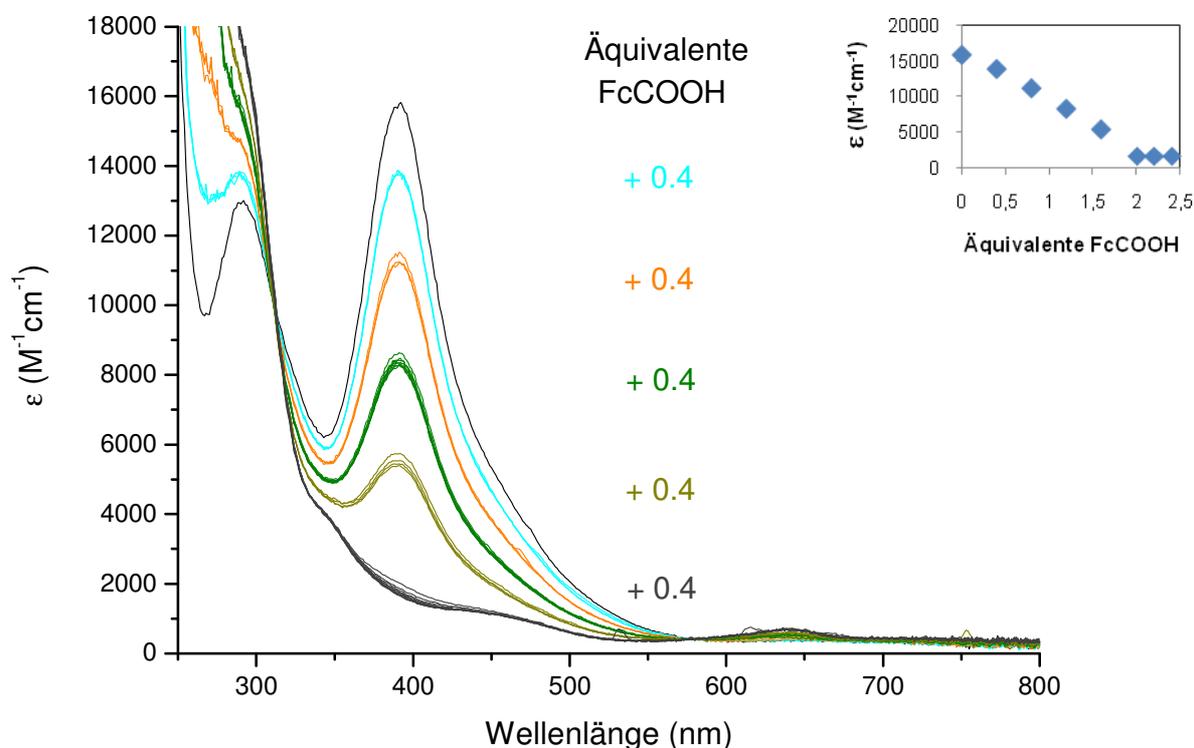


Abb. 6.22: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Titration von $[\text{Cu}_2(\text{DMorphGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ mit FcCOOH bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF ($[\text{Cu}_2\text{O}_2] = 1\text{ mM}$; Einschub: Extinktionskoeffizient bei 393 nm vs. Anzahl der Äquivalente an FcCOOH pro Dimer).

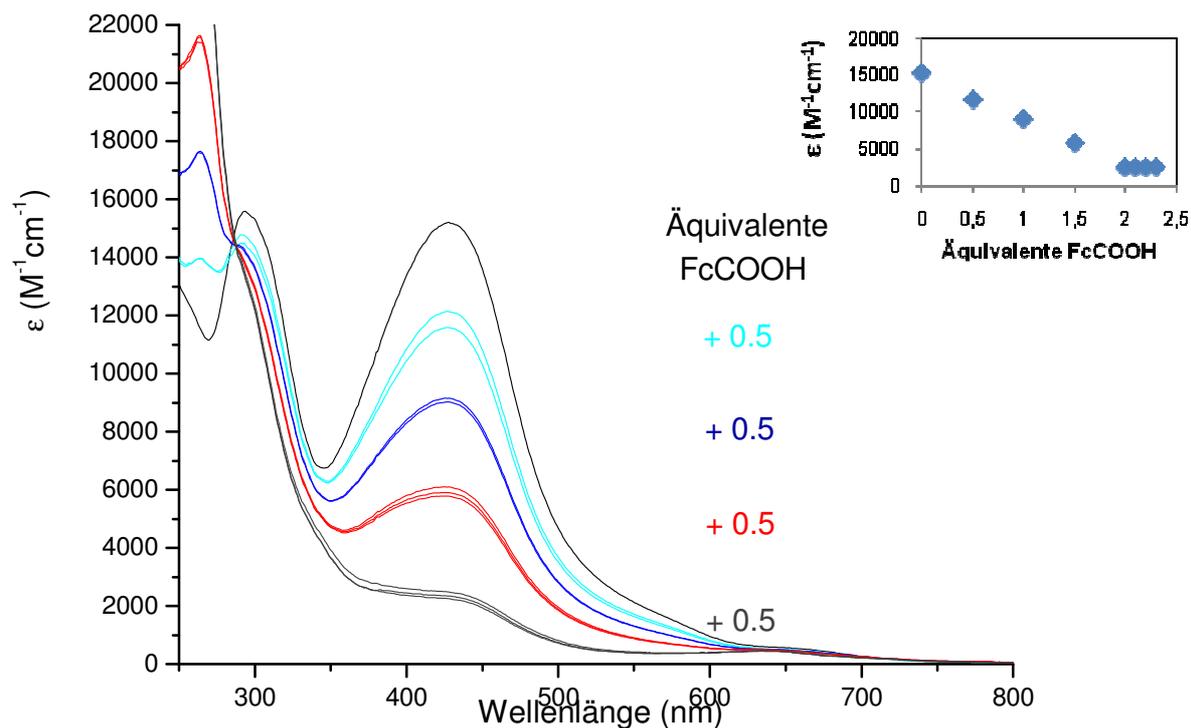


Abb. 6.23: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Titration von $[\text{Cu}_2(\text{TMGd}^1\text{pae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit FcCOOH bei -78°C in THF ($[\text{Cu}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$; Einschub: Extinktionskoeffizient bei 428 nm vs. Anzahl der Äquivalente an FcCOOH pro Dimer).

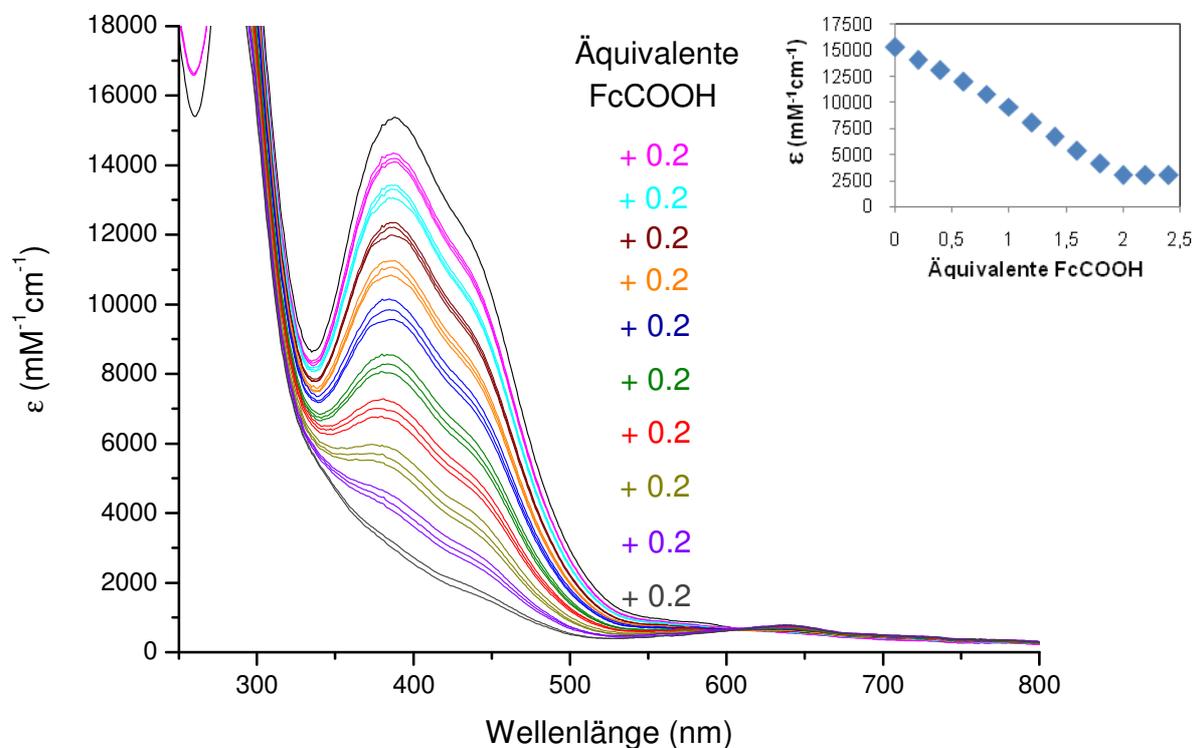


Abb. 6.24: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Titration von $[\text{Cu}_2(\text{TMGpyre})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit FcCOOH bei -78°C in THF ($[\text{Cu}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$; Einschub: Extinktionskoeffizient bei 386 nm versus Anzahl der Äquivalente an FcCOOH pro Dimer).

6.2.4 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften hybridguanidinstabilsierter Cu/O₂-Spezies

Für einige Ligandensysteme (DMEGdmae (**L1-1**), DMEGpyre (**L1-6**), DMEGpyrp (**L1-7**), DPipGdmae (**L4-1**)) ließ sich bei der Umsetzung der entsprechenden Cu(I)-Precursor-Komplexe mit molekularem Sauerstoff keine Cu₂O₂-Spezies beobachten, da die resultierenden UV/Vis-Spektren keine charakteristischen CT-Banden für eine Cu₂O₂-Spezies zeigten (Abb. 6.25). Der eintretende Farbwechsel (gelb → grün bis blau) während der Reaktion lässt jedoch darauf schließen, dass es sich bei den entstandenen Reaktionsprodukten um eine Cu(II)-Spezies handelt. Eine genaue Aussage über die Art der Reaktion oder der resultierenden Produkte lässt sich derzeit nicht treffen, da es bisher nicht gelungen ist, die Endprodukte dieser Reaktionen in kristalliner Form zu erhalten.

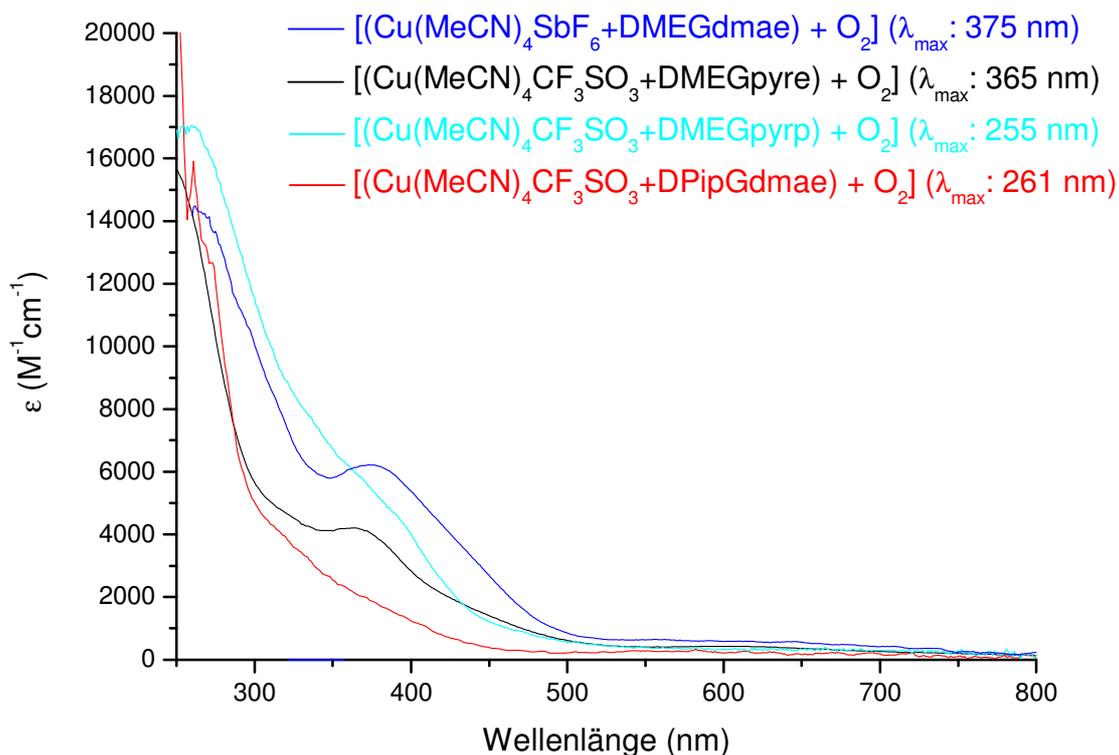


Abb. 6.25: UV/Vis-Spektren der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung der Cu(I)-Precursor-Komplexe von DMEGdmae, DMEGpyre, DMEGpyrp und DPipGdmae mit O₂.

Der Cu(I)-Precursor-Komplex von DMEGdⁱpae (**L1-5**) zeigt bei der regulären Umsetzung (Cu : Ligand = 1:1) ebenfalls keine Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung unter Bildung einer Cu₂O₂-Spezies (Abb. 6.26). Die Reaktion eines Cu(I)-Precursor-Komplexes mit einem Cu:Ligand-Verhältnis von 1:2 führte dagegen zur Bildung einer Cu/O₂-Spezies, deren UV/Vis-Charakteristik typisch für eine Bis(μ-oxo)-Spezies ist (Abb. 6.26). Die resultierenden CT-Banden sind jedoch im Vergleich zu den anderen Bis(μ-oxo)-Hybridguanidin-Komplexen (vgl. Kapitel 6.2) stark blauverschoben (λ_{\max} : 262, 363 nm), zudem scheint die Bildung dieser Spezies kinetisch gehemmt zu sein, da sie sich nur langsam über einen Zeitraum von ca. 1 h entwickelt. Sowohl bei der Umsetzung des 1:1- als auch des 1:2-Cu(I)-Precursor-Komplexes mit molekularem Sauerstoff laufen undefinierte Reaktionen ab, für deren Aufklärung die kristallographische Charakterisierung der entsprechenden Cu(I)-Precursor-Komplexe sowie der Endprodukte oder zeitaufgelöste Stopped-Flow-Messungen nötig sind.

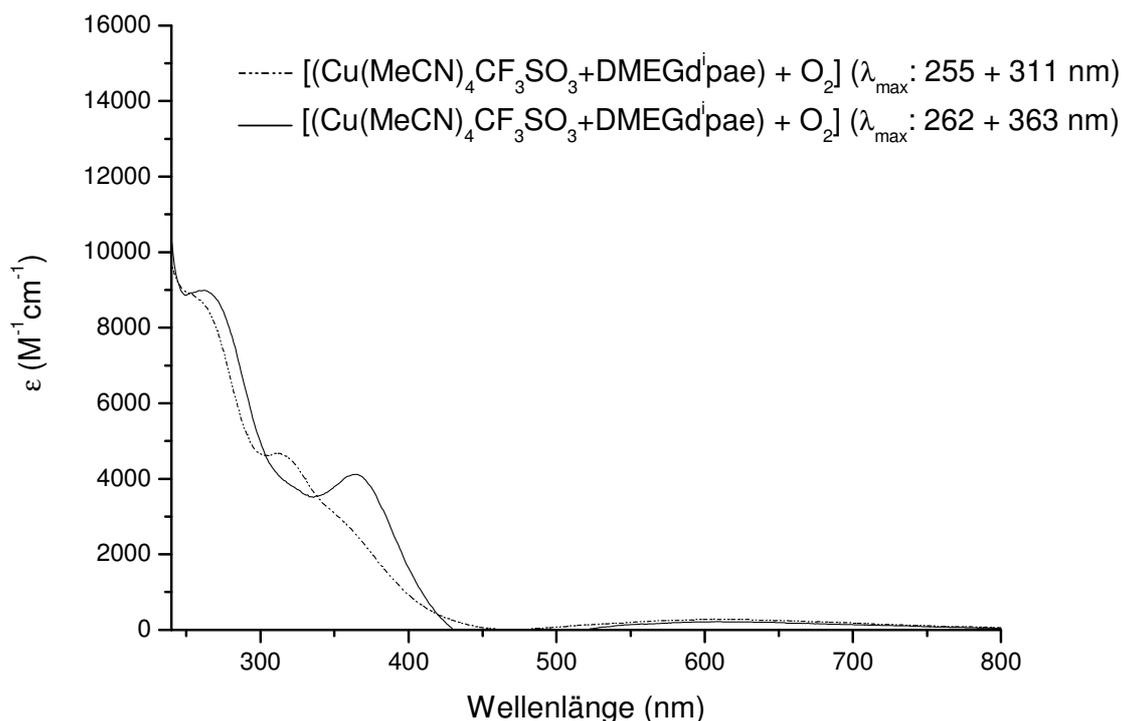


Abb. 6.26: UV/Vis-Spektren für die Umsetzung des 1:1 (····) und 1:2 (—) Cu(I)-Precursor-Komplexes von DMEGdⁱpae mit O₂.

6.2.5 Stopped-Flow-Experimente

Die Bildung der Cu/O₂-Spezies von DMEGdmae (**L1-1**), DMEGdmap (**L1-2**), TMGdmae (**L2-1**) und TMGdmap (**L2-2**) wurde zusätzlich mithilfe der Tieftemperatur-Stopped-Flow-Technik (*T. Hoppe, AG Schindler, Universität Gießen*) untersucht. Dazu wurden die Cu(I)-Precursor-Komplexe, die durch Reaktion der Liganden mit [Cu(MeCN)₄SbF₆] in Propionitril *in situ* hergestellt wurden, bei tiefen Temperaturen mit molekularem Sauerstoff umgesetzt und der Reaktionsfortschritt in einer Tieftemperatur-Stopped-Flow-Anlage verfolgt. Durch Verwendung eines Diodenarrays als Lichtquelle wird die Zeitskala im Millisekundenbereich zugänglich.

Für die Umsetzung des Cu(I)-Komplexes von DMEGdmae mit molekularem Sauerstoff bei -75.5 °C ist im zeitabhängigen Absorptionsprofil die Entwicklung zweier Banden, einer intensiven bei 356 nm und einer schwach ausgeprägten bei 560 nm, zu beobachten, die charakteristisch für einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex sind (Abb. 6.26). Die gleichzeitige Bildung einer geringen Menge des Bis(μ -oxo)-Kern kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da eine O-Kern-Bande hierbei durch die ^SP-Kern-Bande verdeckt werden würde, wenn das Gleichgewicht weitgehend auf der ^SP-Kern-Seite liegt (vgl. Abb. 1.12, Kap. 1.4).

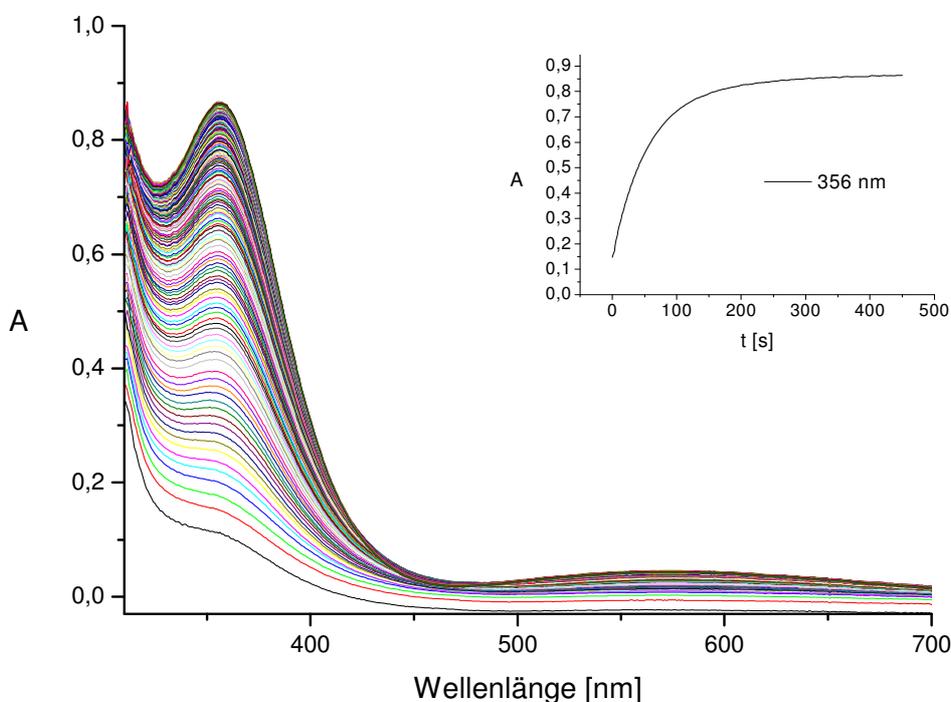


Abb. 6.26: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für die Bildung der Cu/O₂-Spezies von DMEGdmae bei -75.5 °C in EtCN, Messzeit: 450 s, $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Einschub: A vs. t bei 356 nm.

Die Bildung der $^{\text{S}}\text{P}$ -Spezies ist hierbei recht langsam und bei -75.5°C erst nach etwa 450 Sekunden vollständig abgeschlossen (Einschub Abb. 6.26). Längere Messungen über 900 Sekunden zeigen, dass das resultierende $^{\text{S}}\text{P}$ -Addukt auch über einen längeren Zeitraum stabil ist.

Die zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für die Bildung des Cu/O_2 -Adduktes von DMEGdmap bei -79.5°C ist in Abb. 6.27 dargestellt. Die intensive Bande bei 340 nm deutet auch hier wieder auf die Ausbildung einer $^{\text{S}}\text{P}$ -Spezies hin. Des Weiteren ist eine schnelle Bildung eines Bis(μ -oxo)-Komplexes zu beobachten, der eine Bande bei ca. 375 nm aufweist und deren Anstieg sein Maximum nach ca. 55 Sekunden erreicht. Danach ist ein geringfügiger Abfall dieser Bande zu sehen (Abb. 6.27, Einschub). Die $^{\text{S}}\text{P}$ -Bande bei 340 nm hingegen steigt langsamer an. Sie erreicht ihr Maximum nach ca. 400 Sekunden (Abb 6.27, Einschub).

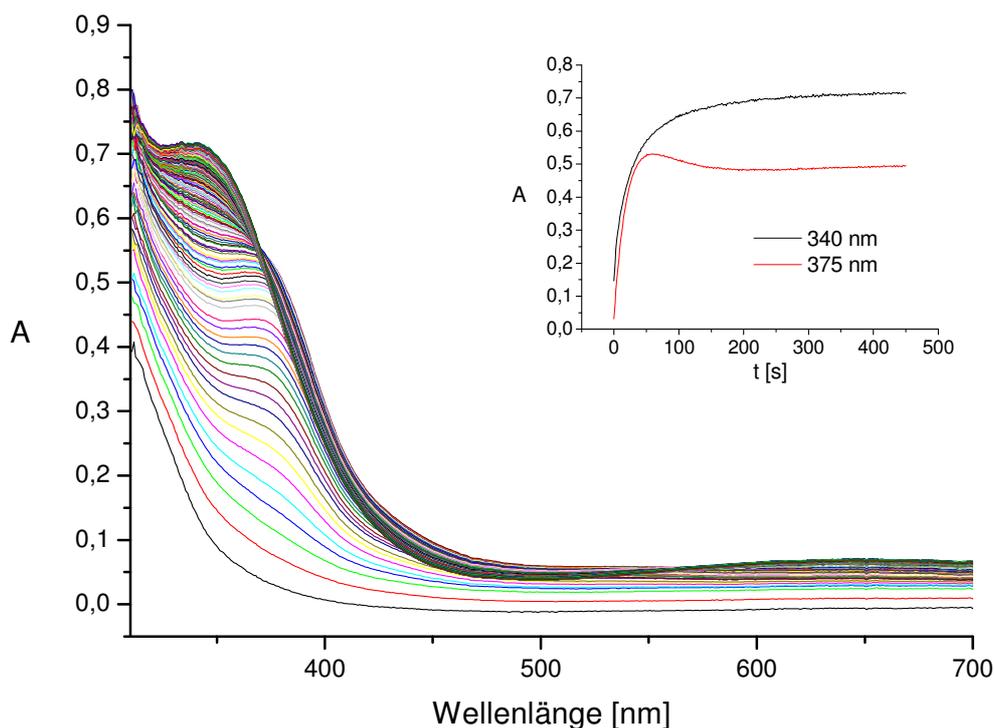


Abb. 6.27: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für die Bildung der Cu/O_2 -Spezies von DMEGdmap bei -79.5°C in EtCN, Messzeit: 450 s, $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Einschub: A vs. t bei 340 und 375 nm

Bei dieser Reaktion ist der Einfluss des Lösungsmittels auf das $\text{O}/^{\text{S}}\text{P}$ -Kern-Gleichgewicht gut zu erkennen, da sich bei der analogen Reaktion in THF/MeCN (9:1) lediglich der Bis(μ -oxo)-Komplex beobachten lässt (nicht abgebildet). Dabei ist aber auch die veränderte Zeitskala (Millisekunden im Vergleich zu Sekunden bei der entsprechenden UV/Vis-

Messung in Kap. 6.2) zu beachten. Da die beiden Banden deutlich überlappen, ist für eine eindeutige Aussage eine 2D-Specfit-Analyse notwendig.

Führt man die Reaktion bei höheren Temperaturen (-59 °C , Abb. 6.28) durch, ist ebenfalls die Ausbildung des $^{\text{S}}\text{P}$ -Komplexes zu sehen (360 nm), jedoch tritt die Schulter bei 375 nm, die bei -79.5 °C zu beobachten war, nicht auf. Die zeitliche Entwicklung der Absorption durchläuft bei 375 nm zwar kein Maximum mehr (Einschub Abb. 6.28), allerdings steigt hierbei die Extinktion langsamer an als die bei 340 nm (= reine $^{\text{S}}\text{P}$ -Kern-Bande bei -79.5 °C , vgl. Abb. 6.27) und 360 nm. Diese Ergebnisse sowie die Verschiebung der $^{\text{S}}\text{P}$ -Kern-Bande zu höheren Wellenlängen ($340 \rightarrow 360\text{ nm}$ im vgl. zur -79.5 °C -Messung) deuten darauf hin, dass der O-Kern auch bei diesen Temperaturen gebildet wird, und zwar in dem Maße, dass nicht mehr nur eine Schulter, sondern bereits eine gemischte Bande für O- und $^{\text{S}}\text{P}$ -Kern resultiert. Das Gleichgewicht liegt hierbei allerdings weiter auf der Seite des $^{\text{S}}\text{P}$ -Komplexes.

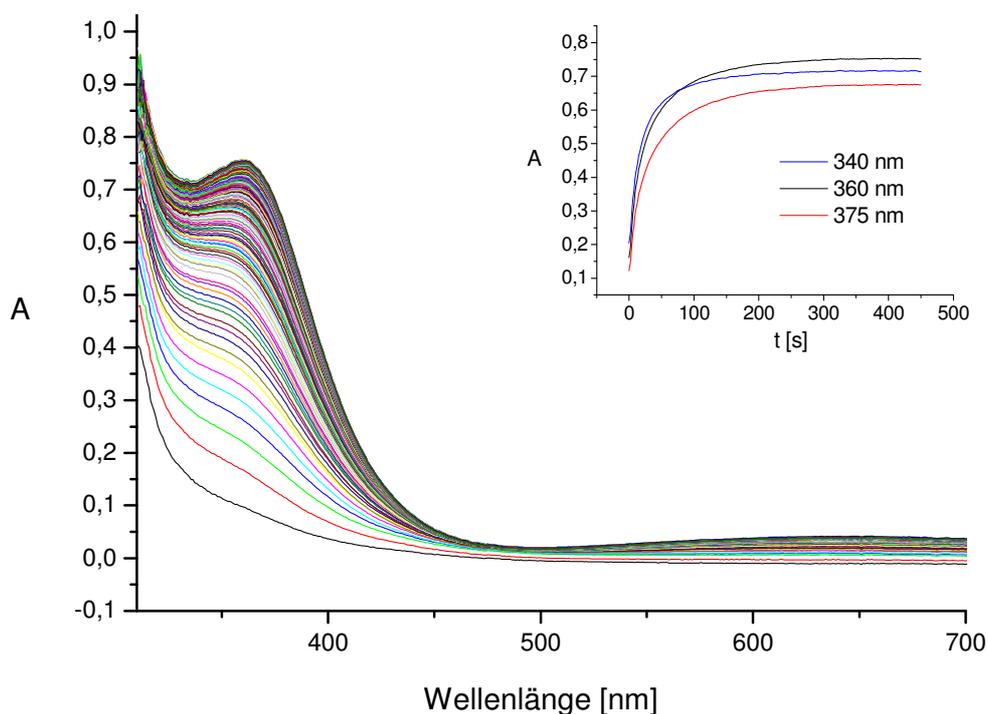


Abb. 6.28: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für die Bildung der Cu/O_2 -Spezies von DMEGdmap bei -59 °C in EtCN, Messzeit: 450 s, $c = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$, Einschub: A vs. t bei 340, 360 und 375 nm

Die Umsetzung des TMGdmac-Cu(I)-Komplexes mit molekularem Sauerstoff führt bei -82°C zunächst zur Bildung einer Mischung aus side-on Peroxo- und trans- μ 1,2-Peroxo-Komplex (Abb. 6.29). Die Bildungsgeschwindigkeit des $^{\text{T}}\text{P}$ -Komplexes ist hierbei so hoch, dass der maximale Absorptionswert der resultierenden Bande bei 435 nm bereits ~ 6 s nach dem Start der Reaktion erreicht wird (Abb. 6.29, Einschub). Danach zerfällt diese Spezies zum größten Teil zugunsten der Bildung einer $^{\text{S}}\text{P}$ -Spezies. Die beiden Banden des $^{\text{S}}\text{P}$ -Komplexes bei 341 und 567 nm gewinnen zu Beginn der Reaktion (bis ca. 10 s) sehr schnell an Intensität, danach steigt die Extinktion nur noch langsam an. Die Umwandlung von $^{\text{T}}\text{P}$ - in $^{\text{S}}\text{P}$ -Spezies kann hier direkt beobachtet werden, wobei das Gleichgewicht am Ende der Reaktion relativ weit auf der $^{\text{S}}\text{P}$ -Kern-Seite liegt. Auch hier hat das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluss auf das O/ $^{\text{S}}\text{P}$ -Kern-Gleichgewicht, da unter gleichen Bedingungen in THF/MeCN (9:1) nur O-Kern-Spezies gebildet wird (nicht abgebildet).

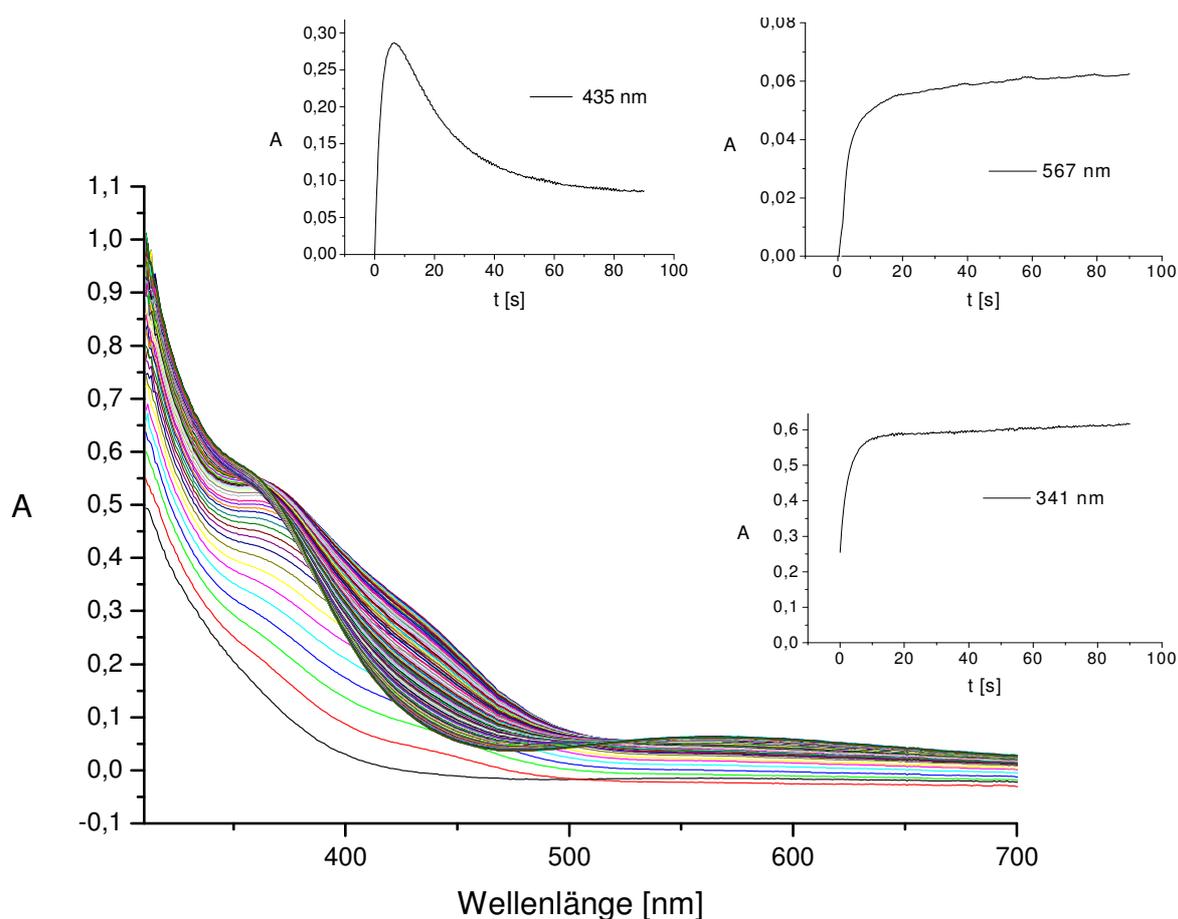
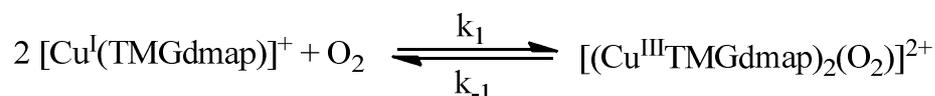


Abb. 6.29: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für die Bildung der Cu/O₂-Spezies von TMGdmac bei -82°C in EtCN, Messzeit: 90 s, $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Einschub: A vs. t bei 341, 435 und 567 nm

Die Bildung des Cu/O₂-Adduktes von TMGdmap bei -85 °C ist in Abb. 6.30 zu sehen. Das zeitaufgelöste UV/Vis-Spektrum lässt hier ausschließlich die Bildung eines Bis(μ-oxo)-Komplexes erkennen, wobei dessen Bildungsgeschwindigkeit sogar noch die des entsprechenden TMGdmap-Komplexes (s.o.) übertrifft. Die Auftragung der Extinktion gegen die Zeit zeigt, dass die Reaktion extrem schnell ist ($k_1 = 3,14 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ bei -85°C).

Des Weiteren wurden für diese Spezies eine detaillierte kinetische Analyse^[177] der Bildungsreaktion durchgeführt. Hierfür wurden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, die nachfolgende kinetische Auswertung wurde mithilfe des Programmes Specfit ausgeführt. Für die Berechnungen wurde dabei der folgende vereinfachte Mechanismus angenommen:



Das hier entstandene Bis(μ-oxo)-Intermediat zeigt eine starke Bande, die ihr Maximum bei 390 nm besitzt. Durch die Analyse mit Specfit konnten detaillierte Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- (k_1) sowie der Rückreaktion (k_{-1}) erhalten werden (Tab. 6.5).

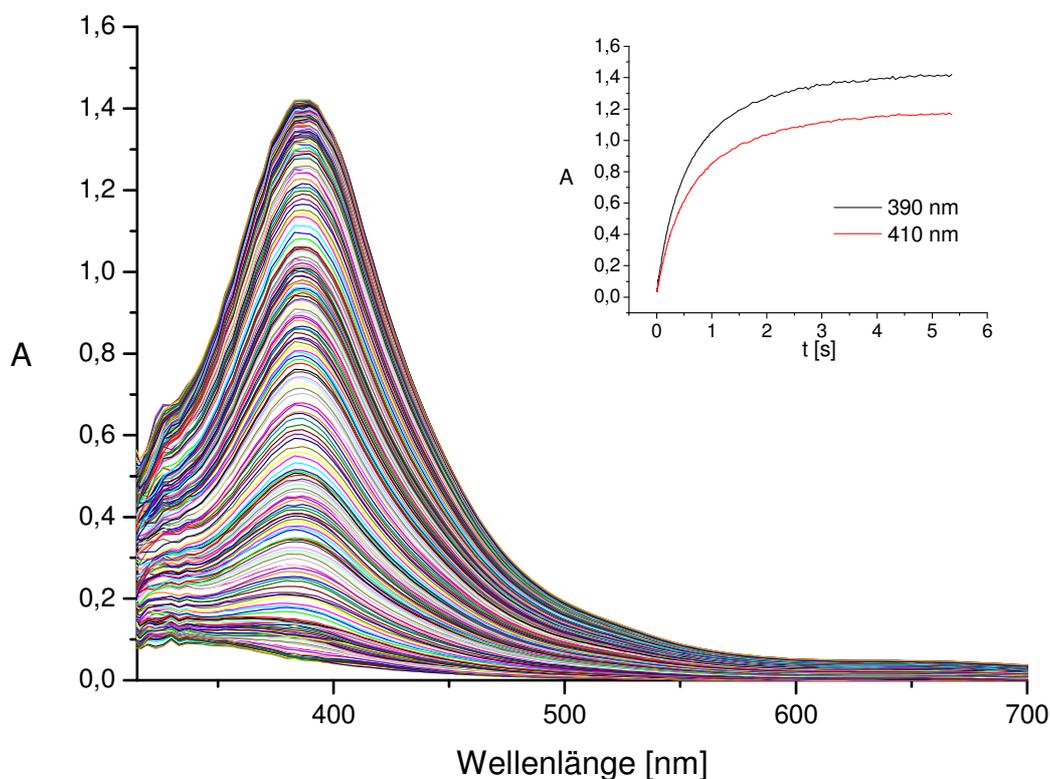
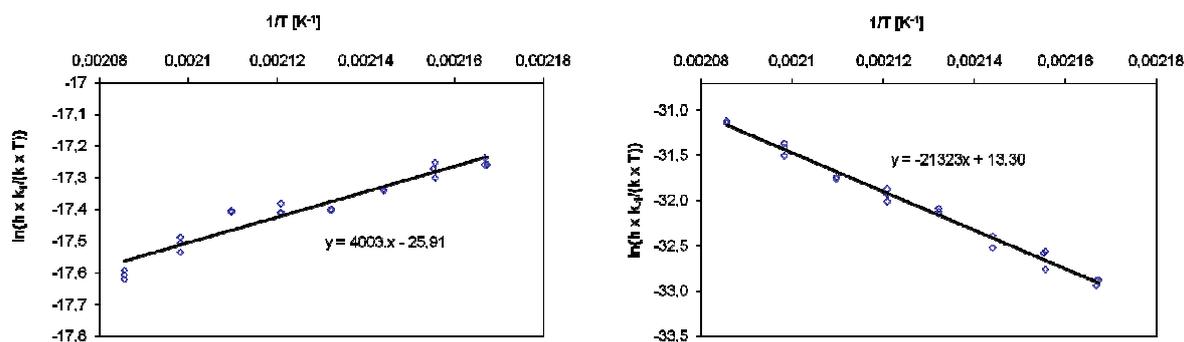


Abb. 6.30: Zeitabhängige Entwicklung des Absorptionsprofils für die Bildung der Cu/O₂-Spezies von TMGdmap bei -85 °C in EtCN, Messzeit: 5.5 s, $c = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, Einschub: A vs. t bei 390 und 410 nm

Tabelle 6.5: Geschwindigkeitskonstanten der Hin- (k_1) sowie der Rückreaktion (k_{-1}) für drei ausgewählte Temperaturen

Temperatur [K]	k_1 [$M^{-2} s^{-1}$]	k_{-1} [s^{-1}]
$T = 188$	$3,14 \times 10^5$	0,05
$T = 191$	$3,04 \times 10^5$	0,06
$T = 193$	$2,87 \times 10^5$	0,07

Aus den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen konnten Eyring-Plots (Abb. 6.31) generiert werden, aus denen sich die Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) und die Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger) bestimmen ließen. Für die Hinreaktion (k_1) konnte für ΔH^\ddagger ein Wert von $-4.0 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für ΔS^\ddagger ein Wert von $-25.9 \pm 0.6 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ errechnet werden, während für die Rückreaktion (k_{-1}) für ΔH^\ddagger ein Wert von $21.3 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für ΔS^\ddagger ein Wert von $13.3 \pm 1.0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ erhalten wurde.

Abb. 6.31: Eyring-Plot für k_1 (links) und k_{-1} (rechts)

Der tatsächlich ablaufende Mechanismus für die Bildung eines Bis(μ -oxo)-Adduktes ist wesentlich komplizierter und verläuft über viele Schritte, bei dem zunächst ein 1:1 Superoxo-Intermediat gebildet wird, das dann über verschiedene 2:1 Kupfer-Sauerstoff-Addukte bis hin zum Bis(μ -oxo)-Komplex reagiert (vgl. Abb. 1.12, Kap. 1.4). Hier konnte jedoch der vereinfachte, oben genannte Mechanismus verwendet werden, da im Spektrum kein anderes Intermediat zu detektieren ist. Die ungewöhnliche negative Aktivierungsenthalpie für k_1 deutet allerdings darauf hin, dass bei der Reaktion ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Cu(I)-Komplex und einem instabilen Superoxo-Intermediat besteht,^[178] dass weit auf der Cu(I)-Seite liegt. Dies macht es unmöglich, eine kinetische Analyse für die Bildung des 1:1 Adduktes und dessen Weiterreaktion durchzuführen.

6.3 Mechanismus der thermischen Zersetzung von Cu_2O_2 -Komplexen

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Sauerstoffaktivierung durch Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe und die spektroskopischen Eigenschaften sowie die Stabilitäten der resultierenden Cu_2O_2 -Komplexe diskutiert wurden, sollen nun die Folgereaktionen dieser reaktiven Spezies mechanistisch betrachtet werden. Hierbei ist besonders die kupferkatalysierte Insertion von Sauerstoffatomen in C-H-Bindungen organischer Substrate von Interesse, wobei zwischen der inter- und der intramolekularen Monooxygenierungsreaktion zu unterscheiden ist. Erstere bezieht sich auf die Tyrosinase-analoge Hydroxylierungsreaktion an aromatischen Substraten (vgl. Kap. 8), die bei den Modellsystemen jedoch nur bei tiefen Temperaturen möglich ist, da es sich bei den Cu_2O_2 -Komplexen in der Regel um thermisch labile Verbindungen handelt.^[31-34,75,136,179] Die wenigen Ausnahmen, die bei Raumtemperatur stabil sind, zeigen aufgrund der durch die Liganden sterisch abgeschirmten Cu_2O_2 -Zentren keine Reaktivität gegenüber exogenen Substraten.^[62,63,108,173,180,181] Die intramolekulare Monooxygenierung bezieht sich dagegen auf die Zersetzungsreaktionen, die im Allgemeinen bei Erwärmung der Cu_2O_2 -Spezies auf Raumtemperatur auftreten und über eine Hydroxylierung der koordinierenden Liganden zu den thermodynamisch stabilen Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Komplexen führen (vgl. Kap. 10).^[42,44,58,182-188] Auf Basis experimenteller Daten und quantenmechanischer Rechnungen wird derzeit der Bis(μ -oxo)-dikupfer(III)-Komplex als aktive Spezies der Ligandenhydroxylierung favorisiert.^[56,185b,187,189] Da im Rahmen dieser Arbeit nur aliphatische Hybridguanidine zur Darstellung von Cu_2O_2 -Spezies zum Einsatz kamen, wird im Folgenden auch nur auf die aliphatische Ligandenhydroxylierung eingegangen. Eine häufig beobachtete Reaktion stellt hierbei die intramolekulare Oxidation von C-H-Bindungen dar, die durch ihre α -Position zu einer Phenyl- oder Amino-Gruppe aktiviert werden (Abb. 6.32, **1**→**3**, a→d). Während die Hydroxylierung im ersten Fall zur Bildung eines Benzylalkoholderivats führt, folgt für Liganden mit N-aktivierter C-H-Bindung oft eine N-Dealkylierungsreaktion, die ein sekundäres Amin und ein Aldehyd oder Keton liefert (Abb. 6.32, **3**→**9+10**, h). Durch $^{18}\text{O}_2$ -Markierungsexperimente konnte dabei nachgewiesen werden, dass das O-Atom im Aldehyd bzw. Keton aus dem $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern stammt.^[42,44,55,58,182-185a] Alternativ zur Dealkylierung wird auch die Bildung von Bis(μ -alkoxo)-Komplexen beobachtet (Abb. 6.32, **3**→**8**, e→g). Für einige Systeme konnten beide Cu(II)-Komplexe, der Bis(μ -alkoxo)- und der Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplex, zusammen isoliert und kristallographisch

charakterisiert werden. Da sie stets im Verhältnis 1:1 vorliegen, wird davon ausgegangen, dass der (μ -Alkoxo)(μ -hydroxo)-Dikupferkomplex **4** (Abb. 6.32) eine gemeinsame Zwischenstufe auf dem Weg zu den Hydroxylierungsprodukten darstellt.^[42,77,108,185b,188c,190]

Mögliche Reaktionsmechanismen für beide Reaktionswege (N-Dealkylierung, Alkoxylierung) wurden bereits in der Literatur diskutiert. Die von Itoh et al. und Tolman et al. vorgeschlagenen Mechanismen sind in Abb. 6.32 integriert.^[42,44,58,77,183-188,190] Die Ligandenhydroxylierung ist bei den Hybridguanidin-stabilisierten Cu_2O_2 -Komplexen sowohl auf der Guanidin- (Abb. 6.32a), als auch auf der Amin-Seite (Abb. 6.32b) möglich, was zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten führt, der Mechanismus ist jedoch analog. Ausgehend vom Bis(μ -oxo)-dikupferkomplex (**1**) erfolgt zunächst ein elektrophiler Angriff der μ -Oxo-Funktion auf die aktivierte C-H-Bindung, der entweder über eine H-Atom-Abstraktion (**1**→**2a**, a) oder einen konzertierten Schritt (**1**→**2b**, b) verlaufen kann.

Für den Reaktionsweg a (siehe Abb. 6.32) wird das gebildete Radikal in einem nachfolgenden schnellen Rückbindungsschritt („rebound step“, c) durch eine interne OH^\cdot -Übertragung abgefangen, wobei der Ligand am C_α -Atom hydroxyliert wird. Der resultierende Komplex (**3**) besitzt eine Carbinolamin-Funktion am Liganden und würde auch bei der direkten Insertion eines μ -oxo-gebundenen Sauerstoffatoms in die aktivierte C-H-Bindung (b, d) entstehen. Zudem stellt er das gemeinsame Intermediat der N-Dealkylierungs- und der Alkoxylierungsreaktion dar und kann entweder in einem schnellen Dealkylierungsschritt zu den Reaktionsprodukten **9** und **10** (h) abreagieren oder durch einen Umlagerungsprozess (e) einen (μ -Alkoxo)(μ -hydroxo)-Dikupferkomplex (**4**) bilden. Experimentell ließ sich die Existenz von **4** bisher noch nicht belegen. Es wäre jedoch denkbar, dass **4** in die einkernigen Komplexe **5** und **6** dissoziiert (f), die dann in einem weiteren Schritt (g) zu den homodinuklearen Komplexen **7** (Bis(μ -alkoxo)-Spezies) und **8** (Bis(μ -hydroxo)-Spezies) reassoziieren. Ebenso könnte **3** direkt in **5** und **6** zerfallen, welche anschließend zu **7** und **8** reassoziieren.

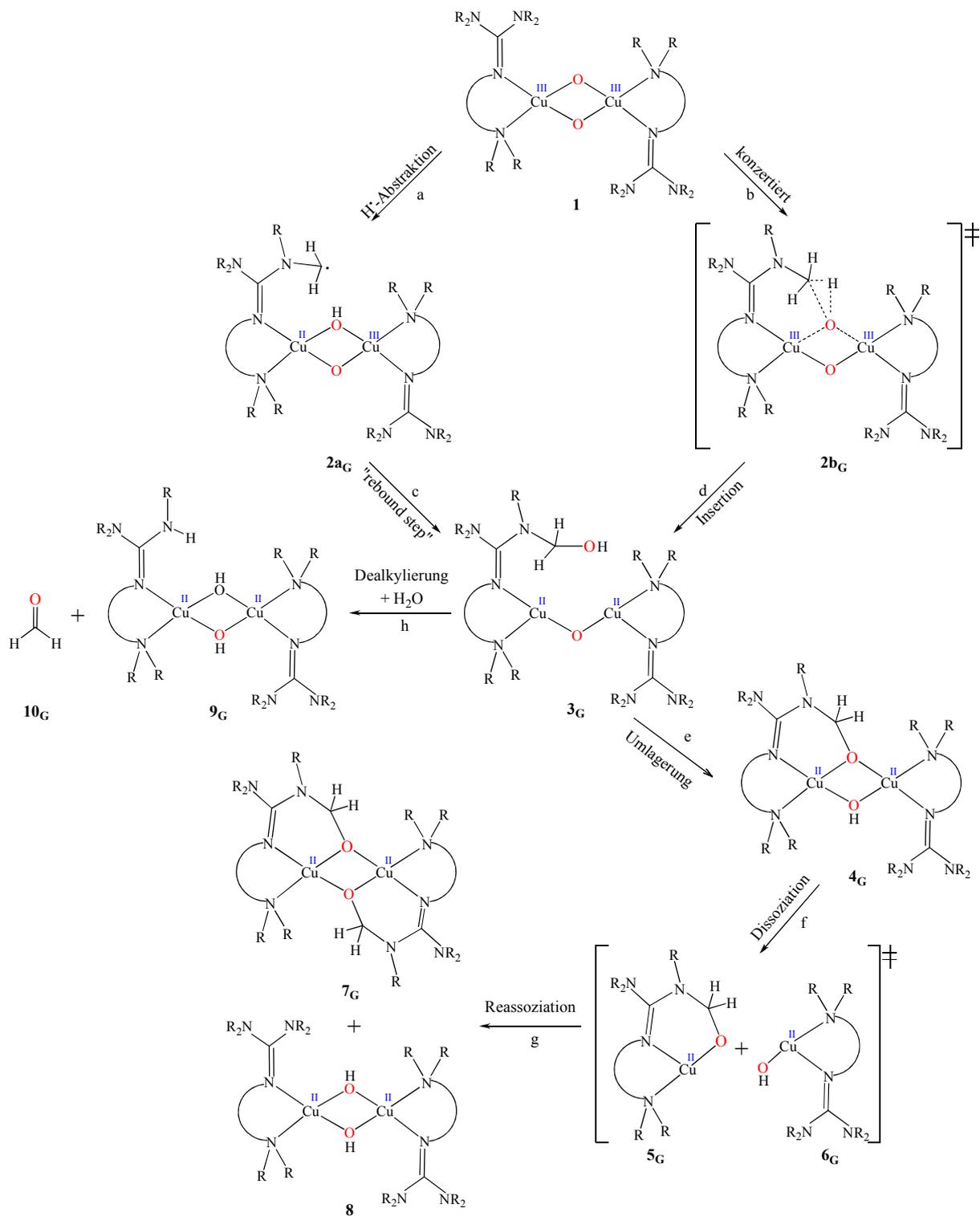


Abb. 6.32a: Hypothetischer Mechanismus der intramolekularen Monooxygenierung an der Guanidin-Funktion

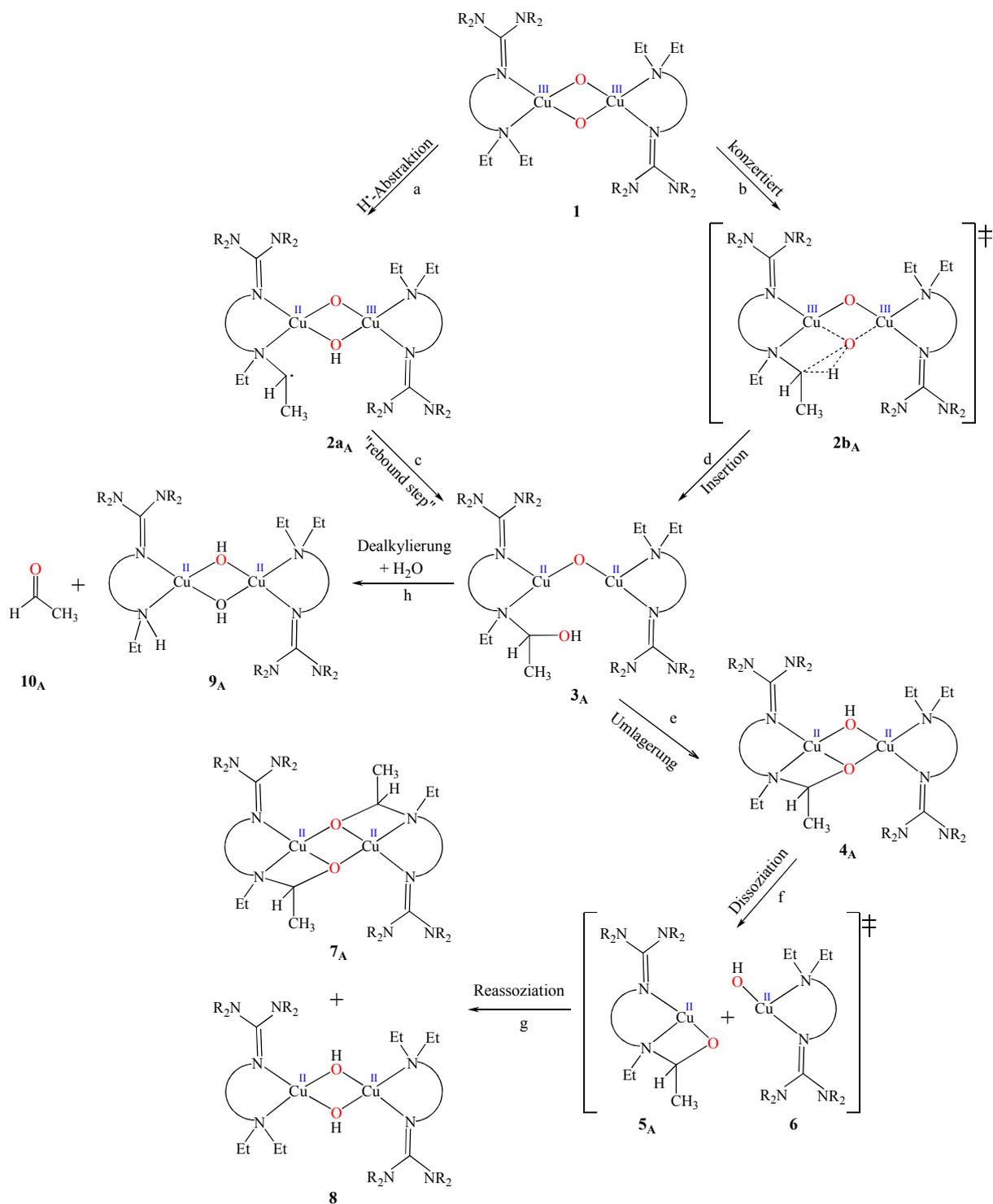


Abb. 6.32b: Hypothetischer Mechanismus der intramolekularen Monooxygenierung an der Amin-Funktion

Des Weiteren wird auch ein nucleophiler Angriff der μ -Oxo-Funktion des $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns auf das C_α -Atom des Liganden diskutiert.^[77,184,108,113] Dieser könnte über eine Hydrid-Abstraktion zu einem Carbokation-Intermediat führen, welches nachfolgend durch einen Hydroxid-Transfer zu **3** reagiert.^[113,184] Eine andere Möglichkeit, bei der die Bildung der postulierten Intermediate **3-6** vermieden wird, stellt der von Henkel et al. vorgeschlagene Mechanismus dar.^[77,108] Hierbei erfolgt ein direkter nucleophiler Angriff der μ -Oxo-Funktion auf das C_α -Atom des Liganden unter Freisetzung eines Hydrid-Ions, welches anschließend durch die Bildung einer dritten Liganden-Brücke zwischen den beiden Cu-Atomen abgefangen wird. Ist die Bildung der Hydrid-Brücke langsam im Vergleich zum konkurrierenden elektrophilen Angriff des $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns, der derart aktiviert ist, dass er sich gegen das C_α -Atom des zweiten Liganden richtet, dann wäre die direkte Bildung des Bis(μ -alkoxo)-dikupferkomplexes **7** unter Freisetzung eines Protons möglich. Das daraufhin verfügbare Hydrid-Ion könnte in einem weiteren Schritt einen protonierten O-Kern eines anderen Intermediates nucleophil angreifen, woraus die direkte Bildung des korrespondierenden Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexes resultieren würde. Da die Ergebnisse einer Hammett-Studie^[184] von Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexen mit dreizähligen Liganden, die unterschiedlich *para*-substituierte N-Benzylgruppen enthalten, jedoch gegen einen nucleophilen Angriff sprechen, sind diese Hydrid-Mechanismen eher unwahrscheinlich.

Mittels kinetischer Messungen^[42,55,185b,187,188] und theoretischer Rechnungen^[189,191] ließ sich für die intramolekulare Monooxygenierungsreaktion einer Bis(μ -oxo)-Spezies der C-H-Bindungsbruch als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ermitteln. Ausgehend von einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Spezies ist jedoch die Umwandlung der **P**-Kern- in die **O**-Kern-Spezies geschwindigkeitsbestimmend.

Vorläufige DFT-Rechnungen zeigen, dass bei den Hybridguanidin-stabilisierten Bis(μ -oxo)-Verbindungen die Ligandenhydroxylierungen an der Guanidin- und der Amin-Funktion energetisch sehr ähnliche Werte aufweisen. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse deuten zudem darauf hin, dass die Liganden hierbei bevorzugt an der Amin-Funktion hydroxyliert werden (vgl. Kap. 6.2.2). Im Fall von TMGdeap konnte die Hydroxylierung auf der Aminseite (Abb. 6.32b) bereits bestätigt werden, da sich das Acetaldehyd **10_A** mittels der Iodoform-Probe nachweisen ließ. Genauere Untersuchungen stehen aber noch aus.

7. Theoretische Untersuchung der intra-Guanidin-Verdrillung

Wie in Kapitel 6 gezeigt wurde, sind die Absorptionsseitenbanden im Vis-Bereich eine typische Eigenschaft der Guanidin-stabilisierten Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexe. Besonders auffällig war die deutlich rotverschobene „Guanidin-Bande“ in $[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Systemen. Um den Einfluss der Guanidineinheit besser zu verstehen, wurden umfangreiche dichtefunktionaltheoretische Untersuchungen (Dr. S. Herres-Pawlis, TU Dortmund) durchgeführt.

7.1 Studie zum System $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2\text{O}_2]^{2+}$

Die intra-Guanidin-Verdrillung ist schon in früheren strukturellen Studien^[34,78,108] beobachtet worden. Zur Minimierung sterischer Wechselwirkungen zwischen den NMe_2 -Gruppen der Guanidin-Einheit erfolgt eine Torsion der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{C}_3$ -Ebene gegen die $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -

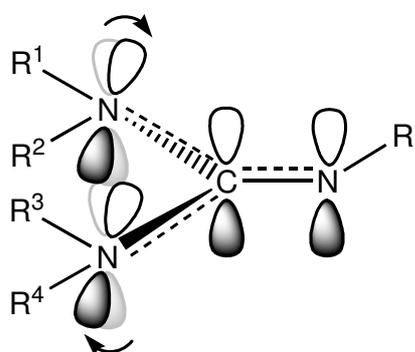


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der p_z -Orbitale innerhalb der Guanidinfunktion^[108,190]

Ebene (Abb. 7.1). Diese Verdrillung vermindert gleichzeitig die Delokalisation innerhalb der Guanidineinheit. Das Ausmaß der Delokalisation ist wichtig für die energetische Lage der dazugehörigen Orbitale und nimmt somit direkten Einfluss auf die Position der entsprechenden Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum. Diese Torsion wird meistens über den Winkel zwischen den $\text{N}_{\text{Amin}}\text{C}_3$ -Ebenen und der $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ -Ebene angeben. Um den Einfluss der Torsion auf die spektroskopischen Übergänge zu studieren, wurde das $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -System (in C_i -Symmetrie) als Modellstruktur ausgewählt.

Für die durchgeführten Rechnungen wurde der Torsionswinkel auf Werte zwischen 10 und 50° festgelegt und die resultierenden Strukturen energieminiert (B3LYP, 6-31G(d)). Die erhaltenen Strukturdaten wurden anschließend für weiterführende Rechnungen (Frequenzanalyse, Time-dependent-DFT) verwendet. Bei der Verwendung von GaussView ist die Berechnung bzw. Fixierung von Ebenenwinkeln nicht möglich, so dass für diese Studien die Diederwinkel N=C–N–C verwendet wurden. In Tabelle 7.1 ist der eingestellte Diederwinkel angegeben, daneben aber auch die aus der DFT resultierenden Winkel zwischen der N_{Amin}C₃- und der C_{gua}N₃-Ebene. Als zentrale Parameter für die vollständige Charakterisierung der verschiedenen Konformere werden die geometrischen Parameter des Cu₂O₂-Kerns und seiner Ligandenumgebung, die wichtigsten spektroskopischen Übergänge und die hochenergetischen IR-Schwingungen der Guanidineinheit in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Korrelation der Guanidin-Verdrillung (fixiert durch die Diederwinkel N=C–N–C) mit wichtigen Parametern (Atomabstände [Å], Winkel [°], UV-Banden [nm], IR-Banden [cm⁻¹]) der berechneten O-Spezies [Cu₂(TMGdmap)₂(μ-O)₂]²⁺.

	10°	20°	30°	40°	50°
Cu–N_{gua}	1.900	1.905	1.907	1.907	1.910
Cu–N_{Amin}	2.007	2.005	2.004	1.999	1.995
Cu···Cu	2.772	2.767	2.766	2.757	2.757
C=N	1.367	1.356	1.346	1.338	1.331
C–N_{Amin}	1.358	1.360	1.360	1.363	1.365
	1.359	1.358	1.358	1.361	1.367
CN₃ vs Cu₂O₂	78.76	77.37	74.60	74.10	72.81
CN₃ vs NC₃	8.84, 11.26	18.87, 21.22	29.23, 30.85	39.78, 40.22	50.51, 49.50
NC₃ vs NC₃	17.79	34.91	51.19	66.69	81.63
UV1	265	266	269	272	275
UV2	302	305, 351	312, 348	322	331
UV3	352, 399, 444	398, 443	434	431	446
UV4	-	642	610	585	593
IR C=N_{Streck}	1558.2 w	1568.9 m	1581.1 m	1589.8 m	1595.8 m
C–N_{Biege}	1609.1 vs	1609.5 s	1607.0 m	1601.0 m	1593.6 m

Aufgrund der rechnerisch erzwungenen Verdrillung innerhalb der Guanidineinheit kommt es zu Veränderungen in der gesamten Koordination der Cu-Atome und auch zu Veränderungen der Cu₂O₂-Einheit. Mit zunehmender Verdrillung:

- vergrößert sich die Cu–N_{gua}-Bindungslänge. Anscheinend wird die σ -N-Donorstärke des Guanidins herabgesetzt.
- verringert sich die Cu–N_{Amin}-Bindungslänge, um die Verlängerung der Cu–N_{gua}-Bindung zu kompensieren.
- verkürzt sich der Cu...Cu-Vektor.
- verkürzt sich die C=N-Bindungslänge und verlängern sich die C–N_{Amin}-Bindungen. Folglich nimmt die Delokalisation innerhalb der Guanidineinheit ab. Die Doppelbindung ist wegen der verringerten Wechselwirkung mit den Amineinheiten deutlich lokalisiert.

Bei Betrachtung des UV/Vis-Spektrums (Tabelle 7.2, Abb. 7.3) fällt auf, dass sich die hochenergetischen Übergänge (~ 270 und 310 nm) mit zunehmender Guanidin-Verdrillung rotverschieben. Daneben entstehen im Vis-Bereich zusätzliche Absorptionsbanden, die mit zunehmender Verdrillung deutlich an Intensität gewinnen. Um den Ursprung dieser Banden zu analysieren, wurde eine Orbitalanalyse mit dem Programm SWizard durchgeführt (Tabelle 7.2).

Die IR-Schwingungen wurden mit einer Frequenzanalyse (Berechnung der Schwingungsnormalmodi) untersucht. Dabei ergibt sich ein interessantes Bild: die Guanidineinheit besitzt zwei charakteristische sehr intensive Schwingungen, die Streckschwingung der formalen C=N-Bindung und die Streckschwingung der formalen C–N-Einfachbindung, die aber auch gleichzeitig die gesamte Einheit verzerrt (Abb. 7.2). Im Prinzip schwingt das C-Atom bei dieser Schwingung zwischen den beiden N_{Amin}-Atomen. Mit zunehmender Verdrillung der Guanidineinheit gewinnt die formale Doppelbindung an Stärke, was sich in der Zunahme der Wellenzahl/Energie der C=N-Streckschwingung widerspiegelt. Gleichzeitig nimmt die Intensität dieser IR-Schwingung zu.

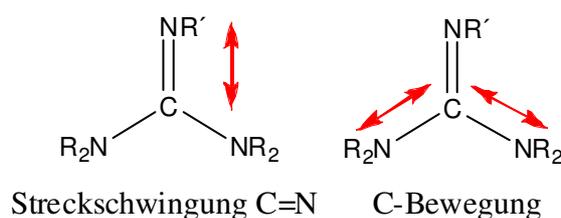


Abb. 7.2: IR-Schwingungsmoden der Guanidineinheit

Die „C-Schwingung“ verliert aufgrund der schwächer werdenden C-N_{Amin}-Bindungen an Intensität und verschiebt sich zu niedrigeren Wellenzahlen/Energien. Eine Studie zum Vergleich der experimentellen und theoretischen IR-Schwingungen der verschiedenen Guanidinliganden und ihrer Cu(I)-Komplexe schließt sich in Kapitel 7.2 an.

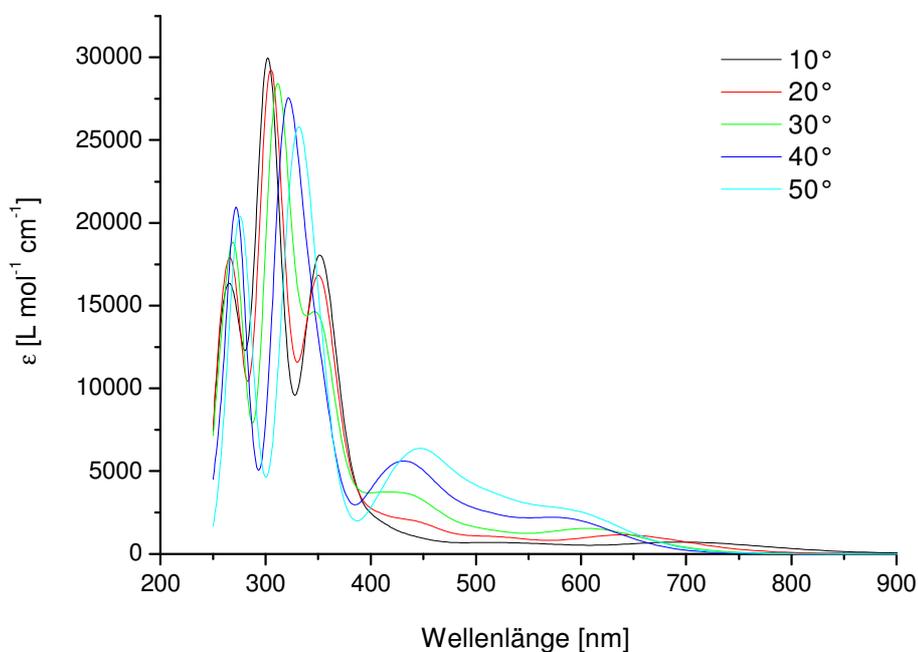


Abb. 7.3: TD-DFT berechnete UV/Vis-Spektren für $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ unter Berücksichtigung der intra-Guanidin-Verdrillung (IEF-PCM, THF, 30 Zustände, RB3LYP/3z)

Tabelle 7.2: Orbitalanalyse der erlaubten UV/Vis-spektroskopischen Übergänge mit SWizard für die berechneten O-Spezies $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$

	10°	20°	30°	40°	50°
1	257-272	264, 271	262, 272, 274	267, 273	267, 274, 281
2	302 (139-149)	305 (139-149)	311 (139-149)	318 (141-149)	331 (141-149)
3	352 (143-150)	351 (143-150)	348 (143-150)	349 (143-150)	349 (143-150)
4	399w (142-150)	398w (142-150)	401 (142-150)	408 (142-150)	415 (142-150)
5	443w (145-150)	443w (146-150)	443 (146-150)	443 (146-150)	451 (146-150)
6	-	642w (147-149)	610 (147-149)	590 (147-149)	593 (147-149)
7					497 (145-149) 521 (148-150)

Die Übergänge werden von der hochenergetischen Seite her diskutiert. Der erste Übergang wird durch mehrere Orbitale verursacht, die prinzipiell den schon literaturbekannten Übergängen^[72] entsprechen. Allen Übergängen ist gemeinsam, dass sie entweder im LUMO oder

im LUMO+1 enden (Abb. 7.4). Diese beiden Orbitale verändern ihren Charakter durch die Verdrillung nicht.

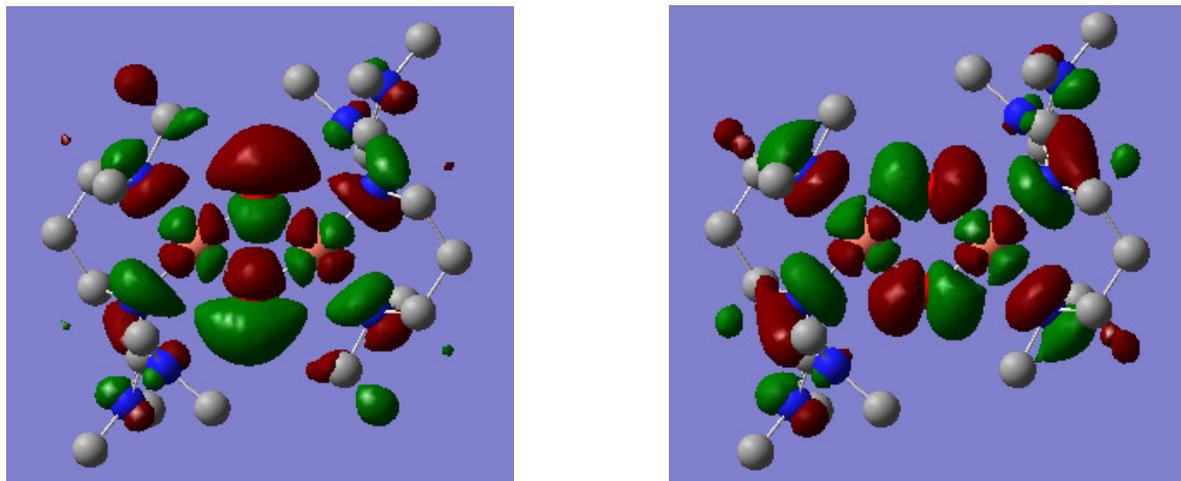


Abb. 7.4: LUMO (links, Nr. 149) und LUMO+1 (rechts, Nr. 150) von $[\text{Cu}_2(\text{TMgdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$

Diese vollständige Analyse zeigt, dass der Charakter der Ausgangsorbitale sich bei Erhöhung der Verdrillung langsam ändert. So z. B. wurde für den 2. Übergang gefunden, dass zwischen 30° und 40° nicht mehr Orbital 139 sondern 141 Ausgangsorbital für den Übergang ist. Auch beim 5. Übergang wechselt das Ausgangsorbital zwischen 10° und 20° . Für den 6. und 7. Übergang fällt auf, dass sie nicht für alle Systeme aktiv sind. In Abb. 7.5 sind charakteristische Orbitale gezeigt. Die klassische Orbitalanalyse führte zu unklaren Ergebnissen aufgrund des hohen Delokalisierungsgrades (vgl. Abb. 7.5) innerhalb der betrachteten Systeme, der es nicht erlaubte, stets die berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeit lokalisierten und benennbaren Orbitalen zuzuordnen. Daher wurde anschließend eine Natural-Bond-Orbital-Analyse (NBO) durchgeführt, um lokalisierte Orbitale zu erhalten (Tabelle 7.3). Bei dem HOMO-7 und HOMO-6 erkennt man noch die Ähnlichkeit zu den literaturbekannten Orbitalanalysen (vgl. Lit. 34) mit hohem Cu-, O- und N-Donor-Anteil. Bei HOMO-1 (Ausgangsorbital für Übergang 6), HOMO-2 bzw. HOMO-3 (Ausgangsorbital für Übergang 5) ist die Guanidinbeteiligung am Orbital qualitativ ersichtlich, aber eine genauere Zuordnung nicht möglich. Bei dem HOMO-8 bzw. HOMO-10 (Ausgangsorbitale für Übergang 3) hingegen ist die orbitale Darstellung extrem unübersichtlich, weil alle Donoratome gleichermaßen beteiligt sind. Rein qualitativ kann man der Abbildung 7.5 aber einen Einfluss der Guanidindelokalisation entnehmen.

Trotz der geringen Quantifizierbarkeit bestätigt diese Analyse prinzipiell, dass die Übergänge im Vis-Bereich guanidinbasiert sind und daher in anderen Systemen bisher nicht beobachtet werden konnten.

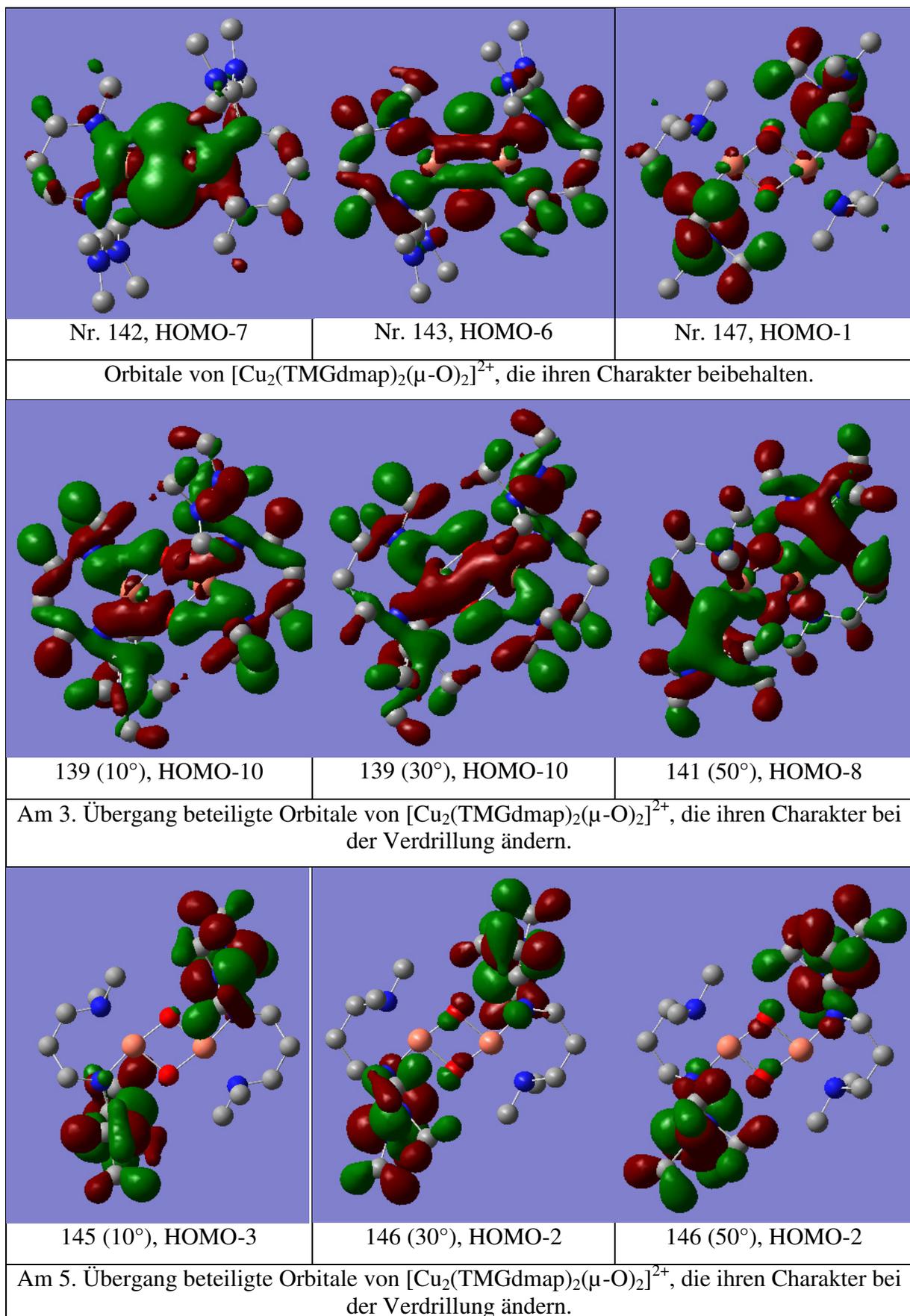
Abb. 7.5: Auswählte Orbitale von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$

Tabelle 7.3: NBO-Orbitalanalyse

MO	10°	Energie (eV)	20°	Energie (eV)
137	Cu d _{z2}	-0.532	Cu d _{xz}	-0.547
138	C-N _{Amin} - π -Bindung	-0.531	Cu d _{z2}	-0.533
139	C-N _{Amin} - π -Bindung	-0.531	Cu d _{z2}	-0.533
140	O p _{in plane}	-0.503	O p _{in plane}	-0.502
141	Lone pair(N)→ Cu	-0.496	N=C twisted π -Bindung	-0.498
142	N _{Imin} p (orthogonal)	-0.489	N=C twisted π -Bindung	-0.496
143	N=C twisted π -Bindung	-0.484	O p _v	-0.475
144	O p _v	-0.472	O p _v	-0.475
145	O p _v	-0.471	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.441
146	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.442	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.441
147	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.442	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.439
148	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.440	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.439
149	LUMO	-0.313	LUMO	-0.320
150	LUMO+1	-0.228	LUMO+1	-0.236

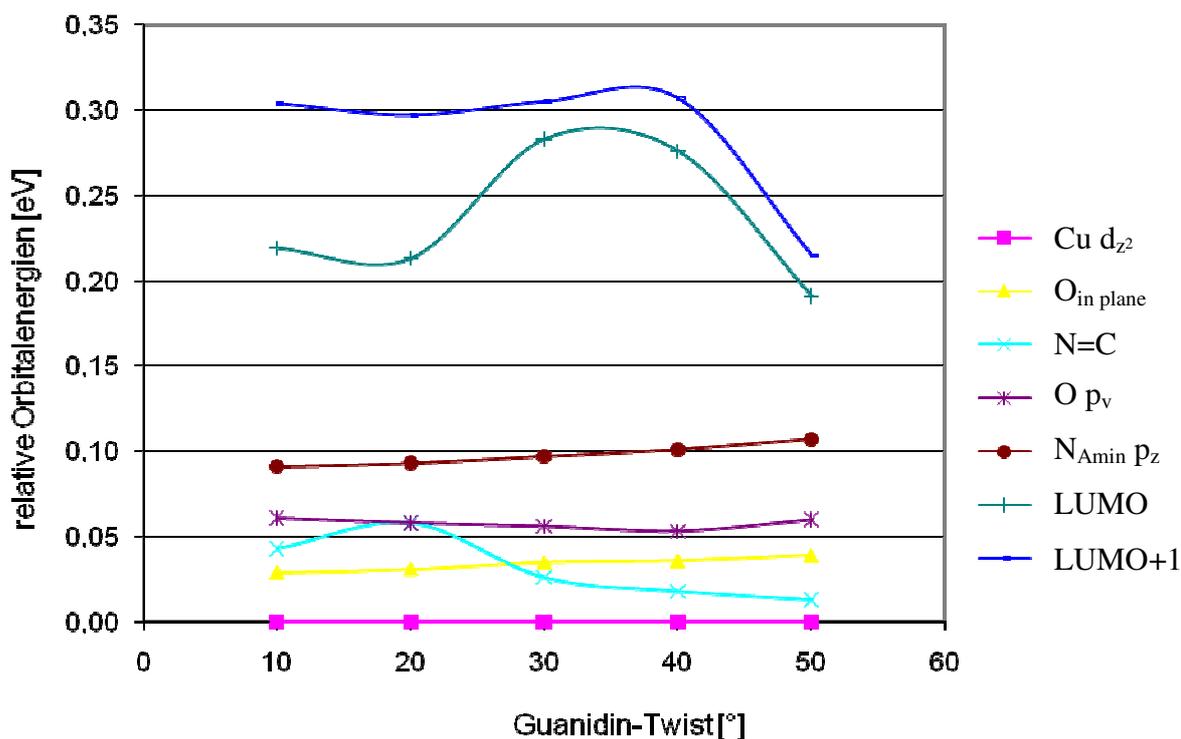
MO	30°	Energie (eV)	40°	Energie (eV)
137	Cu d _{z2}	-0.536	Cu d _{z2}	-0.538
138	Cu d _{z2}	-0.534	Cu d _{z2}	-0.536
139	Cu-O p-Charakter	-0.529	Cu-O p-Charakter	-0.527
140	N=C- π -Bindung	-0.509	N=C- π -Bindung	-0.519
141	N=C- π -Bindung	-0.509	N=C- π -Bindung	-0.519
142	O p _{in plane}	-0.500	O p _{in plane}	-0.501
143	O p _v	-0.479	O p _v	-0.484
144	O p _v	-0.479	O p _v	-0.484
145	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.439	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.437
146	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.439	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.437
147	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.437	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.435
148	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.437	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.435
149	LUMO	-0.252	LUMO	-0.261
150	LUMO+1	-0.230	LUMO+1	-0.230

Fortsetzung Tabelle 7.3: NBO-Orbitalanalyse

MO	50°	Energie (eV)
137	O p _{in plane, x}	-0.552
138	Cu d _{z²}	-0.540
139	Cu d _{z²}	-0.538
140	N=C- π -Bindung	-0.526
141	N=C- π -Bindung	-0.526
142	O p _{in plane}	-0.500
143	O p _v	-0.479
144	O p _v	-0.479
145	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.434
146	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.434
147	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.431
148	N _{Amin} p _z anti zu C	-0.431
149	LUMO	-0.348
150	LUMO+1	-0.324

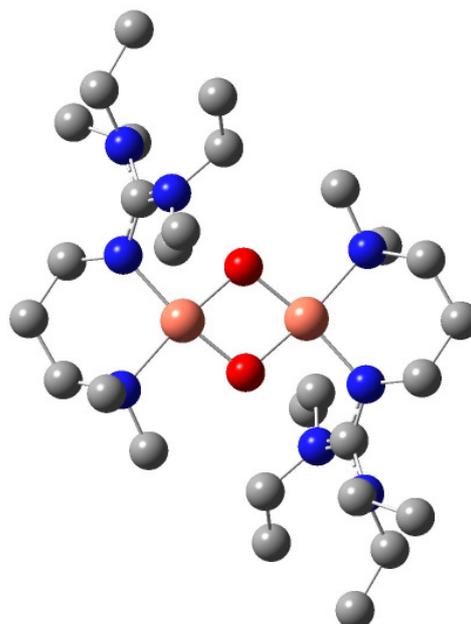
Diese NBO-Analyse zeigt, dass die Verdrillung von 10 nach 50° mit einer deutlichen Änderung in der orbitalen Zusammensetzung der Guanidineinheit einhergeht. Im 10°-Fall sind noch die C–N_{Amin}- π -Bindungen mit großem Anteil zu erkennen. Im 20°-Fall liegen diese Orbitale nicht mehr vor, dafür erscheinen in sich verdrehte N=C- π -Bindungen, die mit steigender Verdrillung des gesamten Guanidins weniger verdreht sind.

Die energetische Lage dieser Orbitale zueinander ändert sich mit zunehmendem Guanidin-Twist, was in Abb. 7.6 illustriert ist. Wie die TD-DFT-Analyse ergab, ändern sich zusätzlich auch die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Orbitalen. Für das hier betrachtete System bedeutet das, dass im 10°-Fall die Übergänge zwischen den „Guanidin“-Orbitalen und dem LUMO bzw. LUMO+1 nicht aktiv sind. Erst mit steigender Verdrillung gewinnen die entsprechenden Übergangsmatrixelemente an Bedeutung und die Guanidin-basierten Übergänge werden im TD-DFT-Spektrum (Abb. 7.3) und auch im experimentellen Spektrum (Kap. 6) sichtbar.

Abb. 7.6: Orbitalenergien (eV) relativ zum Cu d_z²-Orbital

7.2 Studie zum System [Cu₂(TEGdmap)₂(μ-O)₂]²⁺

Wie in Kapitel 7.1 gezeigt wurde, hat die intra-Guanidinverdrillung einen erheblichen Einfluss auf die Donoreigenschaften des Guanidins und auf die spektroskopischen Eigenschaften der resultierenden Bis(μ-oxo)dikupferkerne. Leider konnten bisher keine Einkristalle von Kupferkomplexen mit Tetraethylguanidino-Einheiten gewonnen werden, sodass experimentell kein Verdrillungswert zugänglich ist. Daher wurde hier eine DFT-Konformationsanalyse durchgeführt, die über die Ermittlung der lokalen Konformationsminima eine Aussage zur mittleren Verdrillung erlaubt.

Abb. 7.7: Eine der Konformationen von [Cu₂(TEGdmap)₂(μ-O)₂]²⁺

Es konnten 9 verschiedene lokale Minima ermittelt werden, die sich in der Position der Methylgruppen der vier Ethyl-Gruppen unterscheiden (ein Beispiel in Abb. 7.7). Der energetische Unterschied der lokalen Minima untereinander beträgt zwischen 1 und 7 kcal/mol.

Diese verschiedenen Minima weisen auch eine unterschiedliche Verdrillung auf ($34 - 41^\circ$), die im Mittel bei 38° liegt. Bemerkenswerterweise zeigt sich eine Korrelation des Guanidin-Twists (CN_3 -Ebene vs. CN_3 -Ebene) mit der Rotverschiebung der Absorptionsbande im Vis-Bereich, die definitiv als „Guanidinbande“ bezeichnet werden kann, da ihre Verschiebung auch in diesem System direkt mit der Verdrillung zusammenhängt (Abb. 7.8).

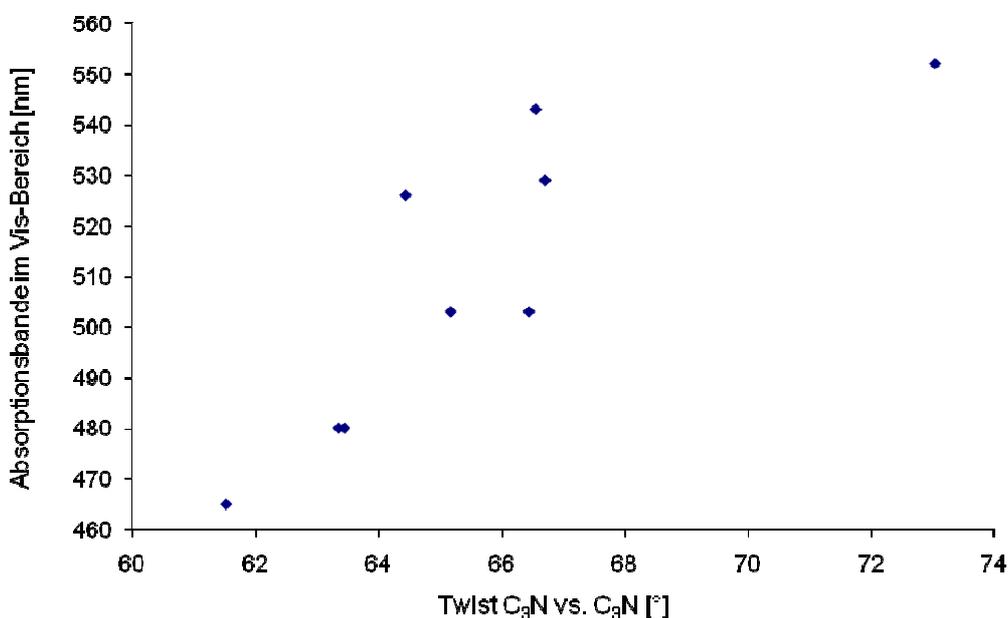


Abb. 7.8: Korrelation des Guanidin-Twists (CN_3 -Ebene vs. CN_3 -Ebene) mit der Rotverschiebung der Absorptionsbande im Vis-Bereich („Guanidinbande“)

Insgesamt kann also für die TEG-Systeme festgestellt werden, dass sie eine größere Verdrillung besitzen als die TMG-Systeme. Somit ist es auch konsistent, dass TEG-Systeme im Vergleich zu den TMG-Systemen eine intensivere und stärker rotverschobene Seitenbande im experimentellen und berechneten UV/Vis-Spektrum (Guanidinbande) aufweisen.

7.3 Vergleich der experimentellen und berechneten IR-Schwingungen der Guanidinsysteme

Wie aus Tabelle 7.1 ersichtlich, verschieben sich die beiden Guanidin-IR-Banden gegensätzlich mit zunehmender Verdrillung. Gleichzeitig verändert sich aber auch die Intensität der jeweiligen Bande in einem gegenläufigen Trend. Um den Gesamteffekt zu visualisieren, wurden die berechneten Signale aus Gaussian03 mit Gauß-Kurven umhüllt und in einem Spektrum abgebildet (Abb. 7.9).

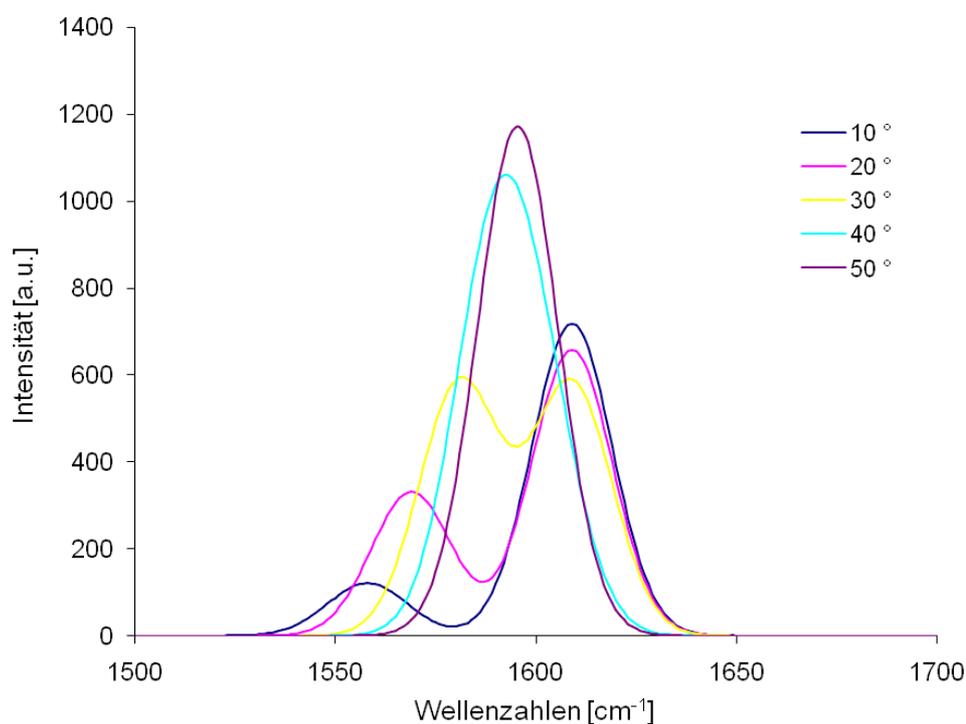


Abb. 7.9: Umhüllende Gauß-Kurven für die Guanidin-Streckschwingung und die C-Biegeschwingung für Verdrillungswerte von 10-50 °

Insgesamt ergibt sich der Trend, dass die „Gesamt-Guanidinbande“, die experimentell meistens nicht genauer aufgelöst ist, mit zunehmender Verdrillung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Dieser Zusammenhang ist konsistent mit dem experimentell beobachteten Trend: Bei den TEG-Guanidinen ist diese Bande um ca. 10 cm⁻¹ zu niedrigeren Energien verschoben als bei den TMG-Guanidinen (TEGdmap: 1610, TEGdeap: 1612, TMGdmap: 1622, TMGdeap: 1624 cm⁻¹). Das zeigt ebenfalls, dass TEG-haltige Guanidine um ca. 10 ° mehr verdrillt sind als TMG-Systeme, was durch die sterisch sehr anspruchsvollen und auch beweglichen Ethylgruppen verursacht wird.

8. Sauerstoffübertragung durch hybridguanidin-stabilisierte Bis(μ -oxo)-Komplexe

Wie in Kapitel 1.4 bereits angeführt, wird die Rolle der O-Kern-Spezies als kurzlebiges Intermediat im biologischen Oxidationsprozess von Phenol durch Tyrosinase in der Literatur derzeit kontrovers diskutiert.^[23,33,34] Denn im Vergleich zu den P-Kern-Spezies, die einen Cu...Cu-Abstand von ~ 3.6 Å aufweisen, sind die O-Kern-Spezies mit einem Cu...Cu-Abstand von 2.8-3.0 Å wesentlich kompakter, so dass ihr Cu₂O₂-Zentrum für exogene Substrate dementsprechend schlechter zugänglich ist. In der Tat reagieren die meisten der bisher beschriebenen Bis(μ -oxo)-Komplexe mit phenolischen Substraten in einer radikalischen *outer-sphere*-Oxidationsreaktion ab, die statt dem gewünschten Hydroxylierungsprodukt lediglich das C-C-gekoppelte Bis-Phenol, 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-2,2'-bis(phenol), liefert. Derzeit sind nur wenige einfache synthetische Bis(μ -oxo)-Komplexe bekannt, die in der Lage sind, exogene phenolische Substrate zu hydroxylieren.^[33,75,135] Um die Hydroxylierung eines Substrates durch eine Bis(μ -oxo)-Spezies zu ermöglichen, sind Liganden erforderlich, die entweder die Substratanbindung an das Cu₂O₂-Zentrum erleichtern oder wenigstens andere mögliche Oxidationsprozesse derart verlangsamen, dass der Reaktionsweg der *inner-sphere*-Hydroxylierung konkurrenzfähig wird. Für die Aufklärung des Oxidationsprozesses ist besonders die Erreichbarkeit des Cu₂O₂-Kerns von Bedeutung, weshalb sie auch bei der Untersuchung der Sauerstofftransfereigenschaften von hybridguanidin-stabilisierten Bis(μ -oxo)-Komplexen im Vordergrund steht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Sauerstofftransfer werden zunächst wieder ausführlich für das Ligandensystem TMGdmap (**L2-2**) bzw. den korrespondierenden Bis(μ -oxo)-Komplex im Vergleich zu den entsprechenden Bisguanidin- (btmgp) und Bisamin-Systemen (TMPD) diskutiert und anschließend mit den Ergebnissen der anderen Hybridguanidin-Systeme verglichen.

8.1 Untersuchung der Sauerstofftransfereigenschaften von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$

Arbeitshypothese:

Die ausgehend von den Bisguanidinen erfolgte Entwicklung der Hybridguanidinsysteme basiert auf der Annahme, dass eine bessere Zugänglichkeit des Cu_2O_2 -Zentrums mit einer erhöhten Reaktivität bei der Umsetzung mit phenolischen Substraten einhergeht.

Die Darstellungen der Cu_2O_2 -Komplexe von TMGdmap (Abb. 8.1a) und btmgp (Abb. 8.1b) im Kalottenmodell zeigen, dass das Cu_2O_2 -Zentrum im hybridguanidin stabilisierten System aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Amin-Einheiten besser zugänglich ist als das des Bisguanidin-Systems. Durch den von der Amin-Funktion geschaffenen freien Koordinationsraum sollte der Zutritt eines Substrates zum Cu_2O_2 -Zentrum für eine nachfolgende Sauerstoffübertragung erleichtert werden, was sich in einer Steigerung der Hydroxylierungsreaktivität im Vergleich zum Bisguanidin-System äußern müsste.

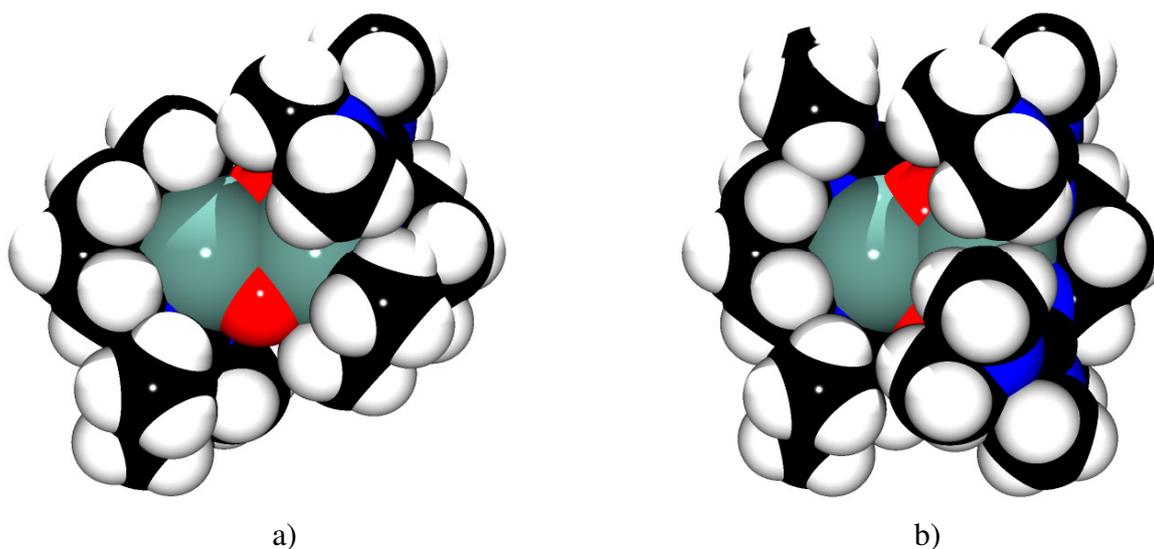


Abb. 8.1: Kalottenmodelle von a) $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ und b) $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, erstellt auf Basis von DFT-Modellen (RB3LYP, 6-31G+(d)/6-311G+(d)).

8.1.1 Methoden zur Untersuchung der Sauerstofftransfereigenschaften

Es gibt prinzipiell zwei Strategien, um die Sauerstofftransfereigenschaften von Cu_2O_2 -Spezies zu untersuchen. Man kann entweder den Verbrauch der Cu_2O_2 -Spezies während der Reaktion mit einem Substrat beobachten oder die daraus resultierenden Reaktionsprodukte analysieren. Für die Verfolgung des Cu_2O_2 -Komplex-Verbrauchs stellt die Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie eine geeignete Methode dar. Hierfür wird die Cu_2O_2 -Spezies zunächst bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt und vom überschüssigen Sauerstoff befreit.

Anschließend erfolgt die Titration mit einer Phenolatlösung. Es wird erwartet, dass das Phenolat zum Catechol oder sogar weiter bis zum Chinon oxidiert wird (Abb. 8.2a). Da für jede dieser beiden aufeinanderfolgenden Oxidationsreaktionen je ein Äquivalent Cu_2O_2 -Spezies pro Äquivalent Substrat (Phenolat, Catechol) verbraucht wird und die entstehenden Reaktionsprodukte nicht im betrachteten UV/Vis-Bereich absorbieren, ist in den zeitabhängigen Absorptionsspektren ein Rückgang der Bande bei ca. 400 nm zu beobachten.

Zur Analyse der Oxidationsprodukte wird die NMR-Spektroskopie genutzt. Hierbei wird die bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellte Cu_2O_2 -Komplex-Lösung von überschüssigem Sauerstoff befreit und mit Phenolatlösung versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wird die Reaktionslösung mit halbkonzentrierter H_2SO_4 gequenchet, die Oxidationsprodukte werden anschließend mit CH_2Cl_2 extrahiert. Als interner Standard wird 4-Bromo-2-*tert*-butylphenol verwendet.

Umsetzung von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ mit exogenen Substraten

Die Titration von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (Abb. 8.2b) mit einer Natrium-2,4-di-*tert*-butylphenolatlösung (im Folgenden: Na-DTBP) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ führt wie erwartet zu einem deutlichen Rückgang der O-Kern-Signale, was im Einklang mit der prognostizierten Sauerstoffübertragung auf das Phenolat steht.

Die Analyse der Oxidationsprodukte mittels NMR-Spektroskopie bestätigte die Umsetzung des Phenolats und ließ zudem die außergewöhnliche Hydroxylierungsreaktivität dieses hybridguanidinstabilisierten Cu_2O_2 -Komplexes erkennen. Die Ergebnisse der Reaktivitätsuntersuchungen von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ sowie von den Vergleichskomplexen $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{TMPD})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol und Natrium-2,4-di-*tert*-butylphenolat sind in Abbildung 8.3 zusammengefasst. Die angegebenen Ausbeuten (%) beziehen sich dabei auf die Oxidationsäquivalente des Cu_2O_2 -Kerns, unter der Annahme, dass die Reaktion quantitativ zum Cu(II)-Produkt (Bis(μ -hydroxo)-dikupfer-Komplex) führt.

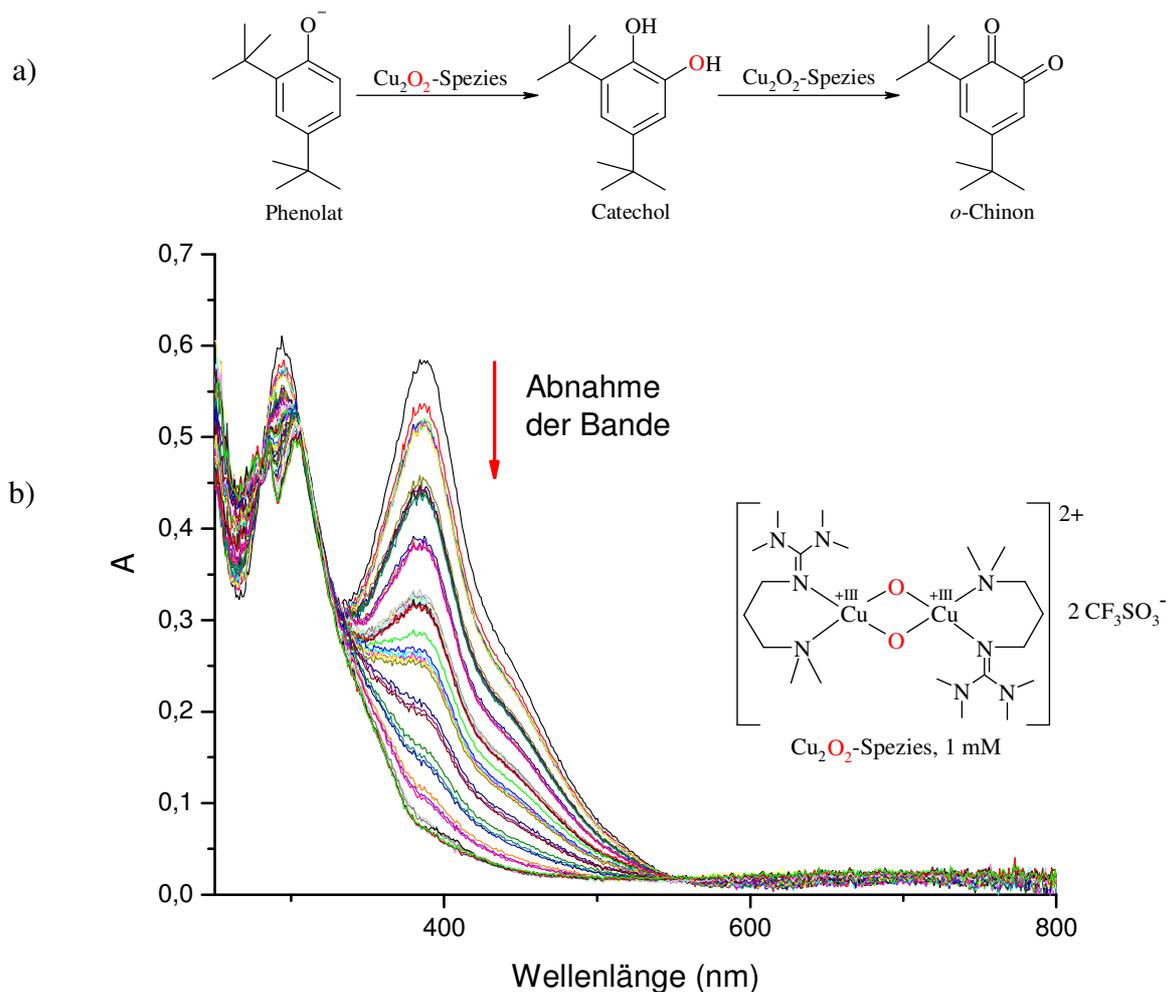


Abb. 8.2: a) Oxidation von DTBP über das korrespondierende Catechol zum *o*-Chinon vermittelt durch eine Cu_2O_2 -Spezies, b) UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit Na-DTBP.

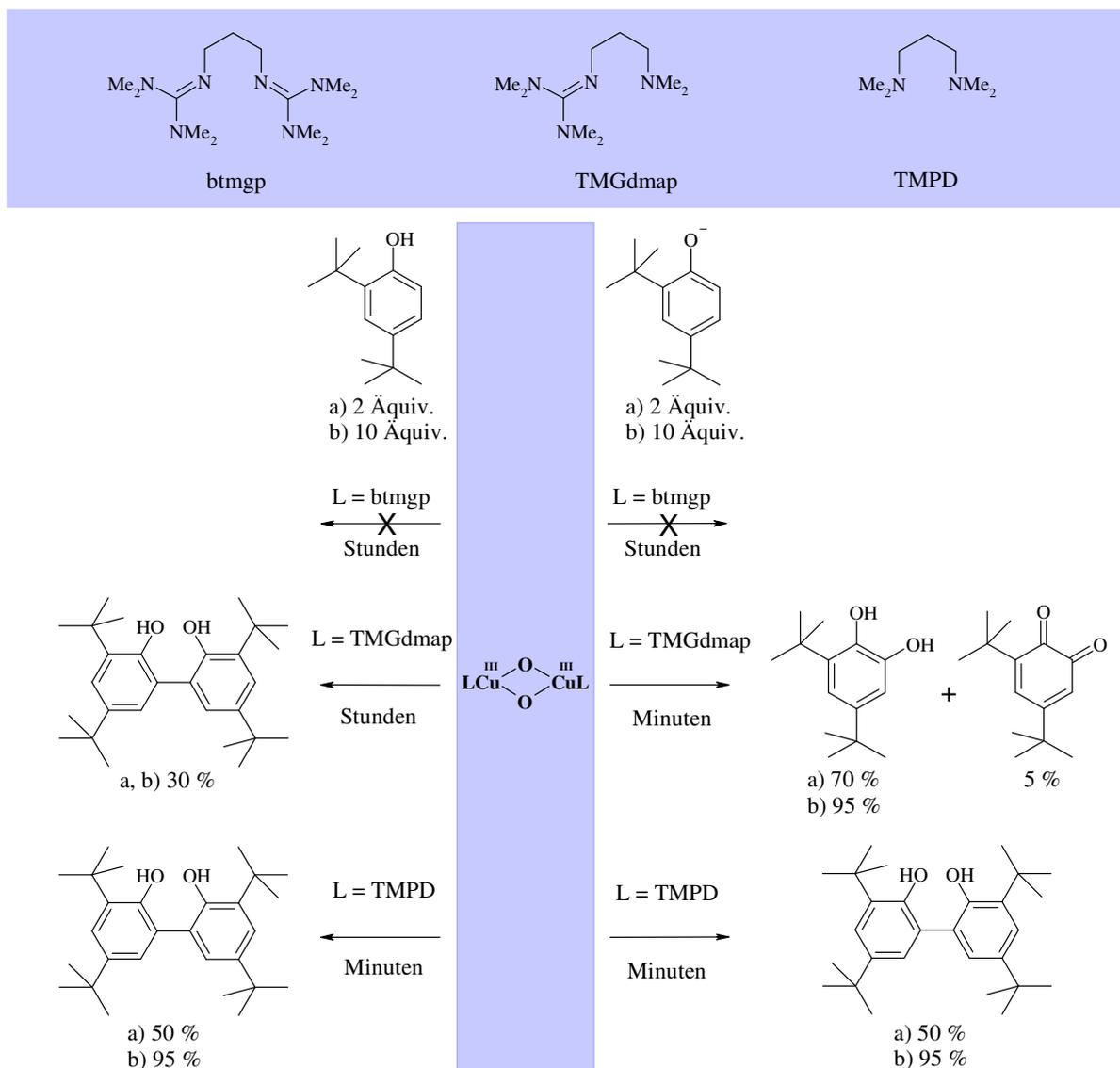


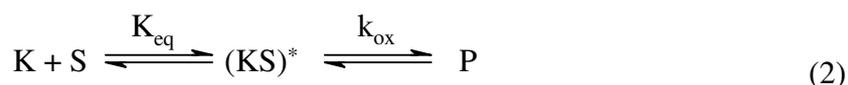
Abb. 8.3: Reaktivität von $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$, $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{TMPD})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ gegenüber Phenolen und Phenolaten ($[\text{Cu}] = 2 \text{ mM}$, THF, -78°C , $t_{\text{R}} = 5 \text{ min}$) mit Ausbeuten bezogen auf die Oxidationsäquivalente des Cu_2O_2 -Kerns.

Während $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ gegenüber Styrol, Cyclohexen oder Octen unreaktiv ist, reagiert es mit 2 Äquivalenten Na-DTBP pro Cu-Dimer sehr schnell ($< 3 \text{ min}$). Als Reaktionsprodukte werden nach saurer Aufarbeitung hierbei das 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (70 %) und das korrespondierende Chinon (5 %) erhalten. Wird für die Reaktion ein großer Überschuss Na-DTBP (10 Äquiv.) verwendet, so lässt sich die Ausbeute an Catechol auf 95 % steigern, Chinon ist hierbei nicht mehr zu beobachten. Die Erhöhung der Reaktionszeit auf 30 Minuten führt dagegen nicht zu einer weiteren Steigerung der Ausbeute.

Durch die Umsetzung von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-}^{18}\text{O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit Na-DTBP konnte zudem gezeigt werden, dass das Sauerstoffatom des Catechol-Produktes aus dem Sauerstoffmolekül stammt, welches zuvor durch den Cu(I)-Precursor-Komplex unter Bildung der $\text{Cu}_2^{18}\text{O}_2$ -Spezies aktiviert wurde. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Reaktion zu reinem Chinon (80 %) führt, wenn der Überschuss an O_2 vor der Substratzugabe nicht entfernt wird.

Bei der Umsetzung von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit Na-DTBP konnte kein weiteres farbiges Intermediat wie z. B. eine potentielle Bis(μ -oxo)phenolatodikupfer-Spezies, beobachtet werden, auch nicht bei $-115\text{ }^\circ\text{C}$ in 2-MeTHF. Die Reaktion mit dem Phenolat verläuft so schnell, dass die Kinetik durch eine Reaktion pseudo-1. Ordnung angenähert werden kann. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante Pseudo-1. Ordnung k_{obs} kann aus dem Rückgang der Bande bei 400 nm bestimmt werden. Dabei ergab sich eine Sättigungskinetik bezüglich der zugegebenen Menge an Phenolat (Abb. 8.4). Der Fit dieses Sättigungsverhaltens liefert einen mathematischen Ausdruck (Gleichung 1) für einen assoziativen Mechanismus, in dem ein Substratbindungs-gleichgewicht dem intramolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffübertragung vorgelagert ist (Gleichung 2, Abb. 8.5).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{ox}} \cdot K_{\text{eq}} \cdot [\text{S}]}{(1 + K_{\text{eq}} \cdot [\text{S}])} \quad (1)$$



K: Komplex, S: Substrat, $(\text{KS})^*$: Substrat-Komplex, P: Produkt, K_{eq} : Phenolat-Assoziations-Konstante, k_{ox} : intrinsische Hydroxylierungsrate

Aus Gleichung 1 ergibt sich hierbei eine intrinsische Oxidationsrate von $k_{\text{ox}} = 0.30 \pm 0.02\text{ s}^{-1}$ und eine Phenolat-Assoziations-Konstante von $K_{\text{eq}} = 150 \pm 30$ (Abb. 8.4).

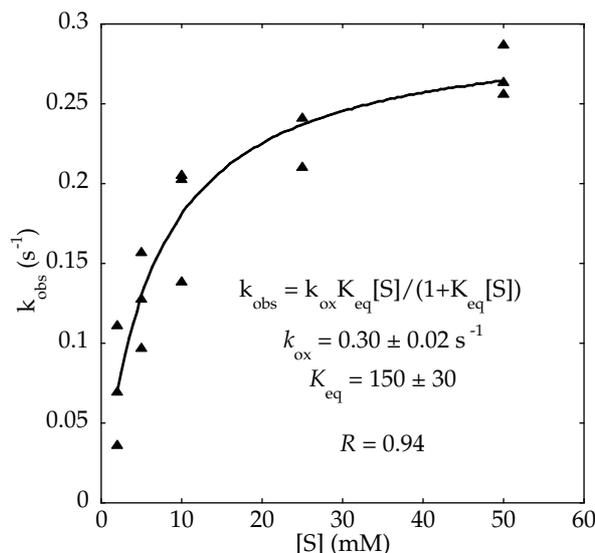


Abb. 8.4: Sättigungsverhalten von k_{obs} für die Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit Phenolat bei verschiedenen Phenolat-Konzentrationen $[S]$ ($S = \text{Natrium-2,4-di-tert-butylphenolat}$, 195 K, THF, $[\text{Cu}] = 2.0 \text{ mM}$).

Die ablaufende Hydroxylierungsreaktion folgt somit einem „Michaelis-Menten“-Verhalten, was dafür spricht, dass hierbei der Reaktionsweg der *inner-sphere*-Hydroxylierung bevorzugt wird, da sich für die konkurrierende *outer-sphere*-Oxidationsreaktion ein linearer Zusammenhang zwischen k_{obs} und der Substratkonzentration ergeben hätte.^[132] Da die Hydroxylierungsreaktion mit 2-*tert*-Butyl-4-carboxyphenolat, das aufgrund des elektronenziehenden Substituenten in *para*-Position über weniger Elektronendichte am Ring verfügt, zudem 10 mal langsamer abläuft als mit Na-DTBP, kann hier von einer elektrophilen Substitutionsreaktion ausgegangen werden. In diesem Fall lässt sich für die Phenolat-Hydroxylierungsreaktion der in Abbildung 8.5 dargestellte Mechanismus postulieren. Es wird davon ausgegangen, dass sich das Phenolat als stärkerer Donor innerhalb der d^8 Cu(III)-Koordinationsphäre schnell auf Kosten des tertiärenamins äquatorial positioniert und anschließend durch einen elektrophilen Angriff des Cu_2O_2 -Zentrums am aromatischen Ring oxidiert wird.

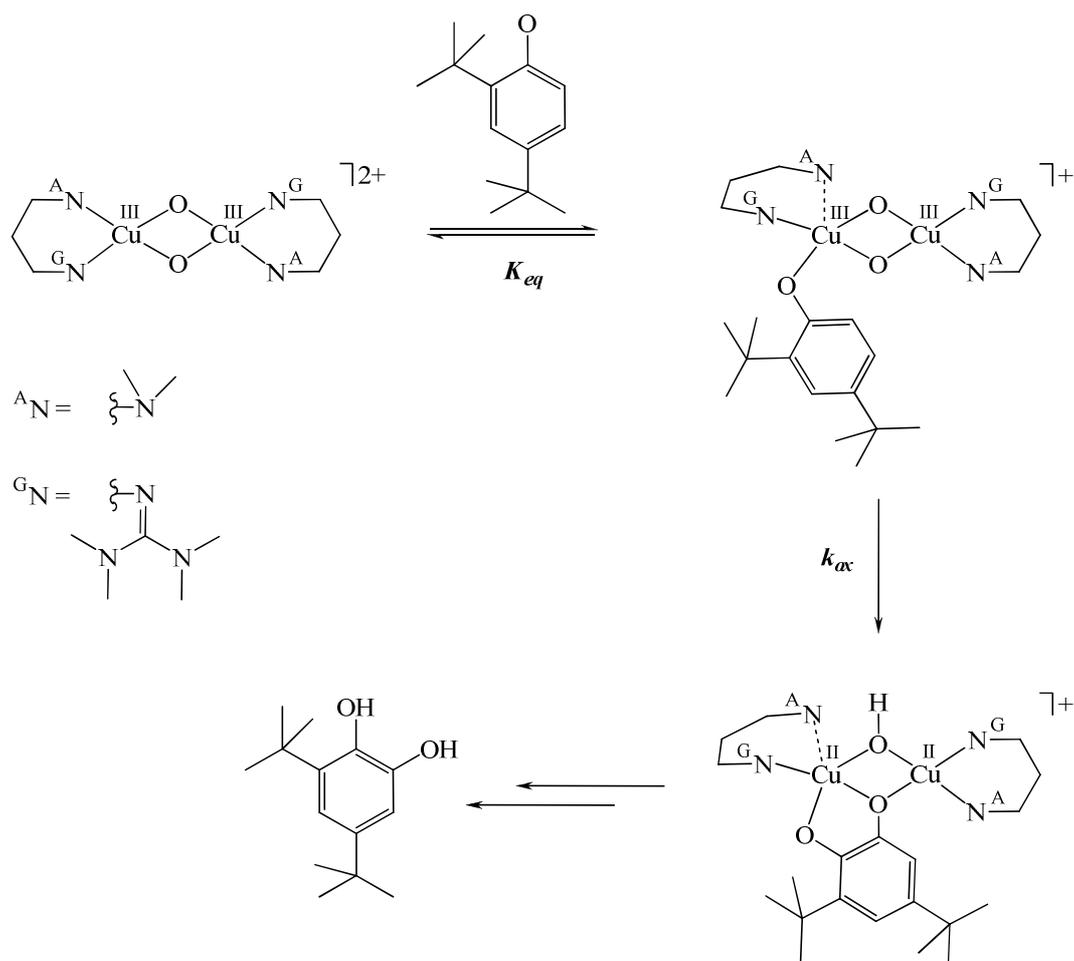


Abb. 8.5: Postulierter Phenolat-Hydroxylierungs-Mechanismus für $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$.

Die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 6.1 haben bereits gezeigt, dass es sich bei dem Cu_2O_2 -Komplex von TMGdmap eindeutig um einen Bis(μ -oxo)-Komplex handelt. Diese Tatsache konnte durch DFT-Rechnungen, die eine Stabilisierung der O- gegenüber der P-Kern-Spezies von 8 kcal/mol vorhersagen, bestätigt werden.^[34] Deshalb ist davon auszugehen, dass auch die Hydroxylierung von exogenen Substraten ausschließlich durch eine O-Kern-Spezies ohne Beteiligung eines P-Kerns erfolgt. Die außergewöhnliche Hydroxylierungsreaktivität von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ ist somit ein weiterer Hinweis darauf, dass auch in den Tyrosinase-katalysierten Reaktionen eine O-Kern-Beteiligung möglich wäre. Des Weiteren deuten die erhaltenen experimentellen und theoretischen Daten darauf hin, dass die O-Kern-Spezies bei der Sauerstofftransferreaktion einen elektrophilen Charakter aufweist. Diese elektrophile Reaktivität von Bis(μ -oxo)-Komplexen wurde bereits durch DFT-Studien von Holthausen et al. aufgezeigt und erst kürzlich durch Stack et al. experimentell bestätigt.^[33]

$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ lässt sich ebenso mit 2,4-di-*tert*-Butylphenol (2 Äquivalente, Abb. 8.3) umsetzen. Diese Reaktion dauert allerdings mehrere Stunden. Zudem wird nur das C-C-gekoppelte Bis-Phenol-Produkt (3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-2,2'-bis(phenol)) mit 30 % Ausbeute erhalten, wobei sich die Ausbeute durch Erhöhung der Substratmenge auf 10 Äquivalente nicht steigern lässt. Die Ausbeute steigt jedoch auf 50 %, wenn der anfängliche Sauerstoffüberschuss nach Ausbildung der Cu_2O_2 -Spezies nicht entfernt wird, was auch für andere Cu_2O_2 -Spezies beobachtet wurde.^[46,133]

Beim Vergleich der Reaktionen von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{TMPD})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit Phenol stellt sich die Frage, warum bei $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ die Produktausbeute mit zunehmender Phenol-Konzentration nicht gesteigert werden kann. Um dieses Reaktionsverhalten erklären zu können, wurden die Oxidationspotentiale der beiden Komplexe auf Basis von DFT-Rechnungen (*P. Verma, Stanford University*) untersucht. Ausgangspunkt für diese Untersuchung waren hypothetische isodesmische Reaktionen (Abb. 8.6), die eine bessere Abschätzung des Oxidationspotentials erlauben. Die Ergebnisse dieser Analysen ergaben, dass das Oxidationspotential von $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ wesentlich geringer ist als das von $[\text{Cu}_2(\text{TMPD})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$, wodurch der *outer-sphere*-Oxidations-Mechanismus (C-C-Kopplung) unwahrscheinlich wird.^[34]

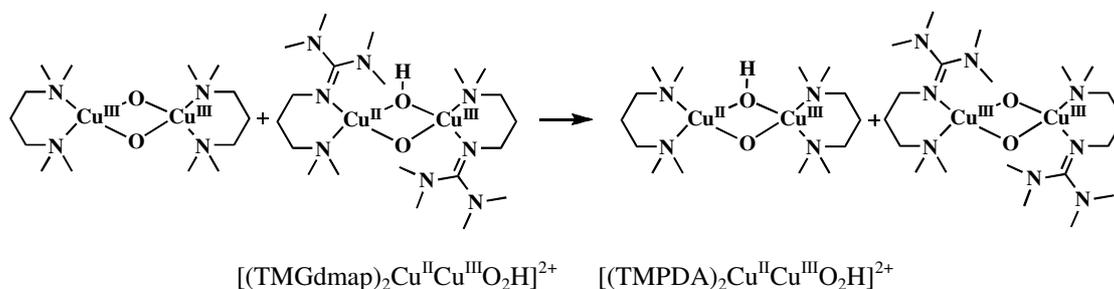


Abb. 8.6: Ein Beispiel der isodesmischen Reaktionen, die für die Bestimmung des Oxidationspotentials des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ im Vergleich zu $[\text{Cu}_2(\text{TMPD})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ verwendet wurden.

Wie aus Abbildung 8.3 ersichtlich, ist der Vergleichskomplex des entsprechenden Bisguanidins $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ völlig unreaktiv gegenüber 2,4-di-*tert*-Butylphenol und Na-DTBP, wohingegen die analoge Umsetzung für den Bisamin-stabilisierten Kupfer-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{TMPD})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ lediglich zum C-C-gekoppelten Bis-Phenol-Produkt führt.^[134] Anhand der beiden Vergleichskomplexe wird die Rolle, die dem Ligandendesign zukommt, besonders deutlich. In $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-O})_2]$

[CF₃SO₃]₂ ist das Cu₂O₂-Zentrum durch den sterisch anspruchsvollen Liganden btmgp bereits so stark abgeschirmt, das bei -78 °C keine Sauerstoffübertragung auf das Substrat mehr stattfinden kann. Der Komplex [Cu₂(TMPD)₂(μ -O)₂][CF₃SO₃]₂ hingegen weist zwar eine gute Oxidationsfähigkeit sowie eine gute Erreichbarkeit des Cu₂O₂-Zentrums auf, er ist aber gleichzeitig so reaktiv, dass zur Hydroxylierung alternative Reaktionswege durch den Liganden TMPD nicht ausreichend abgeschwächt werden können, weshalb er sofort in einer radikalischen Reaktion abreagiert. Für die Bildung des C-C-gekoppelten Produktes wird hierbei ein *outer-sphere*-Einelektronen-Transfer angenommen. Auch für die meisten anderen bisher untersuchten Cu-O₂-Spezies führte die Umsetzung mit Phenolen oder Phenolaten nicht zur gewünschten ortho-Hydroxylierung, sondern ebenfalls höchstens zum C-C-gekoppelten Bis-Phenol-Produkt.^[20,42,70]

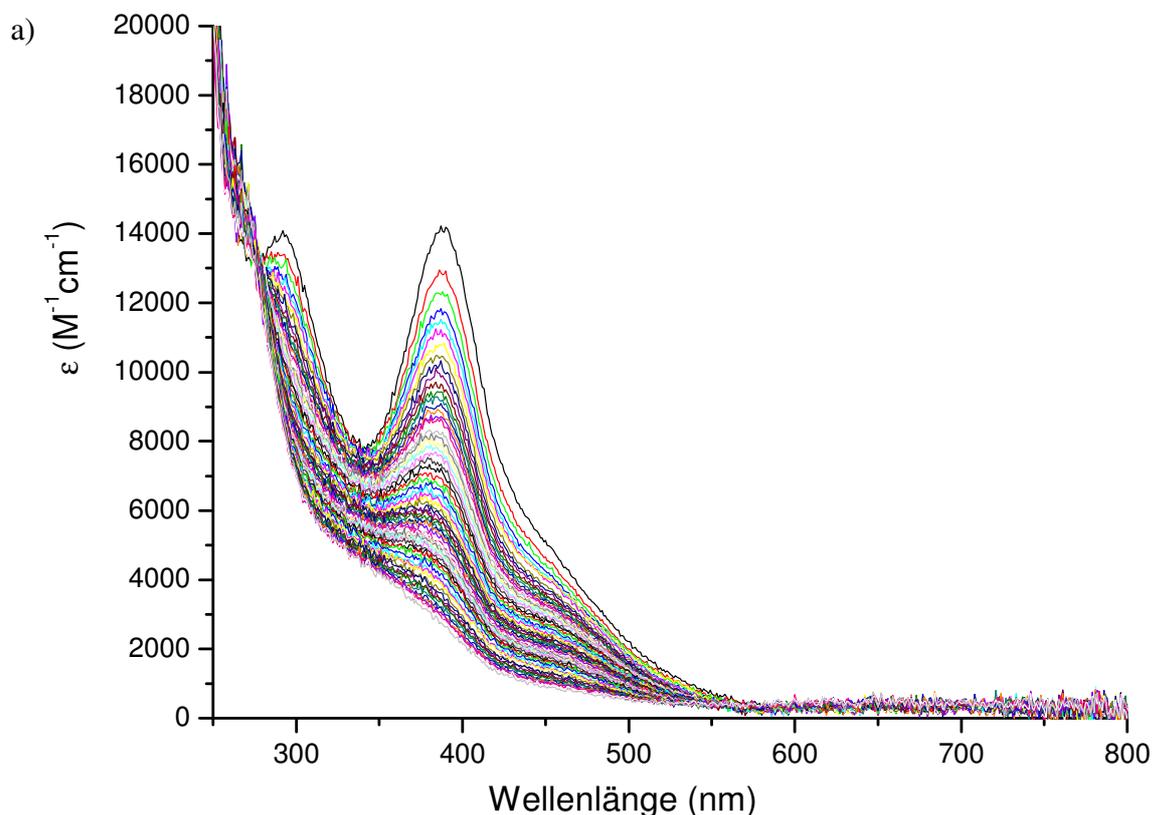
Der hybridguanidinstabilisierte Komplex [Cu₂(TMGdmap)₂(μ -O)₂][CF₃SO₃]₂ kombiniert die positiven Eigenschaften der oben beschriebenen Bisguanidin- und Bisamin-Komplexe. Er zeichnet sich durch eine gute Erreichbarkeit des Cu₂O₂-Zentrums und ein moderates Oxidationspotential aus und weist als einziger der drei oben beschriebenen Bis(μ -oxo)-Komplexe eine mit Tyrosinase vergleichbare Hydroxylierungsreaktivität auf. In der Literatur werden bisher nur vier Arten von Cu₂O₂-Spezies beschrieben, die eine vergleichbar effiziente Hydroxylierungsreaktivität aufweisen, von denen wiederum nur zwei Bis(μ -oxo)-Komplexe sind. Diese beiden Typen von Bis(μ -oxo)-Komplexen weisen bei der Reaktion mit Phenolat ebenfalls ein der eigentlichen Hydroxylierungsreaktion vorgelagertes Substratbindungs-Gleichgewicht auf. In beiden Fällen wurde auch der elektrophile Charakter der Reaktion berichtet.^[31-33,135,136]

Die ersten Resultate deuten somit bereits auf eine außergewöhnliche Hydroxylierungsreaktivität der Hybridguanidinsysteme hin, da das hier untersuchte System im Vergleich zu den korrespondierenden Bisguanidin- und Bisamin-Komplexen den Sauerstoff selektiv auf das Phenolat überträgt, ohne C-C-Kupplungsprodukten zu bilden. Die zu Beginn aufgestellte Arbeitshypothese, dass eine höhere Zugänglichkeit des Cu₂O₂-Zentrums zu einer höheren Reaktivität bei der Umsetzung mit phenolischen Substraten führt, wird damit bestätigt.

8.2 Untersuchung weiterer Cu(I)-Hybridguanidinkomplexe auf ihre Fähigkeit zum Sauerstofftransfer

Des Weiteren sollte untersucht werden, ob neben dem Komplex $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ auch noch weitere hybridguanidinstabilisierte Bis(μ -oxo)-Komplexe eine Hydroxylierungsreaktivität aufweisen und welchen Einfluss die verwendeten Anionen auf die Reaktivität haben.

Als Beispiel für eine UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Hydroxylierungsreaktion sei hier nur die Titration der Cu_2O_2 -Spezies von DPipGdmap mit Na-DTBP genannt, da hier der Einfluss der Anionen besonders gut zu erkennen ist. Wie aus Abb. 8.7 ersichtlich, ist in den zeitabhängigen Absorptionsspektren ebenfalls ein deutlicher Rückgang des O-Kern-Signals zu beobachten, was mit einer Sauerstoffübertragung auf das Phenolat korrespondiert. Im Gegensatz zu der Titration mit SbF_6^- als Anion zeigt die Titration unter Verwendung des Anions CF_3SO_3^- keinen stufenförmigen, sondern einen kontinuierlichen Titrationsverlauf, da die Reaktion sehr langsam verläuft. Bei der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$ mit Na-DTBP wird die zugefügte Menge an Substrat hingegen sofort umgesetzt (Reaktion ~ 4 mal schneller als die mit CF_3SO_3^-), so dass hierbei die einzelnen Titrationschritte gut aufgelöst sind.



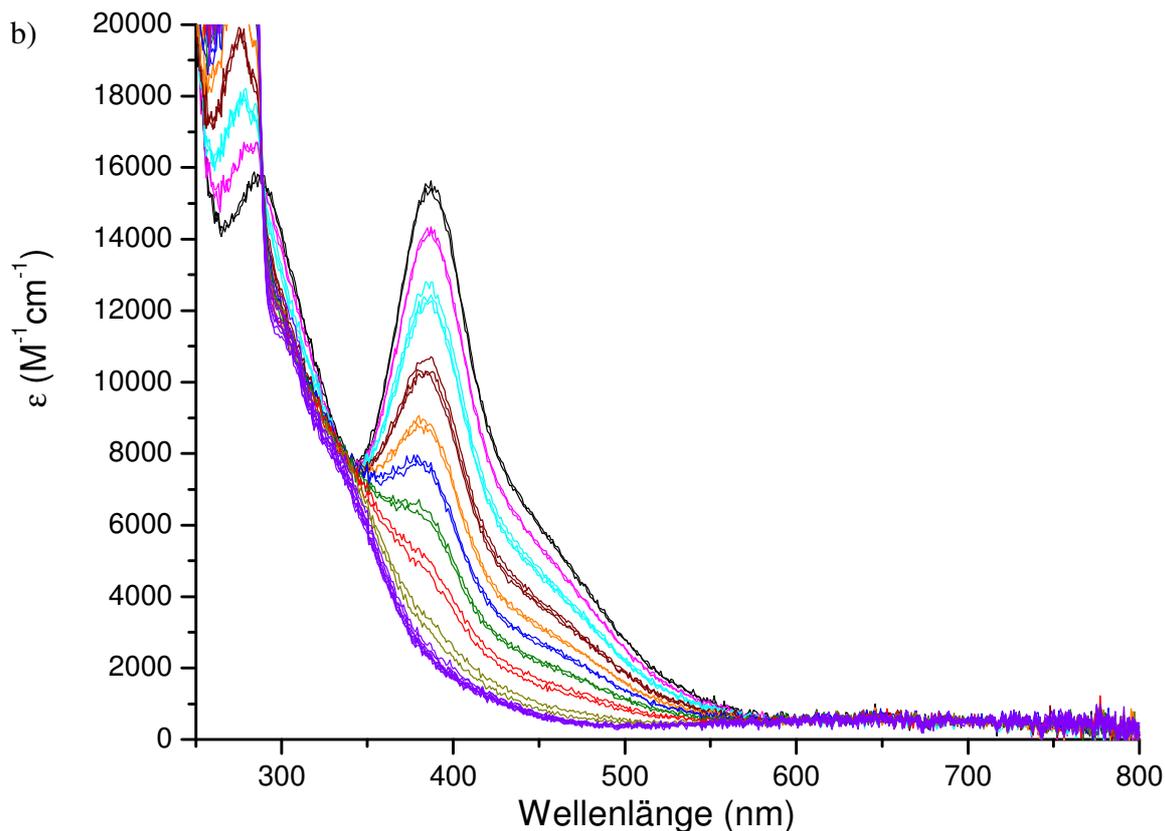


Abb. 8.7: UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von $[Cu_2(DPipGdmap)_2(\mu-O)_2][X]_2$ mit Na-DTBP [$X^- = a) CF_3SO_3^-$, b) SbF_6^-].

Der Grund für die geringere Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit koordinierender Anionen wie $CF_3SO_3^-$ ist, dass hierbei durch die Koordination des Anions (Abb. 8.8) der Zugang zum Cu_2O_2 -Zentrum für exogene Substrate erschwert wird. Dieser Anionen-Effekt macht sich jedoch nur bei sterisch anspruchsvollen Guanidin-Substituenten bemerkbar.

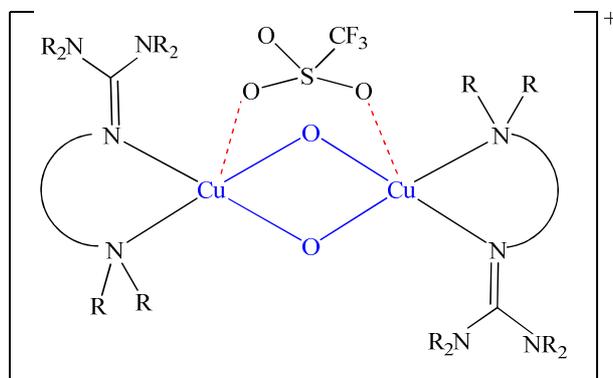


Abb. 8.8: Koordination von $CF_3SO_3^-$ an die zentrale Cu_2O_2 -Einheit

Die Ergebnisse der NMR-Produktanalysen für die Reaktionen hybridguanidinstabilerter Bis(μ -oxo)-Komplexe mit Na-DTBP sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die angegebenen Ausbeuten (%) beziehen sich auch hier auf die Oxidationsäquivalente der Cu_2O_2 -Kerne.

Tabelle 8.1: Produktanalyseⁱ der Umsetzung verschiedener Bis(μ -oxo)-Spezies mit Na-DTBP

O-Kern-Spezies	Ausbeute [%]	Verhältnis ^j C : Ch : KP [%]
<i>GUAdmap</i>		
$[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	0	—
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	70	90 : 10 : 0
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$	70	95 : 5 : 0
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	65	90 : 10 : 0
$[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$	80	80 : 20 : 0
$[\text{Cu}_2(\text{MorphDMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	43	60 : 6 : 34
$[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	10	100 : 0 : 0
$[\text{Cu}_2(\text{DMorphGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	30	60 : 10 : 30
<i>GUAdmae</i>		
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{SbF}_6]_2$	0	—
$[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$	50	100 : 0 : 0

ⁱ bestimmt mittels NMR-Spektroskopie, Mittelwert aus Mehrfachmessungen, Reaktionszeit: 5 min,

^j C: Catechol, Ch: Chinon, KP: C-C-gekoppeltes Bis(phenol)-Produkt

Durch die NMR-spektroskopische Detektion von Catechol und Chinon konnte auch für weitere Bis(μ -oxo)-Komplexe eine Tyrosinaseaktivität nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, dass für die O-Kerne von TMGdmap, TEGdmap, DPipGdmap und TMGdmae im Gegensatz zu den Diaminsystemen^[45] kein C-C-gekoppeltes Bis(phenol)-Produkt (KP) beobachtet werden konnte. Für die O-Kerne von MorphDMGdmap und DMorphGdmap wurde hingegen ein Anteil von 30 % des C-C-gekoppelten Bisphenols als Nebenprodukt bei einer relativ geringen Ausbeute von 30-43 % gefunden, was

wahrscheinlich im Zusammenhang mit der vergleichsweise schlechten Zugänglichkeit des Cu_2O_2 -Zentrums steht. Die geringe Ausbeute von nur 10 % für die Umsetzung von $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ mit Na-DTBP ist ebenfalls auf die schlechtere Erreichbarkeit des Cu_2O_2 -Zentrums zurückzuführen. Warum $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ allerdings keinerlei Reaktivität gegenüber Na-DTBP aufweist, ist zum jetzigen Zeitpunkt noch unklar.

Die übrigen in Tabelle 6.3 (Kapitel 6.1) aufgeführten Bis(μ -oxo)-Komplexe sind bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für eine saubere Umsetzung mit exogenen Substraten nicht lang genug stabil und wurden daher nicht getestet.

Bei den Untersuchungen zum Sauerstofftransfer konnte gezeigt werden, dass viele hybridguanidin stabilisierte Bis(μ -oxo)-Komplexe in der Lage sind, Sauerstoff selektiv auf phenolische Substrate zu übertragen. Die Reaktivität der Bis(μ -oxo)-Spezies ist dabei von der Erreichbarkeit des Cu_2O_2 -Zentrums abhängig. Ist dieses gut zugänglich, wie in $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{TEGdmap})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, so zeigen die Komplexe eine außergewöhnliche Hydroxylierungsreaktivität, bei der gute Ausbeuten erzielt und im Gegensatz zu den Bisguanidin- und Bisamin-Systemen keine C-C-gekoppelten Bis(phenole) erhalten werden. Ist die Erreichbarkeit des Cu_2O_2 -Zentrums hingegen durch sterisch anspruchsvollere Substituenten an der Guanidin-Funktion eingeschränkt, so wird dadurch nicht nur die Ausbeute der Hydroxylierungsprodukte stark herabgesetzt, sondern auch Bildung des C-C-gekoppelten Bis(phenols) begünstigt. Dennoch sind auch diese sterisch gehinderten Systeme den in 8.1 angegebenen Bisguanidin- und Bisamin-Systemen überlegen, da das Bis(phenol)-Produkt bei den hybridguanidin stabilisierten Systemen lediglich ein Nebenprodukt darstellt.

Auch bei den hier getesteten Systemen gab es keine spektroskopischen Hinweise auf die Anwesenheit einer P-Kern-Spezies. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Sauerstofftransfer liefern somit einen weiteren Beweis dafür, dass auch mit einer Bis(μ -oxo)-Spezies eine quantitative Hydroxylierung möglich ist, was vermuten lässt, dass eventuell auch in den Tyrosinase-katalysierten Reaktionen eine O-Kern-Beteiligung vorliegt.

8.3 Studien zum katalytischen Sauerstofftransfer

Um den Sauerstofftransfer durch Cu_2O_2 -Spezies auf externe Substrate katalytisch gestalten zu können, muss der Zyklus zwischen der Bildung der Cu_2O_2 -Spezies aus dem Cu(I)-Precursor-Komplex, der Sauerstoffübertragung auf das Substrat und der Regeneration des Cu(I)-Komplexes geschlossen werden. In der Natur wird das Proton in *o*-Position des Phenols (Substrat) während der Hydroxylierungsreaktion zunächst auf einen nahe gelegenen Histidin-Rest übertragen, woraufhin sich der Catechol-Dikupfer-Komplex ausbildet. Nach anschließender Oxidation zum Chinon wird das Proton vom Histidin-Rest auf die Hydroxogruppe des Chinon-Dikupfer-Hydroxo-Komplexes übertragen, was die Freisetzung eines Wassermoleküls sowie des Chinons zur Folge hat, die eine Regeneration der Cu(I)-Zentren nach sich zieht. Im Experiment ist diese selektive Protonenaufnahme/-abgabe nicht möglich, da hier die Reaktion mit halbkonzentrierter H_2SO_4 gequenchet wird. Zur Regeneration der Cu(I)-Zentren muss den synthetischen Cu_2O_2 -Systemen in der Regel ein Reduktionsmittel wie z. B. Benzoin zugesetzt werden.^[137] Doch auch die Verwendung von Benzoin in Anwesenheit von NEt_3 führte bei den Hybridguanidinsystemen nicht zum gewünschten Erfolg. Im Fall der Bis(μ -oxo)-Spezies $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-O})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ führt diese Reaktion lediglich dazu, dass ein Äquivalent Na-DTBP wie gewohnt zu Catechol und Chinon umgesetzt wird, während das zweite Äquivalent Na-DTBP nur noch zum C-C-gekoppelten Bis(phenol) und einer Reihe weiterer nicht identifizierbarer Nebenprodukte reagiert. Scheinbar läuft die Hydroxylierung in Anwesenheit eines Reduktionsmittels auch bei den hybridguanidinstabilisierten Systemen nach einem *outer-sphere*-Mechanismus ab, genau Details sind jedoch noch nicht bekannt.

9. Charakterisierung von Cu(II)-Catechol- und Cu(II)-Semichinon-Hybridguanidinkomplexen als Intermediate der *o*-Hydroxylierung von Monophenolen

Trotz jahrzehntelanger Forschung an biologischen und biomimetischen Cu₂O₂-Systemen, die zahlreiche Erkenntnisse über die spektroskopischen, elektronischen und geometrischen Eigenschaften dieser Systeme lieferte, konnte der Mechanismus der *o*-Hydroxylierung von Monophenolen durch Tyrosinase bis heute nicht eindeutig geklärt werden. Die erfolgreiche Kristallisation bakterieller Tyrosinase durch Matoba et al.^[19] (vgl. Kap. 1.2.4) gewährte zwar einen Einblick in die Proteinstruktur der Tyrosinase, mechanistische Details wie die Koordination von phenolischen Substraten an das aktive Zentrum ließen sich daraus jedoch nicht ableiten. Während in den bisher postulierten Reaktionsmechanismen (vgl. Kap. 1.2.4) meist ein symmetrischer Catechol-Dikupfer-Komplex mit einem die beiden Cu(II)-Atome verbrückenden Catechol-Liganden ($\eta^1:\eta^1$ -Geometrie, **Cat 1**, Abb. 9.1) als Intermediat der Hydroxylierungsreaktion angesehen wurde,^[7,19,20] mehren sich in letzter Zeit die Hinweise auf einen intermediär gebildeten asymmetrischen Catechol-Dikupfer-Komplex mit einem in $\eta^2:\eta^1$ -Geometrie koordinierten Catechol-Liganden (**Cat 2**, Abb. 9.1).^[21-26] Da es sich bei Chinon-Derivaten wie dem Catechol um redoxaktive Liganden („nicht-unschuldige“ Liganden) handelt, könnten statt den Catechol-Komplexen **Cat 1** und **Cat 2** auch die entsprechenden isoelektronischen Semichinon-Komplexe **SQ 1** und **SQ 2** (Abb. 9.1) vorliegen. Wenn die Orbitalenergien des Kupfers und des Chinon-Derivates nah beieinanderliegen, besteht zwischen den beiden Isomeren ein Gleichgewicht, das als Valenztautomerie bezeichnet wird. Beeinflusst wird dieses Gleichgewicht von den Donoreigenschaften der Stickstoff-Liganden (in Abb. 9.1 als N-Atome abgekürzt) und durch Substituenteneffekte am Chinon-Derivat.^[138-141]

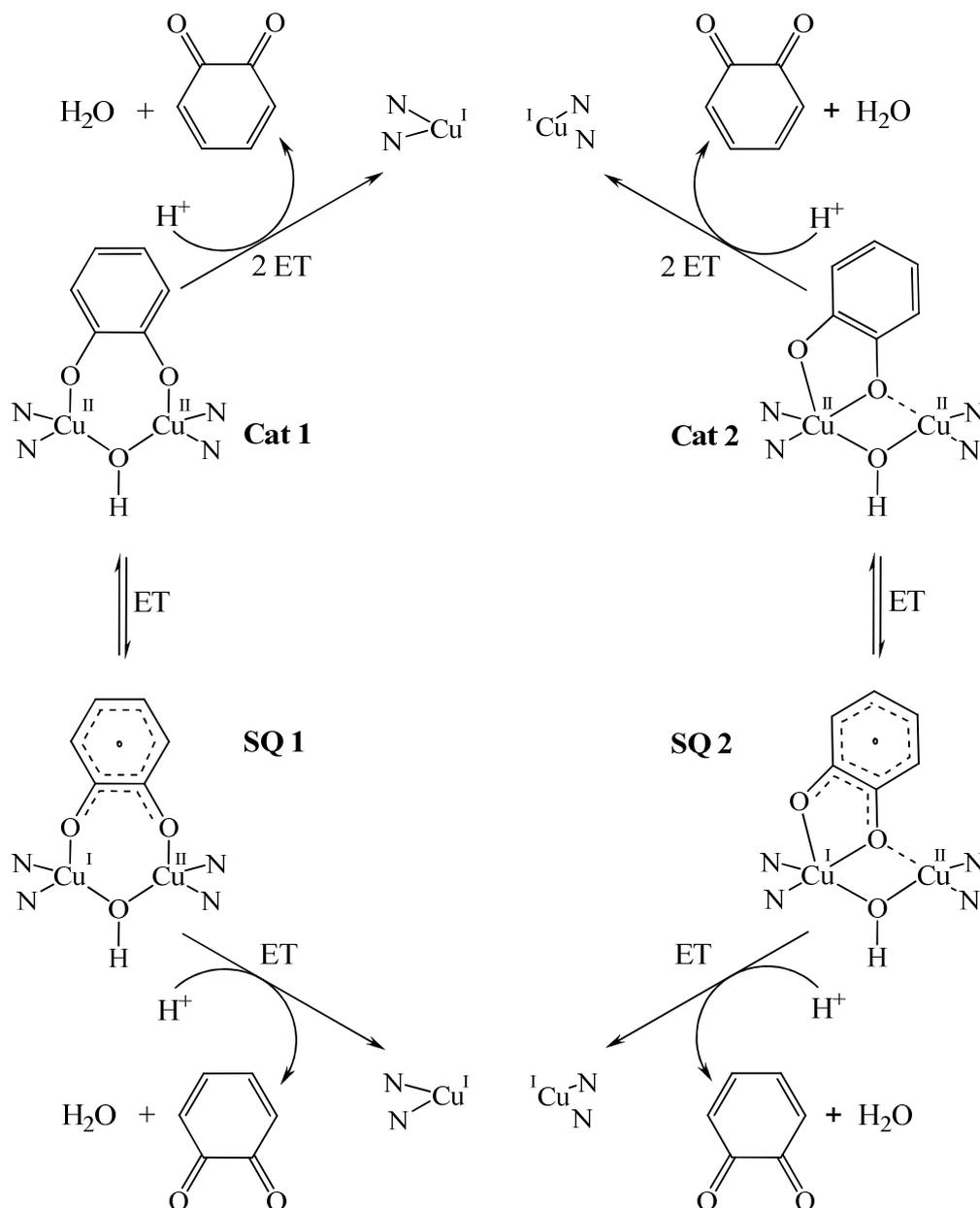


Abb. 9.1: Mögliche Intermediate der *o*-Hydroxylierungsreaktion von Monophenolen.

Die Charakterisierung dieser Intermediate soll zu einem tieferen Verständnis des Hydroxylierungsmechanismus in synthetischen und biologischen Systemen beitragen, das Abfangen eines solchen Intermediate während einer Hydroxylierungsreaktion in kristalliner Form konnte bis jetzt aber noch nicht realisiert werden. Durch die Umsetzung eines Phenoxyverbrückten Dikupfer(I)-Komplexes mit Tetrachlor-*o*-benzoquinon (TCBQ) gelang es jedoch Karlin et al. einen zu **Cat 1** analogen Catechol-Dikupfer-Komplex zu isolieren (Abb. 9.2).^[142] Weitere Beispiele sind nicht bekannt.

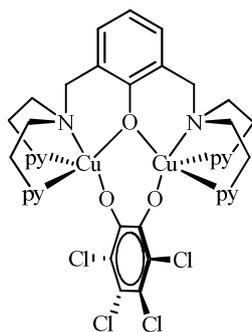


Abb. 9.2: Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{YXL-O}^-)(\text{Cl}_4\text{C}_6\text{O}_2)]^{2+}$ [142]

Ausgehend von dem “asymmetrischen” Catechol-Dikupfer-Komplex **Cat 2** könnte durch Protonierung der Hydroxid-Brücke und nachfolgender Dissoziation des dinuklearen Komplexes auch der mononukleare Kupfer-Catechol-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cat})(\text{L})]$ als weiteres Intermediat (**Cat 3**, Abb. 9.3a) der Hydroxylierungsreaktion erhalten werden. Weisen das Kupfer und das Catechol ähnliche Orbitalenergien auf, kann sich durch einen Elektronentransfer (ET) das entsprechende Semichinon-Isomer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SQ})(\text{L})]$ (**SQ 3**, Abb. 9.3b) bilden. Des Weiteren ist über eine Ein-Elektronen-Reduktion auch die Bildung des $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{L})]^+$ -Komplex-Kations (**SQ 4**, Abb. 9.3b) möglich. Während sich beim Übergang von **Cat 3** zu **SQ 3** die Koordinationssphäre des Kupfers von quadratisch-planar in tetraedrisch ändert, treten bei der ligandenzentrierten Oxidation von **Cat 3** zu **SQ 4** nur leichte Abstands- und Winkeländerungen unter Erhalt der Koordinationsgeometrie auf. Erst kürzlich gelang Stack und seinen Mitarbeitern der experimentelle und theoretische Nachweis einer solchen **SQ 4**-Verbindung ($[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{DBED})]^+$) als Intermediat einer Hydroxylierungsreaktion. [23,153]

Die kristallographische Charakterisierung eines im Zuge der Hydroxylierungsreaktion gebildeten mononuklearen Kupfer-Chinon-Derivat-Komplexes (**Cat 3**, **SQ 3** oder **SQ 4**) ist bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht gelungen. Für biologische und biomimetische Systeme ist jedoch gerade das Gleichgewicht zwischen den Redoxisomeren $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cat}^{2-})(\text{L})]$ (**Cat 3**) und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SQ}^{\cdot-})(\text{L})]$ (**SQ 3**) von Bedeutung, da das reduzierte Cu(I)-Zentrum dann für eine erneute Sauerstoffaktivierung zur Verfügung stünde, womit sich der katalytische Kreislauf schließen würde. Da die Charakterisierung solcher Kupfer-Chinon-Derivat-Addukte zur Klärung des Hydroxylierungsmechanismus in Cu_2O_2 -Systemen beiträgt, wurden bereits verschiedene Synthesestrategien entwickelt, um diese Komplexe zu isolieren und auf ihre strukturellen, spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. [148-155]

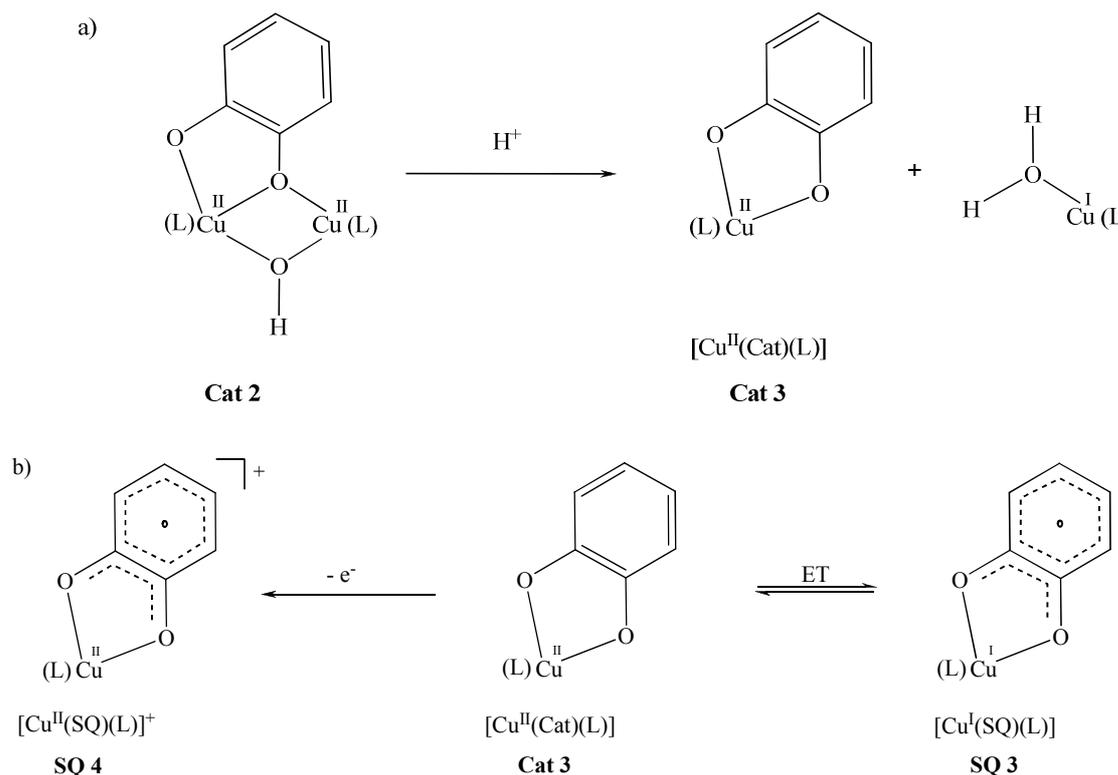


Abb. 9.3: Bildung des Intermediates **Cat 3** (a) sowie der Semichinon-Komplexe **SQ 3** und **SQ 4** (b)

Bisherige Studien an Kupfer-Komplexen von Chinon-Derivaten zeigten, dass weiche Phosphor- oder Schwefel-Donor-Liganden (L) bevorzugt Cu(I)-Komplexe (**SQ 3**) stabilisieren, während harte Stickstoff- oder Sauerstoff-Donor-Liganden eher zu Cu(II)-Komplexen (**Cat 3**) führen.^[143-145] Durch den Austausch des neutralen 2,2'-Bipyridin-Liganden (bpy) durch den neutralen Triphenylphosphin-Liganden (PPh₃) konnte erstmals ein reversibler intramolekularer Elektronentransfer (Gl. 1) induziert werden.^[145,146]



In den letzten Jahren richtete sich der Fokus jedoch verstärkt darauf, die Orbitalenergien von Metall und Chinon-Derivat durch Ligandenmodifizierung so anzugleichen, dass ein Elektronentransfer thermisch induziert werden kann.^[144] Für Komplexe mit Liganden, die sowohl eine weiche als auch eine harte Donor-Funktion enthalten, wie z. B. 1-Methyl-(2-methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol (mmb) oder 1-Diphenylphosphino-2-dimethylaminoethan (dde), konnte solch ein temperaturabhängiges Elektronentransfer-Gleichgewicht bereits mithilfe von EPR-Experimenten nachgewiesen werden.^[147]

9.1 Synthese der Cu(II)-Catechol- und Cu(II)-Semichinon-Hybridguanidinkomplexe

Die Synthese der Cu(II)-Catechol-Hybridguanidinkomplexe erfolgt in zwei Schritten (Abb. 9.4a). Zunächst wird elementares Kupfer in absolutiertem THF suspendiert und mit 3,5-Di-*tert*-butylchinon (DTBQ) versetzt, wobei sich der Bis(3,5-Di-*tert*-butylsemichinon)-Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBSQ})_2]$ bildet. Die nachfolgende Reaktion von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBSQ})_2]$ mit einem Hybridguanidinliganden (L) liefert unter Freisetzung von einem Äquivalent DTBQ den Cu(II)-3,5-Di-*tert*-butylcatechol-Hybridguanidinkomplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBC})(\text{L})]$. Durch Gasphasendiffusion von Pentan oder Diethylether lassen sich Kristalle von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBC})(\text{L})]$ in guten Ausbeuten gewinnen.

Die entsprechenden Cu(II)-Semichinon-Hybridguanidinkomplexe lassen sich hingegen durch die Ein-Elektronen-Reduktion von DTBQ mittels des korrespondierenden Cu(I)-Komplexes gewinnen (Abb. 9.4b).^[157,158]

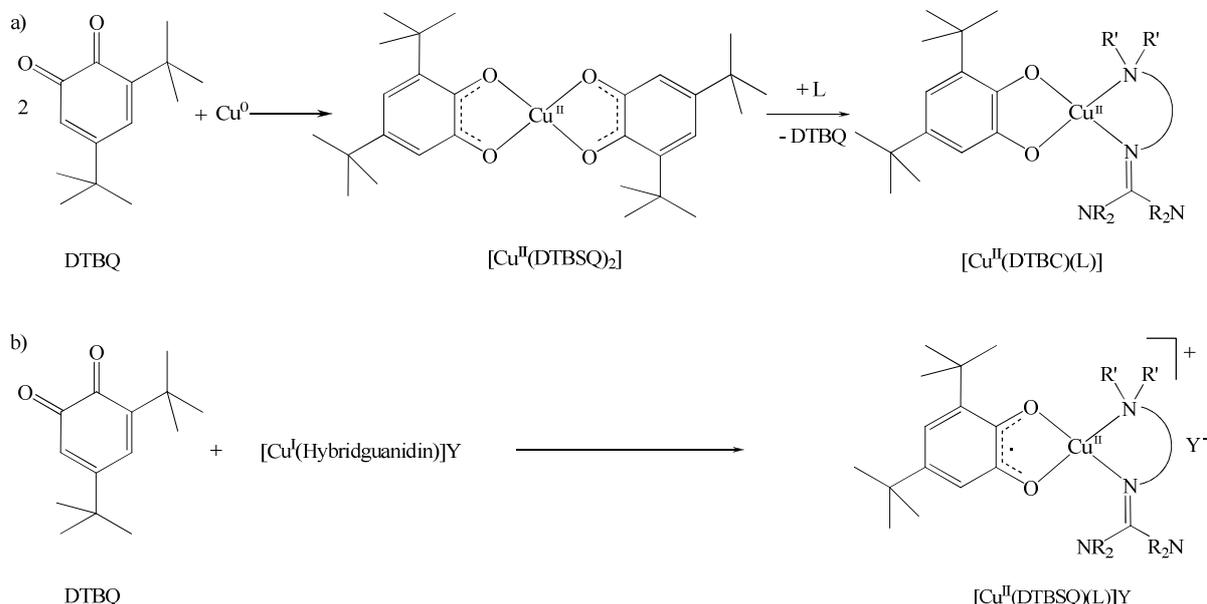


Abb. 9.4: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese von a) Cu(II)-Catechol- und b) Cu(II)-Semichinon-Hybridguanidinkomplexen

Durch die Umsetzung von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBSQ})_2]$ mit DMEGdmap (**L1-2**), TMGdmap (**L2-2**) und DMorphGdmap (**L5-1**) in THF konnten die folgenden Cu(II)-Catechol-Hybridguanidinkomplexe in kristalliner Form erhalten werden: $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBC})(\text{DMEGdmap})]$ (**K9**),

[Cu^{II}(DTBC)(TMGdmap)] (**K10**) und [Cu^{II}(DTBC)(DMorphGdmap)]·H₂O·THF (**K11**). Der neutrale Komplex **K9** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, während **K10** und **K11** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisieren. In allen drei Komplexen wird das Cu(II)-Ion verzerrt quadratisch-planar von einem N₂O₂-Donorsatz, bestehend aus den beiden N-Donorfunktionen des Hybridguanidinliganden und den beiden Sauerstoffatomen des 3,5-Di-*tert*-butylcatecholats (DTBC), koordiniert. Des Weiteren konnte in der Arbeitsgruppe Stack (*Stanford University, California*) durch die Reaktion des Cu(I)-Komplexes von **L2-2** mit DTBQ in Dichlormethan auch der entsprechende Cu(II)-Semichinon-Hybridguanidin-komplex [Cu^{II}(DTBSQ)(TMGdmap)]SbF₆ (**V19**) in kristalliner Form isoliert werden.^[157,158] **V19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Komplex-Kationen, die sich nur geringfügig in ihren geometrischen Parametern unterscheiden, und deren assoziierten Anionen in einer asymmetrischen Einheit. Die Molekülstrukturen der Komplexe **K9-K11** und des Komplexkations in **V19** im Kristall sind in Abbildung 9.5 gezeigt, ausgewählte geometrische Parameter sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Beim Vergleich der drei Catechol-Strukturen **K9-K11** fällt auf, dass sie sich in der Ausrichtung der *tert*-Butyl-Substituenten des Catecholats unterscheiden. Während die *tert*-Butylgruppen in **K10** und **K11** zur Minimierung sterischer Wechselwirkungen von der Guanidin-Funktion des Liganden abgewandt sind, ist hingegen in **K9** eine *tert*-Butylgruppe des Catecholats auf derselben Seite der N₂CuO₂-Ebene angeordnet wie die DMEG-Funktion. Möglich wird diese Anordnung durch die starke Verdrehung der DMEG-Einheit (definiert durch die C_{gua}N₃-Ebene) gegen die CuN₂-Ebene (69.9 vs. 55.4 (**K10**), 49.2 °(**K11**)). Zudem führt diese Orientierung des Catecholats auch zu einer Reduktion der sterischen Wechselwirkungen zwischen der anderen *tert*-Butylgruppe und den Methyl-Substituenten der Amin-Funktion am Liganden. Aufgrund des größeren räumlichen Anspruchs der TMG- und DMorphG-Funktion ist eine analoge Anordnung des Catecholats in **K10** und **K11** nicht möglich.

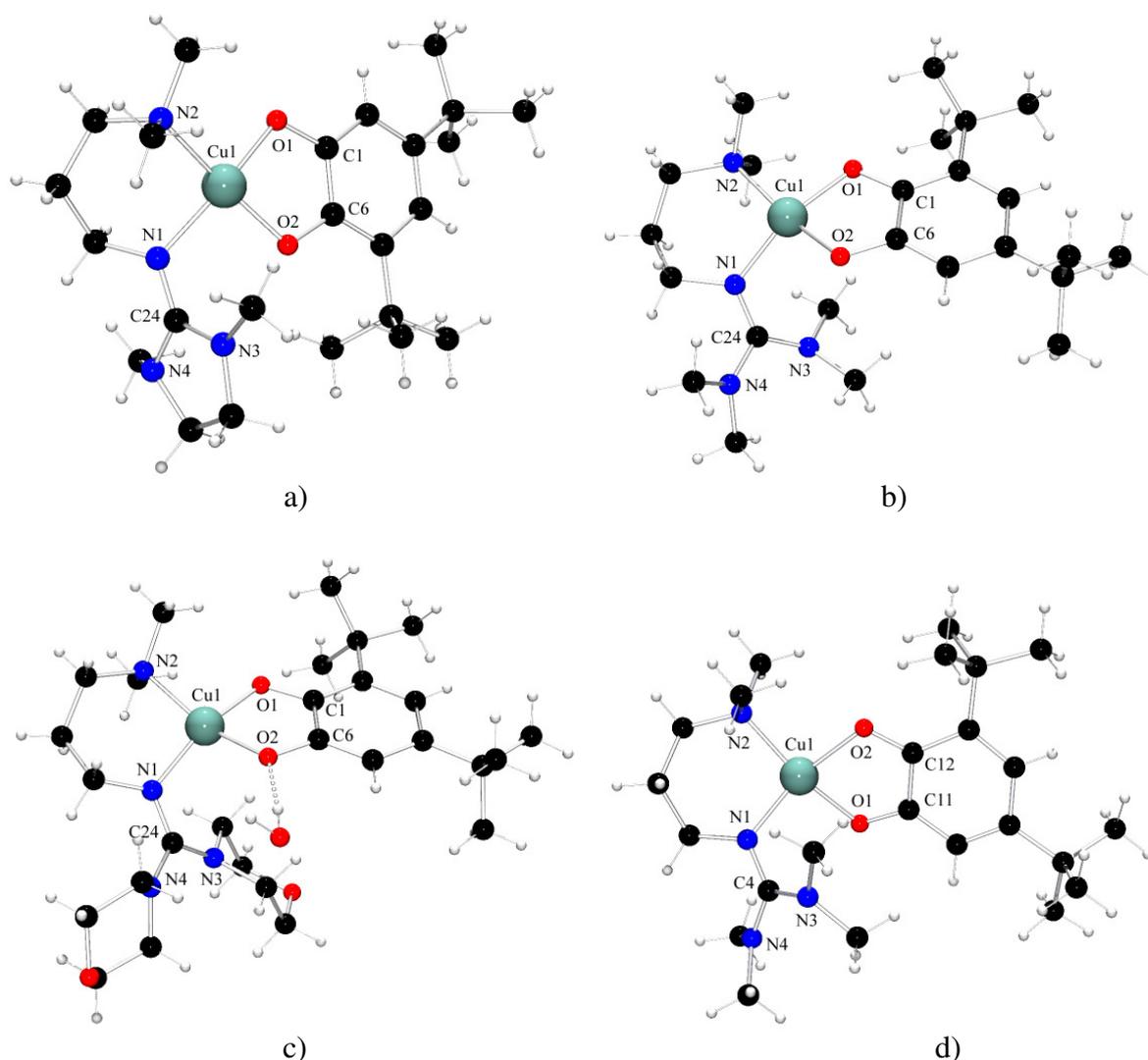


Abb. 9.5: Molekülstruktur von a) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBC})(\text{DMEGdmap})]$ (**K9**), b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBC})(\text{TMG-dmap})]$ (**K10**), c) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBC})(\text{DMorphGdmap})]$ (**K11**) d) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBSQ})(\text{TMG-dmap})]^{1+}$ in **V19** im Kristall.

Des Weiteren fällt auf, dass die Torsion der CuN_2 - gegen die CuO_2 -Ebene, die mit der Verzerrung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie einhergeht, umso stärker erfolgt, je größer der sterische Anspruch der Guanidin-Funktion ist (18.9 (**K9**) vs. 26.0 (**K10**), 31.5° (**K11**)). Der N–Cu–N-Bisswinkel in **K9** entspricht mit $90.51(7)^\circ$ dem idealtypischen Wert einer quadratisch-planaren Koordination (90°), während die Bisswinkel in **K10** ($94.61(6)^\circ$) und **K11** ($96.38(7)^\circ$) etwas größer sind. Die O–Cu–O-Bindungswinkel der drei Komplexe sind annähernd gleich groß, aber mit durchschnittlich 86.4° ($86.83(6)$ **K9**, $86.09(5)$ **K10**, $86.13(6)^\circ$ **K11**) gegenüber dem idealtypischen Wert leicht verringert. Die Abweichungen dieser sowie der anderen Bindungswinkel (vgl. Tab. 9.1) vom idealtypischen Wert (90 bzw. 180°) führen ebenfalls zu einer geringen Verzerrung

der quadratisch-planaren Geometrie, die sich auch an den Winkelsummen der Cu(II)-Ionen ablesen lässt. Während **K9** mit einer Winkelsumme von 696.8° dem idealtypischen Wert einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie (720°) recht nahe kommt, weisen **K10** und **K11** schon eine deutlichere Verzerrung mit Tendenz in Richtung einer tetraedrischen Koordination auf, da ihre Winkelsummen (688.3 (**K10**), 683.5° (**K11**)) genau zwischen den idealtypischen Werten der tetraedrischen (656.8°) und quadratisch-planaren (720°) Koordinationsgeometrie liegen.

 Tabelle 9.1: Ausgewählte Strukturdaten von **K9** – **K11** sowie **V1** im Vergleich

	K9 [Cu ^{II} (DTBC) (DMEGdmap)]	K10 [Cu ^{II} (DTBC) (TMGdmap)]	K11 [Cu ^{II} (DTBC) (DMorphGdmap)]	V19 [Cu ^{II} (DTBSQ) (TMGdmap)]
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Cu–O(1)	1.904(1)	1.915(1)	1.900(1)	1.931(2)
Cu–O(2)	1.882(1)	1.916(1)	1.933(1)	1.987(2)
Cu–N _{Imin}	2.004(2)	1.979(1)	1.973(2)	1.940(2)
Cu–N _{Amin}	2.056(2)	2.060(1)	2.037(2)	2.008(2)
O(1)–C _{Ring}	1.346(2)	1.344(2)	1.341(2)	[1.291(3)]
O(2)–C _{Ring}	1.339(2)	1.341(2)	1.357(2)	[1.288(3)]
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N–Cu–N	90.51(7)	94.61(6)	96.38(7)	97.83(8)
N _{Imin} –Cu–O	91.46(6)	93.48(5)	94.17(6)	93.43(8)
	163.54(6)	156.47(5)	157.76(7)	148.10(8)
N _{Amin} –Cu–O	93.82(6)	90.37(5)	91.40(7)	92.80(8)
	170.62(7)	167.29(5)	157.63(7)	164.42(8)
O–Cu–O	86.83(6)	86.09(5)	86.13(6)	83.12(7)
<i>Summen der Umgebungswinkel [°]</i>				
Cu	696.8	688.3	683.5	679.7
<i>Strukturparameter</i>				
ρ	0.96	0.96	0.96	0.96
<i>Diederswinkel [°]</i>				
∠ (CuN ₂ , CuO ₂)	18.9	26.0	31.5	34.1
∠ (C _{gua} N ₃ , CuN ₂)	69.9	55.4	49.2	59.8
∠ (N _{Amin,gua} C ₃ , C _{gua} N ₃)	12.7(av)	35.0(av)	39.3(av)	31.9(av)

Die Cu–O-Bindungslängen der drei Catechol-Komplexe weisen leichte Unterschiede auf (**K9**: 1.904(1), 1.882(1); **K10**: 1.915(1), 1.916(1); **K11**: 1.900(1), 1.933(1) Å), während die O–C-Bindungen mit Ausnahme der O(2)–C(6)-Bindung in **K11** alle gleich lang sind (**K9**: 1.346(2), 1.339(2); **K10**: 1.344(2), 1.341(2); **K11**: 1.341(2), 1.357(2) Å). Die etwas längeren Cu–O(2)- und O(2)–C(6)-Abstände in **K11** (1.933(1) und 1.357(2) Å) sind dabei auf eine Schwächung dieser Bindungen durch die Wasserstoffbrückenbindung des Sauerstoffatoms O(2) zum Kristallwassermolekül (O(2)⋯H: 1.84(3) Å)^k zurückzuführen. Von einer ähnlichen Bindungslockerung beim Catechol-Sauerstoff durch ein wasserstoffbrückengebundenes Kristallwassermolekül wird auch in der Literatur berichtet.^[148]

Die Cu–N_{imin}-Bindung in **K9** ist signifikant länger als die der anderen beiden Komplexe (2.004(2) (**K9**), 1.979(1) (**K10**), 1.973(2) Å (**K11**)), die Cu–N_{Amin}-Abstände der drei Komplexe weisen dagegen keine größeren Unterschiede auf (2.056(2) (**K9**), 2.060(1) (**K10**), 2.037(2) Å (**K11**)). Die O–Cu–O-Bindungswinkel von **K9–K11** sind mit denen literaturbekannter Catechol-Komplexe (84.8–88.7°) vergleichbar, ebenso entsprechen auch die Werte Cu–O-, Cu–N- und O–C-Bindungslängen denen der bekannten Systeme (Cu–O: 1.870–1.943,^l Cu–N: 1.966–2.083,^l O–C: 1.338–1.364 Å).^[148–153]

Der Vergleich des Catechol-Komplexes **K10** mit dem korrespondierenden Semichinon-Komplex **V19** zeigt einige Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln (vgl. Abb. 9.6, Tab. 9.1). Der N–Cu–N-Bisswinkel ist in **V19** etwas größer als in **K10** (97.83(8) vs. 94.61(6)°) und gegenüber dem idealtypischen Wert einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie (90°) erhöht. Der O–Cu–O-Bindungswinkel ist in **V19** (83.12(7)°) hingegen etwas kleiner als der idealtypische Wert von 90° und im Vergleich zu **K10** (86.09(5)°) leicht erniedrigt. Die O–Cu–O-Bindungswinkel in literaturbekannten Semichinon-Komplexen weisen mit durchschnittlich 82.4° ähnliche Werte auf wie **V19**.^[148,154,155] Die Summe der Umgebungswinkel für das Cu(II)-Ion weicht in **V19** (679.7°) ebenfalls deutlich vom idealtypischen Wert einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie (720°) ab und deutet auf eine Verzerrung in Richtung einer tetraedrischen Koordination (Winkelsumme: 656.8° (idealtypischer Wert)) hin.

^k Über das zweite Wasserstoffatom des Kristallwassermoleküls wird eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zum O(2)-Sauerstoff des benachbarten Komplexmoleküls (2.07(3) Å) ausgebildet.
^l Ohne Berücksichtigung der O- bzw. N-Atome in axialer Position, diese Bindungen sind ca. 0.2 Å länger.

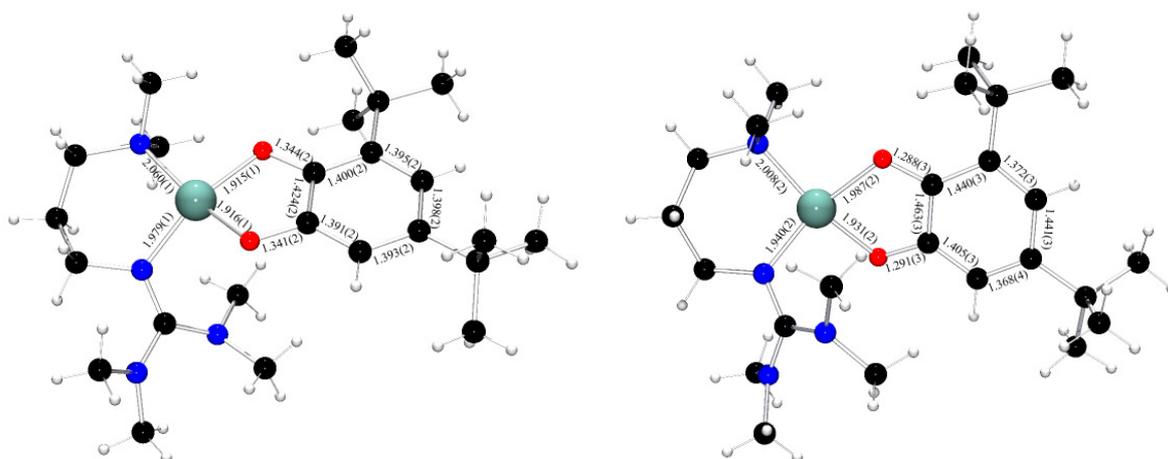


Abb. 9.6: Molekülstruktur von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBC})(\text{TMGdmap})]$ (**K10**, links) und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DTBSQ})(\text{TMGdmap})]^{\text{I}+}$ in **V19** (rechts) mit Angabe der wichtigsten Bindungslängen

Die etwas längeren Cu–O-Bindungen in **V19** werden durch eine stärkere Bindung zu den N-Donoratomen des Hybridguanidinliganden **L2-2** ausgeglichen (Cu–O: 1.931(2), 1.987(2) (**V19**) vs. 1.915(1), 1.916(1) (**K10**), Cu–N: 1.940(2), 2.008(2) (**V19**) vs. 1.979(1), 2.060(1) Å (**K10**)).

Die O–C-Bindungen in **V19** sind zwar signifikant kürzer als in **K10** (1.291(3), 1.288(3) vs. 1.344(2), 1.341(2) Å), dies hat aber keine nennenswerte Erhöhung der sterischen Wechselwirkungen zwischen der NMe_2 -Gruppe des Liganden **L2-2** und der *ortho-tert*-Butylgruppe des Semichinons zur Folge, sodass sich der Torsionswinkel zwischen der CuN_2 - und der CuO_2 -Ebene in **V19** (34.1°) nur um 8.1° gegenüber dem in **K10** (26.0°) erhöht. Die Cu–O-, Cu–N- und O–C-Bindungslängen in **V1** entsprechen ebenfalls denen bekannter Systeme (Cu–O: 1.952–2.001, Cu–N: 1.970–2.028, O–C: 1.265–1.304 Å).^[148,154,155]

Des Weiteren fällt auf, dass die C–C-Bindungen im C_6 -Ring des Catecholats in **K10**, bis auf die Bindung zwischen den beiden sauerstoffgebundenen C-Atomen, keine großen Unterschiede in den Bindungslängen aufweisen, während im C_6 -Ring des Semichinons in **V19** zwei der C–C-Bindungen signifikant kürzer sind als die anderen vier (vgl. Abb. 9.6). Im Gegensatz zu **K10** liegen in **V19** somit 2 lokalisierte Doppelbindungen im Ring vor. Die Werte für die O–C- und C–C-Bindungen in **K10** und **V19** stimmen gut mit den typischen Bindungslängen in koordinierten *o*-Catechol- und *o*-Semichinon-Liganden überein (vgl. Abb. 9.7).^[156]



Abb. 9.7: Typische Bindungslängen [Å] in koordinierten *o*-Catechol- (links) und *o*-Semichinon-Liganden (rechts) in Anlehnung an Literatur [156]

Des Weiteren wurde der Cu(II)-Semichinon-Komplex (**V19**) mithilfe der Evans-NMR-Spektroskopie (300 MHz, 25 °C, CD₂Cl₂) untersucht, um die Anzahl der ungepaarten Elektronen im Komplex zu ermitteln. Bei Raumtemperatur wurde hierfür ein ungepaartes Elektron gefunden, was bedeutet, dass 50 % des Komplexes im Singulett- und 50 % im Triplett-Grundzustand vorliegen. Das UV/Vis-Spektrum von **V19** (RT, CH₂Cl₂, anaerobe Bedingungen, Abb. 9.8 UV) zeigt zwei intensive LMCT-Banden bei 370 und 520 nm, die auch bei anderen Cu(II)-Catechol-Komplexen beobachtet werden können. Die 370 nm-Bande ist vermutlich auf einen Cat → Cu(II) CT-Übergang zurückzuführen, während der CT-Übergang bei 520 nm eher von einem Inner-Ligand-CT des Catechols stammt, da für das reine Natrium-Catechol eine ähnliche Bande bei 468 nm zu finden ist.^[21]

Bei dem entsprechenden Cu(II)-Catechol-Komplex (**K10**) sind hingegen keine LMCT-Banden zu beobachten, was mit dem vorliegenden reinen Triplett-Grundzustand korrespondiert.

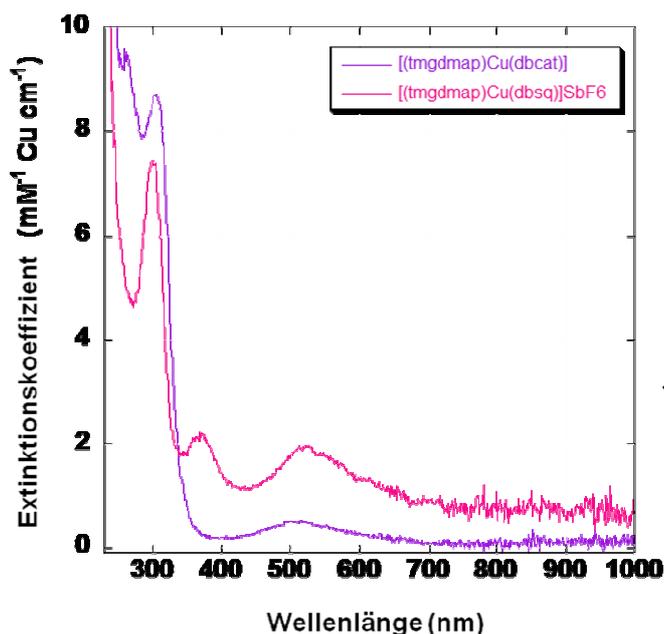


Abb. 9.8: UV/Vis-Spektrum von **K10** (lila) und **V1** (pink)

Die cyclovoltammetrische Messung von **K10** in CH_2Cl_2 (Abb. 9.9, $c = 3 \text{ mmol/L}$, $v_s = 100 \text{ mV/s}$, interner Standard: Fc) ergab einen reversiblen oxidativen Übergang (Cu(II)-Catechol \rightarrow Cu(II)-Semichinon) bei $E_{1/2} = -580 \text{ mV vs. Fc/Fc}^+$. Des Weiteren ist ein reversibler oxidativer Übergang bei $E_{1/2} = 410 \text{ mV}$ zu beobachten, dessen Ursache eine weitere Oxidation des Cu(II)-Semichinons ist. Zurzeit ist unklar, ob diese Spezies ein Cu(III)-Semichinon oder ein Cu(II)-Chinon ist. EPR-Untersuchungen zur Klärung dieser Fragestellung sind geplant.

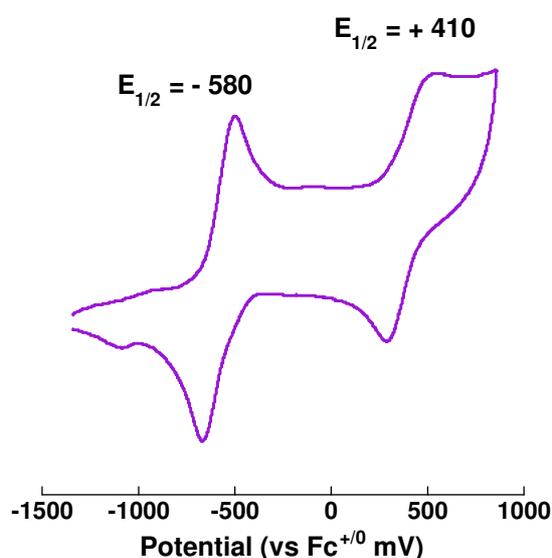


Abb. 9.9: Cyclovoltammogramm von **K10** (RT, $c = 3 \text{ mmol/L}$, CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$, Geschwindigkeit $v_s = 100 \text{ mV/s}$)

Während **V19** EPR-inaktiv ist, zeigt **K10** ein rhombisches EPR-Signal (Abb. 9.10) mit vier Hyperfeinlinien. Die erhaltenen g -Werte, $g_{\perp} = g_x \approx g_y = 2.032, 2.075$ und $g_{\parallel} = g_z = 2.216$ (A_z (A_{\parallel}) = 202.3 G) entsprechen den typischen Werten eines d^9 Cu-Zentrums mit quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie ($g_z > g_y = g_x \approx g(\text{Elektron}) = 2.0023$).^[159,160]

Mit temperaturabhängigen EPR-Messungen könnte zudem überprüft werden, ob in **K10** auch ein thermisch induzierter Elektronentransfer unter Bildung des entsprechenden Cu(I)-Semichinon-Komplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{SQ})(\text{L})]$ möglich ist, der dann im EPR-Spektrum eine typische Hyperfein-Struktur, eine stark reduzierte $^{63,65}\text{Cu}$ -Hyperfein-Aufspaltung und eine geringe Linienbreite zeigen würde.

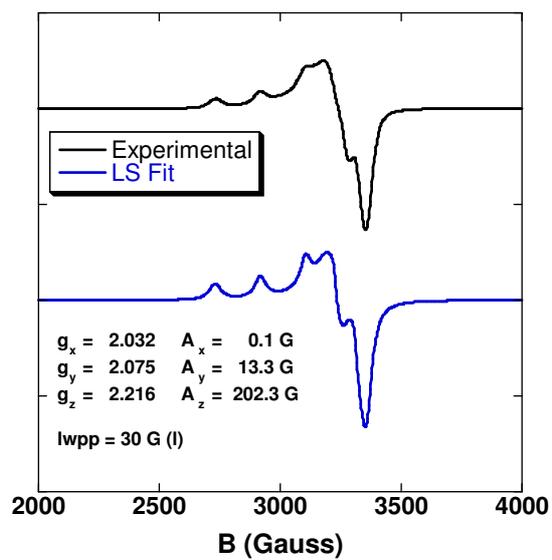


Abb. 9.10: EPR-Spektrum von **K10** (X-Bande, 77 K, CH₂Cl₂)

10. Charakterisierung von Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen

10.1 Synthese von Bis(μ -OH)-dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen

Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexe können auf unterschiedlichen Syntheserouten erhalten werden. Eine Möglichkeit ist der thermische Zerfall von Cu_2O_2 -Komplexen unter Bildung von Bis(μ -alkoxo)- und Bis(μ -hydroxo)-Komplexen im Verhältnis 1:1 (Abb. 10.1, **a**, vgl. auch Kap. 6.5). Diese Zerfallsreaktion der Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexe lässt sich UV/Vis-spektroskopisch verfolgen (Rückgang der Bande bei ca. 400 nm, vgl. Kap. 6) und ist visuell am Farbumschlag von rot nach grün, blau oder violett zu erkennen. Aus der aufgetauten Reaktionslösung können durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einkristalline Produkte gewonnen werden. Die gleichen Reaktionsprodukte werden auch durch Umsetzung der *in situ* hergestellten Cu(I)-Precursorlösung mit O_2 bei Raumtemperatur erhalten (Abb. 10.1, **a**), sie lassen sich durch Gasphasendiffusion von Diethyl- oder Diisopropylether in kristalliner Form isolieren. Aufgrund der Vorarbeiten von Schneider und Herres-Pawlis^[77,108,190] bei den verwandten Bisguanidinkomplexen wird auch für die Hybridguanidin-Systeme ein 1:1-Gemisch aus Bis(μ -alkoxo)- und Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexen erwartet, bisher konnten jedoch nur die Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe isoliert und strukturell charakterisiert werden. Für die gleichzeitige Bildung der Hydroxo- und der Alkoxo-Form spricht, dass in einigen Fällen zwei unterschiedliche Kristallisationsprodukte erhalten werden konnten. Ein Beispiel hierfür stellt die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{DMEGdmae})\text{I}]$ mit O_2 bei Raumtemperatur dar, bei der durch Gasphasendiffusion von Diisopropylether blaue Quader und violette Nadeln als Kristalle erhalten wurden. Kristallographisch charakterisieren ließen sich nur die violetten Kristalle, bei denen es sich um $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{I}_2$ (**K12**) handelte. Die blauen Kristalle

waren nicht stabil genug, um für die Röntgenstrukturanalyse präpariert zu werden. Bei dieser intramolekularen Monooxygenierungsreaktion beträgt die maximale Ausbeute für den Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplex 50 %. Erfolgt die Umsetzung des Cu(I)-Precursor-Komplexes hingegen mit Luftsauerstoff in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur in THF, so lässt sich der Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplex in nahezu quantitativen Ausbeuten (80-90 %) gewinnen (Abb. 10.1, **b**). Offenbar kommt es bei dieser Art der Reaktionsführung nicht zur Bildung einer Bis(μ -alkoxo)-Spezies. Der Grund dafür ist eine intermolekulare Monooxygenierungsreaktion, bei der THF als exogenes Substrat fungiert. Die Oxidation von THF zu 2-Hydroxytetrahydrofuran durch Cu_2O_2 -Spezies wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[182,192-194]

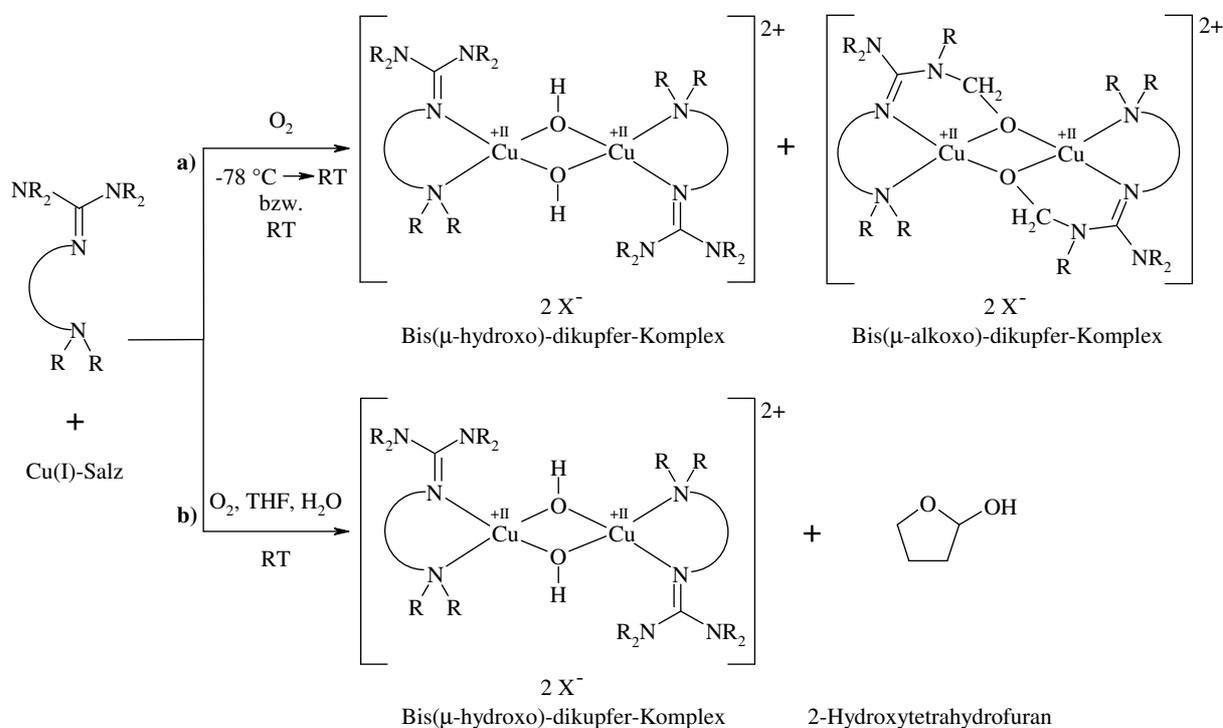


Abb. 10.1: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese von Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen

Anhand von ^{18}O -Markierungsexperimenten konnte belegt werden, dass das O-Atom im 2-Hydroxytetrahydrofuran aus der Cu_2O_2 -Spezies stammt. Für die Oxygenierung von THF wird ein ähnlicher Reaktionsmechanismus (Abb. 10.2) angenommen wie für die intramolekulare Monooxygenierung (vgl. Kap. 6.5).^[182,192] Dabei erfolgt – ausgehend vom Bis(μ -oxo)-dikupferkomplex (**1**) – zunächst ein elektrophiler Angriff der μ -Oxo-Funktion auf die C-H-Bindung des THF. Auch hier ist noch nicht geklärt, ob die Reaktion anschließend über eine H-Atom-Abstraktion (**1**→**11a**, i) oder einen konzertierten Schritt (**1**→**11b**, j) verläuft.

Im ersten Fall würde das entstandene THF-Radikal in einem nachfolgenden schnellen Rückbindungsschritt („rebound step“, c) durch eine OH \cdot -Übertragung abgefangen werden, wobei das THF hydroxyliert wird. Der resultierende Komplex (**12**) kann auch durch eine direkte Insertion eines μ -oxo-gebundenen Sauerstoffatoms in die C-H-Bindung (j, l) erhalten werden. Die nachfolgende Reaktion mit Wasser führt schließlich zum Bis(μ -hydroxo)-Komplex (**13**) und dem 2-Hydroxytetrahydrofuran (**14**). Kinetische Messungen ergaben, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auch hier der C-H-Bindungsbruch ist.^[192]

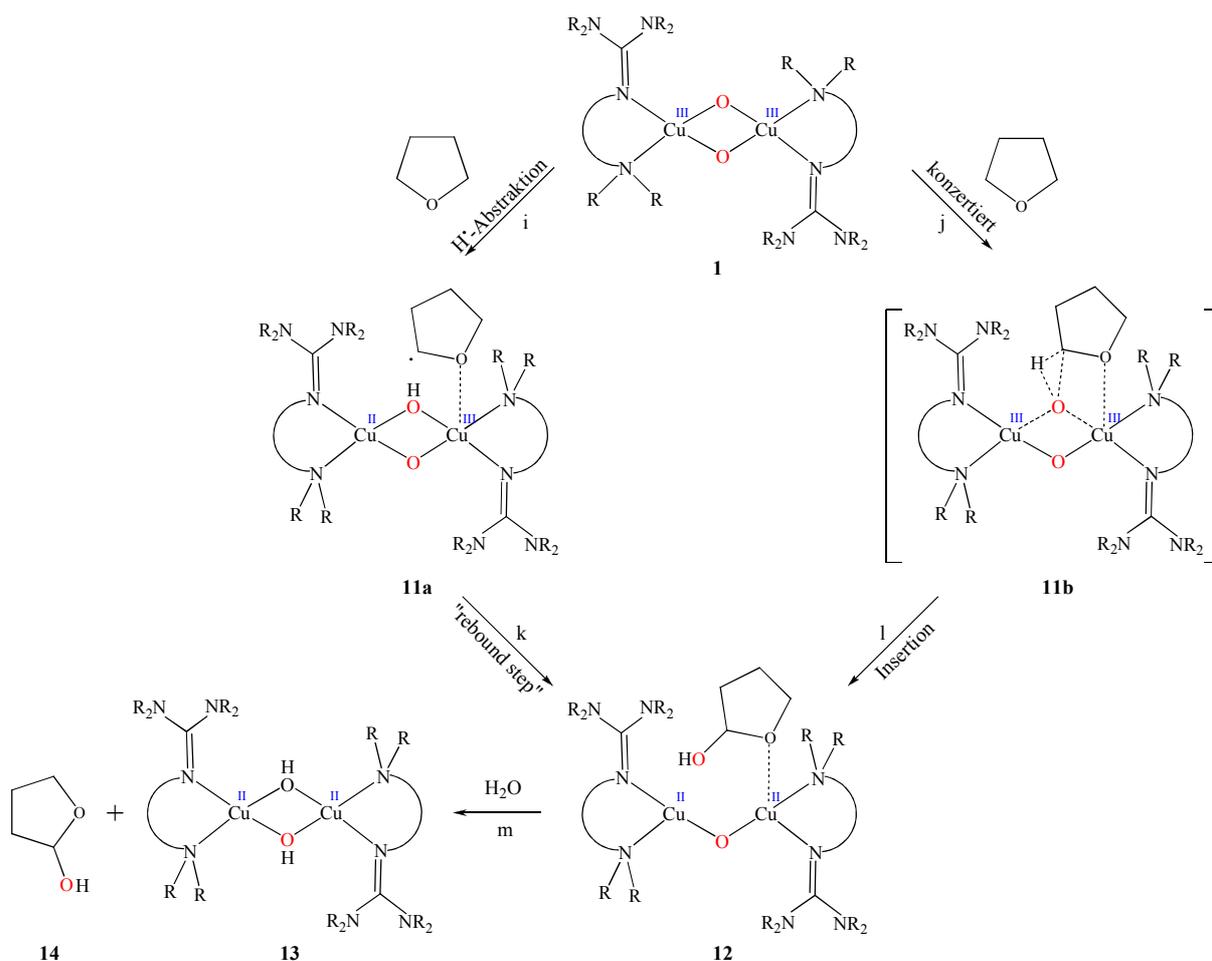


Abb. 10.2: Reaktionsmechanismus der intermolekularen Monooxygenierung von THF durch einen Bis(μ -oxo)-dikupferkomplex

10.2 Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Komplexe mit DMEG-Funktion

Für die Umsetzung des Hybridguanidinliganden DMEGd_{mae} (**L1-1**) mit verschiedenen Cu(I)-Salzen (CuI , $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{SbF}_6$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$) und nachfolgender Reaktion mit O_2 konnten die folgenden Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe in

kristalliner Form isoliert werden: $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{I}_2$ (**K12**), $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**K13**), $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{SbF}_6)_2$ (**K14**) und $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ (**K15**). Das Komplexsalz **K12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, die Komplexsalze **K13–K15** kristallisieren hingegen triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Alle vier Verbindungen enthalten das Komplex-Kation $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ mit verschiedenen Anionen zum Ladungsausgleich. Anhand dieser Serie von Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexen (**K12–K15**) lässt sich untersuchen, ob die Struktur der Komplexe im Kristall durch die Anionen beeinflusst wird. Die Cu(II)-Ionen der vier Komplexe werden von einem N_2O_2 -Donorsatz verzerrt quadratisch-planar koordiniert, wobei die zentralen Cu_2O_2 -Kerne eine planare Raute bilden, in deren Mittelpunkt ein Inversionszentrum liegt. Die beiden Chelatliganden stehen jeweils in *anti*-Stellung zueinander. Die Molekülstruktur des Komplex-Kations $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ ist in Abbildung 10.3 am Beispiel von **K12** gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

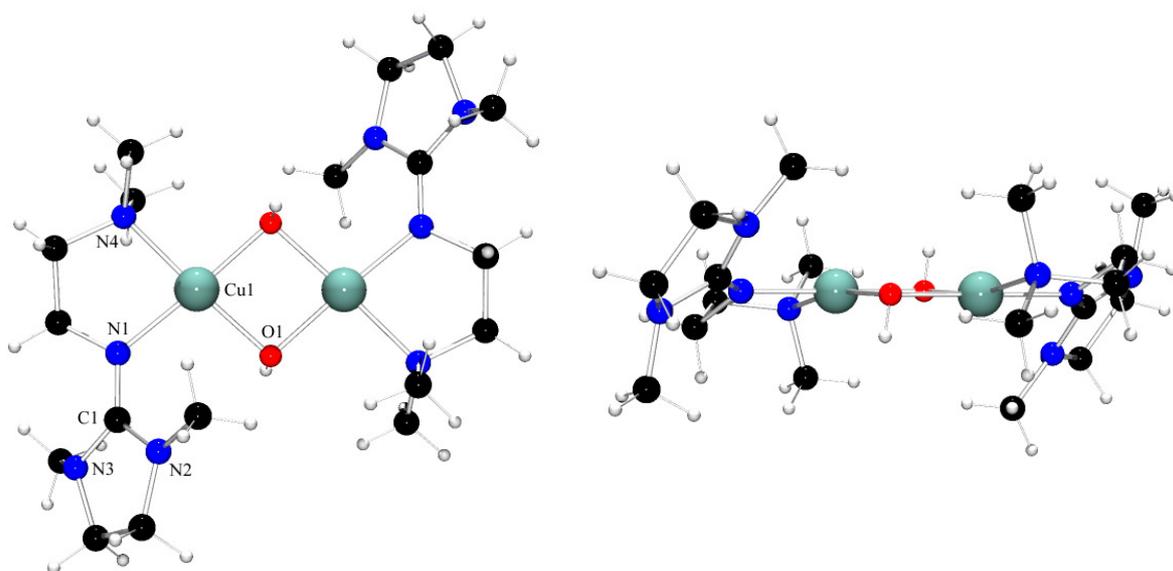


Abb. 10.3: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ in Kristallen von $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{I}_2$ **K12** (links: Frontalperspektive, rechts: Seitenansicht)

Aufgrund der vom Liganden **L1-1** vorgegebenen Bisswinkel N–Cu–N von durchschnittlich 85.1° ($85.35(8)$ **K12**, $84.48(8)$ **K13**, $85.3(6)$ **K14**, $85.2(4)^\circ$ **K15**) und der relativ spitzen O–Cu–O-Bindungswinkel von durchschnittlich 82.4° ($84.49(7)$ **K12**, $82.86(7)$ **K13**, $80.1(6)$ **K14**, $82.0(3)^\circ$ **K15**) tritt hierbei eine geringfügige Verzerrung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie (Idealwert 90°) auf. Die gegenseitige Verdrehung der beiden CuN_2 -Ebenen gegen die zentrale Cu_2O_2 -Ebene um 11.9 (**K12**), 4.1 (**K13**), 5.7 (**K14**) und

7.7° (**K15**) führt zudem zu einer minimalen Abweichung von der Planarität innerhalb der N_2CuO_2 -Einheit. Diese Verdrehung spiegelt sich auch in der Summe der Umgebungswinkel für das Kupfer wider, die mit 705.0 (**K12**), 713.1 (**K13**), 709.7 (**K14**) und 710.1° (**K15**) gegenüber dem idealtypischen Wert für eine quadratisch-planare Geometrie (720°) etwas verringert sind. Auffällig ist, dass sich die Werte für die $N_{Amin}-Cu-O$ -, $O-Cu-O'$ - und $Cu-O-Cu'$ -Winkel in **K12** (91.99(7)/167.64(7), 84.49(7) und 95.51(7)°) deutlich von denen der Komplexe **K13–K15** (durchschnittlich 94.3/173.2, 81.7 und 98.3°) unterscheiden. Aufgrund der unterschiedlichen $Cu-O-Cu'$ -Winkel weichen auch die $Cu\cdots Cu'$ -Abstände der vier Komplexe signifikant voneinander ab (vgl. Tab. 10.1). Bemerkenswert ist hierbei der kurze $Cu\cdots Cu'$ -Abstand von 2.860(1) Å in **K12**, der deutlich kürzer ist als der in **K13–K15** und anderen literaturbekannten Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexen.^[161-172] Es sind bisher nur drei Bis(μ -hydroxo)-Spezies beschrieben worden, die ähnlich kurze $Cu\cdots Cu'$ -Abstände aufweisen (2.847^{[167]m}, 2.871^{[168]n}, 2.892 Å^{[168]m}) wie **K12**ⁿ, diese werden aber im Gegensatz zu **K12** durch aromatische Ligandensysteme stabilisiert. Für die anderen Bindungslängen und -winkel sind hingegen keine wesentlichen Unterschiede zu verzeichnen.

Die Unterschiede in den geometrischen Parametern der Komplexsalze **K12 – K15** lassen sich durch die Lage der Anionen Y im Kristall erklären, da diese Wasserstoffbrückenbindungen zu den OH-Funktionen der Komplex-Kationen ausbilden ($H\cdots Y$ -Abstände: 2.698 (**K12**), 2.768 (**K13**), 2.098 (**K14**) und 2.204 Å (**K15**)) und dadurch die Struktur der Bis(μ -hydroxo)-Spezies leicht beeinflussen. Hierbei fällt auf, dass die Verbindung mit der kürzesten H-Brücke den längsten $Cu\cdots Cu'$ -Abstand (2.944(4) Å **K14**) aufweist.

^m asymmetrisch, ⁿ zentrosymmetrisch

Tabelle 10.1: Ausgewählte Strukturdaten von **K12** – **K15** im Vergleich

	K12 [Cu ₂ (DMEGdmae) ₂ (μ -OH) ₂]I ₂	K13 [Cu ₂ (DMEGdmae) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	K14 [Cu ₂ (DMEGdmae) ₂ (μ -OH) ₂](SbF ₆) ₂	K15 [Cu ₂ (DMEGdmae) ₂ (μ -OH) ₂](PF ₆) ₂
<i>Bindungslängen</i> [Å]				
Cu \cdots Cu'	2.860(1)	2.909(1)	2.944(4)	2.912(2)
Cu–O	1.935(2)	1.931(2)	1.930(13)	1.919(7)
Cu–O'	1.928(2)	1.949(2)	1.914(12)	1.940(8)
Cu–N _{Imin,gua}	1.961(2)	1.969(2)	1.947(13)	1.939(9)
Cu–N _{Amin}	2.031(2)	2.068(2)	2.034(15)	2.045(9)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.308(3)	1.313(3)	1.31(2)	1.308(13)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.345(3)	1.358(3)	1.36(2)	1.364(13)
	1.374(3)	1.387(3)	1.37(2)	1.372(13)
<i>Bindungswinkel</i> [°]				
N–Cu–N	85.35(8)	84.48(8)	85.3(6)	85.2(4)
N _{Imin,gua} –Cu–O	98.25(7)	98.64(8)	99.8(6)	98.7(3)
	177.27(8)	177.25(8)	177.3(6)	178.9(3)
N _{Amin} –Cu–O	91.99(7)	94.15(7)	94.6(5)	94.0(3)
	167.64(7)	175.69(7)	172.6(6)	171.3(3)
O–Cu–O'	84.49(7)	82.86(7)	80.1(6)	82.0(3)
Cu–O–Cu'	95.51(7)	97.14(7)	99.9(6)	98.0(3)
<i>Summen der Umgebungswinkel</i> [°]				
Cu	705.0	713.1	709.7	710.1
<i>Strukturparameter</i>				
ρ	0.96	0.96	0.96	0.96
<i>Diederwinkel</i> [°]				
\angle (CuN ₂ , Cu ₂ O ₂)	11.9	4.1	5.7	7.7
\angle (C _{gua} N ₃ , CuN ₂)	40.4	49.5	45.9	46.8
\angle (N _{Amin,gua} C ₃ , C _{gua} N ₃)	13.1(av)	16.1(av)	15.4(av)	16.1(av)

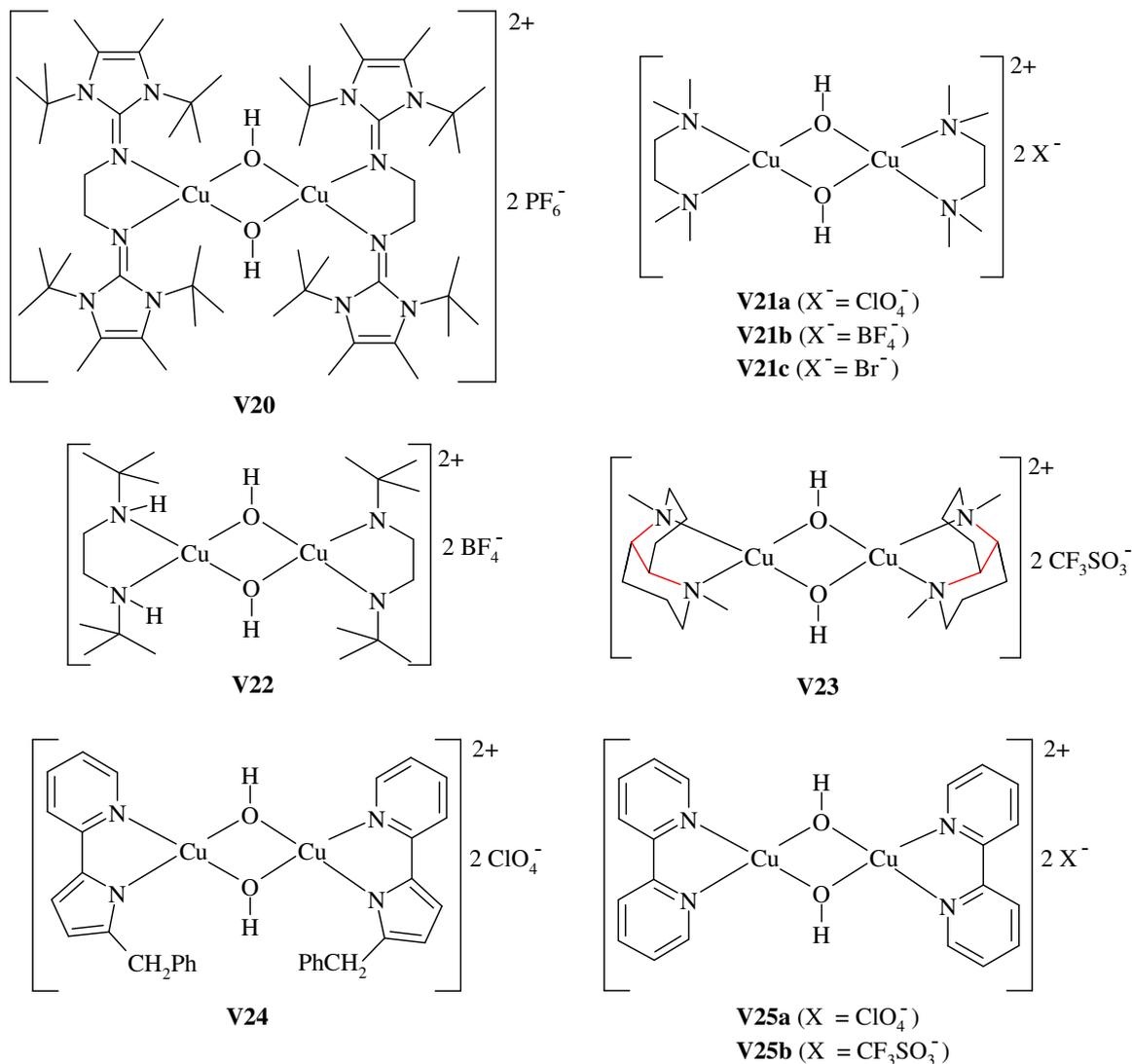
Einen weiteren Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplex mit ethylenverbrückten Guanidin-Funktionen stellt der Komplex [Cu₂(BL^{iPr})₂(μ -OH)₂](PF₆)₂ **V20**^[161] dar, der zwei Imidazolinbasierte Bisguanidinliganden enthält. Neben diesem einen Bis(μ -hydroxo)-dikupfer-Guanidinkomplex wurden in der Literatur bereits zahlreiche Bis(μ -hydroxo)-Spezies mit ethylenverbrückten Stickstoffchelate-Liganden beschrieben. Die wichtigsten Strukturdaten der Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe [Cu₂(BL^{iPr})₂(μ -OH)₂](PF₆)₂ **V20**^[161] [Cu₂(Me₂en)₂(μ -OH)₂](X)₂ \cdot nH₂O (X⁻/n = ClO₄⁻/2 **V21a**^[162] BF₄⁻/0 **V21b**^[163] Br⁻/0 **V21c**^[164]), [Cu₂(DBED)₂(μ -OH)₂](BF₄)₂ **V22**^[165], [Cu₂(d^{cis}d)₂(μ -OH)₂](CF₃SO₃)₂ **V23**^[166]_o, [Cu₂(bpp)₂(μ -OH)₂](ClO₄)₂ **V24**^[167]_p und [Cu₂(bipy)₂(μ -OH)₂](X)₂ (X⁻ = ClO₄⁻ **V25a**^[168]

CF_3SO_3^- **V25b**^[169]) sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst, die schematischen Strukturen dieser Verbindungen sind in Abbildung 10.4 zu sehen.

Ein Vergleich der Strukturen **K12–K15** mit den bekannten Verbindungen zeigt eine gute Übereinstimmung der mittleren Cu–O-Bindungslängen von **K12–K15** (1.922-1.940 Å) mit **V20**, **V24** und **V25** (1.918-1.931 Å), die mittleren Cu–O-Abstände in **V21**, **V22** und **V23** (1.898-1.913 Å) sind hingegen etwas kürzer, da sie schwächere N-Donoren enthalten. Der mittlere Cu–N-Abstand in **V20** entspricht mit 1.933 Å dem der Cu–N_{Imin,gua}-Abstände in **K12–K15** (1.939-1.969 Å), da die N_{Imin,gua}-Donorstärke der koordinierenden Bis(imidazolin-2-imin)-Liganden hierbei mit der der Hybridguanidine vergleichbar ist. Die mittleren Cu–N-Abstände in **V21–V25** (1.990-2.034 Å) sind dagegen aufgrund der geringeren Donorstärke der koordinierenden Liganden wesentlich länger und stimmen daher gut mit den längeren Cu–N_{Amin}-Abständen in **K12–K15** (2.031-2.068 Å) überein. Die O–Cu–O'- und Cu–O–Cu'-Winkel, ebenso wie die Cu...Cu'-Abstände in **V24** und **V25** (81.5-84.6 und 95.4-98.5°, 2.847-2.920 Å) sind mit denen in **K12–K15** (80.1-84.5 und 95.5-99.9°, 2.860-2.944 Å) vergleichbar. Die Cu...Cu'-Abstände in **V20–V23** (2.972-3.049 Å) sind hingegen signifikant länger als die der Hybridguanidin-Komplexe, was auf die spitzen O–Cu–O'-Winkel (75.7-77.9°) zurückzuführen ist, die eine Spreizung der Cu–O–Cu'-Winkel (102.3-104.3°) und somit eine Vergrößerung des Cu...Cu'-Abstandes zur Folge haben.

Analog wie **K12–K15** stellen auch **V21a-c** und **V25a-b** jeweils eine Serie von Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexen dar, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch die Anionen unterscheiden. Bei **V21a-c** und **V25a-b** weisen die Bindungslängen und -winkel innerhalb einer Serie jedoch nur leichte Unterschiede auf (vgl. Tab. 10.2), sodass sich der Einfluss der Anionen hier nur geringfügig bemerkbar macht. Des Weiteren fällt auf, dass die Cu(II)-Ionen in **V20**, **V21** und **V23–V25** genau wie in **K12–K15** verzerrt quadratisch-planar umgeben sind, während die Koordinationsgeometrie des Cu(II)-Ions in **V22** verzerrt tetraedrisch ist. Diese für Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe untypische tetraedrische Koordination der Cu(II)-Ionen konnte bisher nur bei einer weiteren Bis(μ -hydroxo)-Spezies $[\text{Cu}_2(\text{Sp})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ **V23**^{[170]q} beobachtet werden, die aber statt einem Ethylen- einen Propylen-Spacer enthält (vgl. Kap. 10.3, Abb. 10.6, Tab. 10.4).

Bezeichnung in der Originalliteratur: ^o d^{cis}d = 1,5-diaza-cis-decalin (**2**), ^p bpp = 1-Benzyl-[3-(2'-pyridyl)]pyrazol (**L**²), ^q Sp = Spartein

Abb. 10.4: Schematische Strukturen der Bis(μ -hydroxo)-dikupfer-Komplexe **V20-V25**Tabelle 10.2: Ausgewählte Strukturdaten von **V20 – V25** im Vergleich

Komplex	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]			Koordinations- geometrie ^r
	Cu...Cu'	Cu-O [*]	Cu-N [*]	N-Cu-N	O-Cu-O'	Cu-O-Cu'	
V20	3.049(1)	1.931	1.933	84.52(8)	75.72(8)	104.28(8)	v. q.-p.
V21a	2.976(1)	1.913	2.034	86.7(2)	77.9(2)	102.14	v. q.-p.
V21b	2.996(1)	1.911	2.010	87.28(7)	76.77(8)	103.23(8)	v. q.-p.
V21c	3.000(4)	1.902	2.030	86.7(8)	75.92(17)	104.08(17)	v. q.-p.
V22	2.972(1)	1.908	2.009	88.5 [*]	77.7 [*]	102.3 [*]	v. t.
V23	2.972(2)	1.898	2.024	85.7 [*]	77.0 [*]	103.0(4)	v. q.-p.
V24	2.847(1)	1.926	2.008	80.5 [*]	84.6 [*]	95.4 [*]	v. q.-p.
V25a	2.871(1)	1.918	1.990	81.58(11)	83.06(14)	96.94(15)	v. q.-p.
V25bⁱⁱ	2.920(1)	1.927	1.996	81.5(2)	81.5(1)	98.5(1)	v. q.-p.

^{*}Mittelwert, ⁿzentrosymmetrisch, ^rv. q.-p. = verzerrt quadratisch-planar, v. t. = verzerrt tetraedrisch

10.3 Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Komplexe mit TMG-Funktion

Die Reaktion der Cu(I)-Precursor-Komplexe, die durch Umsetzung von TMGdmae (**L2-1**), TMGdmap (**L2-2**) und TMGdeae (**L2-3**) mit CuI bzw. $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$ erhalten wurden, mit molekularem Sauerstoff führte zu den entsprechenden Bis(μ -hydroxo)-Reaktionsprodukten, die als Einkristalle mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]\text{I}_2$ **K16**^[105], $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ **K17**, $[\text{Cu}_2(\text{TMGdeae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{Cu}_2\text{I}_4)$ **K18** und $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{CuI}_3)$ **K19**^[105] isoliert werden konnten. Die Komplexsalze **K16–K19** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (**K16**, **K17**), $P2_1/c$ (**K18**) bzw. $C2/c$ (**K19**). Die Kristalle der vier Verbindungen bestehen aus den dinuklearen Komplexkationen $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ (**K16**, **K17**), $[\text{Cu}_2(\text{TMGdeae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ (**K18**) bzw. $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ (**K19**) und ladungskompensierenden Iodid- (**K16**) Triflat- (**K17**), $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ (**K18**) bzw. $[\text{CuI}_3]^{2-}$ -Anionen (**K19**). Die Cu(II)-Ionen in **K16–K19** sind jeweils vierfach koordiniert, wobei zwei Koordinationsstellen durch die beiden N-Donorfunktionen der korrespondierenden Hybridguanidinliganden eingenommen und zwei von den verbrückenden OH-Liganden besetzt werden, wodurch jedes Cu(II)-Ion in einer annähernd quadratisch-planaren N_2O_2 -Umgebung gebunden ist. Die zentralen Cu_2O_2 -Kerne bilden dabei eine Raute, in deren Mittelpunkt ein Inversionszentrum liegt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10.3 angegeben, die Molekülstruktur der Komplex-Kationen von **K16** und **K17** (am Beispiel von **K16**) sowie von **K18** und **K19** im Kristall sind in Abbildung 10.5 dargestellt.

Eine ideal quadratisch-planare Koordinationsgeometrie der Cu(II)-Ionen ist auch in **K16–K18** wegen der von den Liganden vorgegebenen N–Cu–N-Bisswinkel von durchschnittlich 85.1° ($84.90(11)$ **K16**, $85.27(7)$ **K17**, $85.21(7)^\circ$ **K18**) sowie der relativ spitzen O–Cu–O-Winkel von durchschnittlich 82.7° ($84.03(10)$ **K16**, $82.28(6)$ **K17**, $81.77(7)^\circ$ **K18**) nicht möglich. Bei **K19** liegt der Bisswinkel mit $91.98(11)^\circ$ zwar relativ nahe am quadratisch-planaren Idealwert von 90° , jedoch verhindert hier der sehr spitze O–Cu–O-Bindungswinkel von $78.32(12)^\circ$ eine ideal quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Zudem hat die Verengung des O–Cu–O-Winkels in **K19** aufgrund der Planarität der zentralen Cu_2O_2 -Einheiten eine Aufweitung des Cu–O–Cu-Winkels ($101.69(11)$ vs. $95.97(10)$ **K16**, $97.72(6)$ **K17**, $98.23(7)^\circ$ **K18**) und damit auch eine Vergrößerung des Cu \cdots Cu-Abstandes ($3.014(1)$ vs. $2.883(1)$ **K16**, $2.901(1)$ **K17**, 2.944 \AA **K18**) zur Folge.

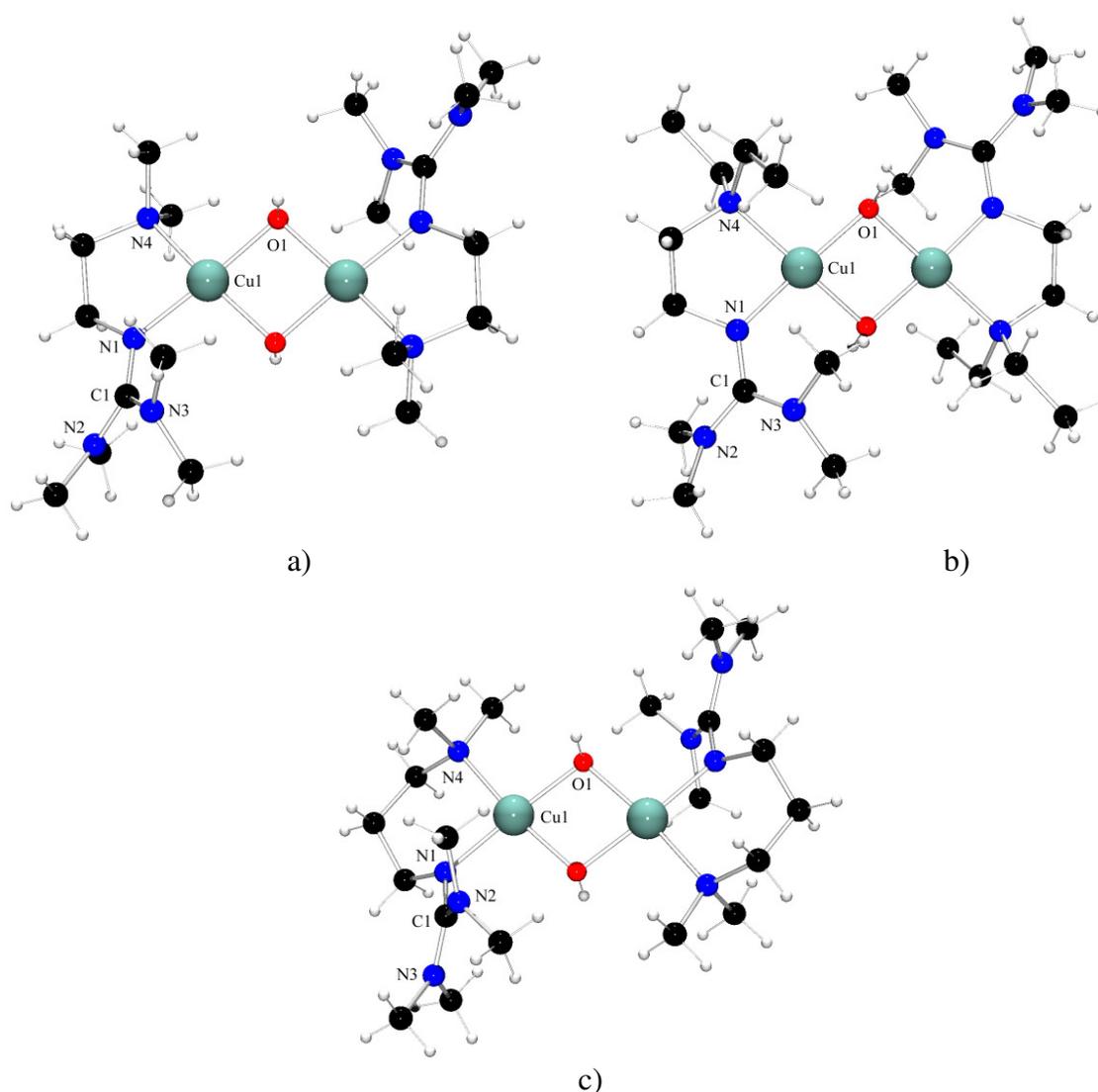


Abb. 10.5: Molekülstruktur von a) $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$, b) $[\text{Cu}_2(\text{TMGdeae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ und c) $[\text{Cu}_2(\text{TMGdmap})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ in Kristallen von **K16**, **K18** und **K19**

Durch die Verdrehung der beiden CuN_2 -Ebenen gegen die zentrale Cu_2O_2 -Ebene um 11.7° (**K16**), 8.0° (**K17**), 10.3° (**K18**) bzw. 12.0° (**K19**) kommt es außerdem zu einer geringfügigen Abweichung von der Planarität innerhalb der CuN_2O_2 -Einheit, die sich in einer leichten Verdrillung der Cu(II) -Umgebung zeigt (Winkelsummen: 705.8° (**K16**), 709.5° (**K17**), 707.3° (**K18**) bzw. 700.0° (**K19**), Idealwert: 720°). Die mittleren Cu-O -Bindungen sind in **K16** (1.940 \AA), **K18** (1.947 \AA) und **K19** (1.944 \AA) annähernd gleich lang, in **K17** (1.927 \AA) sind sie hingegen etwas kürzer. Die anderen Bindungslängen weisen keine größeren Unterschiede auf (vgl. Tab. 10.3). Die Diederwinkel für die Verdrehung der $\text{C}_{\text{gua}}\text{N}_3$ - gegen die CuN_2 -Ebene unterscheiden sich bei den vier Komplexen hingegen deutlich, wobei **K19** mit 67.5° einen ungewöhnlich hohen Wert erreicht.

Tabelle 10.3: Ausgewählte Strukturdaten von **K16** – **K19** im Vergleich

	K16 [Cu ₂ (TMGdmae) ₂ (μ -OH) ₂]I ₂	K17 [Cu ₂ (TMGdmae) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	K18 [Cu ₂ (TMGdeae) ₂ (μ -OH) ₂](Cu ₂ I ₄)	K19 [Cu ₂ (TMGdmap) ₂ (μ -OH) ₂](CuI ₃)
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Cu...Cu'	2.883(1)	2.901(1)	2.944(1)	3.014(1)
Cu–O	1.932(2)	1.917(1)	1.927(2)	1.940(3)
Cu–O'	1.948(2)	1.936(1)	1.967(2)	1.947(3)
Cu–N _{Imin,gua}	1.949(3)	1.933(2)	1.933(2)	1.981(3)
Cu–N _{Amin}	2.033(3)	2.037(2)	2.071(2)	2.046(3)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.311(4)	1.311(2)	1.316(3)	1.318(4)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.365(4)	1.355(3)	1.364(3)	1.348(4)
	1.368(4)	1.357(2)	1.366(3)	1.355(5)
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N–Cu–N	84.90(11)	85.27(7)	85.21(7)	91.98(11)
N _{Imin,gua} –Cu–O	98.52(10)	97.39(6)	96.71(7)	95.26(11)
	176.73(11)	178.16(6)	176.40(7)	167.18(13)
N _{Amin} –Cu–O	93.00(10)	94.81(6)	96.83(7)	95.21(12)
	168.35(10)	171.63(6)	170.42(7)	172.03(11)
O–Cu–O'	84.03(10)	82.28(6)	81.77(7)	78.32(12)
Cu–O–Cu'	95.97(10)	97.72(6)	98.23(7)	101.69(11)
<i>Summen der Umgebungswinkel [°]</i>				
Cu	705.8	709.5	707.3	700.0
<i>Strukturparameter</i>				
ρ	0.96	0.97	0.96	0.98
<i>Diederwinkel [°]</i>				
\angle (CuN ₂ , Cu ₂ O ₂)	11.7	8.0	10.3	12.0
\angle (C _{gua} N ₃ , CuN ₂)	42.4	51.5	51.1	67.5
\angle (N _{Amin,gua} C ₃ , C _{gua} N ₃)	35.9	34.4	34.9	33.4

Des Weiteren lässt sich auch bei **K16** und **K17**, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch die Anionen unterscheiden, ein leichter Einfluss der Anionen auf die Struktur der Komplexe im Kristall beobachten, da sie signifikante Unterschiede in den Cu...Cu'- (2.883(1) **K16** vs. 2.901(1) Å **K17**) und Cu–O-Abständen (1.932(2)/1.948(2) **K16** vs. 1.917(1)/1.936(1) Å **K17**) sowie den Bindungswinkeln (vgl. Tab. 10.3) aufweisen. Die Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen H...Y betragen hierbei 2.677 (**K16**) und 2.063 Å (**K17**), wobei auch hier die Verbindung mit der kürzeren H-Brücke den längeren Cu...Cu'-Abstand (2.901(1) Å **K17**) aufweist. In den Komplexsalzen **K18** und **K19** sind ebenfalls H-Brücken zu den Anionen vorhanden, diese sind mit H...Y-Abständen von 3.209 (**K18**) und 3.409 Å (**K19**) jedoch deutlich länger, sodass ihr Einfluss auf die Struktur der

Komplexe vernachlässigt werden kann. Verglichen mit den entsprechenden DMEG-Komplexen **K12** und **K13** stimmen insbesondere die Cu...Cu-Abstände und die Bindungswinkel gut überein. Aber auch zwischen **K13–K15** und **K17–K18** lassen sich gute Übereinstimmungen der Bindungslängen und -winkel finden. Lediglich **K19** weicht aufgrund des Propylen-Spacers in **L2-2** im Cu...Cu'-Abstand und in den Bindungswinkeln von den Werten in **K12–K18** ab.

Ein Vergleich der drei Strukturen **K16–K18** mit den bekannten Verbindungen **V20–V25** (vgl. Abb. 10.4 bzw. Tab. 10.2) zeigt ähnliche Ergebnisse wie der Vergleich von **K12–K15** mit **V20–V25** (s. o.). Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe mit einem Propylen-Spacer (CH_2)₃ wurden in der Literatur bisher nur selten beschrieben. Mit **K19** vergleichbare Komplexe stellen die bekannten Bisguanidin-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{btmgp})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{X})_2$ ($\text{X}^- = \text{I}^-$ **V26a**, PF_6^- **V26b**),^[77] $[\text{Cu}_2(\text{DPipG}_2\text{p})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ **V27**,^[171] der Spartein-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{Sp})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ **V28**^{[170]q} und die Dimethylaminoethylpyridin-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{DMAEP})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{X})_2$ ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ **V29a**,^[172] CF_3SO_3^- **V29b**^[74]) dar (vgl. Abb. 10.6, Tab. 10.4).

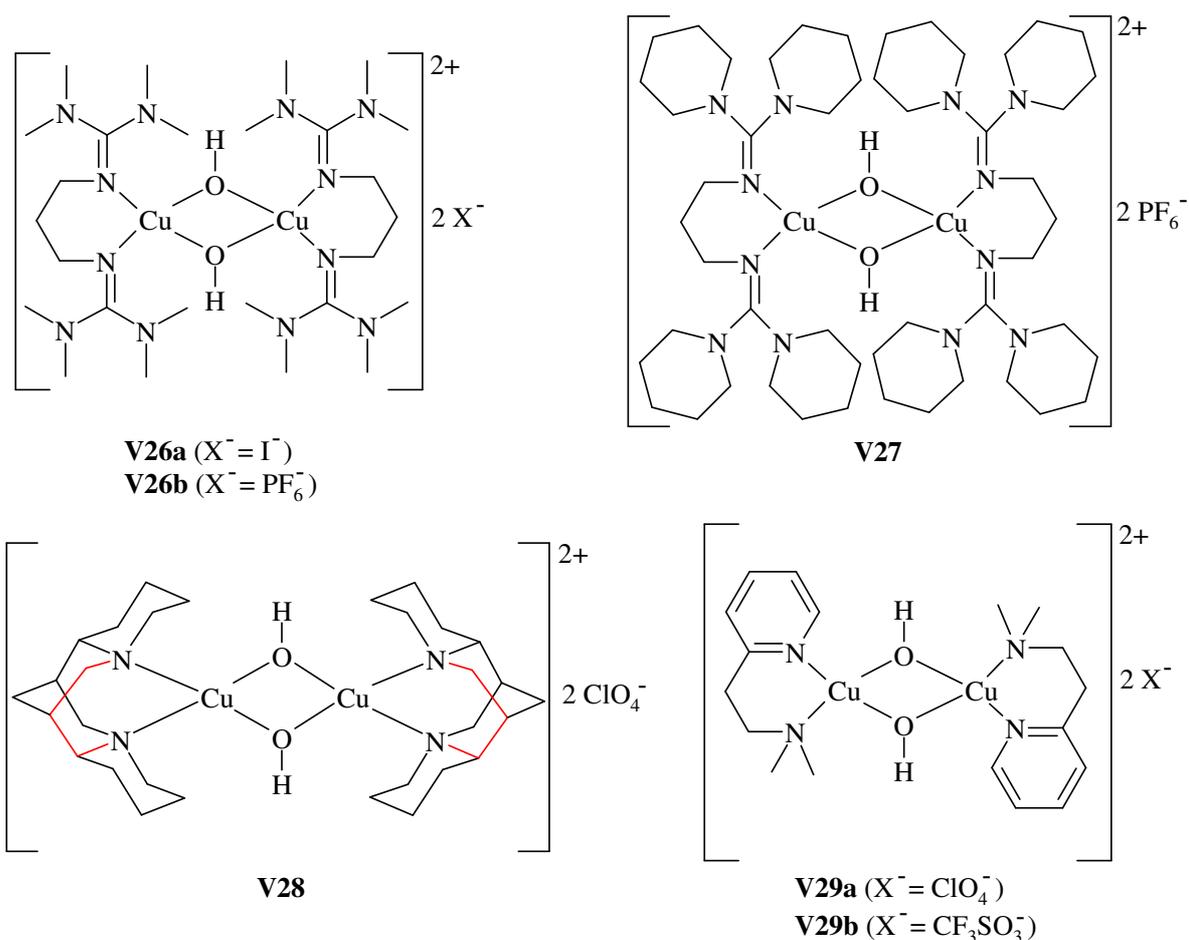


Abb. 10.6: Schematische Struktur der Bis(μ -hydroxo)-dikupfer-Komplexe **V26–V29**

V26 stellt den korrespondierenden Bisguanidin-Komplex zu **K19** dar und weist, bis auf einen minimalen Unterschied im Bisswinkel N–Cu–N ($94.0(2)$ **V26** vs. $91.98(11)^\circ$ **K19**), identische Bindungslängen und -winkel auf. In **V27** stimmen die mittleren Cu–O- und Cu–N_{imin,gua}-Abstände ebenfalls gut mit denen in **K19** überein, während der Cu...Cu-Abstand und die Bindungswinkel leichte Abweichungen zeigen. Diese Unterschiede sind auf den größeren Bisswinkel in **V27** ($96.02(11)$ vs. $91.98(11)^\circ$ **K19**) zurückzuführen, der aufgrund der Planarität der N₂CuO₂-Einheit eine Verengung des O–Cu–O'-Winkels ($74.78(11)$ **V27** vs. $78.32(12)^\circ$ **K19**) und eine Aufweitung der Cu–O–Cu'-Winkel ($105.22(11)$ **V27** vs. $101.69(11)^\circ$ **K19**) zur Folge hat.

Die Cu...Cu-Abstände in **V28** ($2.952(4)$ Å) und **V29** (**a**: $2.938(1)$, **b**: $2.949(1)$ Å) sind signifikant kürzer als in **K19** ($3.014(1)$ Å), die mittleren Cu–O-Abstände stimmen hingegen gut überein. Die mittleren Cu–N-Abstände in **V28** (2.013 Å) und **V29** (**a**: 2.037 , **b**: 2.034 Å) entsprechen in etwa dem Cu–N_{Amin}-Abstand in **K19** ($2.046(3)$ Å) und auch die Bindungswinkel von **K19** und **V28-V29** weisen nur geringe Unterschiede auf. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Serien von Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch die Anionen unterscheiden, ist für **V26a** und **b** sowie für **V29a** und **b** kein Einfluss der Anionen auf die Struktur der Komplexe im Kristall erkennbar.

Tabelle 10.4: Ausgewählte Strukturdaten von **V26** – **V29** im Vergleich

Komplex	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]			Koordinations- geometrie ^r
	Cu...Cu'	Cu–O [*]	Cu–N [*]	N–Cu–N	O–Cu–O'	Cu–O–Cu'	
V26a	3.008(2)	1.944	1.987	94.0(2)	78.6(2)	101.4(2)	v. q.-p.
V26b	3.032(1)	1.944	1.987	94.0(2)	78.6(2)	101.4(2)	v. q.-p.
V27	3.074(1)	1.935	1.975	96.02(11)	74.78(11)	105.22(11)	v. q.-p.
V28	2.952(4)	1.929	2.013	90.5 [*]	79.5 [*]	99.2(10)	v. t.
V29a	2.938(1)	1.942	2.037	94.95(8)	81.65(9)	98.35(8)	v. q.-p.
V29b	2.949(1)	1.932	2.034	95.07(11)	80.50(9)	99.63(9)	v. q.-p.

^{*}Mittelwert, ^rv. q.-p. = verzerrt quadratisch-planar

10.4 Bis(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Komplexe mit DPipG-Funktion

Die Reaktion verschiedener Cu(I)-Precursor-Komplexe $[\text{Cu}_m(\text{L})_n]\text{Y}_m$ ($\text{Y}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, SbF_6^- , PF_6^-) von **L4-1** mit O_2 führte zu den Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexen $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ **K20**, $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{SbF}_6)_2$ **K21** und $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ **K22**. Alle drei Komplexsalze enthalten das dinukleare Komplexkation $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ mit unterschiedlichen Anionen zum Ladungsausgleich. **K20** und **K21** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, **K22** hingegen kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Eine Zusammenfassung ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 10.5 gegeben, die Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ ist in Abbildung 10.7 am Beispiel von **K22** gezeigt.

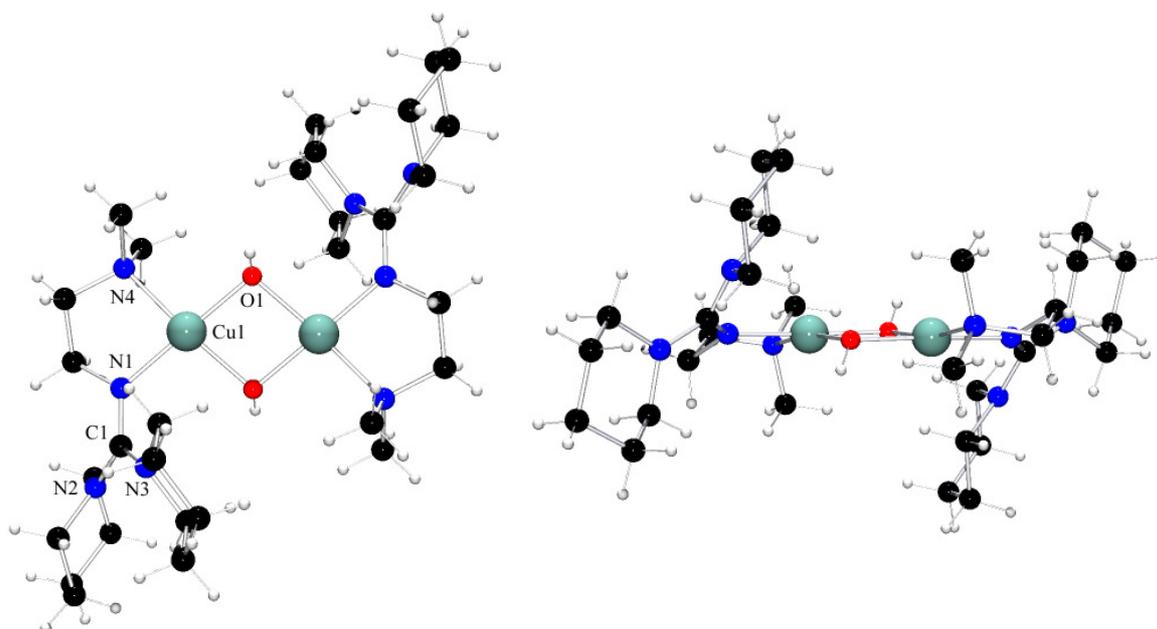


Abb. 10.7: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ in Kristallen von $[\text{Cu}_2(\text{DPipGdmae})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ **K22** (links: Frontalperspektive, rechts: Seitenansicht)

In allen drei Komplexkationen werden die Cu(II)-Ionen von einem N_2O_2 -Donorsatz verzerrt quadratisch-planar koordiniert, wobei die Chelatliganden jeweils eine *anti*-Stellung zueinander aufweisen. Die zentralen Cu_2O_2 -Kerne bilden eine planare Raute, in deren Mittelpunkt ein Inversionszentrum liegt. Die mittleren Cu–O-Bindungslängen in **K20**–**K22** (1.922 **K20**, 1.932 **K21**, 1.926 Å **K22**) weisen keine großen Unterschiede auf. Die Cu...Cu'-Abstände in **K20** und **K21** sind mit 2.942(1) und 2.952(2) Å ebenfalls annähernd gleich lang, der Cu...Cu'-Abstand in **K22** (2.921(2) Å) ist dagegen etwas kürzer. Eine ideal quadratisch-planare Koordinationsgeometrie der Cu(II)-Ionen ist auch hier aufgrund der

vorgegebenen Bisswinkel N–Cu–N von durchschnittlich 85.7° ($85.64(7)$ **K20**, $86.06(18)$ **K21**, $85.4(2)^\circ$ **K22**) und der relativ spitzen O–Cu–O-Bindungswinkel von durchschnittlich 80.6° ($80.11(7)$ **K20**, $80.38(18)$ **K21**, $81.4(2)^\circ$ **K22**) nicht möglich, sodass eine geringfügige Verzerrung auftritt. Die Verdrehung der beiden CuN_2 -Ebenen gegen die zentrale Cu_2O_2 -Ebene um 12.8 (**K20**), 9.9 (**K21**) und 11.4° (**K22**) führt außerdem zu einer minimalen Abweichung von der Planarität innerhalb der N_2CuO_2 -Einheit. Diese wird auch bei Betrachtung der Winkelsummen der Cu(II)-Ionen deutlich, da sie mit 705.5 (**K20**), 708.6 (**K21**) und 706.4° (**K22**) gegenüber dem idealtypischen Wert für eine quadratisch-planare Geometrie (720°) etwas verringert sind.

Tabelle 10.5: Ausgewählte Strukturdaten von **K20** – **K22** im Vergleich

	K20 [Cu ₂ (DPipGdmae) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	K21 [Cu ₂ (DPipGdmae) ₂ (μ -OH) ₂](SbF ₆) ₂	K22 [Cu ₂ (DPipGdmae) ₂ (μ -OH) ₂](PF ₆) ₂
<i>Bindungslängen</i> [Å]			
Cu···Cu'	2.942(1)	2.952(2)	2.921(2)
Cu–O	1.911(2)	1.926(4)	1.945(5)
Cu–O'	1.933(2)	1.938(4)	1.907(5)
Cu–N _{Imin,gua}	1.937(2)	1.949(4)	1.931(6)
Cu–N _{Amin}	2.046(2)	2.038(4)	2.041(6)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.325(3)	1.311(7)	1.315(9)
	1.357(3)	1.352(7)	1.364(9)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.364(3)	1.359(7)	1.366(9)
<i>Bindungswinkel</i> [°]			
N–Cu–N	85.64(7)	86.06(18)	85.4(2)
N _{Imin,gua} –Cu–O	99.49(7)	99.37(18)	97.7(2)
	178.60(7)	179.72(17)	177.7(2)
N _{Amin} –Cu–O	95.03(7)	94.20(17)	95.8(2)
	166.62(7)	168.83(19)	168.7(2)
O–Cu–O'	80.11(7)	80.38(19)	81.4(2)
Cu–O–Cu'	99.89(7)	99.62(17)	98.6(2)
<i>Summen der Umgebungswinkel</i> [°]			
Cu	705.5	708.6	706.4
<i>Strukturparameter</i>			
ρ	0.97	0.97	0.96
<i>Diederwinkel</i> [°]			
\angle (CuN ₂ , Cu ₂ O ₂)	12.8	9.9	11.4
\angle (C _{gua} N ₃ , CuN ₂)	40.4	41.2	46.9
\angle (N _{Amin,gua} C ₃ , C _{gua} N ₃)	32.3	38.2	34.1

Alle anderen Bindungslängen und -winkel der drei Komplexe weisen keine großen Unterschiede auf und stimmen relativ gut mit den Werten in **K12–K18** überein. Wasserstoffbrückenbindungen vom Anion zum Proton der OH-Liganden sind nur in **K21** ($F\cdots H = 2.097 \text{ \AA}$) und **K22** ($F\cdots H = 2.050 \text{ \AA}$) vorhanden. Ein wesentlicher Einfluss der verschiedenen Anionen lässt sich hier jedoch nicht beobachten.

Ein Vergleich mit den Strukturen der bekannten Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe **V20–V25** zeigt für **K20–K22** analoge Übereinstimmungen und Unterschiede wie für **K12–K18** (siehe oben).

Schlussbemerkung:

Eine Analyse der Strukturdaten bekannter Bis(μ -oxo)- und Bis(μ -hydroxo)-Komplexe ergab, dass es sich bei Verbindungen, deren Cu-O-, Cu-N- und Cu \cdots Cu-Abstände im Bereich von 1.803-1.865, 1.888-1.996 und 2.744-2.906 \AA liegen, eher um Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexe handelt, während Cu-O-, Cu-N- und Cu \cdots Cu-Abstände von 1.900-1.974, 1.931-2.088, 2.782-3.074 \AA für das Vorliegen eines Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexes sprechen (vgl. Anhang, Tab. A1-A16).

11. Kupfer-Hybridguanidinkomplexe als Typ-1-Modellsysteme und ihre Anwendung in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation

11.1 Ein Kupfer-Hybridguanidinkomplexpaar als funktionales Typ-1-Modellsystem ^[125]

In der Natur sind die „blauen“ Typ-1-Kupferproteine für Elektronentransferreaktionen, z. B. in der Elektronenübertragungskette von PSII nach PSI (Plastocyanin) oder in der Atmungskette bestimmter Bakterien (Azurin), verantwortlich. Die Typ-1-Kupferzentren in biologischen Systemen werden von einem N_2S_2 -Donorset, bestehend aus zwei Histidin-, einem Cysteinat- und einem Methionin-Rest, verzerrt tetraedrisch koordiniert. In der reduzierten Form (Cu^I) kann die Koordinationsgeometrie des Kupfers aufgrund der fest gebundenen Histidin- und Cysteinat-Reste mit annähernd trigonal-planarer Anordnung und des nur sehr schwach gebundenen Methionin-Restes (sowie eines schwach koordinierten O-Atoms in Azurin) in axialer Position auch als „3+1“-Koordination („3+1+1“-Koordination in Azurin) beschrieben werden (vgl. Kap.1.2). Die starke Abweichung von der tetraedrischen Geometrie ist hierbei auf die unterschiedlichen Vorzugskonfigurationen der beiden beteiligten Oxidationszustände des Kupfers zurückzuführen. Während vierfach koordinierte Cu(I)-Zentren eine tetraedrische Koordination durch „weiche“ Liganden (z. B. S-Liganden) bevorzugen, liegen Cu(II)-Zentren bevorzugt in einer quadratisch-planaren oder quadratisch pyramidalen Umgebung mit „harten“ Liganden (z. B. N-Liganden) vor. Die „3+1“-Koordination stellt somit eine „Zwischen-Geometrie“ (entatischer Zustand) dieser beiden Vorzugsanordnungen dar. Untersuchungen an Plastocyanin und Azurin haben gezeigt, dass sich die Struktur des Kupferzentrums beim Wechsel des Oxidationszustandes nur geringfügig

ändert, wodurch die Elektronenübertragung erleichtert wird.^[1,2,195-198] Während das elektrochemische Verhalten der Typ-1-Kupferzentren (Redoxpotential Cu^{II} : 184-1000 mV vs. NHE)^[197,199] hauptsächlich vom koordinierenden Ligandendonorset und dessen Anordnung um das Kupferzentrum beeinflusst wird,^[197,200,201b,202] sind die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften (vgl. Kap. 1.2.2, Tab. 1.1) vor allem auf den Cysteinat-Liganden zurückzuführen.^[1,2,197,199,202,203]

In den letzten 30 Jahren wurde zwar eine Vielzahl von Modellkomplexen für Typ-1-Kupferzentren auf Basis von stickstoff-, thiolat- und thioetherhaltigen Ligandensystemen synthetisiert, biologisch relevant ist jedoch nur ein geringer Teil davon. Die bisher bekannten biomimetischen Modellkomplexe zeigen entweder ähnliche strukturelle, spektroskopische und magnetochemische Eigenschaften^[43,204,205] wie die Typ-1-Kupferzentren oder sie weisen vergleichbare Cu^{II} -Redoxpotentiale aber nur bedingt strukturelle Gemeinsamkeiten mit den natürlichen Systemen auf.^[197,200,201,207,209c,211,212] Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurde jedoch noch kein Modellsystem beschrieben, das alle Merkmale der biologischen Systeme (Struktur, Spektroskopie, Magnetochemie, Redoxchemie) reproduziert. Die Entwicklung von Modellkomplexen mit biologisch relevanter Struktur und der typischen spektroskopischen Signatur gestaltet sich aufgrund der Tendenz des Thiolats, unter Reduktion von $\text{Cu}(\text{II})$ zum Disulfid zu reagieren ($2 \text{Cu}(\text{II})\text{-SR} \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{I}) + \text{RS-SR}$)^[1,2,201b], schwierig und konnte nur in wenigen Fällen realisiert werden. Die Modellierung der elektrochemischen Eigenschaften von Typ-1-Kupferproteinen ist dagegen weniger problematisch, da man hierbei nicht auf thiolathaltige Ligandensysteme beschränkt ist, sondern auch auf reine Stickstoffliganden zurückgreifen kann. Die hierfür verwendeten Ligandensysteme sollten dabei so beschaffen sein, dass sie das Kupferzentrum in unterschiedlichen Oxidationszuständen stabilisieren können und es in eine Koordinationsgeometrie „zwingen“, die sich zwischen der tetraedrischen und der quadratisch-planaren Geometrie befindet, um zu gewährleisten, dass die strukturellen Umbildungen bei einer Änderung der Oxidationsstufe minimal sind.

Modellkomplexe mit verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie auf Basis tripodaler, tetradentater sowie chelatartig koordinierender N_2S_2 - oder N_4 -Liganden wurden bereits mehrfach beschrieben.^[197,200,201b,202,203b] Des Weiteren haben Untersuchungen an CuN_2S_2 -Systemen ergeben, dass das Redoxpotential des Kupfers vom Diederwinkel zwischen den koordinierenden Chelatliganden beeinflusst wird.^[208] Für die CuN_4 -Systeme konnte solch ein Einfluss ebenfalls bestätigt werden, was darauf hindeutet, dass nicht die Anwesenheit

von S-Donorliganden in der Koordinationssphäre des Kupfers, sondern vielmehr die Geometrie der Ligandenumgebung für das Erreichen hoher Redoxpotentiale entscheidend ist.^[207]

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein weiterer Modellkomplex in seiner reduzierten und oxidierten Form ($[\text{Cu}^{\text{n}+}(\text{TMGqu})_2]\text{Y}_n$, $\text{Y}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{PF}_6^-, n = 1, 2$) untersucht. Der hierfür verwendete aromatische Ligand TMGqu (1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin) weist dabei zwei koordinierende N-Atome mit unterschiedlich starkem Donorcharakter auf. Während das Guanidin-N-Atom als „harter“ Donor fungiert, besitzt das N-Atom des starren Chinolin-Gerüsts (N_{qu}) eher einen „weichen“ Donorcharakter. Das Kupferzentrum des resultierenden Bischelat-Komplexes wird somit – in Analogie zu den Typ-1-Kupferzentren – von zwei „harten“ und zwei „weichen“ Donoren umgeben. Bemerkenswert ist, dass die sich daraus ergebenden verzerrt tetraedrisch koordinierten Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe in ihrer Struktur kaum unterscheiden. Aufgrund seiner koordinativen und elektronischen Eigenschaften stellt der TMGqu-Ligand somit ein geeignetes Ligandensystem zur Synthese von Modellkomplexen für redoxaktive Typ-1 Kupfer-Zentren dar.

11.2 Synthese von redoxaktiven Kupfer-Hybridguanidinkomplexen

Die Cu(I)-Bischelat-Komplexe wurden durch Umsetzung von TMGqu mit wasserfreiem $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$ bzw. $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ in absolutem MeCN oder THF in Ausbeuten von 95-97 % erhalten. Die entsprechenden Cu(II)-Komplexe ließen sich aus den *in situ* hergestellten Cu(I)-Komplexlösungen durch Reaktion mit Ferrocenium-Hexafluorophosphat in Ausbeuten von 90-96 % gewinnen. Die Komplexe $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2](\text{PF}_6)$ (**K23**), $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**K24**) und $[\text{Cu}(\text{TMGqu})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**K26**) konnten zudem als einkristalline Produkte isoliert werden.

Die Cu(I)-Komplexe **K23** und **K24** kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe Pbma bzw. Cmcm , wobei in **K23** zwei Komplex-Kationen und deren assoziierte Anionen in einer asymmetrischen Einheit enthalten sind. Der Cu(II)-Komplex **K26** kristallisiert dagegen monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Die Molekülstrukturen der Komplex-Kationen sind in Abb. 11.1 gezeigt, die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst.

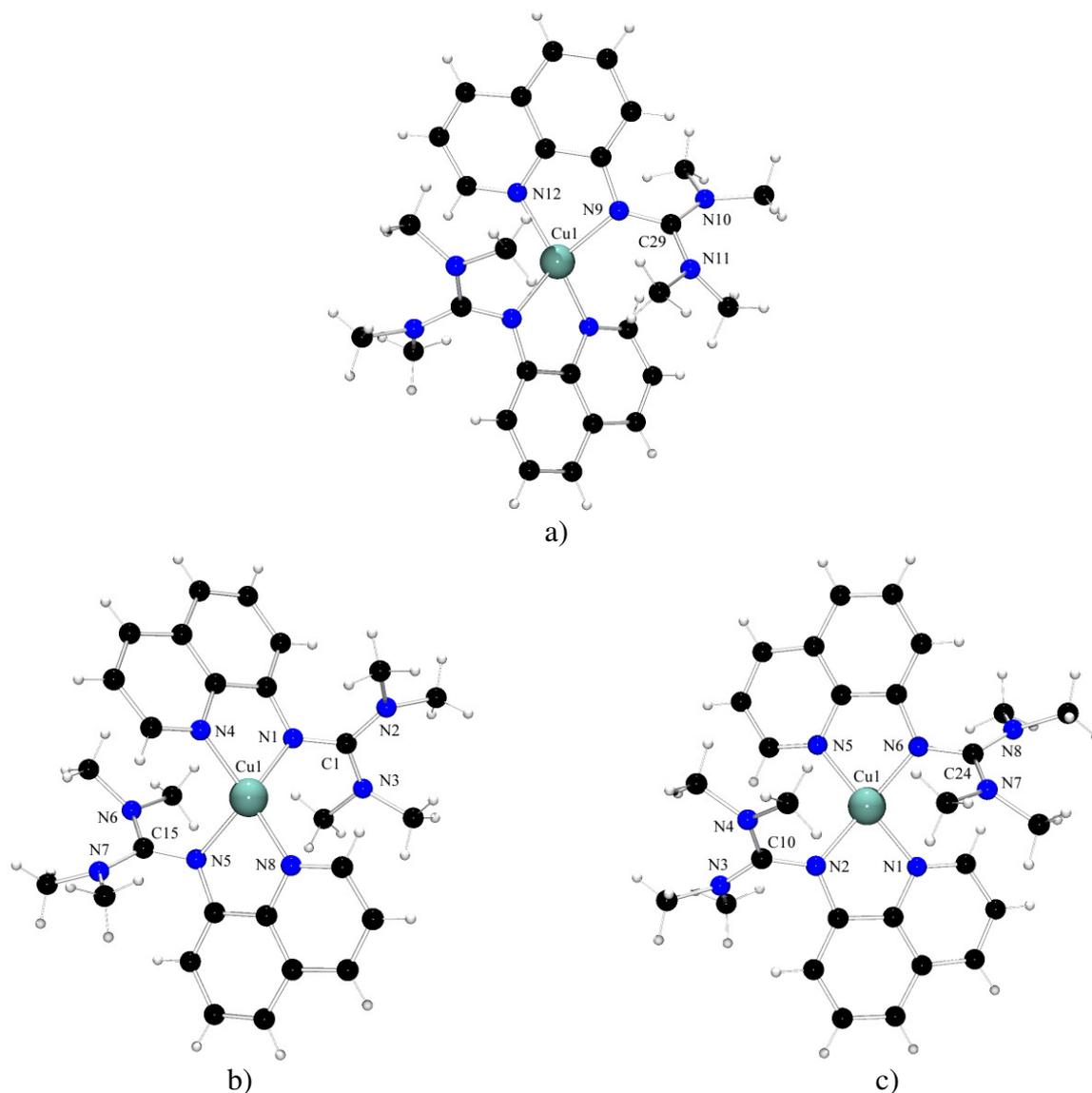


Abb. 11.1: Molekülstruktur des Komplex-Kations $[\text{Cu}(\text{TMGu})_2]^+$ in Kristallen von a) **K23**, b) **K24** und c) des Komplex-Dikations $[\text{Cu}(\text{TMGu})_2]^{2+}$ in Kristallen von **K26**

Die Kupferzentren der drei Komplexe werden jeweils von zwei TMGu-Chelatliganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die $\text{Cu}-\text{N}_{\text{Imin, gua}}$ - und $\text{Cu}-\text{N}_{\text{qu}}$ -Abstände in den Cu(I)-Komplexen **K23** und **K24** (2.077(3), 1.999(3) bzw. 2.089(av), 1.991(av) Å) weisen keine signifikanten Unterschiede auf, demgegenüber sind die entsprechenden Bindungslängen im Cu(II)-Komplex **K26** wie erwartet leicht verkürzt (1.962(av), 1.976(av) Å). Auffällig ist, dass die $\text{Cu}-\text{N}_{\text{Imin, gua}}$ - und $\text{Cu}-\text{N}_{\text{qu}}$ -Bindungen in **K26** annähernd gleich lang sind, während sie sich in **K23** und **K24** unterscheiden. Interessant ist zudem, dass die $\text{Cu}-\text{N}_{\text{Imin, gua}}$ -Bindung in **K23** und **K24** die längere der beiden $\text{Cu}-\text{N}$ -Bindungen darstellt, in den Cu(I)-Komplexen mit aliphatischen Hybridguanidinliganden konnte bisher stets der umgekehrte

Fall beobachtet werden. Des Weiteren fällt auf, dass in **K26** eine Nivellierung der $C_{gua}-N_{Imin,gua}$ - und $C_{gua}-N_{Amin,gua}$ -Bindungslängen ($\rho = 1.00$) und damit eine vollständige Ladungsdelokalisierung innerhalb der Guanidinfunktion vorliegt, die bei **K23** ($\rho = 0.97$) und **K24** ($\rho = 0.98$) in dem Maße nicht auftritt. Die N–Cu–N-Bisswinkel in **K23** und **K24** sind identisch (82.1(1) und 81.9(av)°), während der Bisswinkel in **K26** (83.62(av)°) im Vergleich dazu leicht aufgeweitet ist. Die Abweichungen der Bisswinkel in **K23**, **K24** und **K26** vom idealtypischen Wert eines Tetraeders (109.47°) haben eine Verzerrung der tetraedrischen Koordinationsgeometrie zur Folge, die sich auch in den Winkelsummen für das Kupferzentrum (665.1 (**K23**), 663.9 (**K24**), 677.6 (**K26**) vs. 656.8° (idealer Tetraeder)) bemerkbar macht.

 Tabelle 11.1: Ausgewählte Strukturdaten von **K23**, **K24** und **K26**

	K23 [Cu(TM _G qu) ₂](PF ₆)	K24 [Cu(TM _G qu) ₂](CF ₃ SO ₃)	K26 [Cu(TM _G qu) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu–N _{Imin,gua}	2.077(3)	2.089(av)	1.962(av)
Cu–N _{qu}	1.999(3)	1.991(av)	1.976(av)
C _{gua} –N _{Imin,gua}	1.323(4)	1.323(av)	1.346(av)
C _{gua} –N _{Amin,gua}	1.356(5)	1.356(av)	1.342(av)
	1.362(5)	1.358(av)	1.344(av)
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N–Cu–N	82.1(1)	81.91(av)	83.62(av)
<i>Summen der Umgebungswinkel [°]</i>			
Cu	665.1	663.9	677.6
<i>Strukturparameter</i>			
ρ	0.97	0.98(av)	1.00(av)
<i>Torsionswinkel [°]</i>			
$\angle (C_{gua}N_3, CuN_2)$	55.0	54.1(av)	50.8(av)
$\angle (N_{Amin}C_3, C_{gua}N_3)$	27.8(av)	29.6(av)	29.8(av)
$\angle (CuN_2, CuN'_2)$	64.7	68.0	42.5

Die Torsionswinkel für die Verdrehungen der $C_{gua}N_3$ - gegen die CuN_2 - und der $N_{Amin}C_3$ - gegen die $C_{gua}N_3$ -Ebene weisen innerhalb der drei Komplexe keine größeren Unterschiede auf (vgl. Tab. 11.1). Die Winkel zwischen den beiden CuN_2 -Ebenen ändern sich beim Wechsel der Oxidationsstufe des Kupfers jedoch deutlich. Während die Cu(I)-Komplexe mit einem Ebenenwinkel von 64.7 (**K23**) bzw. 68.0° (**K24**) noch eindeutig der tetraedri-

schen Koordinationsgeometrie zuzuordnen sind, liegt die Koordinationsgeometrie in **K26** mit einem Diederwinkel von 42.5° genau zwischen tetraedrisch und quadratisch-planar (idealtypischer Wert: tetraedrisch = 90° , quadratisch-planar = 0°).

Andere Kupfer-Bischelatkomplexe mit einer 8-Aminochinolin-Einheit im Liganden weisen ähnliche Cu–N-Bindungslängen auf (Cu^I: 1.993–2.111, Cu^{II}: 1.884–2.001 Å) und N–Cu–N-Bisswinkel (Cu^I: $81.1(av)$, Cu^{II}: 82.4 – 83.7°) wie **K23**, **K24** und **K26** (vgl. Tab. 11.1).^[213–215] Ebenso sind die Cu–N-Abstände und N–Cu–N-Bindungswinkel der Komplexe **K23**, **K24** und **K26** (vgl. Tab. 11.1) mit denen anderer Typ 1-Modellkomplexe, die ein N₄-Donorset enthalten, vergleichbar (Cu^I: 2.001–2.192 Å, 80.6 – 121.6° , Cu^{II}: 1.941–2.205 Å, 77.5 – 143.2°).^[206c,207,209,210]

Die Komplexe **K24** und **K26** wurden zudem mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie (*Dr. W. Meyer-Klaucke, EMBL Hamburg*) untersucht. Dazu wurden die Lösungen der Komplexe in 25 µL-EXAFS-Küvetten gefüllt, in flüssigem Stickstoff eingefroren und nachfolgend bei 20 K vermessen. Die aus den EXAFS-Daten erhaltenen Cu–N-Bindungslängen (vgl. Abb. 11.2) bestätigen, dass die beiden Kupferkomplexe auch in Lösung eine annähernd gleiche Struktur aufweisen und der Wechsel des Oxidationszustandes somit nur eine geringfügige Änderung der geometrischen Parameter zur Folge hat.

Die gemessenen Kupferabsorptionskanten weisen einen Energieunterschied von 1 eV (Energie der halben Kantenhöhe: 8988.82 (**K24**), 8989.83 eV (**K26**)) auf, was bei Kupfer ein typischer Wert für einen Oxidationsstufenunterschied von 1 ist.

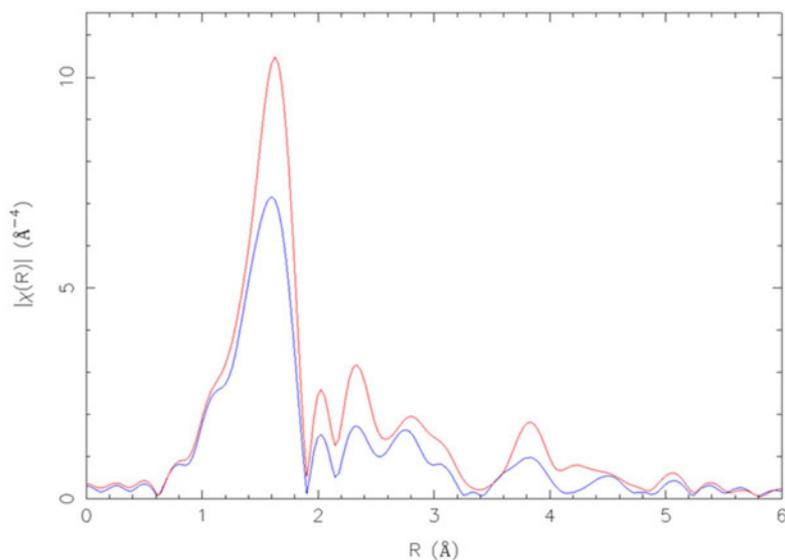


Abb. 11.2: Fouriertransformierte Feinstruktur (noch nicht phasenkorrigierte Daten) von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{TMGqu})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (blau) und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMGqu})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (rot)

Bisher sind nur wenige Modellkomplexe bekannt, bei denen die Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe ähnliche Koordinationsgeometrien aufweisen ($E_{1/2} = 0.35\text{-}0.53\text{ V vs. NHE}$).^[207,209] Häufig geht der Wechsel des Oxidationszustandes mit einem Wechsel der Koordinationszahl einher (Cu(I): KZ = 4, Cu(II): KZ = 5, $E_{1/2} = 0.72$ bis $\sim 1\text{ V vs. NHE}$).^[201,206b,c,210,212]

Das elektrochemische Verhalten der Cu(I)- und Cu(II)-Hybridguanidinkomplexe wurde mittels cyclovoltammetrischer Messungen (*P. Höfer, MPI Mülheim*) an den Kupfer-Komplexen $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{TMGqu})_2](\text{PF}_6)$ (**K23**) und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMGqu})_2](\text{PF}_6)_2$ (**K25**) untersucht. Das erhaltene Cyclovoltammogramm von **K23** (CH_2Cl_2 , $c_{\text{Komplex}}: 0.001\text{ mol/L}$, $c_{\text{Leitsalz}}: 0.2\text{ mol/L}$, interner Standard: Ferrocen) zeigt ein Peakpaar ($E_{\text{P}}^{\text{Ox}}: 0.369$, $E_{\text{P}}^{\text{Red}}: 0.282\text{ V vs. NHE}$), dessen Potentiale unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit sind und einen Peakabstand von $\Delta E = 87\text{ mV}$ aufweisen. Das Redoxpotential dieses $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergangs beträgt $E_{1/2} = 0.33\text{ V vs. NHE}$. Der korrespondierende Cu(II)-Komplex **K25** wird beim gleichen Potential reduziert (Abb. 11.3) und zeigt ebenfalls keine Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Scanrate. Da dieses Verhalten einen reversiblen Elektronentransfer nahe legt, wurden Square-Wave-Voltammetrie-Messungen (Abb. 11.3) durchgeführt, die einen reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Redoxübergang bestätigten. Zudem deuten die Square-Wave-Voltammogramme beider Komplexe auf einen zweiten sehr schwach ausgeprägten reversiblen Redoxübergang bei $E_{1/2} = 0.70\text{ V vs. NHE}$ hin. Des Weiteren geht aus dem Cyclovoltammogramm von **K23** ein oxidativer Übergang bei $E_{1/2} = 1.53\text{ V vs. NHE}$ mit einer sehr großen Peaktrennung ($\Delta E = 410\text{ mV}$) hervor, der auch bei **K25** auftritt und vermutlich auf eine Ligandenoxidation zurückzuführen ist.

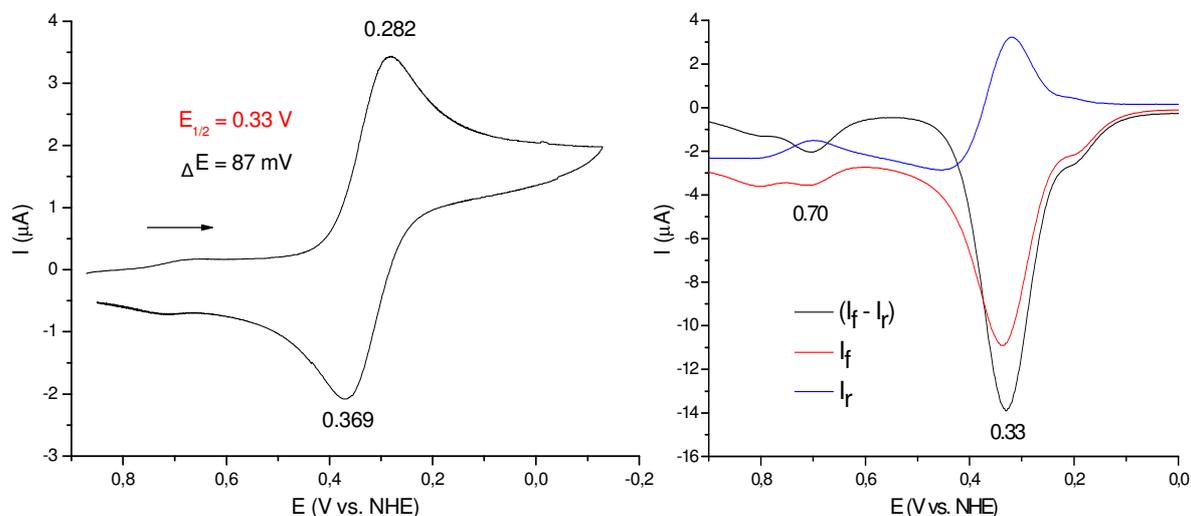


Abb. 11.3: links: Cyclovoltammogramm von **K25** (RT, CH_2Cl_2 , $v_s = 100\text{ mV/s}$), rechts: Square-Wave-Voltammogramm von **K23**

Das positive Redoxpotential für das $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{TMGqu})_2]^{+/2+}$ -System ($E_{1/2} = 0.33 \text{ V vs. NHE}$) stimmt gut mit den Werten der beiden anderen bekannten CuN_4 -Systeme mit invarianter Koordinationszahl ($E_{1/2} = 0.35^{[209c]}$ und $0.53 \text{ V}^{[207]}$ vs. NHE) überein und liegt im Bereich der biologischen Typ 1-Kupferzentren ($0.2 - 1.0 \text{ V vs. NHE}$). **K23** und **K25** stellen somit ein geeignetes Modellsystem zur Imitierung der elektrochemischen Eigenschaften von Typ-1-Kupferzentren dar, da sie sich durch eine Ein-Elektronenübertragung reversibel ineinander überführen lassen und die damit einhergehende Änderung der Oxidationsstufe nur mit geringfügigen strukturellen Umbildungen verbunden ist, was den Elektronenübergang erleichtert.

11.3 Kupfer-Hybridguanidinkomplexe in Atomtransfer-Radikalpolymerisation^[106, 216, 224]

Kupferkomplexe stellen von allen Übergangsmetallkomplexen der Gruppen 6-11 die effizientesten und am besten untersuchten Katalysatorsysteme für die Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) dar. Kupfer tritt bevorzugt in den Oxidationszuständen +1 und +2 auf und zeigt außerdem eine hohe Affinität zu Halogeniden.^[5] Damit bietet es ideale Voraussetzungen, um in Form seines Cu(I)-Komplexes als Mediator für den Transfer eines Halogenatoms X zwischen der aktiven und der schlafenden Spezies zu fungieren (vgl. Kap. 1.3).^[40] Bei der schlafenden Spezies handelt es sich meist um ein Alkyl- oder Arylhalogenid, das durch einen Atomtransfer auf den Cu(I)-Komplex in die aktive Spezies übergeht, wobei gleichzeitig der entsprechende Cu(II)-Komplex generiert wird (Abb. 11.4). Bei der ATRP handelt es sich um eine dynamische Gleichgewichtsreaktion, deren Gleichgewichtslage vom verwendeten Katalysator abhängt, da dieser die Dynamik des Austausches zwischen aktiver und schlafender Spezies maßgeblich beeinflusst.^[217, 218] Liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der schlafenden Cu(I)-Spezies ($k_{\text{act}} \ll k_{\text{deact}}$), so werden die Abbruchreaktionen wie die unerwünschte Radikalkombination oder -übertragung zurückgedrängt.

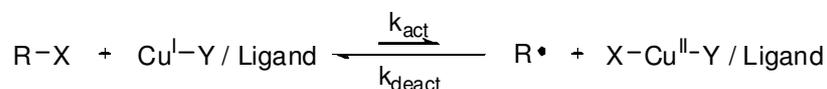


Abbildung 11.4: Dynamisches Gleichgewicht der ATRP

Der Katalysator besitzt damit eine Schlüsselfunktion in der Kontrolle der Polymerisation und stellt die wichtigste Komponente in dem Mehrkomponentensystem (Monomer, Initiator, Katalysator, evtl. Additive) der ATRP dar. Die als Katalysatoren verwendeten Kupferkomplexe sollten deshalb außer den beiden oben genannten Voraussetzungen noch folgende Eigenschaften mitbringen:

- die Koordinationssphäre des Metalls sollte für die Koordination eines zusätzlichen Halogenliganden um die Koordinationszahl 1 erweiterbar sein,
- der Ligand sollte das Metallzentrum stark genug komplexieren, um Kupfer in beiden Oxidationszuständen stabilisieren zu können, und
- das resultierende Cu(II)-Zentrum sollte die wachsenden Ketten schnell zur schlafenden Spezies deaktivieren, d. h. der Komplex sollte ein hohes Redox-Potential aufweisen.

Aufgrund der herausragenden Stellung des Katalysatorkomplexes in der ATRP spielt das Ligandendesign hierbei ebenfalls eine wichtige Rolle, da die Stärke der Donorfunktion, die Zähigkeit und die Ligandengeometrie die Koordinationsumgebung der Komplexe und damit auch deren Redoxpotential entscheidend beeinflussen. Über das Einstellen des Redox-Potentials lässt sich wiederum die Reaktivität und Dynamik des Atomtransfers steuern, weshalb die elektronischen und sterischen Effekte der Liganden für die Synthese von effektiven ATRP-Katalysatoren ausschlaggebend sind.^[217,218]

In der kupferkatalysierten ATRP werden zur Stabilisierung der Aktivatorkomplexe häufig polyfunktionalisierte N-Donorliganden verwendet.^[218,219] Diese Ligandensysteme müssen dabei so beschaffen sein, dass sie sich auf die unterschiedlichen Vorzugskonfigurationen der beteiligten Cu(I)- und Cu(II)-Zentren einstellen können. In den letzten Jahren wurde bereits eine Vielzahl zwei-, drei- und vierzähliger N-Donorliganden entwickelt, die diesem Anspruch genügen. Die resultierenden Cu(I)-Komplexe weisen dabei meist eine tetraedrisch bis quadratisch-planare N_4 - bzw. N_3X -Geometrie ($X^- = (\text{Pseudo})\text{Halogen}$) auf, während die korrespondierenden Cu(II)-Komplexe (Deaktivator-Komplexe) einen Liganden mehr in ihrer Koordinationssphäre (N_4X - bzw. N_3X_2 -Umgebung) und damit eine trigonal-pyramidale Geometrie aufweisen.^[5,217] Ist die Deaktivator-Konzentration erhöht, sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit, dafür verbessert sich jedoch die Polymerisationskontrolle. Demzufolge bedeutet eine bessere Stabilisierung der Cu(II)-Spezies durch die Liganden

auch eine bessere Kontrolle über die Polymerisation.^[220] Weitere Faktoren, über die sich die ATRP beeinflussen lässt, stellen die jeweils vorliegenden Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration, Löslichkeit des Komplexes) dar.^[221]

Der Einsatz von Guanidinliganden in der ATRP wurde in der Literatur erstmals von Tamm et al. und Coles et al. beschrieben. Während sich die ATRP von Styrol mit den Bis(imidazol-2-imin)-Systemen von Tamm im kontrollierten Bereich durchführen ließ,^[161] erwiesen sich die bityklischen Guanidinsysteme von Coles in der ATRP von MMA als ungeeignet.^[222]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatorsysteme auf Basis von Hybridguanidinliganden in der ATRP von Styrol untersucht (*O. Bienemann, TU Dortmund*). Dabei wurde der Katalysatorkomplex *in situ* aus CuCl und dem entsprechenden Ligand hergestellt und seine Eigenschaften als Polymerisationskatalysator getestet. Um die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurde sowohl im Bulk als auch in Lösung polymerisiert, wobei sich die Lösungsmittelvariation dabei auf Toluol und Acetonitril sowie deren Gemisch beschränkte. Die Reaktionstemperatur betrug 70, 110 oder 130 °C, alle weiteren Reaktionsbedingungen wurden konstant gehalten. Als Initiator diente 1-Chlorphenylethan (1-PECl), das Verhältnis Styrol/Initiator/Kupfersalz/Ligand betrug 100:1:1:2. Das hergestellte Polystyrol wurde anschließend mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (*A. Döring, Universität Paderborn*) auf seine Molmassenverteilung untersucht. Der Umsatz wurde, sofern möglich, gravimetrisch bestimmt.

Kontrollierte Polymerisationsbedingungen liegen vor, wenn die mittlere Molmasse (M_n) ungefähr der „theoretischen“ Molmasse ($M_{n,th}$, Gleichung (1)) entspricht und die Polydispersitäten (M_w/M_n bedeutet: massengemittelte Molmasse/zahlangemittelte Molmasse) im Bereich von 1.5 bis 1.0 liegen.

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot M_M \cdot U \quad (15)$$

$M_{n,th}$: theoretische Molmasse, $[M]_0$: Monomerkonzentration, $[I]_0$: Initiatorkonzentration, M_M : Molmasse des Monomers, U : Umsatz^[223]

Da der Cu(I)-Komplex von TMGqu (vgl. Kap. 11.1) die Fähigkeit zum reversiblen Elektronentransfer sowie eine günstige Koordinationsgeometrie (verzerrt tetraedrisch) besitzt, liegt es nahe, dieses System auch in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP), bei der

der Elektronentransfer mit dem Transfer eines Halogenatoms einhergeht, einzusetzen.^[106] Zum Vergleich mit aliphatischen Hybridguanidinen sowie mit Bisguanidinen wurden des Weiteren auch die Cu(I)-Komplexe DMEGdⁱpae (**L1-5**), TMGdⁱpae (**L2-5**), TMGdmae (**L2-1**), TMGdmap (**L2-2**), DMEG₂e und TMG₂e bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (s. o.) auf ihre Anwendbarkeit als Katalysatorsystem in der ATRP getestet. Die besten Ergebnisse sind in Tabelle 11.2 zusammengestellt.

Wie aus Tabelle 11.2 ersichtlich, kann durch Verwendung des Cu(I)-Komplexes von TMGqu^[106,216] eine sehr gute Kontrolle der Polymerisation erreicht werden. Sowohl die Polydispersität (1.15) als auch die mittlere Molmasse deuten auf eine stark kontrollierte Atomtransfer-Radikalpolymerisation hin, die zudem hervorragende Ausbeuten ermöglicht. Kinetische Studien zur Reaktionskontrolle (Abb. 11.4) haben die kontrollierte Reaktion ebenfalls bestätigt, da sich sowohl für die Reaktion im Bulk (ohne Lösungsmittel) als auch für die Reaktion in Lösung (0.5 ml MeCN + 0.5 ml Toluol) eine Reaktionskinetik 1. Ordnung ergibt, was bedeutet, dass die Konzentration an aktiver Spezies während der Reaktion konstant bleibt. Wie in Kapitel 8.1 beschrieben, weisen sowohl der Cu(I)- als auch der Cu(II)-Komplex von TMGqu zwei koordinierende Liganden am Metallzentrum auf, die das Kupfer verzerrt tetraedrisch umgeben. Bei Verwendung von koordinierenden Anionen zur Ladungskompensation ist zudem eine zusätzliche Koordination des Anions an das Cu(II)-Zentrum möglich,^[106] wodurch die notwendigen Voraussetzungen für einen Halogen-transfer erfüllt sind. Somit stellt das TMGqu-System für die ATRP ein geeignetes Katalysatorsystem dar.

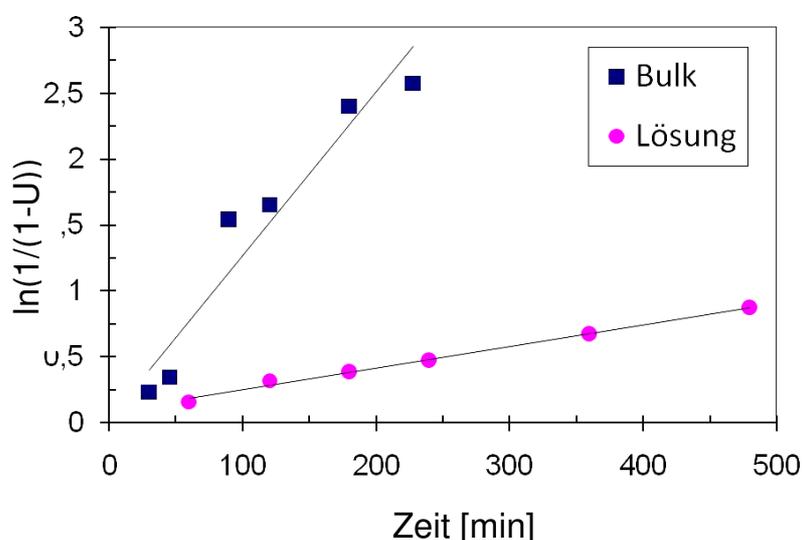


Abb. 11.4: Studie zur Reaktionskontrolle, logarithmische Auftragung von $1/(1-U)$ vs. t

Im Gegensatz dazu bilden die getesteten Hybridguanidinliganden keine verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder mit dem Kupferzentrum aus (vgl. Kap. 5). Zudem wird der Chlorid-Ligand in den Cu(I)-Komplexen von DMEGdⁱpae und TMGdⁱpae aufgrund des schwachen Amin-Donors unter Bildung einer trigonal-planaren Struktur relativ stark an das Cu(I)-Zentrum gebunden. Aufgrund der trigonal-planaren Struktur und des schwachen N-Donorcharakters der Amin-Funktion würde sich bei einem Halogentransfer eine quadratisch-planare Cu(II)-Spezies mit zwei stark gebundenen Chloridionen bilden, was eine Weiterreaktion unter Ausbildung des Aktivator-Komplexes stark erschweren würde. Diese Annahme stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Wie aus Tabelle 11.2 ersichtlich ist, lassen sich bei keinem der untersuchten aliphatischen Hybridguanidinsysteme kontrollierte Polymerisationsbedingungen einstellen, lediglich die Polymerisation mit TMGdⁱpae als Ligand kommt, was die Polydispersität betrifft, annähernd an den kontrollierten Bereich heran.

Beim Vergleich der aliphatischen Hybridguanidin-Systeme mit TMG-Funktion fällt auf, dass sich die Polydispersität zwar mit zunehmendem sterischen Anspruch der Amin-Funktion verbessert, dies jedoch eine Abnahme des Umsatzes zur Folge hat. Die Variation der Spacer-Einheit von C₂ nach C₃ (TMGdmae → TMGdmap) führt zu keiner signifikanten Änderung der Polydispersität, aber zu einer Verringerung des Umsatzes sowie zu einer etwas schlechteren Kontrolle im Hinblick auf die mittlere Molmasse, da diese für TMGdmap (M_n = 169000 g/mol) die theoretisch mögliche Molmasse (max. 10400 g/mol, bei vollständiger Initiierung und vollständigem Umsatz) übersteigt. Auffällig ist, dass von den getesteten Komplexsystemen mit aliphatischen Hybridguanidinliganden nur die mittlere Molmasse des TMGdmae-Systems unterhalb der theoretisch möglichen Molmasse liegt. Demzufolge findet nur bei diesem System eine nahezu vollständige Initiierung statt. Die Änderung der Guanidin-Funktion von TMG nach DMEG führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Polydispersität, wie auch für die entsprechenden Bisguanidin-Komplexe der Liganden DMEG_{2e} und TMG_{2e} (vgl. Tab. 11.2) gefunden wurde.^[224] Dies deutet darauf hin, dass Ligandensysteme mit flexibler, sterisch weniger anspruchsvoller Guanidin-Einheit eine bessere Polymerisationskontrolle ermöglichen als die mit unflexibler Guanidin-Funktion und ähnlichem sterischen Anspruch. Ebenso scheinen Liganden mit zwei starken N-Donoren (Bisguanidine vs. Hybridguanidine, vgl. Tab. 11.2) die Reaktionskontrolle zu verbessern, da die mittleren Molmassen für DMEG_{2e} bzw. TMG_{2e} (M_n = 2100 bzw. 7900 g/mol) unterhalb der theoretisch möglichen Molmassen (4680 bzw. 8320

g/mol) liegen. Während das TMG₂e-System bereits den Anforderungen der ATRP genügt, verläuft die Polymerisation mit Kupfer-Komplexen von DMEG₂e und den aliphatischen Hybridguanidinliganden unter den gewählten Bedingungen wenig kontrolliert, da (mit Ausnahme von TMGd_{mae}) stets Polymere mit zu hohen mittleren Molmassen und breiter Molmassenverteilung (Polydispersität > 1.5, Ausnahme: TMGdⁱ_{pae}) entstehen.

Tabelle 11.2: Zusammenstellung der Ergebnisse bei den jeweils besten Reaktionsbedingungen für die Polymerisation mit TMG_{qu}, DMEGdⁱ_{pae}, TMGdⁱ_{pae}, TMGd_{mae}, TMGd_{map}, DMEG₂e und TMG₂e als Ligand.

Ligand	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	$\frac{M_w}{M_n}$
TMG _{qu}	0,5 ml MeCN + 0,5 ml Toluol	130	18.5	98	8100	1.15
DMEGd ⁱ _{pae}	5 ml MeCN + 5 ml Toluol	130	24	89	18000	1.75
TMGd ⁱ _{pae}	10 ml MeCN	130	4	23	24000	1.52
	5 ml MeCN + 5 ml Toluol	130	4	26	27000	1.54
TMGd _{mae}	5 ml MeCN + 5 ml Toluol	130	4	67	7800	1.69
	5 ml MeCN + 5 ml Toluol	130	24	99	9200	1.66
TMGd _{map}	5 ml MeCN + 5 ml Toluol	130	4	40	16900	1.62
DMEG ₂ e	1.1 ml MeCN	70	16	45	2100	1.69
TMG ₂ e	1.1 ml MeCN	70	16	80	7900	1.44

12. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von funktionalen Modellsystemen für Tyrosinase, die eine selektive *o*-Hydroxylierung von phenolischen Substraten ermöglichen.

Die Synthese der Modellkomplexe erfolgte hierbei auf Basis einer neuartigen Ligandenklasse, den Guanidin-Amin-Hybriden, die den starken σ -Donorcharakter der Guanidine mit dem geringen Raumbedarf der Amine kombinieren und so in der Lage sind, reaktive Cu_2O_2 -Spezies zu stabilisieren, ohne das aktive Zentrum sterisch abzuschirmen. Dazu wurde im ersten Teil dieser Arbeit zunächst eine Ligandenbibliothek (Abb. 12.1) aus 26 aliphatischen Guanidin-Amin-Hybriden (siehe Klapptafel „Ligandenbibliothek“) aufgebaut, wobei sowohl die Spacer-Einheit als auch die Substituenten der Guanidin- und Amin-Funktion variiert wurden, um ein möglichst breites Spektrum an Liganden mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften zu erhalten. Die resultierenden Guanidin-Amin-Hybride wurden im weiteren Verlauf der Arbeit auf ihre Komplexeigenschaften gegenüber einwertigem Kupfer untersucht, wobei acht Cu(I)-Komplexe (**K1-K8**)^s in kristalliner Form isoliert werden konnten, die sich aufgrund ihrer strukturellen Merkmale in 4 Struktur motive unterteilen ließen. Der Einsatz von Liganden mit sterisch wenig anspruchsvoller Guanidin-Funktion (TMG, DMEG) führte dabei in Anwesenheit koordinierender Anionen zu mononuklearen Cu(I)-Komplexen mit trigonal-planarer Koordinationsgeometrie (**K1-K4**)^s, während sich bei Verwendung nicht-koordinierender Anionen bevorzugt mononukleare Bis(chelat)-Komplexe mit verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie (Ethylen-Spacer, **K5**)^s bzw. dinukleare Heterozyklen mit linearer Koordination des Kupfers (Propylen-Spacer, **K8**)^s bildeten. Im Fall von Liganden mit

^s siehe Klapptafel „strukturell charakterisierte Kupferkomplexe“

sterisch anspruchsvollen Guanidin-Funktionen (DPipG), wurden in Anwesenheit koordinierender Halogenid-Ionen dinukleare halogenverbrückte Cu(I)-Komplexe mit verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie des Kupfers (**K6**, **K7**)^s beobachtet. Eine Ausnahme stellte hierbei der Cu(I)-Komplex von TMGdmap dar, bei dem die mononukleare trigonal-planare und die dinukleare Iod-verbrückte Form nebeneinander in einer asymmetrischen Zelle vorlagen. Beim Vergleich der trigonal-planaren Cu(I)-Komplexe fiel auf, dass die Donorstärke der Amin-Funktion bei sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten, wie Isopropyl-Gruppen, deutlich abgeschwächt war, was durch eine stärkere Bindung zum Halogen-Liganden kompensiert wurde. Im Fall eines stark koordinierenden Anions wie Cl⁻ führte dies schließlich zu einer Verschiebung der trigonal-planaren Koordinationsgeometrie in Richtung einer „T-förmigen“ 2+1-Koordination (**V2**).

Nachfolgend wurden die Cu(I)-Precursor-Komplexe UV/Vis-spektroskopisch auf ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung untersucht. Hierbei zeigte sich, dass alle Cu(I)-Precursoren mit Ligandensystemen, die eine *dmap*- und *deap*-Funktion aufweisen, in der Lage sind, bei tiefen Temperaturen molekularen Sauerstoff unter Bildung einer Bis(μ -oxo)-Spezies (λ_{max} ~300 bzw. ~400 nm, $\epsilon = 12\text{-}27$ bzw. $7\text{-}18 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu stabilisieren. Für TMGdmap konnte die Bildung einer O-Kern-Spezies mithilfe von EXAFS-Experimenten und theoretischen Untersuchungen eindeutig belegt werden.

Die Ursache für die charakteristischen Seitenbande bei 450 nm, die in allen hybridguanidin-stabilisierten Cu₂O₂-Komplexen auftritt, konnte im Rahmen dieser Arbeit mithilfe von DFT-Studien geklärt werden, wobei sich zeigte, dass der Übergang bei 450 nm durch zusätzliche Guanidin- π - und π^* -Orbitale oberhalb des HOMO-a ermöglicht wird. Des Weiteren konnte eine Korrelation zwischen der Intensität der Seitenbande und dem Guanidin-Twist, also der Torsion der N_{Amin}C₃-Ebene gegen die C_{gua}N₃-Ebene, gefunden und experimentell bestätigt werden.

Die UV/Vis-Charakteristiken der untersuchten Cu₂O₂-Komplexe zeigten außerdem eine deutliche Abhängigkeit der Bandenform und -intensität vom sterischen Anspruch der Guanidin-Substituenten. So wiesen Systeme mit räumlich anspruchsvollen Guanidin-Funktionen (MorphDMG, DPipG, DMorphG) weniger intensive Absorptionsbanden auf als Cu₂O₂-Komplexe mit weniger sperrigen Guanidin-Funktionen (TMG, TEG). Des Weiteren wurde der Einfluss der Spacer- und Amin-Funktion auf die Stabilität der Bis(μ -oxo)-Komplexe untersucht. Hierbei zeigten die Cu₂O₂-Spezies mit dem geringsten Raumbedarf der Amin-Funktion die größte Stabilität. Besonders deutlich wurde dies beim Vergleich der

dmap- und *deap*-Systeme. Während die Erstgenannten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für mindestens 60 min stabil waren, wiesen Letztere unter gleichen Bedingungen Halbwertszeiten von nur 13 bis 4 min auf, wobei die Stabilität mit zunehmender Substituentengröße am Guanidin abnahm. Im Vergleich dazu bildeten Cu(I)-Precusoren mit einer *dmae*-, *pyre*- oder *pyrp*-Funktion im Liganden nur noch für die TMG- und TEG-Systeme Kupfer-Sauerstoff-Adduktkomplexe aus, was dem Trend der Abnahme der Komplexstabilität mit zunehmendem sterischen Anspruch der Amin- und Guanidin-Funktionen entspricht. Bei der Variation des Spacers erwiesen sich die Systeme mit Propylen-Spacer aus komplexchemischer Sicht als günstiger, da hierbei generell eine sauberere Bildung der Bis(μ -oxo)-Spezies beobachtet werden konnte. So zeigten die *pyrp*-Systeme die typische UV/Vis-Charakteristik eines O-Kerns, während sich für die *dmae*- und *pyre*-Systeme eine veränderte Signatur mit einer deutlich verbreiterten $\sim 400\text{ nm}$ -Bande beobachten ließ. Für eine genaue Identifizierung der gebildeten Cu_2O_2 -Spezies sind weitere Untersuchungen, z.B. mittels Stopped-Flow-Technik oder EXAFS-Messungen, nötig.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch die stöchiometrische Titration mit FcCOOH zudem eine neue Quantifizierungsmethode für den Grad der Bildung der Cu_2O_2 -Spezies eingeführt werden, mit der eine nahezu vollständige Bildung der Bis(μ -oxo)-Spezies für die TMGdmap-, TEGdmap-, MorphDMGdmap- und DMorphGdmap-Systeme bestätigt werden konnte.

Die Untersuchungen zum Sauerstofftransfer ergaben für den Bis(μ -oxo)-Komplex mit TMGdmap eine herausragende Hydroxylierungsaktivität, da die Umsetzung mit 2 eq Natrium-2,4-di-*tert*-butylphenolat bereits nach einer Reaktionszeit von nur 5 min zu einer Ausbeute von 75 % Catechol führte, die durch Erhöhung der Substratkonzentration (10 eq) noch auf 95 % gesteigert werden konnte. Zudem konnte hierbei kein C-C-gekoppeltes Bisphenol-Produkt beobachtet werden. Des Weiteren ließ sich für dieses System mittels kinetischer Analysen ein elektrophiler Reaktionsmechanismus belegen. Für die Bis(μ -oxo)-Komplexe mit TEGdmap, DPipGdmap, MorphDMGdmap und DMorphGdmap konnte ebenfalls Hydroxylierungsaktivität nachgewiesen werden, jedoch zeigte sich hierbei, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch der Guanidin-Funktion weniger Catechol und dafür mehr C-C-gekoppeltes Produkt gebildet wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Cu(I)-Komplex von TMGdmap, der mit molekularem Sauerstoff quantitativ zum Bis(μ -oxo)-Komplex reagiert, ein ideales Modellsystem für Tyrosinase darstellt, da der resultierende Cu₂O₂-Komplex einen guten Zugang zum aktiven Zentrum mit einem moderaten Oxidationspotential vereint. Die zu Beginn der Arbeit aufgestellte Hypothese, dass ein besserer Zugang zum Cu₂O₂-Zentrum mit einer erhöhten Reaktivität bei der Umsetzung mit phenolischen Substraten einhergeht, konnte damit ebenfalls bestätigt werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird die Diskussion neu entfacht, inwieweit eine Bis(μ -oxo)-Spezies an der Hydroxylierung phenolischer Substrate in natürlichen Systemen beteiligt sein könnte.

Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit 11 Bis(μ -hydroxo)-Komplexe (**K12-K22**)^s strukturell charakterisiert, von denen zwei durch ihre ungewöhnlich kurzen Cu...Cu'-Abstände von 2.860(1) (**K12**)^s und 2.883(1) Å (**K16**)^s hervorstechen, die deutlich kürzer sind als die der anderen hier charakterisierten (**K13-K15**, **K17-K22**)^s bzw. literaturbekannten Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe. Des Weiteren gelang die Charakterisierung von 3 Catecholat-Komplexen (**K9-K11**)^s auf kristallographischem, spektroskopischem (UV/Vis, ESR) und elektrochemischem Wege. Da Catechol-Dikupferkomplexe ein Intermediat der *o*-Hydroxylierung von Monophenolen darstellen, kann ihre Charakterisierung zu einem besseren Verständnis des Hydroxylierungsmechanismus in synthetischen und biologischen Systemen beitragen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden außerdem die Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe des aromatischen Hybridguanidinliganden TMGqu auf ihre Fähigkeit zum reversiblen Elektronentransfer untersucht, da sie in beiden Oxidationszuständen eine nahezu gleichartige verzerrt tetraedrische Struktur aufweisen. Cyclovoltammetrische Messungen zeigten einen reversiblen Ein-Elektronen-Übergang bei 0.33 V vs. NHE, der im Bereich der Typ 1-Kupferzentren (0.2 – 1 V vs. NHE) liegt. Aufgrund seiner guten Elektronentransfereigenschaften wurde der Cu(I)-Komplex von TMGqu auch in der ATRP von Styrol getestet, wobei sich bereits nach einer Reaktionszeit von 18.5 h bei 130 °C eine mittlere Molmasse von 8100 g/Mol sowie eine Polydispersität von 1.15 ergab. Dieses Ergebnis deutete auf eine gute Reaktionskontrolle hin, was mithilfe kinetischer Untersuchungen bestätigt werden konnte. Eine vergleichbare Reaktionskontrolle konnte mit aliphatischen Systemen hingegen nicht erreicht werden.

Die Untersuchung eines Bis(μ -oxo)-Komplexes im Grund- und im angeregten Zustand durch die Kombination von EXAFS- und Resonanz-Raman-Spektroskopie war hier durch Verwendung des sterisch sehr anspruchsvollen Bisguanidin-Liganden B(TMPip) G_2p erstmals bei Raumtemperatur möglich. Die erhaltenen Daten bestätigten die enorme Stabilität des resultierenden Bis(μ -oxo)-Komplexes, da im angeregten Zustand nur ein etwa 10%iger Übergang zum korrespondierenden Peroxo-Isomer stattfand, der mit einer Verkürzung des O–O-Abstandes um 0.12 Å sowie einer geringfügigen Verlängerung des Cu–O- und des Cu \cdots Cu-Abstandes einherging.

Unter Berücksichtigung aller Erkenntnisse, die aus der Cu_2O_2 -vermittelten Phenolathydroxylierung bei tiefen Temperaturen und dem strahlungsinduzierten Ladungstransfer in einer raumtemperaturstabilen Bis(μ -oxo)-Spezies gewonnen werden konnten, sollte es langfristig möglich sein, ein optisch schaltbares Katalysatorsystem zu entwickeln, das bei Raumtemperatur auf eine optische Anregung mit Tyrosinaseaktivität reagiert.

13. Experimenteller Teil

13.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Reaktionsapparaturen

Alle Synthesen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter streng anaeroben und wasserfreien Bedingungen mithilfe der Schlenk-Technik unter Argon (99.996 %) bzw. Stickstoff (99.996 %) oder in der Glove-Box unter Stickstoff (99.996 %) durchgeführt. Es wurden nur absolutierte Lösungsmittel verwendet, die nach Literaturangabe^[225] getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und entgast wurden. Die verwendeten Reaktionsgefäße wurden ausgeheizt und unter Argon abgekühlt.

13.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen:

Harnstoffe: 1,1'-Carbonyldipiperidin (Fa. Aldrich), 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinon (Fa. Aldrich), Tetraethylharnstoff (Fa. Fluka), Tetramethylharnstoff (Fa. Aldrich)

Amine: 2-(Diethylamino)ethylamin (Fa. Aldrich), 3-(Diethylamino)propylamin (Fa. Aldrich), 2-(Diisopropylamino)ethylamin (Fa. Aldrich), 2-(Dimethylamino)ethylamin (Fa. Aldrich), 3-(Dimethylamino)propylamin (Fa. Aldrich), 2-(1-Pyrrolidino)ethylamin (Fa. Aldrich), 3-(1-Pyrrolidino)propylamin (Fa. Acros Organics), Triethylamin (Fa. Fluka)

Kupfer-Salze: CuI (98 %, Fa. Alfa Aesar), Cu₂O (Fa. Acros Organics)

Sonstige: Dimethylcarbamyldchlorid (Fa. Aldrich), 2,4-Di-*tert*-butylphenol (Fa. Alfa Aesar), 3,5-Di-*tert*-butylchinon, Ferrocenmonocarbonsäure (Fa. Alfa Aesar), Hexafluoroantimonsäure (Fa. Acros Organics), Hexafluorophosphorsäure (Fa. Acros Organics), Kupfer (Pulver, Fa. Aldrich), Morpholin (Fa. Sigma-Aldrich), Natriumhydrid (Fa. Aldrich), 4-Bromo-2-*tert*-butylphenol, Trifluormethansulfonsäure (Fa. Acros Organics)

13.3 Analytische und spektroskopische Messmethoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Avance (500 bzw. 125 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte über die Signale des deuterierten Lösungsmittels. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Im Falle der ^1H -NMR-Spektren erfolgte die Kalibrierung anhand der Signale des nicht deuterierten Lösungsmittelanteils.

Die Evans-NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer (300 MHz) der Firma Varian an der *Stanford University* aufgenommen. Als interner Standard wurde TMS verwendet.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet oder dem IFS 28 der Firma Bruker (*TU Dortmund*) aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr-Presslinge vermessen, die flüssigen Proben als Film zwischen zwei NaCl- (P510, Nicolet) bzw. KBr-Platten (IFS 28, Bruker).

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem Analysator Modell 240 der Firma Perkin-Elmer sowie mit einem "vario MicroCube" Analysator der Firma *elementar* durchgeführt.

Massenspektroskopie: Die EI-Massenspektren (70 eV, Quelltemperatur: 200 °C) wurden mit dem Finnigan MAT 95 oder dem Finnigan MAT 8230 Massenspektrometer gemessen. Die CI-Massenspektren (CH_4 , Quelltemperatur: 130 °C) wurden ebenfalls mit dem Finnigan MAT 8230 gemessen.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer des Typs AXS SMART APEX der Firma Bruker bei -153 °C (**K1–K8**, **K12–K24**, **K26**) bzw. einem Xcalibur S Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction (*TU Dortmund*) bei -100 °C (**K9–K11**) unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary50-Spektrometer (*Stanford University, USA*) in Kombination mit einer anwendungsspezifischen faseroptischen Quarz-Tauchsonde (Hellma, 1 oder 10 mm) oder mit einem Lambda-45-Spektrometer (Perkin-Elmer) in Kombination mit einer faseroptischen Tieftemperatur-Tauchsonde (Hellma, 1mm) in einer speziell dafür angefertigten Schlenk-Messzelle (ChemGlass) aufgenommen. Für eine Messung wurde 1 mL einer 20 mM Precursorlösung

in 9 mL THF injiziert, welches zuvor auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit Sauerstoff gesättigt wurde. Die UV/Vis-spektroskopische Titration mit FcCOOH oder 2,4-Di-*tert*-butylphenolat erfolgte mit den THF-Lösungen dieser Verbindungen, die in äquivalenten Mengen zu den Cu_2O_2 -Komplexlösungen hinzutitriert wurden.

Zur NMR-spektroskopische Analyse der Oxidationsprodukte, die aus der Reaktion der Cu_2O_2 -Komplexe mit 2,4-Di-*tert*-butylphenolat resultieren, wurde folgende Vorgehensweise genutzt: Zunächst wurden parallel drei Cu(I)-Komplexlösungen (2mM, THF/MeCN (90/10)) sowie eine Blindprobe angesetzt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit reinem Sauerstoff (99.999%) umgesetzt. Die resultierenden Cu_2O_2 -Komplex-Lösungen sowie die Blindprobe wurden durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit Argon (99.996 %) vom überschüssigen Sauerstoff befreit und mit zwei Äquivalenten einer 2,4-Di-*tert*-butylphenolatlösung versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wurde die Reaktionslösung mit halbkonzentrierter H_2SO_4 gequench. Zu den auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionsgemischen wurde je ein Äquivalent eines internen Standards (4-Bromo-2-*tert*-butylphenol) gegeben, anschließend wurden die Oxidationsprodukte mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in CDCl_3 aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei allen durchgeführten UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen handelt es sich um Mehrfachbestimmungen, um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Stopped-Flow-Messungen: Für die Stopped-Flow-Messungen (AG Schindler, Universität Gießen) wurden Cu(I)-Komplex-Lösungen der Konzentration $9 - 10 \cdot 10^{-4}$ mol/L (Lösungsmittel: Propionitril) in einer Glove-Box hergestellt. Das verwendete Sauerstoff-gesättigte Propionitril wurde erhalten, indem für ca. 15 min Sauerstoff durch die Lösung geleitet wurde (Löslichkeit von O_2 in Propionitril: $8.8 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $22\text{ }^{\circ}\text{C}$). Mittels einer modifizierten Hi-Tech SF-3 L Tieftemperatur-Stopped-Flow-Einheit (Hi-Tech, Salisbury, UK) in Kombination mit einem TIDAS 16–500 Dioden-Array-Spektrophotometer (J&M, Aalen, Germany) konnten bei tiefen Temperaturen (-59 bis $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$) zeitaufgelöste Spektren der Reaktion der Cu(I)-Komplexe (Konzentration in der Küvette: $4.5 - 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) mit O_2 aufgenommen werden. Die erhaltenen Spektren wurden mit einer globalen Analyse mithilfe des Programms Specfit (Spectrum Software Associates, Marlborough, MA 01752, USA) ausgewertet.

ESR-Messungen: Die X-Band-ESR-Spektren wurden mit einem Bruker EMX-EPR-Spektrometer (AG Solomon, Universität Stanford) bei 77 K in einer gefrorenen Dichlormethan-Lösung durchgeführt.

Cyclovoltammetrie: Die CV-Messungen von **K23** und **K25** wurden am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim aufgenommen. Hierfür wurde folgender Messzellstand verwendet: EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273A mit einer Ag/0.01 M AgNO₃-Referenzelektrode, einer Glassy Carbon Arbeitselektrode (d = 2 mm) sowie einer Platin-Gegenelektrode. Die Auswertung erfolgte mit der Software Model 270/250 Research Electrochemistry 4.23. Die Komplexlösungen (1 mM, CH₂Cl₂) wurden unter Argon bei Raumtemperatur vermessen, als Leitelektrolyt diente [NBu₄]PF₆ (c = 0.2 M). Die formalen Redoxpotentiale E_{1/2} ergaben sich aus $E = (E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})/2$ und wurden anhand des Bezugssystems E_{Fc/Fc+} = 0.129 V vs. Ag/AgNO₃ auf das Potential vs. NHE (E_{Fc/Fc+} = 0.7 vs. NHE in CH₂Cl₂) umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mithilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.^[226]

Die CV-Messung von **K10** erfolgte in der Universität Stanford (*AG Stack*) an einem BAS CV-40 Potentiometer mit einer Ag-Referenzelektrode, einer Pt-Arbeitselektrode und einer Pt-Gegenelektrode. Die Komplexlösungen (3 mM, CH₂Cl₂) wurden unter Argon bei Raumtemperatur vermessen, als Leitelektrolyt diente [NBu₄]PF₆ (c = 0.1 M), als interner Standard Ferrocen.

Ramanspektroskopie:

Alle Raman-Spektren wurden in der Universität Hamburg (*AG Rübhausen, Institut für Angewandte Physik, Hamburg*) mit einem individuell angefertigten UV-Resonanz-Raman-Spektrometer aufgenommen.^[115] Dieses hat einen vollständig reflektiven Aufbau und befindet sich in einem Reinraum mit konstanter Temperatur (22.0 °C ± 0.5 °C) und Luftfeuchtigkeit (40 % ± 3 %).

Als Lichtquellen kamen (abhängig von der benötigten Anregungswellenlänge) drei unterschiedliche Lasersysteme zum Einsatz. Messungen bei 302 und 334 nm wurden mit einem Argon-Laser (2085 „Beamlok“, Spectra Physics, Inc.) durchgeführt. Messungen bei 244 nm erfolgten mit dem gleichen Laser durch intra-cavity Frequenzverdopplung der 488 nm-Linie. Für Messungen bei 350, 357 und 413 nm wurde ein Krypton-Laser (2060 „Beamlok“, Spectra Physics, Inc.) genutzt. Anregungswellenlängen von 269, 282, 357, 367, 393, 407 und 413 nm wurden mit einem gepulsten Lasersystem, bestehend aus einem Diodenlaser (Millenia Pro Xs, Newport), einem Ti:Saphir Laser (Tsunami 1 ps 10 W Pump, ebenfalls Newport) sowie einem Frequenzverdoppler/-verdreifacher erzeugt. Die gemessene Laserleistung vor der Einkoppeloptik lag – je nach verwendetem Laser und eingestellter Wellenlänge – zwischen 3.5 und 11.8 mW.

Die Proben wurden in THF oder MeCN gelöst. Für die Raman-Messungen wurde folgende Cu(I)-Lösung zur anschließenden Oxygenierung angesetzt: zu einer Lösung von 0.05 mmol CuI (9 mg) in 5 mL abs. Lösungsmittel werden unter Rühren 0.05 mmol B(TMPip)G₂p (33

mg) in 5 mL abs. Lösungsmittel gegeben. Die resultierende Konzentration betrug 5 mmol/L, was 3.1 g Cu/L entsprach.

Alle Messungen bei Raumtemperatur fanden in einer Küvette mit Suprasil-Fenster unter kontinuierlichem Rühren mittels Magnetrührer statt. Das Probenvolumen lag jeweils bei ~ 3 mL. Die Messungen der Temperaturabhängigkeitsstudie wurden in einer speziell angefertigten Messküvette in einem mit flüssigem Helium gekühlten Kryostaten (KONTI cryostat Spectro 6111, Cryovac) durchgeführt. Die Messküvette mit einem Probenvolumen von ~ 200 µL wurde in unmittelbarer Nähe des Temperatursensors befestigt.

Bei allen Spektren wurde der Kamera-Untergrund abgezogen. Außerdem wurde eine Weißlichtkorrektur (Lampe: Ulbricht Kugelsystem des deutschen Kalibrierdienstes, Gigahertz-Optik, Puchheim bei München, Deutschland) durchgeführt und die Spektren wurden auf 1 mW Leistung und eine Integrationszeit von 1 s normiert. Alle Messungen waren zeitstabil und daher zeigt jedes Spektrum den Median mindestens dreier Akkumulationen.

Zum Vergleich der gemessenen Intensitäten mit dem Absorptionsprofil wurden diese um die wellenlängenabhängige Absorption korrigiert. Zum Erhalt des Korrekturfaktors wurden die Werte auf die Absorption bei 302 nm normiert. Für die Absorption gilt

$$A_{norm} = \frac{I_0 - I_T}{I_0} = 1 - \exp\{-2.3 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d\}$$

wobei I_0 die Ausgangsintensität, I_T die transmittierte Intensität, ε der molekulare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die Weglänge im Medium darstellt. Außerdem wurden die Werte bosekorrigiert mit

$$I_{kor}(\bar{\nu}) = I_0 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{\hbar \cdot c \cdot \bar{\nu}}{k_B \cdot T}\right)\right)$$

Hier ist $\bar{\nu}$ die Wellenzahl in der Einheit m^{-1} .

Röntgenabsorptionsspektroskopie:

EXAFS von [Cu(L)I] und [Cu₂L₂(μ-O)₂]I₂ mit L = B(TMPip)G₂p:

Die Messungen wurden bei 20 K am EXAFS-Messplatz des EMBL Hamburg an der Beamline D2 (*EMBL Hamburg, DORIS III, Hamburg, Germany*) im Fluoreszenzmodus durchgeführt. Der Messplatz ist mit einem Si(111) Doppelkristallmonochromator, einem fokussierenden Spiegel und einem 13-Element Fluoreszenzdetektor (Canberra) ausgerüstet.^[110b] Datenreduktion und -analyse wurde mit KEMP^[110a] durchgeführt. Die Anpassung der EXAFS-Feinstruktur erfolgte mittels EXCURV,^[111] der Fit des

Absorptionskantenprofil mit WinXAS.^[112]

Für die Messungen wurden 5 mM Lösungen von [Cu(L)I] und [Cu₂L₂(μ-O)₂]I₂ verwendet (Synthese siehe Ramanspektroskopie), die zuvor in 25 μL Küvetten gefüllt und in flüssigem Stickstoff eingefroren wurden. Die Datenreduktion und -analyse wurde mit KEMP^[110a] durchgeführt. Die Anpassung der EXAFS-Feinstruktur erfolgte mittels EXCURV,^[111] der Fit des Absorptionskantenprofils mit WinXAS.^[112]

EXAFS von [Cu₂TMGdmap₂(μ-O)₂](CF₃SO₃)₂ und [Cu₂btmgp₂(μ-O)₂](CF₃SO₃)₂:

Die Kupfer-K-Kanten-Röntgenabsorptionsdaten wurden an der Wiggler-Beamline 7-3 des Stanford Synchrotron Radiation Lightsource des Stanford Linear Accelerator Laboratory (SSRL am SLAC) unter Speicherringbedingungen von 3.0 GeV und 70-100 mA aufgenommen. Zur Energieselektion wurde ein Si(220)-Monochromator verwendet, der, zur Minimierung von Reflexionen höherer Ordnung, auf 50 % der maximal erreichbaren Strahlintensität dejustiert wurde. Die Probelösungen wurden in 1mm-XAS-Messzellen aus Leuzit mit 37 μ Kapton-Fenstern gefüllt, in flüssigem Stickstoff eingefroren und bis zur Messung in flüssigem Stickstoff gelagert. Während der Datenerfassung wurden die Proben mittels eines Durchfluss-Kryostaten (flüssig Helium; Oxford Instruments CF1208) bei einer Temperatur von -263 bis -258 °C gehalten. Die Messung erfolgte im Fluoreszenz-Modus durch Beobachtung des Cu-Kα-Fluoreszenzsignals mit einem 30-Element-Germanium-Festkörper-Detektor-Array. Zur internen Energiekalibrierung wurde das Transmissionsignal durch eine Cu-Referenz-Folie simultan gemessen. Der erste Beugungspunkt der Cu-Referenz-Daten wurde dabei auf 8980.3 eV justiert. Die Daten stellen durchschnittlich 8-10 Scans dar, die Auswertung erfolgte durch Fitten eines glatten Gaussian-Polynoms an die Vor-Kanten-Region und Abziehen dieses Hintergrundes vom Gesamtspektrum. Auch wenn die EXAFS-Daten für $k = 15 \text{ \AA}^{-1}$ gesammelt wurden, wurden sie für $k = 14 \text{ \AA}^{-1}$ unter Berücksichtigung des Signal-Rausch-Verhältnisses der Daten gefittet.

Die theoretischen EXAFS-Signale wurden auf Basis von Strukturmodellen für Cu(III)-Dimer-Komplexe als Inputparameter für FeFF Version 7 berechnet und mittels EXAFSPAK gefittet. Die Strukturparameter Bindungsabstand R (Å) und Bindungsabweichung σ^2 (Å²) wurden für alle Schalen in allen Fits variiert. Der E_0 -Wert (eV), der den energetischen Grenzwert darstellt, wurde ebenfalls für jeden Fit variiert, aber darauf beschränkt, ein gemeinsamer Wert für alle Beiträge eines gegebenen Fits zu sein. Die Intensitäten und Energien der Vor-Kanten-Features wurden mithilfe des Fitting-Programmes EDG_FIT quantifiziert. Um den ansteigenden Kanten-Hintergrund und die 1s→3d Absorptionsfeatures der Cu-Komplexe zu modellieren, wurden Pseudo-Voigt-Linienformen verwendet. Für jeden Fit wurden die Daten und die 2. Ableitung der Daten simultan gefittet, um eine gute Fit-Qualität zu gewährleisten. Für jeden Komplex, wurde eine Serie von drei Fits über jeden der Energiebereiche 8976-8983, 8976-8984 und 8976-

8985 eV durchgeführt und gemittelt. Die berichteten Flächenwerte sind der Durchschnitt für jeden der Fits eines gegebenen Komplexes. Die Fläche wurde berechnet aus der Halbwertsbreite multipliziert mit der Amplitude des gefitteten Signals und multipliziert mit 100.

Totalreflektions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TRFA)

Die [Cu(L)I]-Probe (Synthese siehe Ramanspektroskopie) wurde auf Standard-Plexiglass-Reflektoren pipettiert und anschließend mit Totalreflektions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TRFA) in einem picoFOX-Spektrometer der Firma Bruker (*Peter Freimann, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg*) quantifiziert.^[227] Da kein interner Standard zugesetzt wurde, konnten Matrixeffekte nicht korrigiert werden, das Ergebnis ist daher nur qualitativ. Die molaren Konzentrationen sind im Verhältnis von 0.4 : 1.0 : 0.9 für Cl : Cu : I. Besonders die ermittelte Cl-Konzentration wird aufgrund der niedrigen Energie der Fluoreszenzstrahlung stark durch Matrixeffekte beeinflusst. Der angegebene Wert ist daher eine untere Grenze für den wahren Cl-Gehalt.

DFT-Rechnungen:

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03, Revision C.02^[228] durchgeführt. Die Berechnung der **O**-Spezies erfolgte innerhalb des „restricted“ Formalismus, während die für die **^SP**-Spezies mittels des Broken-Symmetry-Formalismus erfolgte. Die Geometrien der Komplexe wurden mithilfe des B3LYP-Hybridfunktionals und dem 6-31g(d) Basissatz nach Pople et al. optimiert. Die Startgeometrien für die TMGdmap und btmgp-Systeme wurden aus ihren Bis-(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Kristallstrukturen generiert, indem die Cu...Cu- und O-O-Abstände auf 2.8 und 2.2 Å für das **O**-Isomer, und 3.6 und 1.4 Å für das **^SP**-Isomer gesetzt wurden. Die Startgeometrien für Komplexe mit TMPD wurden aus EXAFS-Daten generiert. Optimierungen der Komplexe wurden in *C_i*-Symmetrie für TMGdmap und btmgp und *C_{2h}*-Symmetrie für TMPD durchgeführt. Die Geometrien der Einelektronen-reduzierten Derivate von TMGdmap, btmgp und TMPD, $[(L)_2Cu^{II}Cu^{III}O_2]^{1+}$ und $[(L)_2Cu^{II}Cu^{III}O_2H]^{2+}$ wurden mit UB3LYP/2z optimiert. Die Startgeometrien für $[(L)_2Cu^{II}Cu^{III}O_2]^{1+}$ wurden generiert aus den entsprechenden optimierten **O**-Strukturen durch Verlängerung des Cu-Cu-Abstandes bis zum Durchschnitt des Wertes, der aus den optimierten **O**- und **^SP**-Isomeren gewonnen wurde. Die Startgeometrien für die $[(L)_2Cu^{II}Cu^{III}O_2H]^{2+}$ -Strukturen wurden generiert aus den optimierten $[(L)_2Cu^{II}Cu^{III}O_2]^{1+}$ -Strukturen durch die Addition eines Protons an eines der Sauerstoffatome in einer Position, die nicht in der Cu₂O₂-Ebene liegt (in Konsistenz mit den Bis-(μ -hydroxo)-dikupfer(II)-Strukturen für TMGdmap und btmgp). Analytische Kraftkonstanten wurden berechnet, um die echten Minima zu verifizieren und die

Nullpunktsenergien und thermischen Korrekturen für die Freien Energien zu erhalten. Die Nullpunktsenergien und thermischen Korrekturen wurden bei 195 K ohne Skalierung berechnet. Die Differenzen der thermischen Korrekturen zur Freien Energie ($\Delta\Delta G_{\text{thermal}}$) zwischen den **O**- und **^SP**-Isomeren sind in Literatur [34] zusammengefasst.

Die elektronischen Energien für die Gasphasen-optimierten **O**- und **^SP**-Strukturen von TMGdmap, btmgp und TMPD wurden mit dem BLYP-Funktional und einem 6-311+g(d) Basissatz auf den Cu-, O- und N-Atomen und einem 6-31g(d) Basissatz auf den restlichen Atomen berechnet. Diese Kombination ist im Folgenden als 3z abgekürzt. Die freien Lösungsenergien für die Gasphasen-optimierten **O**- und **^SP**-Isomere wurden unter Verwendung eines polarisierbaren Kontinuummodells (IEF-PCM) mit THF als Solvens ($\epsilon = 7.58$) und Pauling-Radien berechnet. Die Ergebnisse für die Energiedifferenzen sind in [34] zusammengefasst.

Die Reduktionspotentiale von $[(\text{L})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}/[(\text{L})_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}_2]^{1+}$ - und $[(\text{L})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}/[(\text{L})_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}}\text{O}_2\text{H}]^{2+}$ -Redoxpaaren für TMGdmap und btmgp relativ zu TMPD wurden berechnet unter Verwendung isodesmischer Reaktionen (Kap. 8, Abb. 8.6). Die Freien Energien von jeder der vier Strukturen wurden unter experimentellen Bedingungen (195 K; THF) berechnet als Summe der elektronischen Energien, der thermischen Korrekturen und der freien Lösungsenergien. Die Freie Energie der isodesmischen Reaktion von TMPD wurde als Referenz verwendet, um die Reduktionspotentiale zu erhalten (vgl. [34]).

Die Elektronenspektren wurden mittels TD-DFT mit dem B3LYP-Funktional und dem 3z-Basissatz berechnet (mit einem IEF-PCM-Lösungsmittelmodell mit THF und Pauling-Radien). Die Beiträge der Atomorbitale zu den wichtigsten Donor- und Akzeptor-MOs wurden mittels einer Mulliken-Populationsanalyse (wie implementiert in der AOMix-Software) bestimmt. Die Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen und der Mulliken-Populationsanalysen sind in Kapitel 6, Abb. 6.6 und in [34] aufgeführt. Die experimentellen Oszillatorstärken wurden durch das Fitten der experimentellen Daten im Bereich von 10000-40000 cm^{-1} mit 3 oder 4 Gaußfunktionen berechnet.

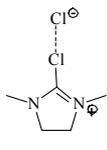
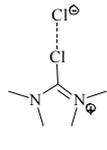
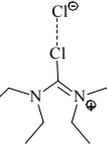
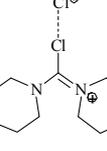
13.4 Synthese und Charakterisierung der Hybridguanidinliganden

13.4.1 Darstellung der Vilsmeier-Salze^[84a]

Allgemeine Synthese der Vilsmeier-Salze VS1-VS4

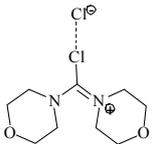
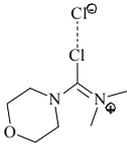
In einem Zweihals-Schlenk Kolben mit einem auf -30 °C gekühlten Rückflusskühler wird eine Lösung aus Harnstoff und 300 mL absolutiertem Lösungsmittel vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. In diese Lösung wird dann für 15 - 60 min Phosgen eingeleitet und der Reaktionsansatz anschließend für 2 h bei Raumtemperatur und weitere 16 h - 24 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur, wird das Produkt durch Filtrieren (4er-Fritte, im Falle eines Pulvers) bzw. Dekantieren (im Falle eines Öls) separiert, dreimal mit abs. Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Achtung! Da Phosgen hochgradig giftig ist und im Falle starker Exposition sogar eine Lungenembolie verursachen kann, muss mit Gasmaske gearbeitet werden.

Vilsmeier-Salz	Harnstoff (g/mmol)	Lösungs- mittel	Einleitungszeit (Phosgen)	Reaktionszeit (40 °C)	Ausbeute (g/%)
 <p>VS1 N,N,N',N'-Dimethylethylen- chlorformamidinium-Chlorid</p>	1,3-Dimethyl- 2-imidazoli- dion (68.5/600)	Toluol (300 mL)	50 min	16 h	weißes Pulver (95.6/94)
 <p>VS2 N,N,N',N'-Tetramethyl- chlorformamidinium-Chlorid</p>	Tetramethyl- harnstoff, (97.0/835)	Toluol (300 mL)	60 min	16 h	weißes Pulver (135.7/95)
 <p>VS3 N,N,N',N'-Tetraethyl- chlorformamidinium-Chlorid</p>	Tetraethyl- harnstoff, (45.4/263)	Toluol (300 mL)	30 min	24 h	gelbes Öl (56.8/95)
 <p>VS4 Dipiperidin-1-yl- chlorformamidinium-Chlorid</p>	1,1'-Carbonyl- dipiperidin (23.3/125)	MeCN (300 mL)	15 min	24 h	gelbes Öl (16.3/70)

Allgemeine Synthese der Vilsmeier-Salze VS5-VS6

Die Synthese der Vilsmeier-Salze VS5 und VS6 erfolgt wie in Abschnitt 8.4.1.1 beschrieben. Allerdings werden die benötigten Harnstoffe Dimorpholinmethanon (VS5) und Dimethyl-morpholincarboxamid (VS6) hierbei in situ aus Phosgen und Morpholin (17.4 g, 200 mmol, VS5) bzw. Morpholin/Dimethylcarbamylchlorid (26.1 g, 300 mmol/32.3 g, 300 mmol, V6) in Anwesenheit der Hilfsbase Triethylamin (V6: 20.2 g, 200 mmol, V7: 30.4 g, 300 mmol) hergestellt. Die Bildung des Harnstoffs erfolgt bei 0 °C (Achtung: stark exotherm) unter Verwendung eines auf -40 °C gekühlten Rückflusskühlers. Da sie sehr schnell verläuft, lässt sich das Reaktionsgemisch aufgrund der Viskosität nicht mehr rühren. Die weitere Vorgehensweise nach Beendigung der Phosgen-Einleitung entspricht der in Abschnitt 8.4.1.1. Das Reaktionsprodukt wird anschließend in Form eines gelben Öls zusammen mit NET_3HCl als Nebenprodukt erhalten.

Vilsmeier-Salz	Harnstoff (g/mmol)	Lösungs- mittel	Einleitungszeit (Phosgen)	Reaktionszeit (40 °C)	Ausbeute (g/%)
 <p>VS5 Dimorpholino- chlorformamidinium-Chlorid</p>	Tetraethyl- harnstoff, (45.4/200)	MeCN (300 mL)	15 min	50 h	gelbes Öl (56.8/70)
 <p>VS6 N,N-Dimethyl-1-morpholino- chlorformamidinium-Chlorid</p>	1,1'- Carbonyl- dipiperidin (23.3/300)	MeCN (300 mL)	30 min	24 h	gelbes Öl (16.3/70)

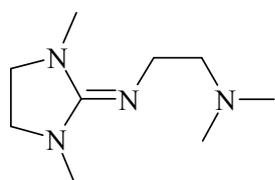
13.4.2 Darstellung der Hybridguanidinliganden

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese aliphatischer Hybridguanidinliganden

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Schlenkaufsatz, Rückflusskühler, Magnetrührer und Tropftrichter werden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre 40 mmol des primären Amins und 40 mmol Triethylamin (4.04 g, 5.57 mL) in 40 mL abs. Acetonitril vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad wird eine Lösung von 40 mmol Chlorformamidinium-Chlorid (Vilsmeier-Salz) in 40 mL abs. Acetonitril zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Gemisch wird mit 10 mL wässriger NaOH-Lösung (40 mmol, 1.6 g) behandelt. Nach

Entfernung des Lösungsmittels und des Triethylamins im Vakuum wird der verbleibende Rückstand mit 50%iger KOH-Lösung (aq, 10 mL) versetzt, um das Hydrochlorid des Guanidins zu deprotonieren. Die freie Base wird mit abs. Acetonitril extrahiert (3 × 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

N¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-N²,N²-dimethylethan-1,2-diamin (DMEGdmae, L1.1):



Gelbes Öl, Ausbeute: 6.78 g = 36.8 mmol = 92 %

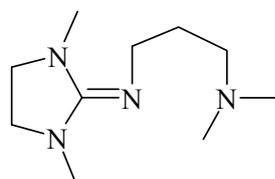
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.09 (s, 6H, CH₃), 2.27-2.30 (m, 2H, CH₂), 2.60 (s, 6H, CH₃), 2.96 (s, 4H, CH₂), 3.30-3.33 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 36.1 (CH₃), 46.0 (CH₃), 46.2 (CH₂), 49.2 (CH₂), 62.8 (CH₂), 157.2 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 184.2 (10) [M⁺], 126 (100) [M⁺-H₂CN(CH₃)₂], 114 (5), 98 (5), 85 (12), 70 (10), 58 (21) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (22), 42 (18).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2939 *m*, 2817 *m*, 2765 *m*, 1666 *vs* (ν (C=N)), 1558 *vw*, 1541 *vw*, 1481 *m*, 1460 *m*, 1439 *m*, 1412 *w*, 1383 *m*, 1317 *vw*, 1265 *m*, 1198 *w*, 1180 *w*, 1151 *vw*, 1119 *vw*, 1097 *w*, 1086 *w*, 1068 *w*, 1041 *w*, 1018 *m*, 987 *w*, 957 *m*, 928 *vw*, 914 *vw*.

N¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-N³,N³-dimethylpropan-1,3-diamin (DMEGdmap, L1.2):



Farbloses Öl, Ausbeute: 7.02 g = 35.4 mmol = 89 %

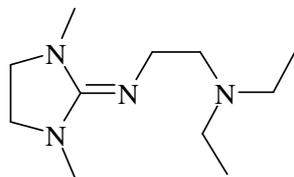
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.57-1.63 (m, 2H, CH₂), 2.12 (s, 6H, CH₃), 2.23-2.27 (m, 2H, CH₂), 2.67 (s, 6H, CH₃), 3.03 (s, 4H, CH₂), 3.27 (t, 2H, CH₂, ³J = 6.95 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 31.0 (CH₂), 36.4 (CH₃), 45.5 (CH₂), 45.5 (CH₃), 49.5 (CH₂), 57.8 (CH₂), 157.6 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 198.2 (56) [M⁺], 183 (12) [M⁺-CH₃], 155 (9), 140 (100) [M⁺-H₂CN(CH₃)₂], 126 (96) [M⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 114 (88), 98 (85), 85 (81), 70 (48), 58 (69) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (27).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2962 *m*, 2941 *m*, 2852 *m*, 2825 *m*, 2773 *w*, 1664 *s* (ν (C=N)), 1558 *vw*, 1481 *w*, 1458 *w*, 1439 *w*, 1412 *vw*, 1381 *w*, 1263 *s*, 1232 *w*, 1198 *vw*, 1097 *m*, 1065 *m*, 1034 *m*, 955 *vw*.

**N¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-N²,N²-diethylethan-1,2-diamin
(DMEGdeae, L1.3):**



Gelbes Öl, Ausbeute: 8.34 g = 39.3 mmol = 98 %

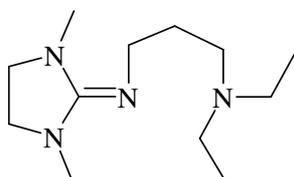
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.01 (t, 6H, CH₃, ³J = 7.13 Hz), 2.53-2.60 (m, 6H, CH₂), 2.78 (s, 6H, CH₃), 3.13 (s, 4H, CH₂), 3.44-3.47 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]) = 11.9 (CH₃), 36.3 (CH₃), 46.3 (CH₂), 47.8 (CH₂), 49.5 (CH₂), 56.3 (CH₂), 157.4 (C_{gua}).

EI-MS (m/z (%)): 212.2 (26) [M⁺], 183 (6) [M⁺-CH₂CH₃], 140 (13) [M⁺-N(CH₂CH₃)₂], 126 (100) [M⁺-H₂CN(CH₂CH₃)₂], 114 (28), 97 (18), 86 (48) [H₂CN(CH₂CH₃)₂⁺], 72 (13) [N(CH₂CH₃)₂⁺], 70 (15), 58 (22), 56 (49), 44 (25), 42 (26).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2986 m, 2933 m, 2871 m, 2834 m, 1666 vs (ν(C=N)), 1483 w, 1448 w, 1414 vw, 1385 m, 1265 m, 1230 vw, 1200 vw, 1173 vw, 1122 vw, 1066 w, 1020 w, 985 vw, 955 w, 930 vw, 926 vw, 914 vw.

**N¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-N³,N³-diethylpropan-1,3-diamin
(DMEGdeap, L1.4):**



Gelbes Öl, Ausbeute: 7.40 g = 32.7 mmol = 82 %

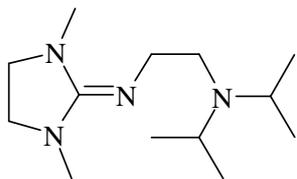
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 0.97 (t, 6H, CH₃, ³J = 7.13 Hz), 1.61-1.66 (m, 2H, CH₂), 2.46-2.50 (m, 6H, CH₂), 2.74 (s, 6H, CH₃), 3.09 (s, 4H, CH₂), 3.31 (t, 2H, CH₂, ³J = 6.85 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 11.8 (CH₃), 30.0 (CH₂), 36.3 (CH₃), 45.8 (CH₂), 47.0 (CH₂), 49.5 (CH₂), 50.5 (CH₂), 157.2 (C_{gua}).

EI-MS (m/z (%)): 226.2 (41) [M⁺], 197 (100) [M⁺-CH₂CH₃], 155 (21), 140 (70) [M⁺-H₂CN(CH₂CH₃)₂], 126 (67) [M⁺-H₄C₂N(CH₂CH₃)₂], 114 (29), 98 (23), 86 (21) [H₂C-N(CH₂CH₃)₂⁺], 84 (10), 70 (9), 58 (14), 56 (27).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2966 m, 2933 m, 2870 m, 2827 m, 1666 vs (ν(C=N)), 1479 w, 1446 w, 1412 w, 1381 m, 1281 m, 1263 m, 1230 w, 1200 w, 1165 vw, 1122 vw, 1068 w, 1026 w, 989 vw, 954 vw, 941, 908 vw.

N¹-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-N²,N²-diisopropyl ethan-1,2-diamin
(DMEGD¹pae, L1.5):



Orangefarbenes Öl, Ausbeute: 8.19 g = 34.1 mmol = 85 %

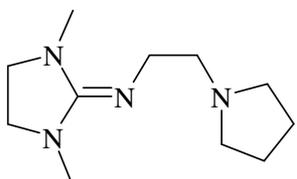
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 0.95 (s, 6H, CH₃), 0.97 (s, 6H, CH₃), 2.48-2.51 (m, 2H, CH₂), 2.74 (s, 6H, CH₃), 2.95 (sep, 2H, CH), 3.09 (s, 4H, CH₂), 3.28-3.31 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 20.7 (CH₃), 20.8 (CH₃), 36.3 (CH₃), 49.2 (CH₂), 49.3 (CH), 49.4 (CH₂), 49.9 (CH₂), 157.3 (C_{gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 240.2 (41) [M⁺], 198 (16), 197 (75) [M⁺-CH(CH₃)₂], 140 (35) [M⁺-N(CH(CH₃)₂)₂], 127 (73), 126 (100) [M⁺-H₂CN(CH(CH₃)₂)₂], 114 (86) [H₂CN(CH(CH₃)₂)₂⁺], 98 (10), 85 (20), 72 (52), 70 (21), 56 (46), 44(16), 43 (19), 42 (20).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2965 vs, 2933 s, 2871 m, 1666 vs (ν(C=N)), 1537 m, 1508 m, 1481 m, 1464 m, 1414 w, 1383 s, 1361 m, 1329 vw, 1281 m, 1265 m, 1230 w, 1205 m, 1182 w, 1142 vw, 1119 w, 1065 vw, 1018 w, 980 vw, 957 w.

N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(pyrrolidin-1-yl)ethanamin
(DMEGpyre, L1.6):



Orangefarbenes Öl, Ausbeute: 7.57 g = 36.0 mmol = 90 %

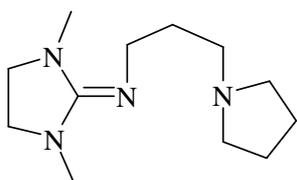
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.69-1.77 (m, 4H, CH₂), 2.52-2.56 (m, 4H, CH₂), 2.60-2.63 (m, 2H, CH₂), 2.76 (s, 6H, CH₃), 3.10 (s, 4H, CH₂), 3.50-3.53 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 23.4 (CH₂), 36.3 (CH₃), 47.3 (CH₂), 49.5 (CH₂), 54.7 (CH₂), 59.9 (CH₂), 157.3 (C_{gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 210.2 (7) [M⁺], 141 (4), 127 (9), 126 (100) [M⁺-H₂CN(C₄H₈)], 114 (8), 113 (9), 112 (14) [M⁺-H₄C₂N(C₄H₈)], 98 (4), 85 (6), 84 (6), 70 (3), 69 (3), 56 (9), 44 (3), 42 (6).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2958 m, 2931 m, 2873 m, 2833 m, 2794 m, 1666 vs (ν(C=N)), 1558 vw, 1541 vw, 1481 w, 1458 w, 1437 w, 1412 w, 1381 m, 1334 vw, 1265 m, 1234 w, 1200 w, 1140 w, 1090 vw, 1068 vw, 1053 vw, 1020 w, 987 vw, 957 w, 930 vw, 910 vw.

**N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-(pyrrolidin-1-yl)propan-1-amin
(DMEGpyrp, L1.7):**



Gelbes Öl, Ausbeute: 8.35 g = 37.2 mmol = 93 %

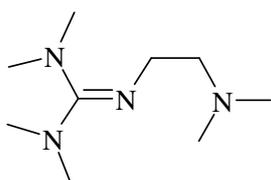
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.72-1.76 (m, 6H, CH₂), 2.46-2.50 (m, 6H, CH₂), 2.76 (s, 6H, CH₃), 3.11 (s, 4H, CH₂), 3.35-3.38 (t, 2H, CH₂, ³J = 6.95 Hz).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 23.4 (CH₂), 31.4 (CH₃), 32.8 (CH₂), 45.8 (CH₂), 49.7 (CH₂), 54.2 (CH₂), 54.7 (CH₂), 157.0 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 224.2 (15) [M⁺], 155 (24), 140 (100) [M⁺-H₂CN(C₄H₈)], 127 (52), 126 (47) [M⁺-H₄C₂N(C₄H₈)], 114 (50), 113 (33), 112 (16) [M⁺-H₆C₃N(C₄H₈)], 98 (48) [H₄C₂-N(C₄H₈)⁺], 96 (30), 84 (37) [H₂CN(C₄H₈)⁺], 70 (15), 56 (14), 55 (13), 42 (20).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2935 m, 2873 m, 2829 m, 2789 m, 1666 vs (ν(C=N)), 1481 w, 1446 w, 1412 w, 1383 m, 1352 w, 1325 vw, 1265 m, 1232 w, 1200 vw, 1140 w, 1095 vw, 1065 vw, 1026 vw, 991 vw, 955 w, 906 vw.

2-(2-(Dimethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmae, L2.1):



Gelbes Öl, Ausbeute: 6.70 g = 36.0 mmol = 90 %

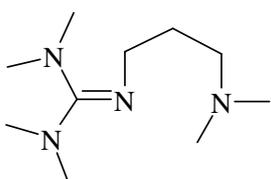
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 2.22 (s, 6H, CH₃), 2.40-2.43 (m, 2H, CH₂), 2.61 (s, 6H, CH₃), 2.70 (s, 6H, CH₃), 3.20-3.23 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 38.8 (CH₃), 39.6 (CH₃), 46.0 (CH₃), 48.3 (CH₂), 62.3 (CH₂), 160.5 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 186.2 (10) [M⁺], 142 (18) [M⁺-N(CH₃)₂], 128 (80) [M⁺-H₂CN(CH₃)₂], 112 (3), 97 (4), 86 (16), 85 (100), 72 (28) [M⁺-N=C(N(CH₃)₂)₂], 58 (48) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 42 (20).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2937 m, 2883 m, 2813 m, 2789 m, 2765 m, 1622 vs (ν(C=N)), 1496 m, 1454 m, 1404 vw, 1365 s, 1306 vw, 1236 w, 1132 m.

2-(3-(Dimethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmap, L2.2):



Hellgelbes Öl, Ausbeute: 7.29 g = 36.4 mmol = 91 %

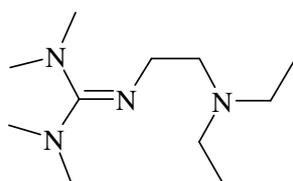
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.62-1.68 (m, 2H, CH₂), 2.19 (s, 6H, CH₃), 2.27-2.30 (m, 2H, CH₂), 2.61 (s, 6H, CH₃), 2.70 (s, 6H, CH₃), 3.08-3.11 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 30.9 (CH₂), 38.8 (CH₃), 39.6 (CH₃), 45.6 (CH₃), 47.8 (CH₂), 58.3 (CH₂), 160.1 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 200.2 (17) [M^+], 185 (7) [M^+-CH_3], 142 (36) [$M^+-H_2CN(CH_3)_2$], 128 (53) [$M^+-H_4C_2N(CH_3)_2$], 126 (83), 97 (30), 86 (51) [$H_6C_3N(CH_3)_2^+$], 85 (100), 58 (52) [$H_2CN(CH_3)_2^+$], 42 (20).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2937 *m*, 2868 *m*, 2812 *m*, 2783 *m*, 1622 *vs* ($\nu(C=N)$), 1558 *w*, 1541 *w*, 1496 *m*, 1456 *m*, 1404 *w*, 1367 *s*, 1309 *w*, 1259 *m*, 1236 *m*, 1132 *m*, 1097 *w*, 1065 *m*, 1041 *w*, 1007 *vw*, 987 *vw*, 960 *vw*, 914 *w*.

2-(2-(Diethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdeae, L2.3):



Gelbes Öl, Ausbeute: 7.58 g = 35.4 mmol = 88 %

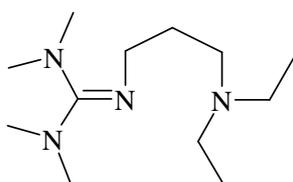
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 1.01 (t, 6H, CH_3 , $^3J = 7.18$ Hz), 2.52-2.58 (m, 6H, CH_2), 2.64 (s, 6H, CH_3), 2.72 (s, 6H, CH_3), 3.20-3.23 (m, 2H, CH_2).

^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 11.78 (CH_3), 38.84 (CH_3), 39.61 (CH_3), 47.56 (CH_2), 48.20 (CH_2), 55.79 (CH_2), 160.52 (C_{gua}).

EI-MS (m/z (%)): 214.2 (33) [M^+], 185 (14) [$M^+-CH_2CH_3$], 143 (26), 128 (90) [$M^+-H_2CN(CH_2CH_3)_2$], 126 (63), 100 (35) [$M^+-N=C(N(CH_3)_2)_2$], 86 (85) [$H_2CN(CH_2CH_3)_2^+$], 85 (100), 72 (30) [$N(CH_2CH_3)_2^+$], 58 (31), 56 (21), 44 (24) [$N(CH_3)_2^+$], 42 (20).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2968 *s*, 2931 *s*, 2871 *s*, 2839 *s*, 2798 *s*, 1622 *vs* ($\nu(C=N)$), 1558 *vw*, 1539 *vw*, 1496 *m*, 1452 *m*, 1404 *w*, 1365 *s*, 1292 *w*, 1236 *w*, 1203 *w*, 1174 *vw*, 1134 *m*, 1065 *m*, 993 *w*, 914 *w*.

2-(3-(Diethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdeap, L2.4):



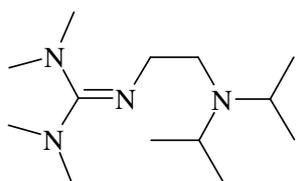
Gelbes Öl, Ausbeute: 8.69 g = 38.1 mmol = 95 %

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 0.93 (m, 6H, CH_3 , $^3J = 7.15$ Hz), 1.55-1.61 (m, 2H, CH_2), 2.39-2.45 (m, 6H, CH_2), 2.56 (s, 6H, CH_3), 2.65 (s, 6H, CH_3), 3.02-3.04 (t, 2H, CH_2 , $^3J = 6.65$ Hz).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 11.8 (CH_3), 29.6 (CH_2), 38.7 (CH_3), 39.5 (CH_3), 47.0 (CH_2), 47.8 (CH_2), 50.9 (CH_2), 159.9 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 228.2 (31) [M^+], 199 (63) [$M^+-CH_2CH_3$], 157 (19), 142 (71) [$M^+-H_2CN(CH_2CH_3)_2$], 129 (46), 128 (20) [$M^+-H_4C_2N(CH_2CH_3)_2$], 114 (10), 113 (14), 98 (31), 97 (44), 86 (100) [$H_2CN(CH_2CH_3)_2^+$], 85 (90), 71 (31), 58 (15), 42 (12).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2968 *m*, 2933 *m*, 2871 *m*, 2837 *m*, 2798 *m*, 1655 *w*, 1624 *vs* ($\nu(C=N)$), 1496 *m*, 1452 *m*, 1402 *vw*, 1365 *s*, 1311 *vw*, 1248 *w*, 1234 *w*, 1200 *vw*, 1165 *vw*, 1134 *m*, 1109 *vw*, 1066 *w*, 1009 *vw*, 991 *w*, 914 *vw*.

2-(2-(Diisopropylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdⁱpae, L2.5):

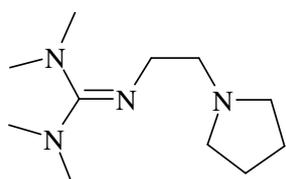
Orangefarbenes Öl, Ausbeute: 8.34 g = 34.4 mmol = 86 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 0.95 (s, 6H, CH₃), 0.97 (s, 6H, CH₃), 2.45-2.48 (m, 2H, CH₂), 2.59 (s, 6H, CH₃), 2.68 (s, 6H, CH₃), 2.91-2.99 (m, 2H, CH), 3.05-3.09 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 20.7 (CH₃), 38.7 (CH₃), 39.6 (CH₃), 48.7 (CH₂), 49.2 (CH), 52.2 (CH₂), 160.1 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 242.3 (26) [M⁺], 199 (83) [M⁺-CH(CH₃)₂], 154 (14), 142 (11) [M⁺-N(CH(CH₃)₂)₂], 128 (28) [M⁺-H₂CN(CH(CH₃)₂)₂], 126 (98), 115 (46), 114 (100) [H₂CN(CH(CH₃)₂)₂⁺], 100 (10), 97 (9), 86 (25), 85 (96), 72 (83), 70 (26), 58 (17), 56 (14), 44 (42) [N(CH₃)₂⁺], 42 (34).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2964 vs, 2931 s, 2870 s, 2839 m, 2798 m, 1624 vs (ν(C=N)), 1495 m, 1454 m, 1361 vs, 1329 w, 1292 w, 1238 m, 1207 m, 1174 m, 1132 s, 1082 w, 1062 m, 1022 w, 991 m, 941 vw, 914 w.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(pyrrolidin-1-yl)ethyl)guanidin (TMGpyre, L2.6):

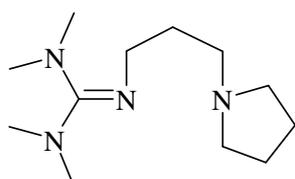
Orangefarbenes Öl, Ausbeute: 7.73 g = 36.4 mmol = 91 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.67-1.69 (m, 4H, CH₂), 2.46-2.48 (m, 4H, CH₂), 2.52-2.55 (m, 2H, CH₂), 2.56 (s, 6H, CH₃), 2.66 (s, 6H, CH₃), 3.21-3.24 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 23.4 (CH₂), 38.7 (CH₃), 39.5 (CH₃), 49.5 (CH₂), 54.6 (CH₂), 59.3 (CH₂), 160.3 (C_{gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 212.2 (30) [M⁺], 143 (47), 128 (94) [M⁺-H₂CN(C₄H₈)], 100 (18), 98 (28), 85 (100), 84 (77) [H₂CN(C₄H₈)⁺], 69 (39), 58 (20), 42 (50).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2931 s, 2904 s, 2873 s, 2839 m, 2790 s, 1682 w, 1624 vs (ν(C=N)), 1495 m, 1454 m, 1402 vw, 1365 s, 1294 w, 1236 m, 1201 vw, 1188 vw, 1130 s, 1055 s.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(3-(pyrrolidin-1-yl)propyl)guanidin (TMGpyrp, L2.7):

Orangefarbenes Öl, Ausbeute: 8.60 g = 38.0 mmol = 95 %

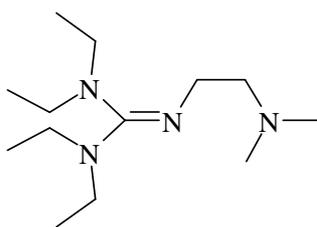
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.67-1.73 (m, 6H, CH₂), 2.42-2.47 (m, 6H, CH₂), 2.61 (s, 6H, CH₃), 2.69 (s, 6H, CH₃), 3.08-3.12 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 23.4 (CH₂), 32.2 (CH₂), 38.8 (CH₃), 39.6 (CH₃), 47.9 (CH₂), 54.3 (CH₂), 55.0 (CH₂), 160.0 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 226.2 (16) [M^+], 157 (24), 142 (64) [$M^+ - H_2CN(C_4H_8)$], 129 (45), 112 (8) [$M^+ - N=C(N(CH_3)_2)_2$], 111 (14), 100 (24), 97 (37), 96 (23), 86 (100), 85 (74), 84 (50) [$H_2CN(C_4H_8)^+$], 71 (28), 70 (18), 55 (11), 42 (21).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2933 s, 2873 s, 2837 m, 2789 m, 1622 vs ($\nu(C=N)$), 1496 m, 1452 m, 1404 vw, 1365 s, 1325 vw, 1311 vw, 1236 w, 1144 m, 1065 w, 1009 vw, 991 vw, 968 vw, 916 vw.

2-(2-(Dimethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetraethylguanidin (TEGdmae, L3.1):



Gelbes Öl, Ausbeute: 8.17 g = 33.7 mmol = 84 %

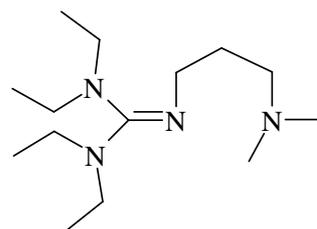
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]) = 0.95-0.98 (m, 12H, CH_3), 2.21 (s, 6H, CH_3), 2.38-2.41 (m, 2H, CH_2), 2.98 (q, 4H, CH_2 , $^3J = 7.1$ Hz), 3.06 (q, 4H, CH_2 , $^3J = 7.1$ Hz), 3.17-3.20 (m, 2H, CH_2).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 12.9 (CH_3), 13.7 (CH_3), 41.5 (CH_2), 42.6 (CH_2), 46.0 (CH_3), 48.6 (CH_2), 62.4 (CH_2), 158.6 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 242.3 (10) [M^+], 197 (5), 184 (50) [$M^+ - H_2CN(CH_3)_2$], 126 (4), 113 (100), 72 (35) [$H_4C_2N(CH_3)_2^+$], 58 (20).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2968 m, 2931 m, 2870 m, 2816 w, 2765 w, 1608 s ($\nu(C=N)$), 1462 w, 1408 w, 1377 w, 1360 vw, 1338 vw, 1302 vw, 1263 m, 1219 w, 1205 w, 1132 s.

2-(3-(Dimethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetraethylguanidin (TEGdmap, L3.2):



Gelbes Öl, Ausbeute: 9.12 g = 35.6 mmol = 89 %

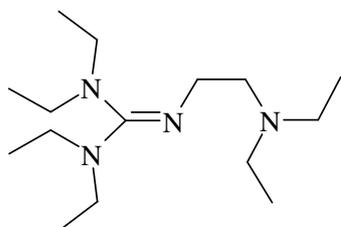
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 0.95-0.99 (m, 12H, CH_3), 1.61-1.67 (m, 2H, CH_2), 2.16 (s, 6H, CH_3), 2.24-2.27 (m, 2H, CH_2), 2.96 (q, 4H, CH_2 , $^3J = 7.1$ Hz), 3.05-3.10 (m, 6H, CH_2).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, δ [ppm]): 13.0 (CH_3), 13.6 (CH_3), 30.8 (CH_2), 41.5 (CH_2), 42.6 (CH_2), 45.5 (CH_3), 48.0 (CH_2), 58.4 (CH_2), 158.2 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 256.3 (52) [M^+], 241 (17) [$M^+ - CH_3$], 198 (60) [$M^+ - H_2CN(CH_3)_2$], 185 (54), 184 (60) [$M^+ - H_4C_2N(CH_3)_2$], 172 (23), 127 (40), 125 (65), 114 (72), 113 (81), 100 (55), 86 (64) [$H_6C_3N(CH_3)_2^+$], 85 (72), 72 (100) [$H_4C_2N(CH_3)_2^+$], 71 (57), 70 (51), 58 (77) [$CH_2N(CH_3)_2^+$], 57 (53), 44 (41), 43 (40), 42 (41).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2966 *s*, 2931 *s*, 2868 *m*, 2812 *m*, 2762 *m*, 1610 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1460 *m*, 1402 *m*, 1375 *m*, 1356 *w*, 1340 *w*, 1302 *w*, 1261 *s*, 1221 *w*, 1174 *vw*, 1153 *vw*, 1132 *m*, 1097 *w*, 1070 *m*, 1041 *w*, 1011 *vw*, 968 *vw*, 930 *vw*.

2-(2-(Diethylamino)ethyl)-1,1,3,3-tetraethylguanidin (TEGdeae, L3.3):



Gelbes Öl, Ausbeute: 10.34 g = 38.2 mmol = 96 %

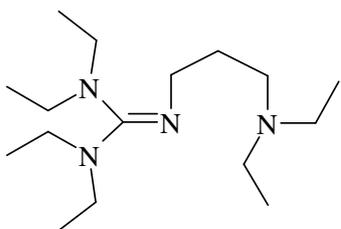
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 0.99-1.03 (m, 18H, CH_3), 2.53-2.59 (m, 6H, CH_2), 3.02 (q, 4H, CH_2 , $^3J = 7.1$ Hz), 3.10 (q, 4H, CH_2 , $^3J = 7.0$ Hz), 3.19-3.22 (m, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 11.9 (CH_3), 12.9 (CH_3), 13.7 (CH_3), 41.6 (CH_2), 42.7 (CH_2), 47.8 (CH_2), 48.5 (CH_2), 55.8 (CH_2), 158.6 (C_{gua}).

EI-MS (*m/z* (%)): 270.3 (6) [M^+], 199 (6), 184 (16) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 172 (8), 142 (5), 128 (5), 126 (8), 114 (8), 113 (100), 100 (24) [$\text{H}_4\text{C}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 97 (5), 86 (18) [$\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 85 (13), 72 (17) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 58 (7).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2968 *vs*, 2931 *s*, 2870 *s*, 2804 *m*, 1612 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1458 *m*, 1404 *s*, 1375 *s*, 1340 *m*, 1300 *w*, 1261 *s*, 1203 *m*, 1174 *vw*, 1134 *m*, 1068 *m*, 1030 *w*, 1007 *w*, 930 *vw*.

2-(3-(Diethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetraethylguanidin (TEGdeap, L3.4):



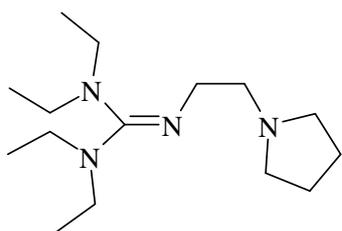
Gelbes Öl, Ausbeute: 10.64 g = 37.4 mmol = 94 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 0.99-1.03 (m, 18H, CH_3), 1.64-1.70 (m, 2H, CH_2), 2.47-2.54 (m, 6H, CH_2), 3.01 (q, 4H, CH_2 , $^3J = 7.1$ Hz), 3.07-3.14 (m, 6H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 11.8 (CH_3), 13.0 (CH_3), 13.7 (CH_3), 29.5 (CH_2), 41.4 (CH_2), 42.7 (CH_2), 47.0 (CH_2), 48.2 (CH_2), 51.2 (CH_2), 158.3 (C_{gua}).

EI-MS (*m/z* (%)): 284.3 (71) [M^+], 255 (94) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$], 213 (19), 198 (97) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 185 (40), 184 (17) [$\text{M}^+ - \text{H}_4\text{C}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 182 (25), 172 (12), 156 (31), 142 (19), 127 (32), 125 (89), 114 (100) [$\text{H}_6\text{C}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 113 (100), 98 (50), 86 (95) [$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 85 (81), 84 (81), 72 (94) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 58 (37), 56 (31), 42 (21).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2968 *vs*, 2931 *s*, 2870 *m*, 2831 *w*, 2798 *w*, 1612 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1460 *m*, 1402 *m*, 1375 *s*, 1340 *m*, 1300 *w*, 1261 *s*, 1221 *w*, 1203 *w*, 1165 *vw*, 1134 *m*, 1070 *m*, 1011 *vw*, 926 *vw*, 914 *vw*.

1,1,3,3-Tetraethyl-2-(2-(pyrrolidin-1-yl)ethyl)guanidin (TEGpyre, L3.5):

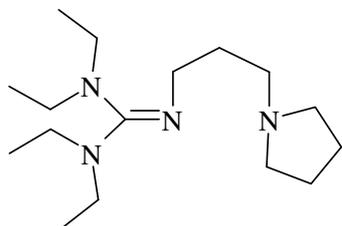
Gelbes Öl, Ausbeute: 9.56 g = 35.6 mmol = 89 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 0.54-0.57 (m, 12H, CH_3), 1.25-1.31 (m, 4H, CH_2), 2.06-2.09 (m, 4H, CH_2), 2.14-2.17 (m, 2H, CH_2), 2.57 (q, 4H, CH_2 , $^3\text{J} = 7.1$ Hz), 2.65 (q, 4H, CH_2 , $^3\text{J} = 7.1$ Hz), 2.80-2.83 (m, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 12.5 (CH_3), 13.3 (CH_3), 23.0 (CH_2), 41.2 (CH_2), 42.3 (CH_2), 49.1 (CH_2), 54.1 (CH_2), 58.8 (CH_2), 157.7 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 268.3 (56) [M^+], 199 (40), 185 (20), 184 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8)$], 170 (9), 154 (6), 128 (59), 114 (86), 113 (99), 99 (43), 98 (75) [$\text{H}_4\text{C}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)^+$], 85 (59), 84 (87) [$\text{H}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8)^+$], 72 (59) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 69 (27), 57 (56), 56 (48), 55 (45), 42 (45).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2964 vs, 2929 vs, 2871 vs, 2787 s, 2694 w, 1608 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1458 s, 1404 vs, 1375 vs, 1356 s, 1338 s, 1300 s, 1261 vs, 1219 s, 1205 s, 1130 s, 1070 s, 1032 m, 1007 m, 930 w, 906 w.

1,1,3,3-Tetraethyl-2-(3-(pyrrolidin-1-yl)propyl)guanidin (TEGpyrp, L3.6):

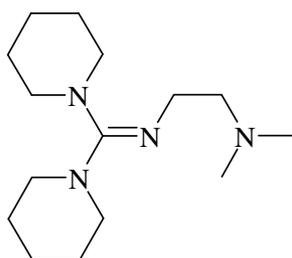
Gelbes Öl, Ausbeute: 10.28 g = 36.4 mmol = 91 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 0.98-1.02 (m, 12H, CH_3), 1.70-1.76 (m, 6H, CH_2), 2.44-2.47 (m, 6H, CH_2), 2.99 (q, 4H, CH_2 , $^3\text{J} = 7.1$ Hz), 3.09-3.13 (m, 6H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ [ppm]): 13.0 (CH_3), 13.7 (CH_3), 23.4 (CH_2), 32.2 (CH_2), 41.5 (CH_2), 42.7 (CH_2), 48.3 (CH_2), 54.3 (CH_2), 55.1 (CH_2), 158.3 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 282.3 (66) [M^+], 253 (8), 225 (6), 213 (20), 199 (17), 198 (94) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8)$], 185 (32), 172 (10), 156 (28), 142 (28), 127 (49), 125 (77), 114 (100), 113 (82), 112 (47) [$\text{M}^+ - \text{H}_6\text{C}_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)$], 96 (34), 85 (80), 84 (95) [$\text{H}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_8)^+$], 72 (95) [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^+$], 70 (45), 55 (32), 42 (37).

IR (Film zwischen KCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2966 vs, 2930 vs, 2872 s, 2782 s, 2740 m, 2691 vw, 2637 vw, 1612 vs ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1459 m, 1401 s, 1376 s, 1350 m, 1301 m, 1261 s, 1223 m, 1144 m, 1130 m, 1093 m, 1070 m, 1011 w, 976 vw, 931 vw, 904 vw, 876 vw, 784 w, 737 vw, 703 vw, 627 vw, 590 vw, 559 vw.

N¹-(Dipiperidin-1-ylmethyl)-N²,N²-dimethylethan-1,2-diamin (DPipGdmae, L4.1)

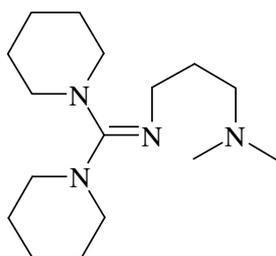
Gelbes Öl, Ausbeute: 9.36 g = 35.2 mmol = 88 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.41-1.43 (m, 12H, CH₂), 2.13 (s, 6H, CH₃), 2.33-2.36 (m, 2H, CH₂), 2.88-2.91 (m, 4H, CH₂), 2.94-2.96 (m, 4H, CH₂), 3.13-3.16 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 24.7 (CH₂), 25.8 (CH₂), 45.8 (CH₃), 47.2 (CH₂), 48.9 (CH₂), 61.6 (CH₂), 160.0 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 266.2 (12) [M⁺], 208 (52) [M⁺-H₂CN(CH₃)₂], 196 (75), 139 (12), 126 (69), 125 (97), 113 (48), 112 (93), 100 (58), 86 (38), 85 (84), 84 (100) [H₁₀C₅N⁺], 83 (59), 72 (19) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 70 (37), 69 (92), 56 (59), 42 (37), 41 (74).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2969 w, 2931 vs, 2850 s, 2815 m, 2765 w, 1646 m, 1616 vs (ν(C=N)), 1558 vw, 1521 vw, 1506 vw, 1450 w, 1440 m, 1403 m, 1371 m, 1347 w, 1324 vw, 1249 vs, 1213 s, 1182 w, 1155 w, 1130 s.

N¹-(Dipiperidin-1-ylmethyl)-N³,N³-dimethylpropan-1,3-diamin (DPipGdmap, L4.2)

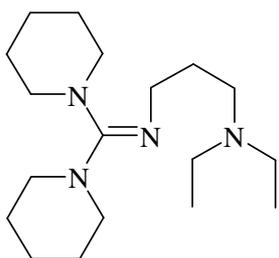
Gelbes Öl, Ausbeute: 9.63 g = 34.4 mmol = 86 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.29-1.33 (m, 12H, CH₂), 1.44-1.50 (m, 2H, CH₂), 1.96 (s, 6H, CH₃), 2.05-2.08 (m, 2H, CH₂), 2.79-2.83 (m, 8H, CH₂), 2.90-2.92 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 24.6 (CH₂), 25.6 (CH₂), 30.0 (CH₂), 45.3 (CH₃), 46.8 (CH₂), 47.7 (CH₂), 48.6 (CH₂), 57.8 (CH₂), 160.0 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 280.3 (68) [M⁺], 265 (29) [M⁺-CH₃], 222 (75) [M⁺-H₂CN(CH₃)₂], 209 (38), 197 (40), 196 (80) [M⁺-H₆C₃N(CH₃)₂], 154 (15), 139 (31), 137 (61), 126 (87), 125 (78), 112 (78), 98 (15), 86 (44) [H₆C₃N(CH₃)₂⁺], 85 (78), 84 (100) [C₅H₁₀N⁺], 83 (32), 70 (43), 69 (88), 58 (70) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (54), 42 (40), 41 (72).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2933 vs, 2854 s, 2815 m, 2778 w, 1646 s, 1614 vs (ν(C=N)), 1558 w, 1442 w, 1411 m, 1371 m, 1347 vw, 1322 vw, 1249 s, 1213 m, 1155 vw, 1130 m.

N¹-(Dipiperidin-1-ylmetylen)-N³,N³-diethylpropan-1,3-diamin (DPipGdeap, L4.3)

Gelbes Öl, Ausbeute: 11.7 g = 37.9 mmol = 95 %

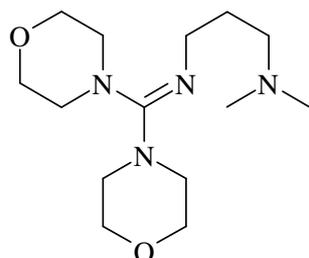
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 0.99 (t, 6H, CH₃, ³J = 7.2 Hz), 1.49-1.53 (m, 12H, CH₂), 1.61-1.66 (m, 2H, CH₂), 2.45-2.51 (m, 6H, CH₂), 2.93-2.95 (m, 4H, CH₂), 3.00-3.02 (m, 4H, CH₂), 3.12-3.15 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 11.9 (CH₃), 25.8 (CH₂), 26.1 (CH₂), 29.5 (CH₂), 47.0 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.6

(CH₂), 49.1 (CH₂), 50.9 (CH₂), 160.0 (C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 308.5 (24) [M⁺], 279 (28) [M⁺-CH₂CH₃], 222 (38) [M⁺-H₂CN(CH₂CH₃)₂], 197 (20), 196 (80), 154 (9), 137 (10), 128 (30), 126 (42), 125 (24), 113 (29), 112 (67), 86 (29) [H₂CN(CH₂CH₃)₂⁺], 85 (53), 84 (100) [C₅H₁₀N⁺], 69 (68), 58 (25), 41 (32).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2968 *m*, 2931 *vs*, 2850 *m*, 2823 *m*, 1647 *m*, 1616 *s* (ν(C=N)), 1558 *vw*, 1541 *vw*, 1522 *vw*, 1506 *vw*, 1466 *w*, 1441 *m*, 1396 *m*, 1369 *m*, 1346 *w*, 1288 *vw*, 1248 *s*, 1213 *m*, 1157 *vw*, 1130 *w*, 1105 *vw*, 1070 *vw*, 1030 *vw*, 1012 *vw*, 957 *vw*, 912 *w*.

N¹-(Dimorpholinometylen)-N³,N³-dimethylpropan-1,3-diamin (DMorphGdmap L5.1)

Gelbes Öl, Ausbeute: 10.24 g = 36.0 mmol = 90 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.63-1.69 (m, 2H, CH₂), 2.19 (s, 6H, CH₃), 2.26-2.29 (m, 2H, CH₂), 3.01-3.03 (m, 4H, CH₂), 3.12-3.14 (m, 4H, CH₂), 3.17 (t, 2H, CH₂, ³J = 6.8 Hz), 3.63-3.65 (m, 8H, CH₂).

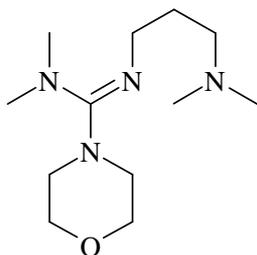
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 30.7 (CH₂), 45.6 (CH₃), 47.5 (CH₂), 48.3 (CH₂), 58.1 (CH₂), 66.9 (CH₂), 157.5

(C_{Gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 284.3 (45) [M⁺], 226 (64) [M⁺-H₂CN(CH₃)₂], 215 (18), 213 (20), 200 (18), 169 (21), 139 (32), 128 (71), 127 (48), 114 (41), 100 (19), 98 (14), 86 (66) [H₆C₃N(CH₃)₂⁺], 85 (49), 72 (28) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 70 (71), 58 (100) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 42 (37).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2956 *m*, 2916 *m*, 2891 *m*, 2852 *s*, 2765 *m*, 1624 *vs* (ν(C=N)), 1539 *w*, 1456 *m*, 1392 *m*, 1360 *m*, 1300 *w*, 1263 *s*, 1230 *s*, 1176 *w*, 1147 *w*, 1115 *vs* (ν(R-O-R)), 1068 *w*, 1030 *m*, 987 *w*, 974 *w*, 926 *w*.

**N'-(3-(dimethylamino)propyl)-N,N-dimethylmorpholin-4-carboximidamid
(MorphDMGdmap, L6.1)**



Gelbes Öl, Ausbeute: 8.91 g = 36.8 mmol = 92 %

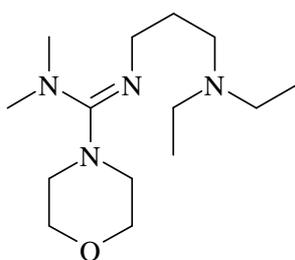
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 1.64-1.70 (m, 2H, CH₂), 2.21 (s, 6H, CH₃), 2.28-2.33 (m, 2H, CH₂), 2.76 (s, 3H, CH₃), 2.83 (s, 3H, CH₃), 3.00-3.02 (m, 2H, CH₂), 3.12-3.14 (m, 2H, CH₂), 3.21-3.23 (m, 2H, CH₂), 3.65-3.67 (m, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 30.8 (CH₂), 38.4 (CH₃), 39.7 (CH₃), 45.6 (CH₃), 47.3 (CH₂), 47.7 (CH₂), 48.2 (CH₂), 58.3 (CH₂), 67.0 (CH₂), 159.1 (C_{gua}).

EI-MS (m/z, (%)): 242.3 (100) [M⁺], 227 (19) [M⁺-CH₃], 184 (100) [M⁺-H₂CN(CH₃)₂], 171 (50), 158 (27), 139 (30), 127 (36), 114 (13), 97 (27), 86 (85) [H₆C₃N(CH₃)₂⁺], 85 (53), 72 (43) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 70 (34), 58 (83) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 42 (24).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2943 *m*, 2891 *m*, 2852 *s*, 2775 *m*, 1622 *vs* (ν(C=N)), 1539 *vw*, 1493 *m*, 1456 *m*, 1443 *m*, 1385 *s*, 1361 *s*, 1296 *vw*, 1265 *m*, 1248 *w*, 1211 *w*, 1201 *w*, 1178 *w*, 1151 *vw*, 1117 *vs* (ν(R-O-R)), 1092 *w*, 1066 *w*, 1041 *w*, 1032 *w*, 997 *vw*, 926 *vw*.

**N'-(3-(diethylamino)propyl)-N,N-dimethylmorpholin-4-carboximidamid
(MorphDMGdeap, L6.2)**



Gelbes Öl, Ausbeute: 9.41 g = 34.8 mmol = 87 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 0.97-1.01 (m, 6H, CH₃), 1.59-1.69 (m, 2H, CH₂), 2.45-2.52 (m, 6H, CH₂), 2.74 (s, 3H, CH₃), 2.81 (s, 3H, CH₃), 2.98-3.00 (m, 2H, CH₂), 3.10-3.12 (m, 2H, CH₂), 3.19-3.21 (m, 2H, CH₂), 3.63-3.67 (m, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ [ppm]): 11.9 (CH₃), 29.6 (CH₂), 38.4 (CH₃), 39.8 (CH₃), 47.0 (CH₂), 47.3 (CH₂), 47.7 (CH₂), 48.2 (CH₂), 50.8 (CH₂), 67.0 (CH₂), 159.1 (C_{gua}).

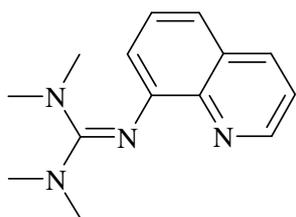
EI-MS (m/z, (%)): 270.4 (62) [M⁺], 241 (55) [M⁺-CH₂CH₃], 199 (13), 184 (72) [M⁺-H₂CN(CH₂CH₃)₂], 171 (25), 158 (32), 139 (17), 127 (50), 114 (28) [H₆C₃N(CH₂CH₃)₂⁺], 113 (28), 101 (17), 98 (25), 86 (100) [H₂CN(CH₂CH₃)₂⁺], 85 (51), 72 (83) [N(CH₂CH₃)₂⁺], 70 (34), 58 (14), 56 (18), 42 (14).

IR (Film zwischen NaCl-Platten, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2966 *vs*, 2929 *s*, 2893 *s*, 2850 *s*, 2800 *m*, 1624 *vs* (ν(C=N)), 1529 *w*, 1493 *m*, 1454 *m*, 1382 *s*, 1362 *s*, 1296 *w*, 1265 *m*, 1248 *w*, 1201 *m*, 1178 *w*, 1119 *vs* (ν(R-O-R)), 1070 *m*, 1028 *vw*, 999 *vw*, 930 *vw*.

13.4.3 Liganden-Resynthese

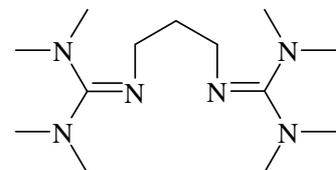
Die Resynthese für die Liganden LR1 – LR3 erfolgt wie in der jeweils angegebenen Literatur beschrieben. Die vollständige Charakterisierung (NMR, IR, MS, EA) ist ebenfalls in der angegebenen Literatur zu finden.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin (TMGqu, LR1)



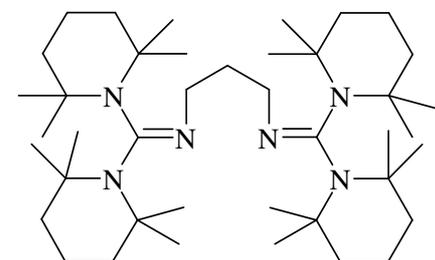
A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1185.

1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan (btmgp, LR2)



S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473.

N¹,N³-bis(bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)methylen)propan-1,3-diamin (B(TMPip)G₂p, LR3)



S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879.

13.5 Synthese und Charakterisierung der Kupfer-Hybridguanidin-Komplexe

13.5.1 Darstellung der Kupfer(I)-Salze

Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-triflat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

In einem 500 mL-Schlenkkolben werden 20.8 g (146 mmol) Kupfer(I)-Oxid in 300 mL MeCN vorgelegt. Unter Rühren werden portionsweise 50 g (333 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung unter Rückfluss erhitzt, bis das rote Kupfer verschwunden ist und anschließend noch heiß über eine 4er-Umkehrfritte filtriert, um unlösliche Reste abzutrennen. Das Filtrat wird gekühlt und das Produkt mit Diethylether gefällt. Der resultierende weiße mikrokristalline Niederschlag von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ wird anschließend noch zweimal im Abzug und zweimal in der Glove-Box aus MeCN/ Et_2O umkristallisiert. Das erhaltene weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 33.5 g (89 mmol, 61 %).

Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-hexafluorophosphat $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$

Achtung! Da sich bei der Umsetzung von HPF_6 giftige HF-Dämpfe entwickeln können, sollte die Reaktion nur in gut belüfteten Abzügen durchgeführt werden

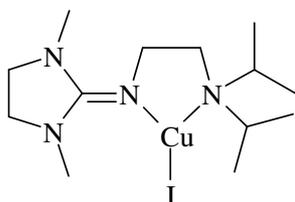
In einem 250 mL-Rundkolben werden 8 g (56 mmol) Kupfer(I)-Oxid in 150 mL MeCN vorgelegt. Unter Rühren werden 20 mL 60-65%ige HPF_6 in 2 mL-Schritten zugetropft. Die Reaktion verläuft sehr exotherm, so dass sich die Lösung stark erwärmt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung für 3 min gerührt und anschließend noch heiß über eine 3er-Fritte filtriert. Der Rückstand wird mit wenig abs. MeCN gewaschen. Das Filtrat wird für ein paar Stunden auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, wobei sich ein weißer mikrokristalliner Niederschlag von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$ bildet. Der Feststoff wird über eine 4er-Fritte abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und in 200 mL MeCN gelöst. Kleine Reste von unlöslichem blauen Material, bei dem es sich vermutlich um eine Cu^{2+} -Spezies handelt, werden durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird mit 200 mL Diethylether versetzt und für ein paar Stunden auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Umkristallisation wird mit 160 mL MeCN und 160 mL Diethylether wiederholt. Anschließend wird das $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$ noch zweimal in der Glove-Box aus MeCN/ Et_2O umkristallisiert. Das erhaltene weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 16.8 g (45 mmol, 80%)

Tetrakis(acetonitril)-Kupfer(I)-hexafluoroantimonat [Cu(MeCN)₄](SbF₆)

Die Synthese erfolgt analog zu der Synthese von [Cu(MeCN)₄](SbF₆). Als Säure wird hierbei die Hexafluoroantimonsäure (20 mL, 60-65%ig) verwendet. Die Ausbeute beträgt 20,8 g (45 mmol, 80 %)

13.5.2 Darstellung von Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexen**Allgemeine Synthesevorschrift für Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe**

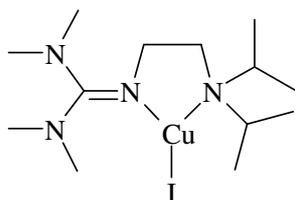
Zu einer Lösung von 1.0 mmol Hybridguanidinligand in einem absolutierten, aprotischen Lösungsmittel (MeCN, THF, 1-2 mL) wird unter Rühren eine Lösung von 0.5 bzw. 1.0 mmol Kupfer(I)-Salz (Ligand : Cu(I)-Salz = 2:1 bzw. 1:1; CuI, CuCl, CuBr, Cu(MeCN)₄CF₃SO₃, Cu(MeCN)₄SbF₆, Cu(MeCN)₄PF₆) in 1-2 mL abs. MeCN bzw. THF gegeben. Nach kurzem Rühren wird eine klare hellgelbe bis orangefarbene Lösung erhalten. Durch Eindiffundieren von Diethylether, Diisopropylether oder Pentan in die Komplexlösung können geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

[Cu(DMEGdⁱpae)I] (K1)

Farblose Kristalle, Ausbeute: 0.26 g = 60 %

EI-MS (m/z, (%)): 240 (16) [DMEGdⁱpae⁺], 197 (79) [DMEGdⁱpae⁺-CH(CH₃)₂], 140 (29) [DMEGdⁱpae⁺-N(CH(CH₃)₂)₂], 127 (73), 126 (100) [DMEGdⁱpae⁺-H₂CN(CH(CH₃)₂)₂⁺], 114 (78) [H₂CN(CH(CH₃)₂)₂⁺], 98 (7), 84 (7), 72 (29), 56 (41), 43(16) [CH(CH₃)₂⁺], 42 (19).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2968 *m*, 2919 *w*, 2848 *m*, 1612 *s* (ν(C=N)), 1487 *m*, 1458 *m*, 1415 *vw*, 1388 *vw*, 1365 *w*, 1344 *w*, 1284 *m*, 1263 *m*, 1189 *vw*, 1153 *vw*, 1124 *w*, 1078 *w*, 1031 *vw*, 973 *w*, 962 *w*, 908 *m*.

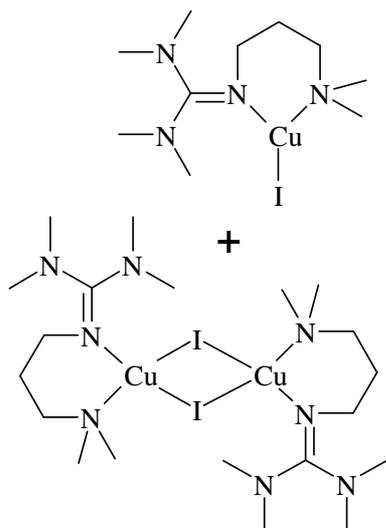
[Cu(TMGDⁱpae)I] (K2)

Farblose Kristalle, Ausbeute: 0.35 g = 80 %

EI-MS (m/z, (%)): 242 (9) [TMGDⁱpae⁺], 199 (96) [TMGDⁱpae⁺-CH(CH₃)₂], 154 (17), 142 (15) [TMGDⁱpae⁺-N(CH(CH₃)₂)₂], 140 (14), 128 (97) [TMGDⁱpae⁺-H₂CN(CH(CH₃)₂)₂⁺], 114 (94) [H₂CN(CH(CH₃)₂)₂⁺], 100 (10), 97 (16), 86 (51), 85 (100), 84 (58), 72 (88), 70 (78), 58 (36), 56 (30), 43 (76) [CH(CH₃)₂⁺].

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2992 *m*, 2971 *m*, 2934 *m*, 2899 *m*, 2862 *m*, 2795 *m*, 1572 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1529 *vs*, 1482 *m*, 1453 *s*, 1423 *vs*, 1392 *vs*, 1363 *m*, 1349 *m*, 1275 *w*, 1254 *w*, 1237 *m*, 1193 *w*, 1169 *m*, 1147 *s*, 1134 *s*, 1125 *s*, 1081 *m*, 1053 *w*, 1030 *m*, 967 *w*, 951 *w*, 913 *w*, 892 *w*, 877 *w*, 836 *vw*, 804 *vw*, 775 *w*, 726 *vw*, 687 *w*, 600 *w*, 580 *vw*, 559 *vw*, 539 *vw*, 510 *vw*.

[Cu(TMGDmap)I] (K3) + [Cu₂(TMGDmap)₂I₂] (K6)



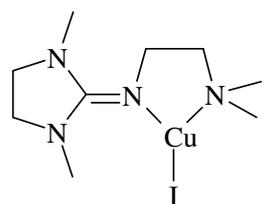
Farblose Kristalle, Ausbeute: 0.35 g = 89 %

EI-MS (*m/z*, (%)): 390,0 (1) [M^+ (K4a)], 200 (83) [TMGDmap^+], 185 (52) [$\text{TMGDmap}^+-\text{CH}_3$], 157 (21), 156 (17) [$\text{TMGDmap}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 142 (90) [$\text{TMGDmap}^+-\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$], 129 (90), 128 (46) [$\text{TMGDmap}^+-\text{H}_4\text{C}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 116 (56), 111 (44), 101 (46), 97 (91), 86 (99) [$\text{H}_6\text{C}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 85 (100), 84 (71), 78 (43), 71 (89), 70 (87), 69 (56), 58 (95) [$\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2^+$], 44 (61) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 42 (66).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2989 *vw*, 2937 *m*, 2924 *m*, 2881 *m*, 2852 *m*, 2817 *m*, 2798 *m*, 2775 *w*, 2736 *vw*, 2717 *vw*, 1566 *vs* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1516 *s*, 1458 *m*, 1448 *m*, 1427 *m*,

1387 *s*, 1361 *w*, 1348 *vw*, 1329 *vw*, 1302 *vw*, 1265 *vw*, 1234 *m*, 1167 *w*, 1138 *m*, 1099 *vw*, 1079 *vw*, 1059 *m*, 1030 *m*, 1016 *w*, 980 *w*, 920 *w*, 902 *vw*, 864 *w*, 771 *m*, 762 *w*, 577 *w*, 523 *vw*.

[Cu(DMEGDmae)I] (K4)

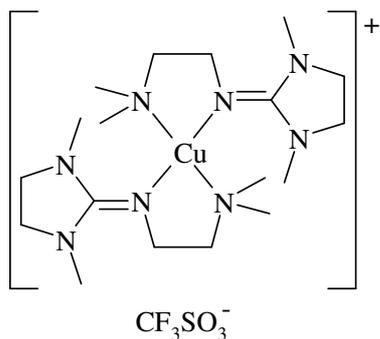


Farblose Kristalle, Ausbeute: 0.23 g = 60 %

EI-MS (*m/z*, (%)): 374.0 (0.34) [M^+], 184 (65) [DMEGDmae^+], 140 (18) [$\text{DMEGDmae}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 127 (83), 126 (100) [$\text{DMEGDmae}^+-\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$], 124 (36), 114 (27), 112 (21) [$\text{N}=\text{C}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{10})^+$], 98 (20), 97 (18), 85 (66), 83 (36), 72 (43)

[$\text{H}_4\text{C}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 71 (43), 70 (70), 69 (54), 58 (82) [$\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2^+$], 56 (87), 44 (47), 42 (77).

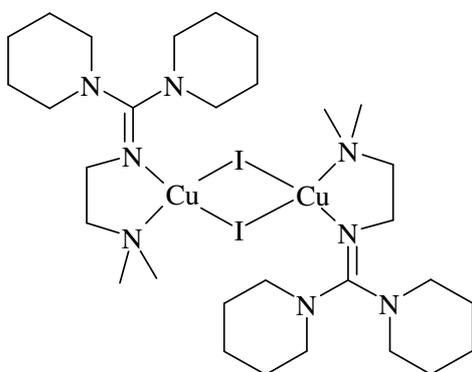
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2979 *w*, 2943 *w*, 2862 *m*, 2827 *m*, 2781 *w*, 1604 *s* ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1493 *m*, 1456 *m*, 1423 *m*, 1396 *m*, 1381 *w*, 1346 *m*, 1288 *m*, 1267 *m*, 1236 *w*, 1200 *w*, 1171 *w*, 1159 *w*, 1138 *vw*, 1115 *vw*, 1099 *w*, 1078 *w*, 1061 *w*, 1039 *w*, 1028 *w*, 997 *vw*, 976 *w*, 953 *w*, 904 *w*, 858 *vw*, 798 *w*, 768 *w*, 723 *w*, 644 *w*, 604 *w*, 526 *vw*.

[Cu(DMEGdmae)₂][CF₃SO₃] (K5)

Farblose Kristalle, Ausbeute: 0.57 g = 98 %

EI-MS (m/z, (%)): 184 (24) [DMEGdmae⁺], 127 (89), 126 (100) [DMEGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 114 (25), 112 (34) [DMEGdmae⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 100 (13), 98 (14), 85 (29), 83 (19), 70 (55), 58 (99) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (95), 42 (88).

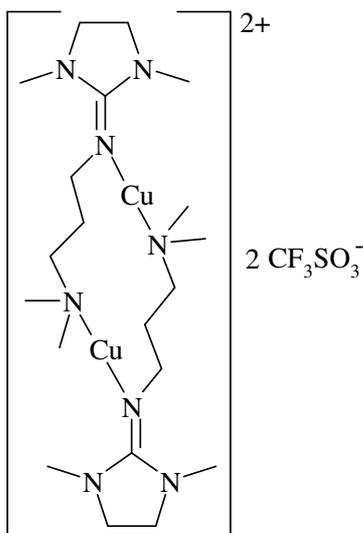
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2962 *m*, 2894 *m*, 2876 *m*, 2858 *m*, 2786 *m*, 1613 *vs* (ν(C=N)), 1494 *m*, 1460 *m*, 1419 *m*, 1397 *m*, 1381 *w*, 1347 *m*, 1295 *s*, 1266 *vs*, 1224 *m*, 1148 *s*, 1120 *w*, 1083 *w*, 1062 *w*, 1030 *s*, 994 *vw*, 976 *w*, 949 *m*, 908 *vw*, 864 *vw*, 796 *vw*, 765 *w*, 724 *w*, 638 *s*, 606 *vw*, 572 *w*, 555 *vw*, 517 *w*.

[Cu₂(DPipGdmae)₂I₂] (K7)

Farblose Kristalle, Ausbeute: 0.69 g = 75 %

EI-MS (m/z, (%)): 266 (53) [DPipGdmae⁺], 208 (84) [DPipGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 184 (36), 182 (14) [DPipGdmae⁺-H₁₀C₅N], 144 (20), 140 (19), 132 (44), 127 (71), 126 (100), 125 (99), 112 (15), 98 (23), 96 (22), 85 (35), 84 (47) [H₁₀C₅N⁺], 72 (77) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 69 (83), 58 (91) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (75), 42 (71).

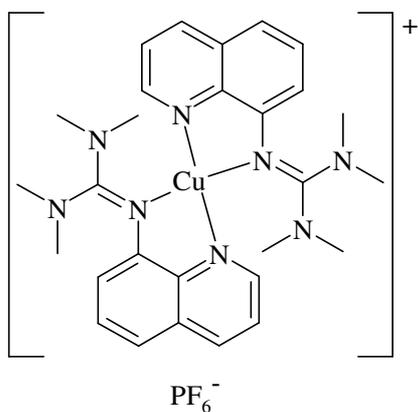
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2985 *w*, 2968 *w*, 2931 *s*, 2848 *s*, 2817 *m*, 2792 *w*, 2773 *m*, 1570 *vs* (ν(C=N)), 1434 *vs*, 1371 *m*, 1342 *m*, 1271 *m*, 1250 *s*, 1219 *w*, 1178 *w*, 1155 *w*, 1130 *m*, 1103 *m*, 1072 *vw*, 1047 *vw*, 1028 *m*, 1011 *w*, 980 *vw*, 949 *m*, 918 *w*, 908 *w*, 901 *vw*, 867 *w*, 852 *m*, 814 *vw*, 785 *w*, 735 *w*, 669 *vw*, 638 *w*, 606 *vw*, 550 *vw*, 507 *vw*.

[Cu₂(DMEGdmap)₂][(CF₃SO₃)₂] (K8)

Orangefarbene Kristalle, Ausbeute: 0.58 g = 70 %

EI-MS (m/z, (%)): 198 (89) [DMEGdmap⁺], 183 (41) [DMEGdmap⁺-CH₃], 155 (18), 154 (16) [DMEGdmap⁺-N(CH₃)₂], 140 (100) [DMEGdmap⁺-H₂CN(CH₃)₂], 127 (94), 126 (98) [DMEGdmap⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 114 (93), 98 (93), 85 (81), 70 (89), 58 (97) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (71), 42 (74).

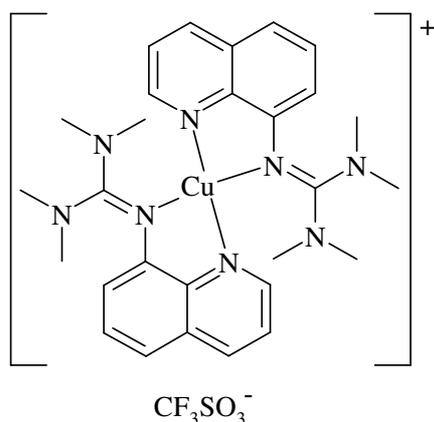
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2949 w, 2910 w, 2881 w, 2852 w, 2798 vw, 1608 vs (ν(C=N)), 1510 m, 1487 m, 1468 m, 1456 m, 1423 m, 1406 m, 1377 w, 1358 w, 1279 vs, 1252 vs, 1223 s, 1167 s, 1113 vw, 1063 vw, 1028 vs, 982 vw, 962 vw, 943 vw, 926 vw, 881 vw, 858 vw, 789 m, 768 w, 756 vw, 723 vw, 638 vs, 598 w, 573 w, 542 vw, 517 m.

[Cu(TMGqu)₂][PF₆] (K23)

Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.67 g = 97 %

EI-MS (m/z, (%)): 242 (100) [TMGqu⁺], 227 (15) [TMGqu⁺-CH₃], 198 (93) [TMGqu⁺-N(CH₃)₂], 184 (81), 171 (89), 157 (82), 155 (100) [TMGqu⁺-(N(CH₃)₂)₂+H⁺], 143 (49) [TMGqu⁺-C(N(CH₃)₂)₂+H⁺], 142 (56), 129 (67), 128 (38) [TMGqu⁺-NC(N(CH₃)₂)₂], 107 (36), 100 (82), 92 (24), 85 (15), 44 (27) [N(CH₃)₂⁺].

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3037 vw, 3010 vw, 2925 vw, 2887 vw, 2800 vw, 1537 s (ν(C=N)), 1496 m, 1473 m, 1460 m, 1423 m, 1410 m, 1394 m, 1381 m, 1344 vw, 1311 vw, 1275 vw, 1230 w, 1157 w, 1144 w, 1099 w, 1066 w, 1041 vw, 1014 w, 924 vw, 903 vw, 876 w, 845 vs, 808 m, 783 w, 758 w, 692 w, 652 vw, 631 vw, 586 vw, 557 m.

[Cu(TMGu)₂][CF₃SO₃] (K24)

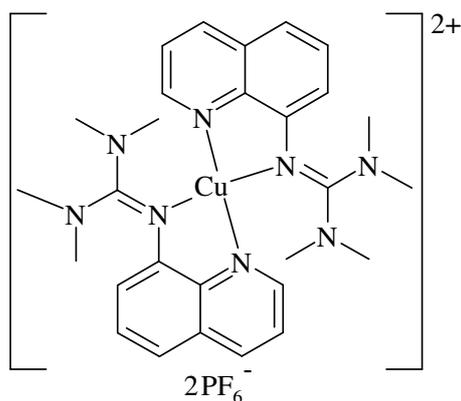
Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.66 g = 95 %

EI-MS (m/z, (%)): 503 (1) [M⁺-N(CH₃)₂], 454 (92), 305 (16) [M⁺-TMGu], 242 (100) [TMGu⁺], 227 (17) [TMGu⁺-CH₃], 219 (10), 207 (13), 198 (99) [TMGu⁺-N(CH₃)₂], 184 (43), 171 (90), 157 (59), 155 (92) [TMGu⁺-(N(CH₃)₂)₂+H⁺], 143 (25) [TMGu⁺-C(N(CH₃)₂)₂+H⁺], 129 (32), 128 (16) [TMGu⁺-NC(N(CH₃)₂)₂], 100 (81), 92 (10), 85 (14), 72 (11), 44 (31) [N(CH₃)₂⁺].

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3055 *vw*, 3005 *vw*, 2933 *vw*, 2868 *vw*, 2798 *vw*, 1533 *vs* (ν (C=N)), 1496 *m*, 1471 *m*, 1458 *m*, 1423 *m*, 1410 *m*, 1394 *m*, 1340 *vw*, 1312 *vw*, 1271 *vs*, 1223 *m*, 1144 *m*, 1099 *w*, 1065 *w*, 1032 *s*, 1014 *m*, 924 *vw*, 901 *vw*, 829 *w*, 806 *w*, 781 *w*, 760 *w*, 750 *w*, 694 *w*, 669 *vw*, 652 *vw*, 636 *s*, 586 *vw*, 571 *w*, 540 *vw*, 517 *w*.

13.5.3 Darstellung von Kupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen**Allgemeine Synthesevorschrift für Kupfer(II)-Hybridguanidinkomplexe**

1 mmol TMGu (242 mg) und 0.5 mmol Cu(MeCN)₄PF₆ (187 mg) werden in wenig THF (abs.) gelöst und mit 0.5 mmol Ferrocenium Hexafluorophosphat (166 mg) versetzt, wobei sofort ein schwarzer Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird für mindestens 10 min gerührt und anschließend solange mit Diethylether extrahiert, bis die Ether-Phase farblos ist. Der verbleibende Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und der Ansatz verschlossen stehen gelassen. Nach 1-2 Wochen werden geeignete Kristalle von **K25** für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten. **K26** wird durch Umsetzung einer gesättigten Lösung von **K24** in THF mit Sauerstoff erhalten. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels lassen sich geeignete Kristalle für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewinnen.

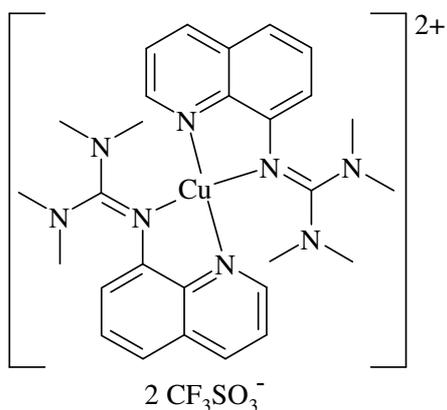
[Cu(TMGu)₂][(PF₆)₂] (K25)

Schwarzes Pulver, Ausbeute: 0.75 g = 90 %

EI-MS (m/z, (%)): 242 (100) [TMGu⁺], 227 (16) [TMGu⁺-CH₃], 198 (93) [TMGu⁺-N(CH₃)₂], 184 (83), 171 (91), 157 (84), 155 (99) [TMGu⁺-N(CH₃)₂+H⁺], 143 (54) [TMGu⁺-C(N(CH₃)₂)₂+H⁺], 142 (59), 129 (70), 128 (40) [TMGu⁺-NC(N(CH₃)₂)₂], 107 (74), 100 (81), 92 (23), 85 (15), 44 (35) [N(CH₃)₂⁺].

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3024 vw, 3014 vw, 2943 vw, 2893 vw, 2877 vw, 2806 vw, 1583 s (ν(C=N)), 1522

m, 1504 m, 1471 m, 1425 w, 1406 m, 1381 w, 1331 w, 1277 vw, 1232 vw, 1167 w, 1149 vw, 1105 wvw, 1066 vw, 1020 vw, 985 vw, 970 vw, 957 vw, 922 vw, 904 vw, 841 vs, 789 w, 764 w, 741 vw, 706 vw, 669 vw, 654 vw, 633 vw, 584 vw, 557 m.

[Cu(TMGu)₂][(CF₃SO₃)₂]·MeCN (K26)

Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.85 g = 96 %

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3060 vw, 3020 vw, 2937 vw, 2898 vw, 2877 vw, 2803 vw, 1581 s (ν(C=N)), 1525 s, 1504 s, 1469 s, 1425 m, 1414 m, 1402 s, 1381 m, 1335 m, 1277 vs, 1255 vs, 1223 m, 1157 s, 1109 w, 1076 vw, 1065 vw, 1028 vs, 926 vw, 909 vw, 893 vw, 827 w, 806 w, 789 w, 768 vw, 754 vw, 706 vw, 636 s, 590 vw, 573 vw, 546 vw, 517 w.

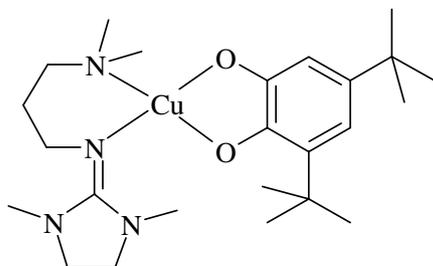
13.5.4 Darstellung von Kupfer(II)-Catecholot-Komplexen**Allgemeine Synthesevorschrift für Kupfer(II)-Catecholot-Komplexe**

Für die Synthese von Kupfer(II)-Catecholot-Komplexen wird aktiviertes elementares Kupfer benötigt. Dafür wird das Kupferpulver einmal mit 1 n H₂SO₄, dreimal mit Methanol und zweimal mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Die Synthese der Komplexe erfolgt in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre.

In einem Reagenzglas wird 0.8 mmol (50 mg) aktiviertes elementares Kupfer in 5 mL THF abs. suspendiert und dann mit 0.45 mmol (100 mg) 3,5-Di-*tert*-butylchinon versetzt. Die

Suspension wird über Nacht gerührt. Dann werden 0.5 mmol eines Guanidinliganden hinzugegeben und wiederum über Nacht gerührt. Nach Filtrieren des überschüssigen Kupfers wird eine dunkle violette, grüne oder braune Lösung erhalten, aus welcher ggf. nach Überschichten mit Pentan oder Diethylether Kristalle gewonnen werden können.

[(DMEGdmap)Cu^{II}(DBCat)] (K9)

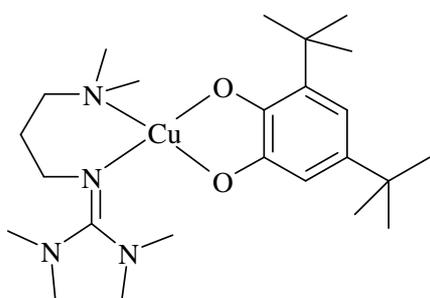


Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.17 g = 78 %.

EI-MS (m/z, (%)): 198 (71) [DMEGdmap⁺], 192 (12), 183 (13) [DMEGdmap⁺-CH₃], 164 (18), 149 (46), 140 (100) [DMEGdmap⁺-H₂CN(CH₃)₂], 127 (85), 126 (93) [DMEGdmap⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 119 (50), 114 (90), 98 (32), 85 (57), 70 (59), 58 (89) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (34), 44 (36) [N(CH₃)₂⁺].

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2945 s, 2896 m, 2866 m, 2837 m, 1593 vs (ν(C=N)), 1549 m, 1506 m, 1466 s, 1439 s, 1417 s, 1400 m, 1379 m, 1354 m, 1323 m, 1284 s, 1255 s, 1232 m, 1209 w, 1176 vw, 1151 vw, 1103 w, 1061 vw, 1038 w, 1028 w, 1014 w, 982 s, 935 vw, 918 vw, 876 vw, 843 w, 831 w, 810 w, 785 m, 771 w, 760 w, 748 w, 727 vw, 690 vw, 652 w, 596 w, 534 vw.

[(TMGdmap)Cu^{II}(DBCat)] (K10)

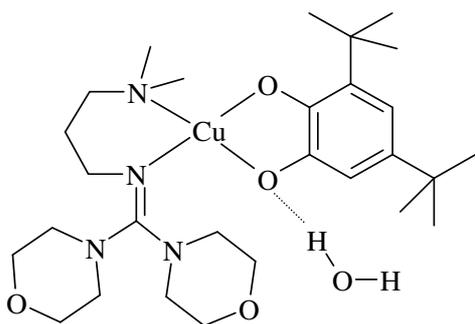


Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.18 g = 84 %.

EI-MS (m/z, (%)): 200 (46) [TMGdmap⁺], 185 (9) [TMGdmap⁺-CH₃], 181 (10), 180 (14), 153 (12), 142 (71) [TMGdmap⁺-H₂CN(CH₃)₂], 140 (10), 129 (71), 128 (13) [TMGdmap⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 126 (11), 120 (18), 119 (45), 116 (14), 111 (11), 98 (10), 97 (58), 91 (10), 86 (100) [H₆C₃N(CH₃)₂⁺], 85 (94), 84 (21),

72 (31) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 71 (44), 70 (32), 69 (27), 58 (65) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 57 (20), 44 (19) [N(CH₃)₂⁺].

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3024 w, 2997 m, 2947 vs, 2899 vs, 2839 s, 2804 w, 2785 w, 1568 vs (ν(C=N)), 1525 s, 1460 vs, 1435 vs, 1416 s, 1392 vs, 1371 m, 1356 m, 1331 s, 1279 s, 1250 vs, 1234 s, 1211 m, 1188 m, 1155 m, 1142 m, 1111 w, 1088 vw, 1068 m, 1034 m, 1012 w, 982 vs, 930 w, 906 vw, 872 w, 854 m, 827 m, 810 w, 783 s, 766 m, 748 m, 685 w, 652 w, 613 vw, 594 m, 581 w, 538 vw, 528 vw.

[(DMorphGdmap)Cu^{II}(DBCat)]·H₂O·THF (K11)

Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.22 g = 73 %.

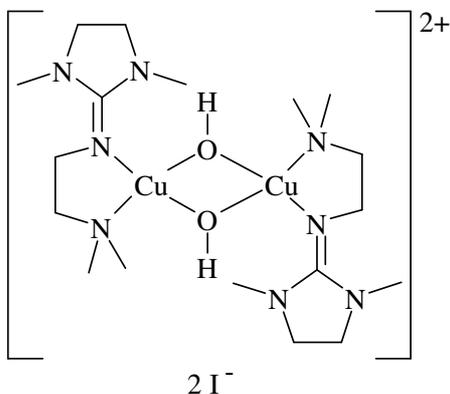
EI-MS (m/z, (%)): 284 (52) [DMorphDdmap⁺, 227 (12), 226 (79) [DMorphDdmap⁺-H₂CN(CH₃)₂], 222 (18), 215 (12), 213 (29), 212 (11) [DMorphDdmap⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 207 (58), 200 (12), 156 (12), 153 (11), 149 (16), 139 (38), 129 (19), 128 (86), 127 (59), 114 (17), 100 (19), 99 (13), 98 (17), 97 (10), 87 (11), 86 (57)

[H₆C₃N(CH₃)₂⁺], 85 (61), 84 (22), 72 (18) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 71 (16), 70 (44), 69 (12), 58 (100) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 57 (31), 56 (14), 44 (11) [N(CH₃)₂⁺].

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2954 *s*, 2914 *s*, 2895 *s*, 2854 *s*, 1552 *vs* (ν (C=N)), 1477 *s*, 1466 *s*, 1454 *s*, 1437 *vs*, 1416 *m*, 1381 *w*, 1360 *m*, 1348 *m*, 1329 *m*, 1313 *w*, 1296 *w*, 1261 *vs*, 1252 *vs*, 1207 *w*, 1182 *vw*, 1167 *w*, 1150 *vw*, 1115 *vs*, 1066 *m*, 1024 *w*, 1014 *w*, 997 *w*, 982 *s*, 930 *vw*, 916 *w*, 887 *w*, 876 *vw*, 864 *w*, 850 *w*, 829 *w*, 810 *vw*, 779 *w*, 771 *vw*, 748 *w*, 739 *w*, 688 *vw*, 648 *w*, 631 *vw*, 613 *vw*, 594 *vw*, 536 *vw*.

13.5.5 Darstellung von Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II)-Hybridguanidinkomplexen**Allgemeine Synthesevorschrift für Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II)-Komplexe**

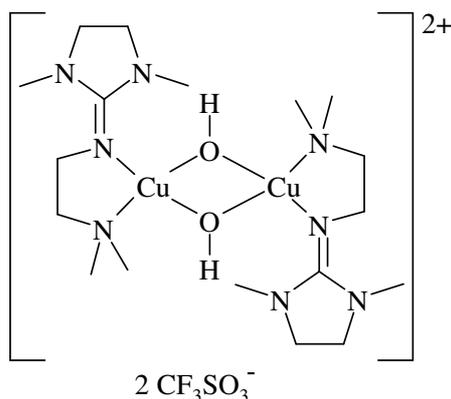
Zunächst werden die korrespondierenden Kupfer(I)-Hybridguanidinkomplexe nach der allgemeinen Vorschrift gemäß 8.5.2 hergestellt und anschließend mit Luftsauerstoff umgesetzt. Durch Überschichten der Komplexlösung mit Diethylether können nach ein paar Wochen geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

[Cu₂(μ -OH)₂(DMEGdmae)₂]₂I₂ (K12)

Violette Kristalle, Ausbeute: 0.30 g = 37 %

EI-MS (m/z, (%)): 184 (9) [DMEGdmae⁺, 127 (48), 126 (100) [DMEGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 114 (6), 85 (10), 70 (14), 58 (32) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (43), 42 (31).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3404 *m* (ν (OH)), 2958 *w*, 2924 *w*, 2862 *w*, 1604 *vs* (ν (C=N)), 1504 *m*, 1473 *w*, 1429 *w*, 1400 *w*, 1581 *vw*, 1344 *vw*, 1294 *m*, 1275 *w*, 1236 *vw*, 1201 *vw*, 1165 *vw*, 1124 *vw*, 1092 *vw*, 1078 *vw*, 1036 *vw*, 1022 *w*, 980 *vw*, 953 *vw*, 916 *vw*, 883 *vw*, 849 *vw*, 808 *vw*, 771 *w*, 733 *vw*, 700 *vw*, 669 *vw*, 650 *vw*, 606 *vw*, 567 *vw*.

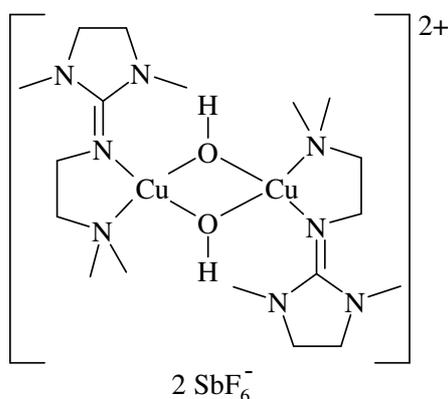
[Cu₂(μ-OH)₂(DMEGdmae)₂][(CF₃SO₃)₂] (K13)

Violette Kristalle, Ausbeute: 0.50 g = 60 %.

EI-MS (m/z, (%)): 184 (6) [DMEGdmae⁺], 168 (13), 127 (30), 126 (100) [DMEGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 112 (85) [DMEGdmae⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 100 (75), 83 (16), 71 (39), 70 (31), 58 (98) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (66), 44 (71) [N(CH₃)₂⁺], 42 (78).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3433 *m* (ν (OH)), 2963 *vw*, 2924 *vw*, 2886 *vw*, 2854 *vw*, 1610 *s* (ν (C=N)), 1544 *vw*, 1509 *vw*, 1491 *vw*, 1468 *w*, 1449 *vw*, 1430 *vw*, 1399 *vw*, 1383 *vw*, 1350 *vw*, 1274 *s*, 1261 *s*, 1224 *vw*, 1187

vw, 1149 *m*, 1098 *w*, 1075 *vw*, 1035 *m*, 955 *vw*, 921 *vw*, 806 *w*, 782 *vw*, 753 *vw*, 724 *vw*, 708 *w*, 640 *m*, 572 *vw*, 517 *w*.

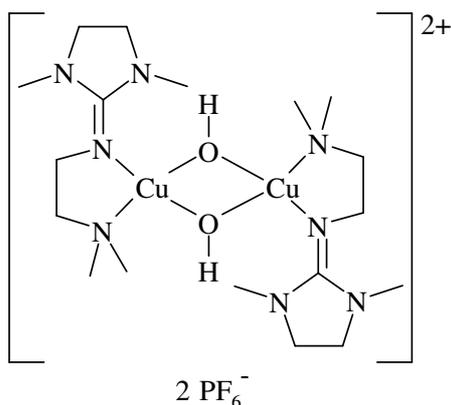
[Cu₂(μ-OH)₂(DMEGdmae)₂][(SbF₆)₂] (K14)

Violette Kristalle, Ausbeute: 0.73 g = 73 %.

EI-MS (m/z, (%)): 184 (5) [DMEGdmae⁺], 127 (25), 126 (100) [DMEGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 114 (29), 100 (9), 85 (8), 82 (8), 72 (10), 70 (11), 58 (90) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (37), 44 (25) [N(CH₃)₂⁺], 42 (52).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3618 *m* (ν (OH)), 3012 *w*, 2987 *w*, 2947 *m*, 2902 *m*, 2875 *w*, 2846 *w*, 2815 *vw*, 2802 *vw*, 1612 *s* (ν (C=N)), 1508 *m*, 1487 *m*, 1460 *s*, 1425 *s*, 1398 *s*, 1383 *w*, 1342 *m*, 1292 *vs*, 1255 *m*, 1236 *m*, 1200 *w*, 1186 *vw*, 1138 *vw*, 1105 *w*, 1084 *m*, 1043 *w*,

1032 *m*, 1016 *m*, 978 *w*, 958 *s*, 918 *m*, 881 *vw*, 856 *w*, 814 *w*, 769 *m*, 731 *m*, 717 *vw*, 660 *vs*, 642 *vs*, 619 *m*, 607 *m*, 569 *vw*, 505 *m*.

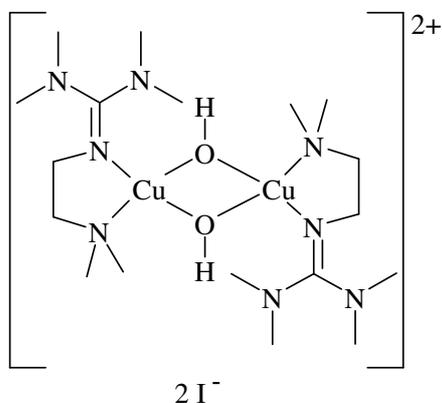
[Cu₂(μ-OH)₂(DMEGdmae)₂][(PF₆)₂] (K15)

Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.55 g = 67 %.

EI-MS (m/z, (%)): 184 (15) [DMEGdmae⁺], 140 (10) [DMEGdmae⁺-N(CH₃)₂], 127 (79), 126 (100) [DMEGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 113 (54), 112 (53) [DMEGdmae⁺-H₄C₂N(CH₃)₂], 107 (50), 100 (12), 98 (15), 85 (20), 82 (27), 70 (54), 58 (93) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (87), 44 (60) [N(CH₃)₂⁺], 42 (90).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3609 *m* (ν (OH)), 3008 *w*, 2985 *w*, 2939 *w*, 2903 *w*, 2884 *m*, 2846 *w*, 2816 *vw*, 2800 *vw*, 1615 *vs* (ν (C=N)), 1508 *m*, 1460 *m*, 1427 *m*,

1399 *m*, 1382 *w*, 1341 *w*, 1292 *m*, 1255 *w*, 1236 *w*, 1198 *vw*, 1184 *vw*, 1137 *vw*, 1106 *vw*, 1084 *w*, 1043 *vw*, 1031 *w*, 1017 *w*, 978 *vw*, 960 *m*, 918 *w*, 840 *vs*, 770 *w*, 732 *w*, 648 *vw*, 607 *vw*, 558 *s*, 504 *m*.

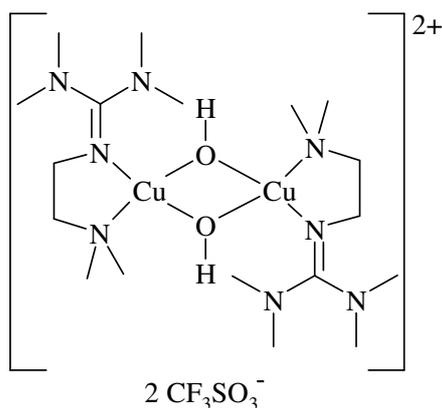
[Cu₂(μ-OH)₂(TMGdmae)₂]₂I₂ (K16)

Violette Kristalle, Ausbeute: 0.35 g = 44 %.

EI-MS (m/z, (%)): 186 (57) [TMGdmae⁺], 142 (65) [TMGdmae⁺-N(CH₃)₂], 129 (64), 128 (93) [TMGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 112 (12), 100 (15), 97 (29), 86 (74), 85 (100), 72 (98) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 69 (72), 58 (91) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (59), 44 (67) [N(CH₃)₂⁺], 42 (99).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3365 *m* (ν (OH)), 3001 *vw*, 2985 *vw*, 2935 *w*, 2891 *w*, 2810 *vw*, 1579 *vs* (ν (C=N)), 1533 *s* (ν (C=N)), 1471 *w*, 1458 *w*, 1441 *w*, 1427 *w*,

1392 *s*, 1346 *vw*, 1331 *vw*, 1281 *vw*, 1254 *vw*, 1238 *vw*, 1159 *w*, 1138 *vw*, 1111 *vw*, 1084 *vw*, 1068 *vw*, 1043 *vw*, 1022 *vw*, 958 *vw*, 922 *vw*, 897 *vw*, 808 *vw*, 768 *vw*, 735 *vw*, 708 *vw*, 677 *vw*, 650 *vw*, 617 *vw*, 592 *vw*, 573 *vw*, 503 *vw*.

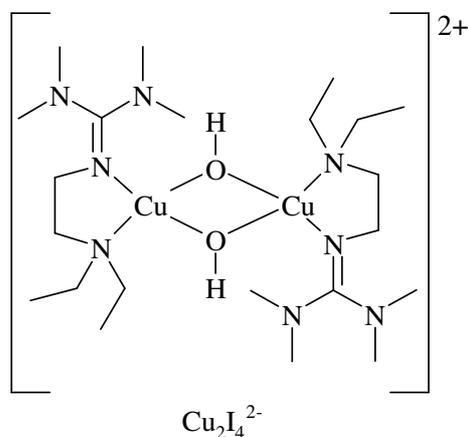
[Cu₂(μ-OH)₂(TMGdmae)₂][(CF₃SO₃)₂] (K17)

Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.46 g = 55 %.

EI-MS (m/z, (%)): 186 (22) [TMGdmae⁺], 142 (21) [TMGdmae⁺-N(CH₃)₂], 139 (18), 128 (90) [TMGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 126 (42), 116 (17), 115 (39), 97 (12), 86 (43), 85 (100), 72 (94) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 71 (80), 69 (55), 58 (94) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 44 (77) [N(CH₃)₂⁺], 42 (81).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3492 s (ν (OH)), 3010 w, 2936 m, 2884 m, 2813 vw, 2787 vw, 1580 vs (ν (C=N)), 1538 vs (ν (C=N)), 1467 s, 1453 s, 1430 s, 1400 vs,

1334 m, 1275 vs, 1256 vs, 1220 vs, 1157 vs, 1111 w, 1080 m, 1070 w, 1026 vs, 958 m, 923 m, 897 m, 809 m, 768 m, 755 w, 729 vw, 706 vw, 622 vs, 593 w, 571 m, 516 vs.

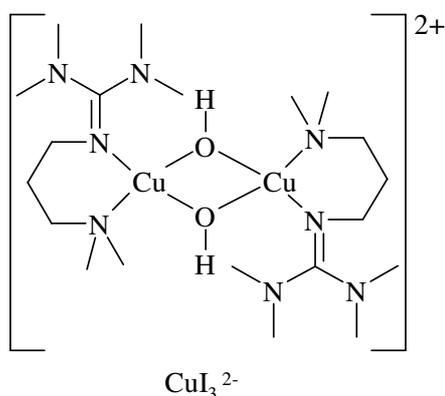
[Cu₂(μ-OH)₂(TMGdeae)₂]Cu₂I₄ (K18)

Schwarze Kristalle, Ausbeute: 0.86 g = 70 %.

EI-MS (m/z (%)): 214 (11) [TMGdeae⁺], 143 (12), 128 (90) [M⁺-H₂CN(CH₂CH₃)₂], 126 (14), 100 (22) [M⁺-N=C(N(CH₃)₂)₂], 85 (100), 72 (63) [N(CH₂CH₃)₂⁺], 58 (28), 56 (18), 44 (34) [N(CH₃)₂⁺], 42 (28).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3433 w (ν (OH)), 3002 vw, 2975 m, 2939 m, 2879 m, 2805 vw, 1572 vs (ν (C=N)), 1532 vs (ν (C=N)), 1459 s, 1440 s, 1427 s, 1361 m, 1347 m, 1332 m, 1261 m, 1232 m, 1185

vw, 1165 m, 1147 m, 1115 w, 1080 m, 1063 m, 1052 m, 1003 m, 933 vw, 897 w, 838 vw, 792 m, 744 vw, 726 vw, 591 vw, 566 vw, 492 m.

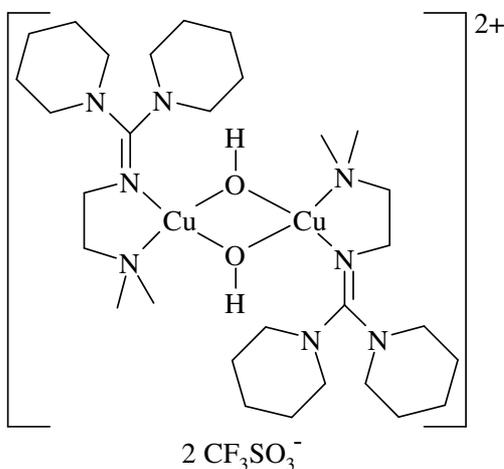
[Cu₂(μ-OH)₂(TMGdmap)₂]CuI₃ (K19)

Blaue Kristalle, Ausbeute: 0.40 g = 40 %.

EI-MS (m/z, (%)): 200 (25) [TMGdmap⁺], 142 (80) [TMGdmap⁺-H₂CN(CH₃)₂], 129 (81), 97 (59), 86 (100) [H₆C₃N(CH₃)₂⁺], 85 (98), 71 (38), 70 (30), 58 (78) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 44 (12) [N(CH₃)₂⁺], 42 (16).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3452 *m* (ν (OH)), 2935 *m*, 2873 *m*, 2816 *w*, 2787 *w*, 1616 *vs* (ν (C=N)), 1585 *vs* (ν (C=N)), 1508 *m*, 1458 *s*, 1402 *s*, 1383 *m*, 1300 *w*, 1265 *w*, 1246 *w*, 1234 *w*, 1167 *w*, 1149 *w*, 1101 *vw*,

1066 *w*, 1034 *w*, 1016 *vw*, 985 *vw*, 920 *vw*, 903 *vw*, 864 *vw*, 839 *vw*, 798 *vw*, 769 *vw*, 760 *vw*, 742 *vw*, 704 *vw*, 575 *vw*, 521 *vw*.

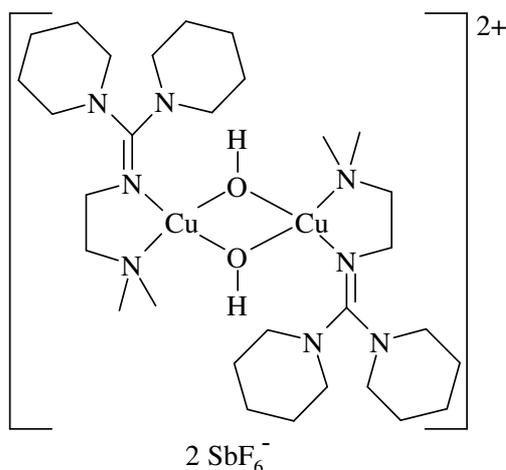
[Cu₂(μ-OH)₂(DPipGdmae)₂][(CF₃SO₃)₂] (K20)

Violette Kristalle, Ausbeute: 0.44 g = 44 %.

EI-MS (m/z, (%)): 266 (4) [DPipGdmae⁺], 208 (45) [DPipGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 196 (18), 125 (100), 112 (19), 98 (13), 84 (96) [H₁₀C₅N⁺], 72 (15) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 69 (34), 58 (50) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 44 (24) [N(CH₃)₂⁺], 42 (38).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3365 *m* (ν (OH)), 2993 *w*, 2935 *m*, 2854 *m*, 1554 *vs* (ν (C=N)), 1500 *s*, 1444 *m*, 1408 *vw*, 1373 *w*, 1356 *vw*, 1336 *w*, 1284 *vs*, 1252 *vs*, 1223 *m*, 1190 *vw*, 1145 *s*, 1109 *w*, 1068 *vw*, 1028 *vs*, 987 *vw*, 955 *w*, 922

w, 854 *w*, 795 *vw*, 750 *w*, 636 *s*, 570 *w*, 514 *m*.

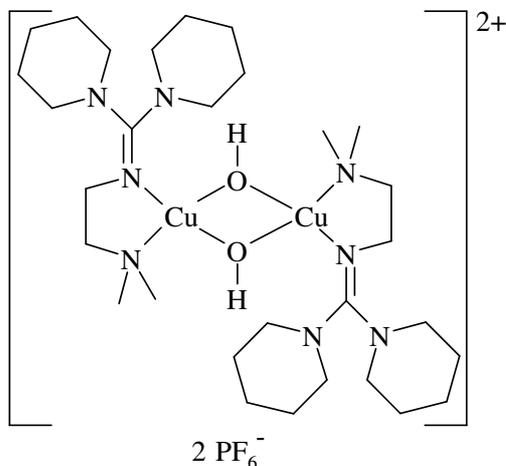
[Cu₂(μ-OH)₂(DPipGdmae)₂][(SbF₆)₂] (K21)

Violette Kristalle, Ausbeute: 0.41 g = 35 %.

EI-MS (m/z, (%)): 266 (3) [DPipGdmae⁺], 208 (30) [DPipGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 195 (7), 194 (7), 180 (17), 178 (24), 167 (34), 160 (45), 159 (51), 138 (41), 125 (100), 112 (22), 98 (18), 84 (70) [H₁₀C₅N⁺], 69 (15), 58 (14) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 56 (20), 42 (18).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3604 w (v (OH)), 3010 vw, 2889 vw, 2943 m, 2856 m, 1560 vs (v (C=N)), 1496 s, 1468 m, 1444 s, 1410 vw, 1373 m, 1356 w, 1336 m, 1273 m, 1252 s, 1227 w, 1190 vw,

1161 vw, 1136 m, 1109 w, 1036 w, 1016 w, 987 vw, 955 vw, 924 vw, 914 vw, 891 vw, 872 w, 854 m, 839 vw, 795 w, 748 w, 661 vs, 640 s, 569 vw, 515 w, 507 w.

[Cu₂(μ-OH)₂(DPipGdmae)₂][(PF₆)₂] (K22)

Violette Kristalle, Ausbeute: 0.44 g = 45 %.

EI-MS (m/z, (%)): 266 (4) [DPipGdmae⁺], 208 (44) [DPipGdmae⁺-H₂CN(CH₃)₂], 196 (17), 125 (100), 112 (19), 107 (23), 98 (19), 84 (99) [H₁₀C₅N⁺], 72 (17) [H₄C₂N(CH₃)₂⁺], 69 (35), 58 (82) [H₂CN(CH₃)₂⁺], 42 (47), 41 (47).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3593 m (v (OH)), 2947 m, 2927 m, 2860 w, 1552 s (v (C=N)), 1489 m, 1441 m, 1375 vw, 1356 vw, 1334 w, 1282 w, 1271 w, 1252 m, 1225 vw, 1190 vw, 1159 vw, 1130 vw, 1105 vw, 1072 vw, 1038 vw, 1014 w,

953 w, 843 vs, 791 w, 752 vw, 739 vw, 717 vw, 636 vw, 602 vw, 557 m, 519 vw.

14. Literaturverzeichnis

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [2] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [3] K. Wieghardt, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1985**, 33, 961.
- [4] J.A. Ibers, R.H. Holm, *Science* **1980**, 209, 223.
- [5] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 101. Auflage, Berlin, **1995**.
- [6] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 47.
- [7] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563.
- [8] J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2541.
- [9] M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 125.
- [10] J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2347.
- [11] A. Sánchez-Ferrer, J.N. Rodríguez-Lopez, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, 1247, 1.
- [12] E.I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A.E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4702.
- [13] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183.
- [14] A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Buldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, 4, 56.
- [15] H. Decker, F. Tuczek, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 392.
- [16] H. Decker, R. Dillinger, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1656.
- [17] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Saccettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084.
- [18] a) W. P. J. Gaykema, W. G. J. Hol, J. M. Vereijken, N. M. Soeter, H. J. Bak, J. J. Beintema, *Nature* **1984**, 309, 23. b) A. Volbeda, W. G. J. Hol, *J. Mol. Biol.* **1989**, 209, 249. c) B. Hazes, K. A. Magnus, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. J. Hol, *Protein Sci.* **1993**, 2, 597. d) K. A. Magnus, B. Hazen, H.

- Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W. G. J. Hol, *Protein Sci.* **1994**, *19*, 302.
- e) M. E. Cuff, K. I. Miller, K. E. van Holde, W. A. Hendrickson, *J. Mol. Biol.* **1998**, *278*, 855.
- [19] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 8981.
- [20] S. Itoh, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 592.
- [21] T. Plenge, R. Dillinger, L. Santagostini, L. Casella, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2258.
- [22] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4658; H. Decker, T. Schweikardt, D. Nillius, U. Salzbrunn, E. Jaenicke, F. Tuczek, *Gene* **2007**, *398*, 183.
- [23] B. T. Op't Holt, M. A. Vance, L. M. Mirica, D. E. Heppner, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6421.
- [24] M. Güell, J. M. Luis, M. Solà, P. E. M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2009**, *14*, 229.
- [25] A. W. J. W. Tepper, L. Bubacco, G. W. Canters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 567.
- [26] K. U. Salzbrunn, Dissertation **2007**, Universität Mainz.
- [27] K.A. Magnus, H. Ton-That, J.E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727.
- [28] K.A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W.G.L. Hol, *Proteins - Structure, Function and Genetics*, **1994**, *19*, 302.
- [29] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4658.
- [30] A. Spada, S. Palavicini, E. Monzani, L. Bubaccob, L. Casella, *Dalton Trans.* **2009**, 6468.
- [31] G. Battaini, M. De Carolis, E. Monzani, F. Tuczek, L. Casella, *Chem. Comm.* **2003**, 726.
- [32] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6708.
- [33] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **2005**, *308*, 1890.
- [34] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154.
- [35] T. Inoue, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16890.
- [36] a) A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Enders, G. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6335. b) G. Aromi, P. Gamez, H. Kooijman, A. L. Spek, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1394. c) K. Saito, N. Kuwashiro, H. Nishide, *Polymer* **2006**, *47*, 6581.

- [37] a) K. Tekahira, M. Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6691. b) H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9550.
- [38] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1113.
- [39] K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 51.
- [40] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- [41] A.G. Blackman, W.B. Tolman, *Struct. Bond.* **2000**, *97*, 179.
- [42] E.A. Lewis, W.B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047.
- [43] W.B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 261.
- [44] L. Que, Jr., W.B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160.
- [45] L.M. Mirica, X. Ottenwaelder, T.D.P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013.
- [46] T.D.P. Stack, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1881.
- [47] S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2311.
- [48] M. Weitzer, M. Schatz, F. Hampel, F.W. Heinemann, S. Schindler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 686.
- [49] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hörmann, S. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800.
- [50] C.X. Zhang, H.-C. Liang, K.J. Humphreys, K.D. Karlin in *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*; L. Simandi, Ed.; Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, **2003**, pp. 79.
- [51] G. Battaini, A. Granata, E. Monzani, M. Gullotti, L. Casella, *Advances in Inorganic Chemistry* **2006**, *58*, 185.
- [52] L.Q. Hatcher, K.D. Karlin, *Advances in Inorganic Chemistry* **2006**, *58*, 131.
- [53] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737.
- [54] K. D. Karlin, Z. Tyeklár, *Bioinorganic Chemistry of Copper*; Eds.; Chapman and Hall: New York, **1993**.
- [55] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227.
- [56] P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 855.
- [57] R.R. Jacobson, Z. Tyeklár, K.D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 3690.
- [58] J.A. Halfen, S. Mahapatra, E.C. Wilkinson, S. Kaderli, V.G. Young, Jr., L. Que, Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397.
- [59] C.J. Cramer, B.A. Smith, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11283.
- [60] M. Becker, F. W. Heinemann, S. Schindler, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3124.

- [61] M. Schatz, M. Becker, F. Thaler, F. Hampel, S. Schindler, R. R. Jacobsen, Z. Tyeklár, N. N. Murthy, P. Ghosh, Q. Chen, J. Zubieta, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2312.
- [62] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975.
- [63] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277.
- [64] S. Itoh, *Dicopper Enzymes* aus J. A. McCleverty, T. J. Meyer., *Comprehensive coordination chemistry II* **2003**, *8*, 369.
- [65] K.D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A.D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9506.
- [66] 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.
- [67] S. Itoh, *Current Opinion in Chemical Biology* **2006**, *10*, 115.
- [68] J.A. Halfen, V.G. Young, Jr., W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10920.
- [69] B. Jung, K.D. Karlin, A.D. Zuberbuehler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3763.
- [70] V. Mahadevan, M.J. Henson, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10249.
- [71] J. Cahoy, P.L. Holland, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2161.
- [72] M.J. Henson, P. Mukherjee, D.E. Root, T.D.P. Stack, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10332.
- [73] H.-C. Liang, M.J. Henson, L.Q. Hatcher, M.A. Vance, C.X. Zhang, D. Lahti, S. Kaderli, R.D. Sommer, A.L. Rheingold, A.D. Zuberbühler, E.I. Solomon, K.D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4115.
- [74] M. Taki, S. Teramae, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6367.
- [75] A. Company, S. Palavicini, I. Garcia-Bosch, R. Mas-Ballesté, L. Que, Jr.; E.V. Rybak-Akimova, L. Casella, X. Ribas, M. Costas, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 3535.
- [76] I. Garcia-Bosch, A. Company, J. R. Frisch, M. Torrent-Sucarrat, M. Cardellach, I. Gamba, M. Güell, L. Casella, L. Que, Jr., X. Ribas, J. M. Luis, M. Costas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2456.
- [77] S. Herres, A.J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089.
- [78] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815.
- [79] H. Börzel, P. Comba, K.S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5540.
- [80] V. Mahadevan, Z. Hou, A.P. Cole, D.E. Root, T.P. Lal, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11996.

- [81] L.M. Mirica, M. Vance, D. Jackson-Rudd, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9332.
- [82] B.F. Straub, F. Rominger, P. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1611.
- [83] A.L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *124*, 349.
- [84] a) S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879. b) S. Herres-Pawlis, *Nachr. aus der Chemie* **2009**, *57*, 20.
- [85] a) V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738. b) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682. c) V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790.
- [86] M.P. Coles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 985.
- [87] M. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 682.
- [88] P.J. Bailey, K.J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L.J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4263.
- [89] a) S.H. Oakley, D.B. Soria, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 537, b) S.H. Oakley, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5168, c) S.H. Oakley, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154.
- [90] a) U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1419. b) U. Köhn, M. Schulz, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2125. c) U. Köhn, M. Klopffleisch, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 811.
- [91] S.H. Oakley, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 1113.
- [92] J. Münchenberg, A.K. Fischer, H. Thönnesen, P.G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529 (1-2)*, 361.
- [93] a) S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473. b) S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 106.
- [94] a) H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1583. b) H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937.
- [95] a) V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964. b) V. Raab, J. Kipke, R.M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682.
- [96] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 997.
- [97] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M.C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, 3951.

- [98] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M.C. Holthausen, A.A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K.D. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88.
- [99] a) A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117. b) H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805.
- [100] a) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178. b) D. H. R. Barton, J.D. Elliot, S.D. Gero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1982**, *1*, 2085.
- [101] P. Pruszyński, *Can. J. Chem.*, **1986**, *65*, 626.
- [102] K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.*, **1989**, *67*, 590.
- [103] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 2278.
- [104] W. Kantlehner, E. Haug, W.W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J.J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1*, 108.
- [105] R. Haase, *Masterarbeit* **2006**, Universität Paderborn.
- [106] O. Bienemann, *Masterarbeit* **2009**, Universität Paderborn.
- [107] 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.
- [108] S. Herres-Pawlis, *Dissertation* **2005**, Universität Paderborn.
- [109] M.E. Cuff, K.I. Miller, K.E. Vanholde, W.A. Hendrickson, *J. Mol. Biol.* **1998**, *278*, 855.
- [110] a) M. Korbas, D.F. Marsa, and W. Meyer-Klaucke, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 63105-1. b) I. Ascone, W. Meyer-Klaucke, and L. Murphy, *J. Synchrotron Radiat.*, **2003**, *10*, 16.
- [111] N. Binsted, R.W. Strange, S.S. Hasnain, *Biochem.* **1992**, *31*, 12117.
- [112] T. Ressler, *J. Synchrotron Radiat.* **1998**, *5*, 118.
- [113] A. P. Cole, V. Mahadevan, L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7345.
- [114] J. L. DuBois, P. Mukherjee, T. D. P. Stack, B. Hedman, E. I. Solomon, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5775.
- [115] B. Schulz, J. Bäckström, D. Budelmann, R. Maeser, M. Rübhausen, M. V. Klein, E. Schoeffel, A. Mihill, S. Yoon, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 073107-1.
- [116] S. Y. Lee, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4777.
- [117] D. J. Tannor, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 202.
- [118] D. E. Morris, W. H. Woodruff, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5795.
- [119] P.L. Holland, C.J. Cramer, E.C. Wilkinson, S. Mahapatra, K.R. Rodgers, S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, L. Que, Jr., W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 792.
- [120] T. H. Keil, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A601.

- [121] a) V. Raab, *Dissertation* **2001**, Universität Marburg. b) V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z.B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790.
- [122] R. Haase, O. Bienemann, A. Jesser, S. Herres-Pawlis, *Manuskript in Vorbereitung*.
- [123] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511.
- [124] M. Pasquali, C. Floriani, G. Venturi, A. Gaetani-Manfredotti, A. Chiesi-Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4092.
- [125] R. Haase, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Salomone Stagni, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, *Manuskript in Vorbereitung*.
- [126] P. C. Healy, L. M. Engelhardt, V. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2541.
- [127] G. Kickelbick, M. Amirnasr, A. D. Khalaji, S. Dehghanpour, *Acta Cryst.* **2002**, *E58*, m381.
- [128] J.-H. Yu, Z.-L. Lü, J.-Q. Xu, H.-Y. Bie, J. Lu, X. Zhang, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 940.
- [129] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [130] C. Shimokawa, Y. Tachi, N. Nishiwaki, M. Ariga, S. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 118.
- [131] J. Shearer, C. X. Zhang, L. N. Zakharow, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11027.
- [132] T. Osako, K. Ohkubo, M. Taki, Y. Tachi, S. Fukuzumi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5469.
- [133] S. V. Pavlova, K. H. C. Chen, S. I. Chan, *Dalton Trans.* **2004**, 3261.
- [134] V. Mahadevan, J.L. DuBois, B. Hedman, K.O. Hodgson, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5583.
- [135] L. M. Mirica, D. J. Rudd, M. A. Vance, E. I. Solomon, K. O. Hodgson, B. Hedman, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2654.
- [136] L. Casella, M. Gullotti, R. Radaelli, P. Digennaro, *Chem. Comm.* **1991**, 1611.
- [137] a) B. Schönecker, C. Lange, T. Zheldakova, W. Günther, H. Görls, G. Vaughan, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 103, b) I. Blaina, P. Brunoa, M. Giorgia, E. Lojoub, D. Lexab, M. Réglie, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1297.
- [138] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3409.
- [139] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164.
- [140] K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552.
- [141] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 95.
- [142] K. D. Karlin, Y. Gultneh, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3727.

- [143] R. M. Buchanan, C. Wilson-Blumenberg, C. Trapp, S. K. Larsen, D. L. Greene, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3070.
- [144] G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5653.
- [145] G. A. Abakumov, A. V. Krashilina, V. K. Cherkasov, I. L. Eremenko, S. E. Nefedov, *Russian Chemical Bulletin, Int. Ed.* **2001**, *50*, 2193.
- [146] G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, A. V. Lobanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1982**, *266*, 361 [*Dokl. Chem.* 1982 (Engl. Transl.)].
- [147] W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Záliš, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 163.
- [148] R. M. Buchanan, C. Wilson-Blumenberg, C. Trapp, S. K. Larsen, D. L. Greene, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3070.
- [149] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2802.
- [150] L. M. Berreau, S. Mahapatra, J. A. Halfen, R. P. Houser, V. G. Young Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 180.
- [151] C. Speier, S. Tisza, Z. Tyekkr, C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2041.
- [152] G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, V. A. Kuropatov, G. T. Yee, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2434.
- [153] L. M. Mirica, *Dissertation* **2005**, Stanford University.
- [154] J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3171.
- [155] M. Ruf, B. C. Noll, M. D. Groner, G. T. Yee, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4860.
- [156] K. Ray, T. Petrenko, K. Wiegardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552.
- [157] P. Verma, *Dissertation in Vorbereitung*, Stanford University.
- [158] P. Verma, R. Haase, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, M. Schürmann, T. D. P. Stack, *Manuskript in Vorbereitung*.
- [159] M. Symons, *Chemical and Biochemical Aspects of Electron Spin Resonance Spectroscopy*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1978**.
- [160] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, London, **1992**.
- [161] D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887.
- [162] M. Becker, F. W. Heinemann, F. Knoch, W. Donaubaue, G. Liehr, S. Schindler, G. Golub, H. Cohen, D. Meyerstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 719.

- [163] D. A. Handley, P. B. Hitchcock, T. H. Lee, G. J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 59.
- [164] T.P. Mitchell, W.H. Bernard, J.R. Wasson, *Acta Cryst.* **1970**, B26, 2096.
- [165] L.M. Mirica, T.D.P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2131.
- [166] M. C. Kozlowski, X. Li, P. J. Carroll, Z. Xu, *Organometallics* **2002**, *21*, 4513.
- [167] J. Mukherjee, R. Mukherjee, *Dalton Trans.* **2006**, 1611.
- [168] M. Toofan, A. Boushehri, Mazhar-UI-Haque, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 217.
- [169] I. Castro, J. Faus, M. Julve, C. Bois, J. A. Real, F. Lloret, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 47.
- [170] Y. Funahashi, K. Nakaya, S. Hirota, O. Yamauchi, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 1172.
- [171] S. Herres, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2004**, C60, m659.
- [172] D. L. Lewis, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 147.
- [173] a) S. Binder, M. Salomone-Stagni, R. Haase, B. Schulz, A. Eich, G. Henkel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, W. Meyer-Klaucke, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, *190*, 012201. b) S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678.
- [174] E. D. Raczyńska, M. Decouzon, J.-F. Gal, P.-C. Maria, G. Gelbard, F. Vielfaure-Joly, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 25.
- [175] a) JP 2002 148749 A, **2004**. b) US 005637439 A, **1997**. c) DE 19541460 A 19960509, **1996**.
- [176] D. A. Haitko, *J. Coord. Chem.* **1984**, *13*, 119.
- [177] T. Hoppe, R. Haase, S. Herres-Pawlis, S. Schindler, *Manuskript in Vorbereitung*
- [178] H.-C. Liang, C. X. Zhang, M. J. Henson, R. D. Sommer, K. R. Hatwell, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, A. L. Rheingold, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4170.
- [179] L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monanzi, L. Casella, R. Dillinger, F. Tucek, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 519.
- [180] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5664.
- [181] M. Kodaera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006.
- [182] Y. Kajita, H. Aarii, T. Saito, Y. Saito, S. Nagatomo, T. Kitagawa, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3322.
- [183] S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555.

- [184] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11 575.
- [185] a) S. Itoh, T. Kondo, M. Komatsu, Y. Oshiro, C. Li, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4714. b) S. Itoh, H. Nakao, L.M. Berreau, T. Kondo, M. Komatsu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2890.
- [186] I. Blain, M. Giorgi, I. de Riggi, M. Reéglier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 205.
- [187] S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P.L. Holland, W.B. Tolman, L. Que Jr., S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 409.
- [188] a) I. Blain, P. Slama, M. Giorgi, T. Tron, M. Reéglier, *Rev. Mol. Biotech.* **2002**, *90*, 95. b) H. Aarii, Y. Saito, S. Nagatomo, T. Kitagiwa, Y. Funahashi, K. Jitsukawa, H. Masuda, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 156. c) J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2102.
- [189] P. Spuhler, M.C. Holthausen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6143.
- [190] J. Schneider, Dissertation, Universität Duisburg **2000**.
- [191] a) C. J. Cramer, Y. Pak, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 477. b) C. J. Cramer, C. R. Kinsinger, Y. Pak, *J. Mol. Struct. – Theochem* **2003**, *632*, 111.
- [192] C. Xin Zhang, H.-C. Liang, E.-i. Kim, J. Shearer, M. E. Helton, Eunsuk. Kim, S. Kaderli, C. D. Incarvito, A. D. Zuberbühler, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 634.
- [193] D. Maiti, H. R. Lucas, A. A. Narducci Sarjeant, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6998.
- [194] J. Shearer, C. Xin Zhang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5469.
- [195] A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins* **2004**, Vol. 2.
- [196] a) J.M. Guss, H.C. Freemann, *J. Mol. Biol.* **1983**, *169*, 521. b) A.G. Sykes, *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 282. c) G.E. Norris, B.F. Anderson, E.N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2784.
- [197] S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 191.
- [198] W. E. B. Shepard, B. F. Anderson, D. A. Lewandoski, G. E. Norris, E. N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7817.
- [199] H. Li, S.P. Webb, J. Ivanic, J.H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8010.
- [200] D.B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651.

- [201] a) S. Torelli, C. Belle, C. Philouze, J.-L. Pierre, W. Rammal, E. Saint Aman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2452. b) C. Belle, W. Rammal, J.-L. Pierre, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 1929.
- [202] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 217.
- [203] a) E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 521. B) E.I. Solomon, R. K. Szilagy, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 419.
- [204] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3210. b) N. Kitajima, K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9232.
- [205] P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6331.
- [206] a) K. D. Karlin, P. L. Dahlstrom, M. L. Stanford, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 465. b) K. D. Karlin, P. L. Dahlstrom, J. R. Hyde, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 906. c) K. D. Karlin, J. C. Hayes, J. P. Hutchinson, J. R. Hyde, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 64, L219.
- [207] E. Müller, G. Bernardinelli, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1952.
- [208] J. R. Dorfman, R. D. Bereman, M.-H. Whangbo, *Utilization of Pseudo-Tetrahedral Copper(II) Coordination Compounds to Interpret the Stereoelectronic Properties of Type I Copper(II) centers in Metalloproteins*, in *Copper Coordination Chemistry: Biochemical & Inorganic Perspectives*, K. D. Karlin, J. Zubieta, Eds., Adenine Press: New York, **1983**.
- [209] a) S. Knapp, T. P. Keenan, X. Zhang, R. Fikar, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1882. b) S. Knapp, T. P. Keenan, J. Liu, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2191. c) S. Knapp, T. P. Keenan, X. Zhang, R. Fikar, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3452.
- [210] E. Müller, C. Piguet, Gérald Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 849.
- [211] M. R. Malachowski, M. Adams, N. Elia, A. L. Rheingold, R. S. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2177.
- [212] S. Flanagan, J. Dong, K. Haller, S. Wang, W. Robert Scheidt, R. A. Scott, T. R. Webb, D. M. Stanbury, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8857.
- [213] M. Amirasr, G. Kickelbick, S. Dehghanpour, *Helvetica Chimica Acta* **2006**, 89, 274.
- [214] a) B. Macías, M. V. Villa, E. Fiz, I. García, A. Castiñeiras, M. Gonzalez-Alvarez, J. Borrás, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2002**, 88, 101. b) B. Macías, M. V. Villa, I. García, A. Castiñeiras, J. Borrás, R. Cejudo-Marin, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 342, 241.
- [215] L. Everson da Silva, A. C. Joussef, S. Foro, B. Schmidt, *Acta Cryst.* **2006**, E62, m518.

- [216] O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, M. Schürmann, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Manuskript in Vorbereitung*.
- [217] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, Hoboken, NJ, **2002**.
- [218] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [219] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702.
- [220] K. Matyjaszewski, A. K. Nanda, W. Tang, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2015.
- [221] A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**
- [222] a) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1113. b) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *10*, 3155
- [223] J-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [224] O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 798.
- [225] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**
- [226] a) R. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706. b) R. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 140.
- [227] G. Wellenreuther, U. E. A. Fittschen, M. E. S. Achard, A. Faust, X. Kreplin, W. Meyer-Klaucke, *Spectrochimica Acta Part B* **2008**, *63*, 1461.
- [228] M. J. T. Frisch; et al. *Gaussian 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

Publikationsliste

1. P. Verma, **R. Haase**, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, M. Schürmann, T. D. P. Stack, *Manuskript in Vorbereitung*.
2. **R. Haase**, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Salomone Stagni, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, *Manuskript in Vorbereitung*.
3. **Kinetic Studies of the Reaction of [Cu(TMGDmap)EtCN]SbF₆ with O₂**
T. Hoppe, **R. Haase**, S. Herres-Pawlis, S. Schindler, *Manuskript in Vorbereitung*.
4. **Synthesis and Application of new Guanidine Copper Complexes in Atom Transfer Radical Polymerisation**
O. Bienemann, **R. Haase**, A. Jesser, T. Beschnitt, A. Döring, D. Kuckling, I. Santos Vieira, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, eingereicht
5. **Neue Bisguanidin-Kupfer-Komplexe und ihre Anwendung in der ATRP**
O. Bienemann, **R. Haase**, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 798.
6. **Characterization of the optically excited state of a bis(μ -oxo)-dicopper(III) species mimicking the hemocyanin and tyrosinase active sites**
S. Binder, M. Salomone-Stagni, **R. Haase**, B. Schulz, A. Eich, G. Henkel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, W. Meyer-Klaucke, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, 190, 012201.
7. **Stabilisation of a Highly Reactive Bis(μ -oxo)dicopper(III) Species at Room Temperature by Electronic and Steric Constraint of an Unconventional Nitrogen Donor Ligand**
S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, **R. Haase**, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. Rübhausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8678.
8. **Phenolate Hydroxylation in a bis(μ -oxo)dicopper(III) Complex: Lessons from the Guanidine/Amine Series**
S. Herres-Pawlis, P. Verma, **R. Haase**, P. Kang, C.T. Lyons, E.C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1154.
9. **Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)- und Kupfer(I)-Komplexen mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden**
R. Wortmann, A. Hoffmann, **R. Haase**, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 64.
10. **Systematische Studie zu den Koordinationseigenschaften des Guanidin-Liganden N¹,N²-Bis(1,3-dimethyl-imidazolidin-2-yliden)-ethan-1,2-diamin mit den Metallen Mn, Co, Ni, Ag und Cu**

A. Neuba, **R. Haase**, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511.

11. Syntheses and X-ray Structure Analyses of the First Bis(chelated) Copper and Iron Bisguanidine Complexes

S. Herres-Pawlis, **R. Haase**, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295.

Konferenzbeiträge

2010

S. Herres-Pawlis, **R. Haase**, U. Flörke „Biomimetischer Sauerstofftransfer mit Kupfer-Guanidin-Komplexen: Balance zwischen elektronischen und sterischen Einflüssen“, Chemiedozententagung 2010, Gießen (Vortrag)

O. Bienemann, **R. Haase**, U. Flörke, M. Schürmann, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis „Neue hochaktive Kupfer-Guanidin-Komplexe in der Atomtransfer-Radikalpolymerisations (ATRP) - Katalyse“, Tag der Chemie 2010, TU Dortmund (Poster)

2009

R. Haase, U. Flörke, A. Jesser, S. Herres-Pawlis „Phenolathydroxylierung mit Kupfer-Guanidin-Amin-Komplexen“, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2009, Frankfurt am Main (Poster)

T. Hoppe, S. Herres-Pawlis, **R. Haase**, S. Schindler „Kinetic Studies on the Reaction of [Cu(TMGGdmap)EtCN]SbF₆ with O₂“, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2009, Frankfurt am Main (Poster)

R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis „Phenolathydroxylierung mit einem Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Guanidin-Amin-Komplex“, 5. Koordinationschemikertreffen 2009, Erlangen (Vortrag)

2008

R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, G. Henkel „Balancing Steric and Electronic Effects: Phenolate Hydroxylation with Guanidine-Stabilized Cu₂O₂ Species“, 2ND EUCHEMS CHEMISTRY CONGRESS 2008, Turin (Poster)

R. Haase, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, G. Henkel „Oxygen activation and transfer by Copper(I) complexes with guanidine-amine hybrid ligands“, JCF Frühjahrssymposium 2008, Rostock (Poster)

R. Haase, S. Herres-Pawlis, U. Flörke „Sauerstoffaktivierung und -übertragung durch Kupfer-Komplexe mit Guanidin-Amin-Hybridliganden“, 4. Koordinationschemikertreffen 2008, Gießen (Poster)

2007

R. Haase, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel „Sauerstoffaktivierung durch Cu(I)-Komplexe mit Guanidin-Amin-Hybridliganden“, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm (Poster)

S. Herres-Pawlis, **R. Haase**, U. Flörke, G. Henkel „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu Sauerstoffaktivierung und -transfer durch Hybridguanidin-stabilisierte Kupferkomplexe“, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm (Poster)

R. Haase, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel „Hybridguanidine Stabilised Copper(I) Complexes For Dioxygen Activation“, JCF Frühjahrssymposium 2007, Chemnitz (Poster)

Anhang

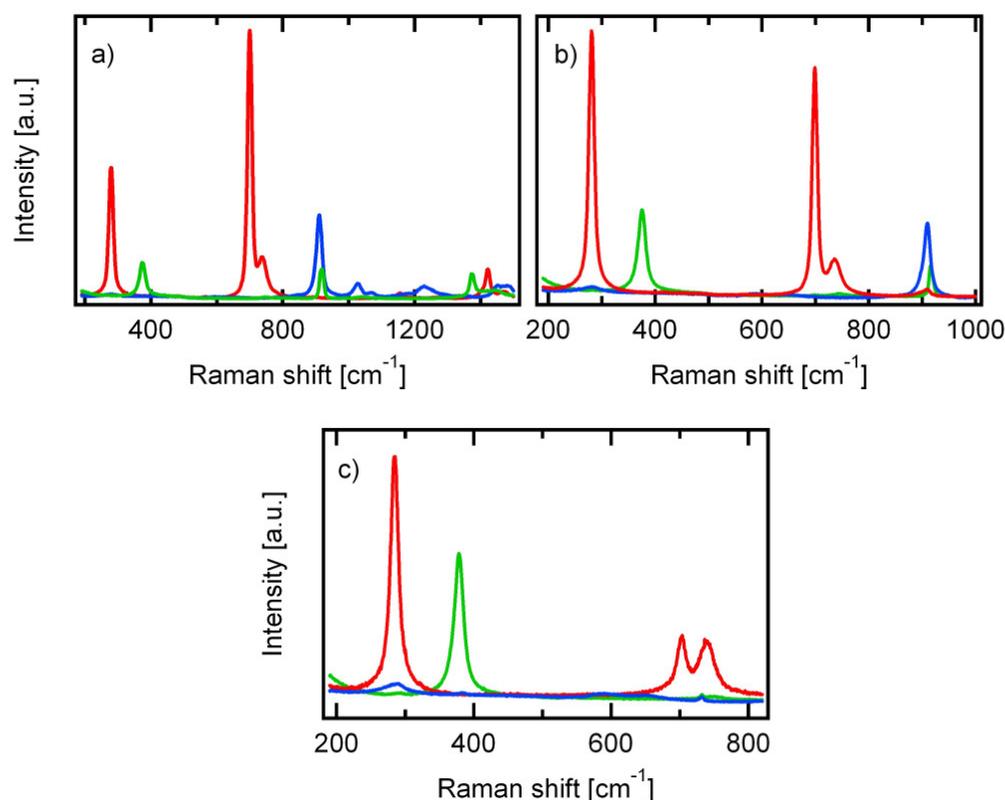


Abb. A1: Resonanz-Raman-Spektren von THF(blau), MeCN (grün) und CH₂Cl₂ (rot) bei Anregungswellenlängen von a) 244, b) 350 und c) 413 nm.

Im Folgenden sind die Strukturdaten bekannter Bis(μ -oxo)- und Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe sowie der im Rahmen dieser Arbeit kristallisierten Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe aufgelistet. Grundlage der Recherche stellte die Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.31, letztes Update: Mai 2010) dar. In Tabelle A1-A2 sind alle bisher in der CSD veröffentlichten Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexe zusammengestellt, während die Tabellen A3-A13 bekannte Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe mit zweizähligen N-Donorliganden zeigen. In den Tabellen A14-A16 sind hingegen die im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch charakterisierten Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe aufgeführt.

Tabelle A1: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexe

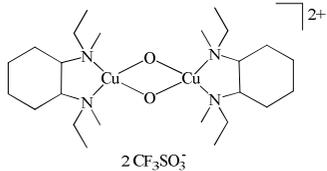
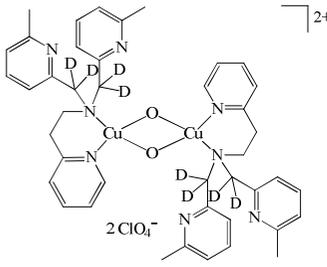
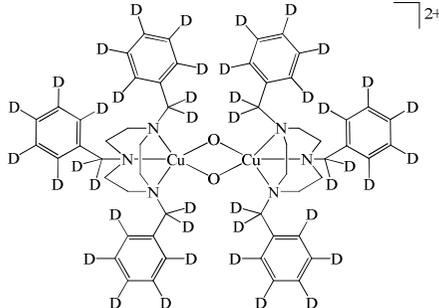
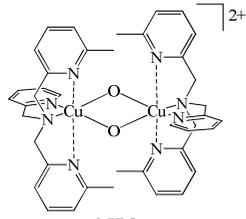
Camebridge-Code	NUWDAK01	IQUXAT	ZOSXIO10	QIDBUA
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₁₂ H ₂₆ N ₂) ₂ (μ -O) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ A. P. Cole, V. Mahadevan, L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, <i>Inorg. Chem.</i> 2005 , 44, 7345	[Cu ₂ (C ₂₁ H ₂₀ D ₄ N ₄) ₂ (μ -O) ₂](ClO ₄) ₂ M. Mizuno, H. Hayashi, S. Fujinami, H. Furutachi, S. Nagatomo, S. Otake, K. Uozumi, M. Suzuki, T. Kitagawa, <i>Inorg. Chem.</i> 2003 , 42, 8534	[Cu ₂ (C ₂₅ H ₁₂ D ₂₁ N ₃) ₂ (μ -O) ₂](SbF ₆) ₂ S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young Jr., C. J. Cramer, L. Que Jr., W. B. Tolman, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1996 , 118, 11555	[Cu ₂ (C ₂₀ H ₂₂ N ₄) ₂ (μ -O) ₂](PF ₆) ₂ H. Hayashi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, T. Kitagawa, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2000 , 122, 2124
analoge Struktur	NUWDAK ^[80]		ZOSXIO ^[58]	
Cu – O (Å)	1.803(av)	1.834(av)	1.806(av)	1.803(av)
Cu – N (Å)	1.939(av)	1.991(av)	1.987(av), 2.298(6) _{axial}	1.94(av), 2.51(av) _{axial}
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.484	7.650	7.586 _{äqu.}	7.486 _{äqu.}
Cu...Cu (Å)	2.744(1)	2.866(1)	2.794(2)	2.758(4)
O...O (Å)	2.334(1)	2.287(5)	2.287(2)	2.32(1)
N – Cu – N	89.6(av)	99.2(2)	88.9(3) _{äqu.}	86.9(5) _{äqu.}
O – Cu – O	80.7(av)	77.2(2)	78.6(2)	80.2(4)
Cu – O – Cu	99.2(av)	102.8(2)	101.4(2)	99.8(4)
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	170.3	176.4	167.5	167.1

Tabelle A2: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -oxo)-dikupferkomplexe

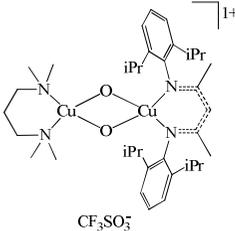
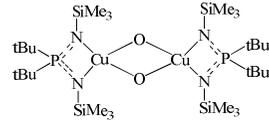
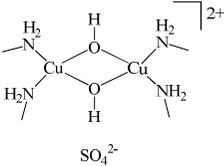
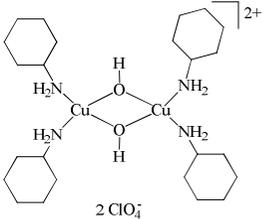
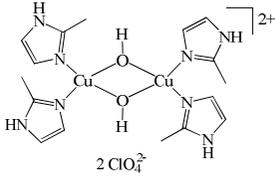
Cambridge-Code	OGIXAD	WOMVOJ
Ligand	neutral + anionisch	anionisch
Struktur		
Literatur	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2)(\mu\text{-O})_2] \text{CF}_3\text{SO}_3$ N. W. Aboeella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2002 , <i>124</i> , 10660	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{PSi}_2)_2(\mu\text{-O})_2]$ B. F. Straub, F. Rominger, P. Hofmann, <i>Chem. Commun.</i> 2000 , 1611
<i>analoge Struktur</i>		
Cu – O (Å)	1.817-18.19	1.865(av)
Cu – N (Å)	1.888-1.996	1.978(av)
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.410-7.650	7.686
Cu...Cu (Å)	2.849(1)	2.906(1)
O...O (Å)	2.259	2.338(6)
N – Cu – N	98.8(av)	77.4(2)
O – Cu – O	76.8(av)	77.6(2)
Cu – O – Cu	103.2(av)	102.4(av)
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	175.6	155.0

Tabelle A3: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

Cambridge-Code	HMACUS	CHAHCU	HMIMCU01
Ligand	neutral	neutral	neutral
Struktur			
Literatur	[Cu ₂ (NH ₂ CH ₂) ₄ (μ -OH) ₂] ₂ SO ₄ Y. Iitaka, K. Shimizu, T. Kwan, <i>Acta Cryst.</i> 1966 , 20, 803	[Cu ₂ (C ₆ H ₁₁ NH ₂) ₄ (μ -OH) ₂] ₂ (ClO ₄) ₂ M. F. Charlot, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, J. Lucrece- Abaul, J. Martin-Frere, <i>Inorg.</i> <i>Chem.</i> 1979 , 18, 1675	[Cu ₂ (C ₄ H ₆ N ₂) ₄ (μ -OH) ₂] ₂ (ClO ₄) ₂ A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, <i>Inorg. Chem.</i> 1985 , 24, 700
<i>analoge Struktur</i>			<i>HMIMCU10</i> [†]
Cu – O (Å)	1.966(av)	1.941(av)	1.963(2)
Cu – N (Å)	2.016(av)	2.008(av)	1.980(3)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.964	7.898	7.886
Cu...Cu (Å)	2.782(5)	2.934(8)	2.993(1)
O...O (Å)	2.497	2.393	2.542
N – Cu – N	94.9(av)	96.1(av)	93.9(1)
O – Cu – O	78.9(av)	76.1(2)	80.7(1)
Cu – O – Cu	89.3(7)	98.2(av)	99.3(2)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	173.8	172.2	174.6
Ausrichtung H _{OH} (O)H–Anion (Å)	H-Atome nicht lokalisiert	zum ClO ₄ ⁻ 2.064	H-Atome nicht lokalisiert

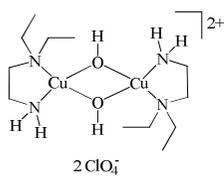
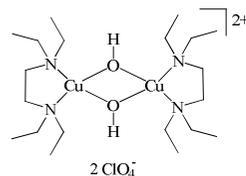
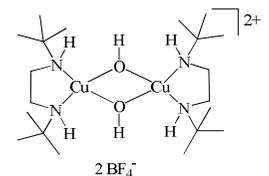
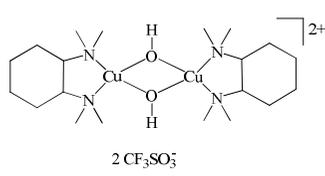
[†]G. J. M. Ivarsson, *Acta Chem. Scand. A* **1979**, 33, 323

Tabelle A4: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

Cambridge-Code	HOMECU10	TMENCX01	HTMCUP	AFEXOY
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₆ H ₁₆ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂] Br ₂ T. P. Mitchell, W. H. Bernard, J. R. Wasson, <i>Acta Cryst.</i> 1970 , <i>B26</i> , 2096	[Cu ₂ (C ₆ H ₁₆ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂] Cl ₂ D. V. Albov, D. V. Davydov, V. V. Chernyshev, <i>Acta Cryst.</i> 2004 , <i>E60</i> , m1193	[Cu ₂ (C ₆ H ₁₆ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂] (ClO ₄) ₂ C. Arcus, K. P. Fivizzani, S. F. Pav- kovic, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 1977 , <i>39</i> , 285	[Cu ₂ (C ₆ H ₁₆ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂] (BF ₄) ₂ D. A. Handley, P. B. Hitch- cock, T. H. Lee, G. Jeffery Leigh, <i>Inorg. Chim. Acta</i> 2001 , <i>316</i> , 59
analoge Struktur		TMENCX ^u	KESYIQ ^[162]	
Cu – O (Å)	1.902(3)	1.956(8)	1.914(av)	1.911(av)
Cu – N (Å)	2.030(10)	2.088(11)	2.014(av)	2.011(av)
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.864	8.088	7.856	7.844
Cu...Cu (Å)	3.000(4)	3.031(7)	2.966(3)	2.996(1)
O...O (Å)	2.342	2.475	2.420	2.373
N – Cu – N	86.7	72.1	87.8(2)	87.3(1)
O – Cu – O	75.9	78.5	78.4(4)	76.8(1)
Cu – O – Cu	104.8	101.5	101.6(4)	103.2(1)
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	162.6	150.6	166.2	164.1
Ausrichtung H _{OH}	H-Atome nicht lokalisiert	zum Cl ⁻	H-Atome nicht lokalisiert	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene
(O)H–Anion (Å)		2.062		

^u H. C. Meinders, F. van Bolhus, G. Challa, *J. Mol. Cat.* **1979**, *5*, 225

Tabelle A5: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

Cambridge-Code	PEHGOZ	CUTEEN	KAMJIS	MAXSAG*
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₆ H ₁₆ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ P. Naumov, S. Weng Ng, <i>J. Coord. Chem.</i> 2006 , 59, 1307	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₂₄ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ E. D. Estes, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, <i>Inorg. Chem.</i> 1974 , 7, 1654	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₂₄ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](BF ₄) ₂ L. M. Mirica, T. D. P. Stack, <i>Inorg. Chem.</i> 2005 , 44, 2131	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₂₂ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ A. P. Cole, V. Mahadevan, L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, <i>Inorg. Chem.</i> 2005 , 44, 7345
analoge Struktur		CUTEEN01 ^v +02 ^[133]	KAMJIS01 ^[135]	MEBMOW ^{[113]**}
Cu – O (Å)	1.909(av)	1.903(av)	1.908(av)	1.910(av)
Cu – N (Å)	2.009(av)	2.019(av)	2.009(av)	2.011(av)
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.836	7.844	7.834	7.842
Cu...Cu (Å)	2.963(1)	2.978(2)	2.972(1)	2.990(2)
O...O (Å)	2.390	2.370	2.396	2.37
N – Cu – N	86.1(1)	87.8(2)	88.5(av)	87.1(av)
O – Cu – O	78.1(1)	77.0(2)	77.7(av)	76.8(av)
Cu – O – Cu	102.2	103.0(2)	102.3(av)	103.0(av)
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	164.2	164.8	166.2	163.9
Ausrichtung H _{OH}	zum ClO ₄ ⁻	zum ClO ₄ ⁻	zum BF ₄ ⁻	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene
(O)H–Anion (Å)	3.652	2.29	2.252	

^v M. Nasakkala, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A2* **1977**, 181, 5; * [Cu₂(_{RR}LTM)₂(μ -OH)₂](CF₃SO₃)₂, ** [Cu₂(_{SS}LTM)(_{RR}LTM)(μ -OH)₂](CF₃SO₃)₂ mit LTM = C₁₀H₂₂N₂

Tabelle A6: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

Camebridge-Code	YOSFIW	IGOXAD	OFOSOR	TUYJEC
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₁₂ H ₂₄ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ M. Arakawa-Itoh, K. Tokuman, Y. Mori, T. Kajiwara, M. Yamashita, Y. Fukuda, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> 2009 , 82, 358	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₂₀ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ M. C. Kozlowski, X. Li, P. J. Carroll, Z. Xu, <i>Organometallics</i> 2002 , 21, 4513	[Cu ₂ (C ₁₅ H ₂₆ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ Y. Funahashi, K. Nakaya, S. Hirota, O. Yamauchi, <i>Chem. Lett.</i> 2000 , 29, 1172	[Cu ₂ (C ₁₂ H ₂₂ N ₄) ₂ (μ -OH) ₂](PF ₆) ₂ T. J. Hubin, N. W. Alcock, L.L. Seib, D.H. Busch, <i>Inorg. Chem.</i> 2002 , 41, 7006
<i>analoge Struktur</i>				
Cu – O (Å)	1.942(5)	1.90(av)	1.929(av)	1.909(av)
Cu – N (Å)	2.039(5)	2.02(av)	2.013(av)	2.051(av)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.962	7.844	7.884	7.924
Cu...Cu (Å)	2.907(3)	2.972	2.952(4)	2.925
O...O (Å)	2.576	2.364	2.464	2.439
N – Cu – N	87.3(3)	85.7(4)	90.5(av)	86.7(2)
O – Cu – O	83.1(3)	77.0(4)	79.5(av)	80.1(2)
Cu – O – Cu	96.9(3)	103.0(4)	99.2(10)	99.9(2)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	170.4	162.7	170.0	166.8
Ausrichtung H _{OH} (O)H–Anion (Å)	In der Ebene	in der Ebene	zum ClO ₄ ⁻ 1.833	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene

Tabelle A7: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

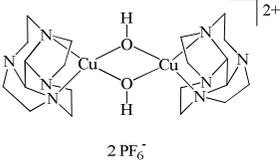
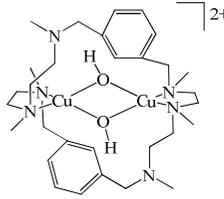
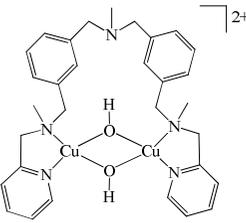
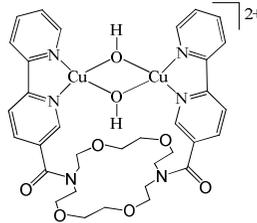
Cambridge-Code	TUYJIG	NEJCUK	ZOJSUM	WATWET
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₁₈ N ₄) ₂ (μ -OH) ₂](PF ₆) ₂ T.J. Hubin, N.W. Alcock, L.L. Seib, D.H. Busch, <i>Inorg. Chem.</i> 2002 , 41, 7006	[Cu ₂ (C ₃₀ H ₅₀ N ₆)(μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ M. Costas, X. Ribas, A. Poater, J. M. Balvuenza, R. Xifra, A. Company, M. Duran, M. Solà, A. Llobet, M. Corbella, M. A. Usón, J. Mahía, X. Solans, X. Shan, J. Benet-Buchholz, <i>Inorg. Chem.</i> 2006 , 45, 3569	[Cu ₂ (C ₃₃ H ₄₃ N ₅)(μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ D. Ghosh, T. K. Lal, S. Ghosh, R. Mukherjee, <i>Chem. Commun.</i> 1996 , 13	[Cu ₂ (C ₃₄ H ₄₀ N ₆)(μ -OH) ₂](BF ₄) ₂ C. F. Martens, A. P. H. J. Schenning, M. C. Feiters, J. Heck, G. Beurskens, P. T. Beurskens, E. Steinwender, R. J. M. Nolte, <i>Inorg. Chem.</i> 1993 , 32, 3029
<i>analoge Struktur</i>				
Cu – O (Å)	1.924(av)	1.929(av)	1.925(av)	1.944(av)
Cu – N (Å)	2.046(av)	2.034(av)	2.021(av)	2.000(av)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.938	7.926	7.892	7.888
Cu...Cu (Å)	2.918(1)	3.011(1)	3.004(2)	2.902(2)
O...O (Å)	2.508	2.409	2.383	2.538
N – Cu – N	84.6(1)	86.7(2)	95.0(3)	81.0(av)
O – Cu – O	81.4(1)	77.3(2)	76.5(3)	81.5(av)
Cu – O – Cu	98.6(1)	102.7(av)	102.4(av)	96.6(av)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	165.9	164.0	171.5	162.5
Ausrichtung H _{OH} (O)H–Anion (Å)	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene	zum ClO ₄ ⁻ 2.877(av)	zum ClO ₄ ⁻ 3.138	zum BF ₄ ⁻ 1.96

Tabelle A8: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

Cambridge-Code	WEDKIA	KOMWIS	DPCUCL10	HIRHIZ
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₁₅ H ₁₃ N ₃) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ J. Mukherjee, R. Mukherjee, <i>Dalton Trans.</i> , 1611, 2006	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ I. Castro, J. Faus, M. Julve, C. Bois, J. A. Real, F. Lloret, <i>J.</i> <i>Chem. Soc., Dalton Trans.</i> 1992 , 47	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ M.Toofan, A.Boushehri, M.-Ul- Haque, <i>J. Chem. Soc., Dalton</i> <i>Trans.</i> 1976 , 217	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂][Cu ₄ Br ₆] R. P. Hammond, M. Cavaluz- zi, R. C. Haushalter, J. A. Zubieta, <i>Inorg.Chem.</i> 1999 , 38, 1288
<i>analoge Struktur</i>				
Cu – O (Å)	1.915-1.931	1.923(av)	1.918(2)	1.927(av)
Cu – N (Å)	1.999-2.024	2.002(av)	1.990(3)	1.984(av)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.869	7.850	7.816	7.822
Cu...Cu (Å)	2.847(9)	2.892(0)	2.871(1)	2.902(2)
O...O (Å)	2.592	2.545	2.543(5)	2.534
N – Cu – N	80.5(av)	81.1(av)	81.58(11)	81.8(2)
O – Cu – O	84.6(av)	82.7(av)	83.06(14)	82.3(1)
Cu – O – Cu	95.4(av)	97.3(av)	96.94(15)	97.8(1)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	165.1	163.8	164.6	164.1
Ausrichtung H _{OH}	zum ClO ₄ ⁻	zum CF ₃ SO ₃ ⁻	zum ClO ₄ ⁻	zum Cu ₄ Br ₆ ²⁻
(O)H–Anion (Å)	2.762(av)	3.129(av)	2.968	2.917

Tabelle A9: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

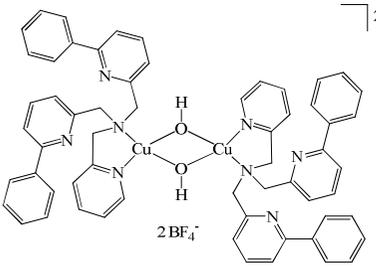
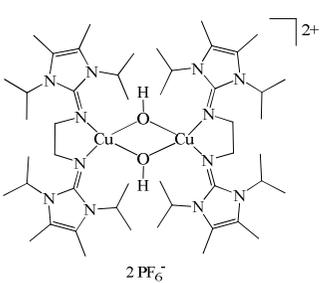
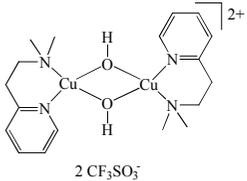
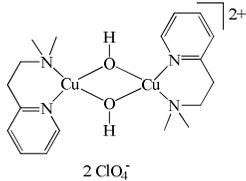
Cambridge-Code	LOQBEZ	PIWJAH	EGEJUV	XMPYCU
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₃₀ H ₂₆ N ₄) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ A. Kunishita, M. Kubo, H. Ishimaru, T. Ogura, H. Sugimoto, S. Itoh, <i>Inorg. Chem.</i> 2008 , 47, 12032	[Cu ₂ (C ₂₄ H ₄₄ N ₆) ₂ (μ -OH) ₂](PF ₆) ₂ D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, <i>Dalton Trans.</i> 2008 , 887	[Cu ₂ (C ₉ H ₁₄ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ M. Taki, S. Teramae, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, S. Fukuzumi, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2002 , 124, 6367	[Cu ₂ (C ₉ H ₁₄ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ D. L. Lewis, K. T. McGregor, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, <i>Inorg. Chem.</i> 1974 , 13, 1013
<i>analoge Struktur</i>				<i>CUDMAP</i> ^[172]
Cu – O (Å)	1.931(av)	1.933(av)	1.917- 1.944	1.910(av)
Cu – N (Å)	2.023(av)	1.931(av)	2.001-2.066	2.035(av)
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.908	7.728	7.928	7.890
Cu...Cu (Å)	2.998(1)	3.049(1)	2.949(1)	2.935(1)
O...O (Å)	2.432	2.370	2.494(5)	2.443
N – Cu – N	84.6(2)	84.5(1)	95.07(11)	95.2(1)
O – Cu – O	78.1(2)	75.7(1)	80.50(9)	79.6(1)
Cu – O – Cu	101.9	104.3(1)	99.63(9)	100.4(1)
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	162.7	160.2	175.6	174.8
Ausrichtung H _{OH} (O)H–Anion (Å)	H-Atome nicht lokalisiert	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene	zum CF ₃ SO ₃ ⁻ 2.400	zum ClO ₄ ⁻ 2.886

Tabelle A10: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

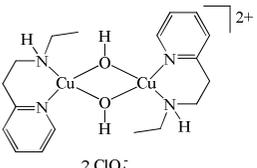
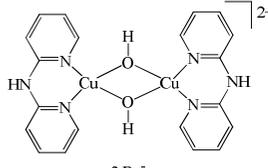
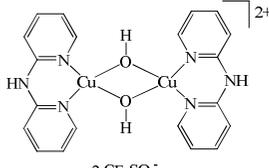
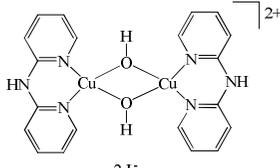
Cambridge-Code	HAEPCU10	QAFTIB	EBEFEX	
Ligand	neutral	neutral	neutral	
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₉ H ₁₄ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂](ClO ₄) ₂ D. L. Lewis, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, <i>Inorg. Chem.</i> 1972 , <i>11</i> , 2216	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₃) ₂ (μ -OH) ₂]Br ₂ S. Youngme, G. A. van Albada, O. Roubeau, C. Pakawatchai, N. Chaichit, J. Reedijk, <i>Inorg. Chim. Acta</i> 2003 , <i>342</i> , 48	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₃) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ S. Youngme, C. Chailuecha, G. A. van Albada, C. Pakawatchai, N. Chaichit, J. Reedijk, <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <i>357</i> , 2532, 2004	[Cu ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₃) ₂ (μ -OH) ₂]I ₂ S. Youngme, C. Chailuecha, G. A. van Albada, C. Pakawatchai, N. Chaichit, J. Reedijk, <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <i>357</i> , 2532, 2004
<i>analoge Struktur</i>				
Cu – O (Å)	1.916(av)	1.968(av)	1.961(av)	1.936(av)
Cu – N (Å)	2.008(av)	2.006(av)	2.012(av)	2.007(av)
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.848	7.948	7.946	7.885
Cu...Cu (Å)	2.917(5)	2.993(2)	2.964(11)	2.933(2)
O...O (Å)	2.484	2.553(3)	keine Angabe	2.528
N – Cu – N	94.7(av)	88.8(av)	91.8(av)	96.6(2)
O – Cu – O	80.9(av)	81.0(av)	80.6(av)	81.5(2)
Cu – O – Cu	99.2(av)	99.1(av)	99.5(av)	98.5(2)
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	175.6	169.8	172.4	178.1
Ausrichtung H _{OH} (O)H–Anion (Å)	zum ClO ₄ ⁻ 3.070(av)	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene	H-Atome nicht lokalisiert	zum I ⁻ 3.076

Tabelle A11: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

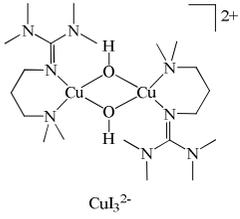
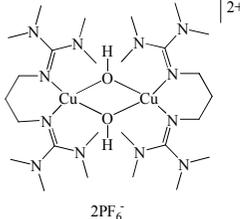
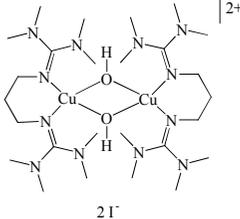
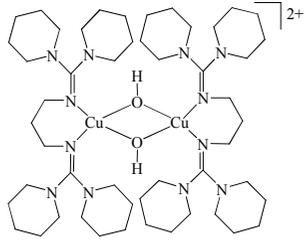
Cambridge-Code	XOWCAO	YAHZUD	YAJBAN	MAJQAO
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
Literatur	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4)_2(\mu\text{-OH})_2]\text{CuI}_3$ S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2009 , 131, 1154	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_6)_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, <i>Inorg. Chim. Acta</i> 2005 , 358, 1089	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_6)_2(\mu\text{-OH})_2](\text{I})_2$ S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, <i>Inorg. Chim. Acta</i> 2005 , 358, 1089	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{N}_6)_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ S. Herres, U. Flörke, G. Henkel, <i>Acta Cryst. C</i> , 60 , m659-m660, 2004
<i>analoge Struktur</i>				
Cu – O (Å)	1.944(av)	1.937(av)	1.943(av)	1.935(av)
Cu – N (Å)	2.014(av)	1.965(av)	1.987(av)	1.976(av)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.916	7.804	7.860	7.820
Cu...Cu (Å)	3.014(1)	3.032(1)	3.008(2)	3.074(1)
O...O (Å)	2.455	2.411	2.461	2.349
N – Cu – N	92.0(1)	95.5(1)	94.0(2)	96.02(11)
O – Cu – O	78.3(1)	77.0(1)	78.6(2)	74.78(11)
Cu – O – Cu	101.7(1)	103.0(1)	101.4(2)	105.22(11)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	170.3	172.5	172.6	170.8
Ausrichtung H _{OH}	zum CuI ₃ ⁻	H-Atome nicht lokalisiert	zum I	zum PF ₆ ⁻
(O)H–Anion (Å)	3.409		3.241	3.832

Tabelle A12: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

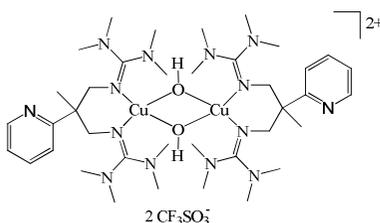
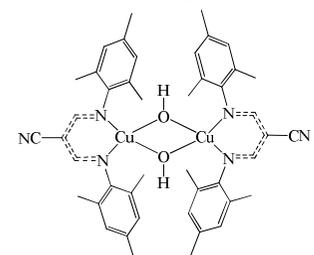
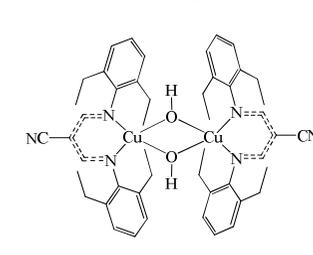
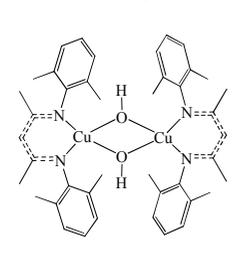
Cambridge-Code	AJATOV	IQAWEC	IQAWIG	BUCPIY
Ligand	neutral	anionisch	anionisch	anionisch
Struktur				
Literatur	[Cu ₂ (C ₁₉ H ₃₅ N ₇) ₂ (μ -OH) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂ U. P. Chaudhuri, D. R. Powell, R. P. Houser, <i>Inorg. Chim.</i> <i>Acta</i> 2009 , 362, 2371	[Cu ₂ (C ₂₂ H ₂₄ N ₃) ₂ (μ -OH) ₂] C. Shimokawa, S. Yokota, Y. Tachi, N. Nishiwaki, M. Ariga, S. Itoh, <i>Inorg. Chem.</i> 2003 , 42, 8395	[Cu ₂ (C ₂₄ H ₂₈ N ₃) ₂ (μ -OH) ₂] C. Shimokawa, S. Yokota, Y. Tachi, N. Nishiwaki, M. Ariga, S. Itoh, <i>Inorg. Chem.</i> 2003 , 42, 8395	[Cu ₂ (C ₂₁ H ₂₅ N ₂) ₂ (μ -OH) ₂] Xuliang Dai, Timothy H. Warren, <i>Chem. Commun.</i> 2001 , 1998
<i>analoge Struktur</i>				
Cu – O (Å)	1.974(av)	1.917(av)	1.917(av)	1.919(av)
Cu – N (Å)	1.941(4)	1.957(av)	1.949(av)	1.941(av)
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.830	7.748(av)	7.732	7.719
Cu...Cu (Å)	3.018(1)	2.981(1)	3.045(1)	3.058(1)
O...O (Å)	2.440	2.373	2.331	3.318
N – Cu – N	93.7(2)	93.1(av)	93.6(1)	94.8(1)
O – Cu – O	77.9(3)	76.6(av)	74.9	74.3(1)
Cu – O – Cu	102.1(3)	102.1(av)	105.1(1)	105.7
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	171.6	169.7	168.5	169.1
Ausrichtung H _{OH} (O)H–Anion (Å)	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene	in der Cu ₂ O ₂ -Ebene

Tabelle A13: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

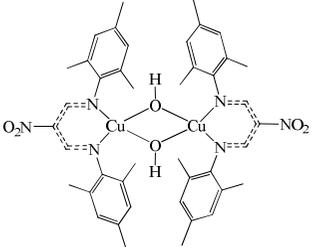
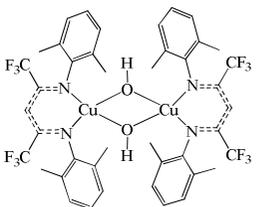
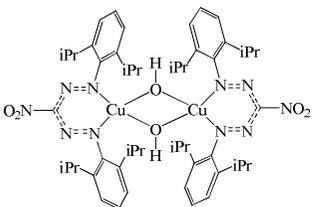
Camebridge-Code	KABYIW	DUGRED	DUGRON
Ligand	anionisch	anionisch	anionisch
Struktur			
	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2)_2(\mu\text{-OH})_2]$	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{F}_6)_2(\mu\text{-OH})_2]$	$[\text{Cu}_2(\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_2)_2(\mu\text{-OH})_2]$
Literatur	D. J. E. Spencer, A. M. Reynolds, P. L. Holland, B. A. Jazdzewski, C. Duboc-Toia, L. Le Pape, S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, W. B. Tolman, <i>Inorg. Chem.</i> 2002 , <i>41</i> , 6307	S. Hong, L. M. R. Hill, A. K. Gupta, B. D. Naab, J. B. Gilroy, R. G. Hicks, C. J. Cramer, W. B. Tolman, <i>Inorg. Chem.</i> 2009 , <i>48</i> , 4514	S. Hong, L. M. R. Hill, A. K. Gupta, B. D. Naab, J. B. Gilroy, R. G. Hicks, C. J. Cramer, W. B. Tolman, <i>Inorg. Chem.</i> 2009 , <i>48</i> , 4514
<i>analoge Struktur</i>			
Cu – O (Å)	1.905(2)	1.912(av)	1.924(av)
Cu – N (Å)	1.937(av)	1.942(av)	1.959(av)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.684	7.708	7.766
Cu...Cu (Å)	3.005(1)	3.020(1)	3.028(1)
O...O (Å)	2.341(4)	2.339	2.339
N – Cu – N	94.3(1)	95.3(1)	88.1(1)
O – Cu – O	75.7	75.4(1)	76.2(1)
Cu – O – Cu	103.9(av)	104.4	103.8(1)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	170.0	170.7	164.3
Ausrichtung H_{OH} (O)H–Anion (Å)	in der Cu_2O_2 -Ebene	in der Cu_2O_2 -Ebene	in der Cu_2O_2 -Ebene

Tabelle A14: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

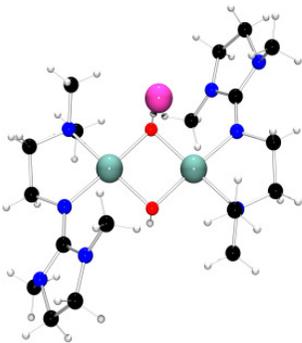
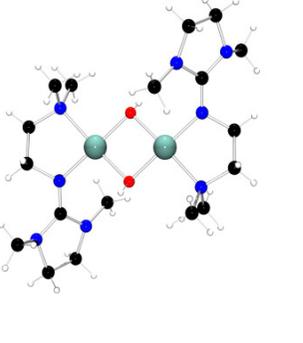
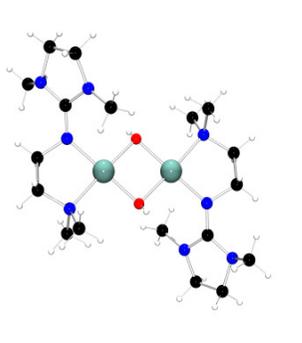
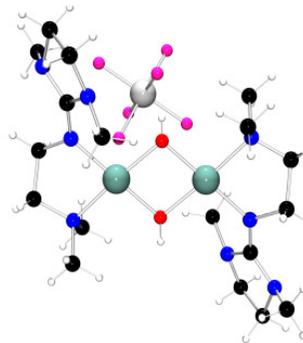
Bezeichnung	H1471	H1764	H1740	H1736
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{DMEGdmae})_2]\text{I}_2$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{DMEGdmae})_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{DMEGdmae})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{DMEGdmae})_2](\text{SbF}_6)_2$
<i>analoge Struktur</i>	<i>H1739</i>			
Cu – O (Å)	1.934(av)	1.930(av)	1.940(av)	1.922(av)
Cu – N (Å)	1.998(av)	1.992(av)	2.018(av)	1.991(av)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.862	7.843	7.917	7.825
Cu...Cu (Å)	2.863(1)	2.912(2)	2.909(1)	2.944(1)
O...O (Å)	2.600	2.533	2.567	2.473
N – Cu – N	85.3(1)	85.2(4)	84.5(1)	85.3(6)
O – Cu – O	84.5(1)	82.0(3)	82.9(1)	80.1(6)
Cu – O – Cu	95.5(1)	98.0(3)	97.1(1)	99.9(6)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	169.8	167.2	167.4	165.4
Ausrichtung H _{OH}	zum Γ	zum PF_6^-	zum CF_3SO_3^-	zum SbF_6^-
(O)H–Anion (Å)	2.700	2.204	2.768	2.098

Tabelle A15: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

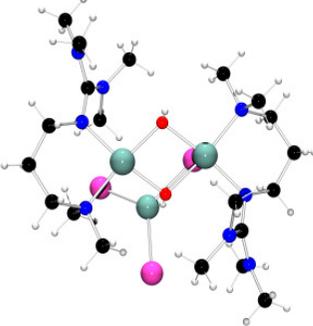
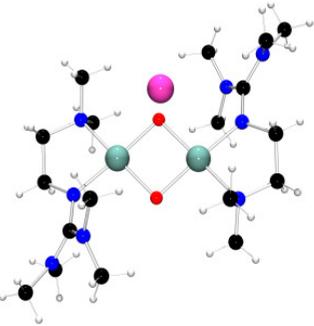
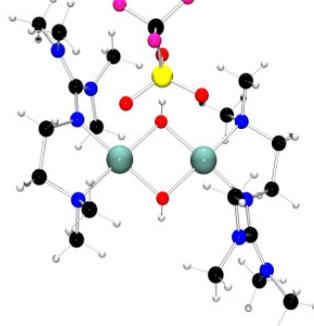
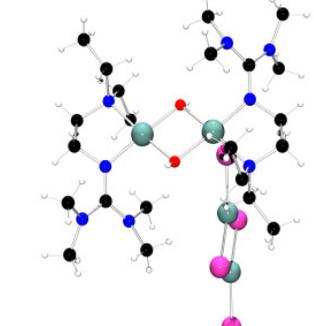
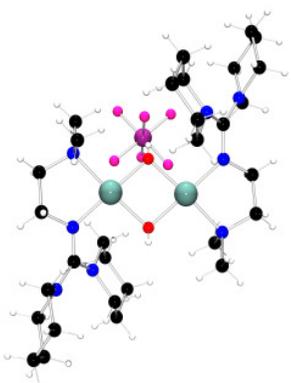
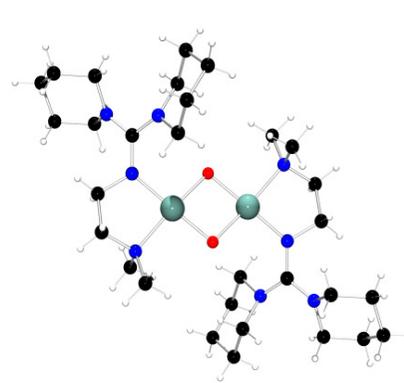
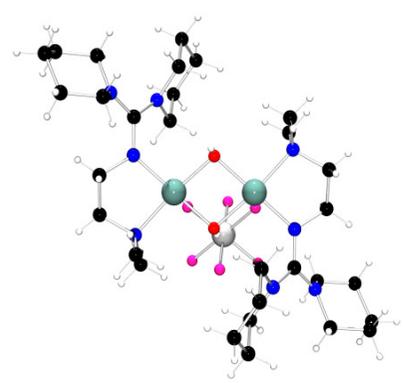
Bezeichnung	H1424	H1478	H1760	H1738
Ligand	neutral	neutral	neutral	neutral
Struktur				
	[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (TMGdmap) ₂](CuI ₃)	[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (TMGdmae) ₂]I ₂	[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (TMGdmae) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (TMGdmae) ₂](Cu ₂ I ₄)
<i>analoge Struktur</i>		H1737		
Cu – O (Å)	1.944(av)	1.943(av)	1.926(av)	1.947(av)
Cu – N (Å)	2.014(av)	2.000(av)	1.985(av)	2.002(av)
Summe_{2CuO+2CuN} (Å)	7.914	7.885	7.822	7.898
Cu...Cu (Å)	3.014(1)	2.866(2)	2.901(1)	2.944
O...O (Å)	2.455	2.622	2.535	2.549
N – Cu – N	91.98(11)	84.9(3)	85.3(1)	85.2(1)
O – Cu – O	78.32(12)	84.9(2)	82.3(1)	81.8(1)
Cu – O – Cu	101.69(12)	95.1(2)	97.7(1)	98.2(1)
Summe_{NCuN,OCuO} (°)	170.3	169.8	167.6	167.0
Ausrichtung H _{OH}	zum CuI ₃ ⁻	nicht lokalisiert	zum SbF ₆ ⁻	zum Cu ₂ I ₄ ²⁻
(O)H–Anion (Å)	3.409		2.063	3.209

Tabelle A16: Ausgewählte Strukturdaten kristallographisch charakterisierter Bis(μ -hydroxo)-dikupferkomplexe

Bezeichnung	H1727	H1733	H1758
Ligand	neutral	neutral	neutral
Struktur			
	[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (DPipGdmae) ₂](PF ₆) ₂	[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (DPipGdmae) ₂](CF ₃ SO ₃) ₂	[Cu ₂ (μ -OH) ₂ (DPipGdmae) ₂](SbF ₆) ₂
<i>analoge Struktur</i>			
Cu – O (Å)	1.926(av)	1.922(av)	1.932(av)
Cu – N (Å)	1.986(av)	1.991(av)	1.994(av)
Summe _{2CuO+2CuN} (Å)	7.824	7.826	7.851
Cu...Cu (Å)	2.921(2)	2.942(1)	2.952(2)
O...O (Å)	2.512	2.474	2.494
N – Cu – N	85.4(2)	85.6(1)	86.1(2)
O – Cu – O	81.4(2)	80.1(1)	80.4(2)
Cu – O – Cu	98.6(2)	99.9(1)	99.6(2)
Summe _{NCuN,OCuO} (°)	166.8	165.7	166.5
Ausrichtung H _{OH}	zum PF ₆ ⁻	nicht lokalisiert	zum SbF ₆ ⁻
(O)H–Anion (Å)	2.050		2.097

Strukturparameter der untersuchten Verbindungen

Tabelle A17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K1** und **K2**

	K1	K2
Strukturkennzeichen	h1757	h1963
Summenformel	C ₁₃ H ₂₈ CuIN ₄	C ₁₃ H ₃₀ CuIN ₄
Molmasse	430.83	432.85
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 29.367(5) b = 8.006(2) β = 111.163(3) c = 15.451(3)	a = 15.655(1) b = 8.049(1) β = 113.044(1) c = 15.604(1)
Volumen	3387.8(11) Å ³	1809.36(17) Å ³
Z	8	4
Dichte (berechnet)	1.689 Mg/m ³	1.589 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.107 mm ⁻¹	2.909 mm ⁻¹
F(000)	1728	872
Kristallgröße	0.43 x 0.37 x 0.29 mm ³	0.49 x 0.22 x 0.20 mm ³
θ-Bereich	1.49 bis 27.88°	1.41 bis 27.88°
Indexbereich	-36 ≤ h ≤ 38, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 18
Zahl der gemessenen Reflexe	14394	16387
Zahl der unabhängigen Reflexe	4036 [R(int) = 0.0207]	4310 [R(int) = 0.0253]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Keine
Transmission (Max./Min.)	0.4661 / 0.3485	0.5939 / 0.3299
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	4036 / 0 / 174	4310 / 0 / 176
Goodness-of-fit für F ²	1.054	1.024
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0179, wR2 = 0.0452	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0532
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0461	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0550
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.471 / -0.321 e.Å ⁻³	0.814 / -0.303 e.Å ⁻³

Tabelle A18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K3** und **K4**

	K3	K4
Strukturkennzeichen	h1587	h1594
Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ CuIN ₄	C ₉ H ₂₀ CuIN ₄
Molmasse	390.77	374.73
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/n
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 17.775(2) b = 10.757(1) β = 118.258(2) c = 18.089(2)	a = 11.761(2) b = 9.8380(14) β = 102.158(3) c = 12.140(2)
Volumen	3046.6(6) Å ³	1373.1(4) Å ³
Z	8	4
Dichte (berechnet)	1.704 Mg/m ³	1.813 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.445 mm ⁻¹	3.818 mm ⁻¹
F(000)	1552	736
Kristallgröße	0.33 x 0.28 x 0.20 mm ³	0.37 x 0.34 x 0.26 mm ³
θ-Bereich	1.30 bis 27.88°	2.19 bis 27.88°
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 23, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23	-15 ≤ h ≤ 13, -8 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Zahl der gemessenen Reflexe	25371	9115
Zahl der unabhängigen Reflexe	7253 [R(int) = 0.0309]	3275 [R(int) = 0.0269]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.5458 / 0.3961	0.4369 / 0.3324
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	7253 / 0 / 297	3275 / 0 / 136
Goodness-of-fit für F ²	1.036	1.041
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0587	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0583
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0612	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0602
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.838 / -0.390 e.Å ⁻³	0.817 / -0.482 e.Å ⁻³

Tabelle A19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K5** und **K6**

	K5	K6
Strukturkennzeichen	h1938	h1587
Summenformel	C ₁₉ H ₄₀ CuF ₃ N ₈ O ₃ S	C ₁₀ H ₂₄ CuIN ₄
Molmasse	581.19	390.77
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pbca	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 8.087(1) b = 22.108(2) c = 29.681(3)	a = 17.775(2) b = 10.757(1) β = 118.258(2) c = 18.089(2)
Volumen	5306.7(10) Å ³	3046.6(6) Å ³
Z	8	8
Dichte (berechnet)	1.455 Mg/m ³	1.704 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.959 mm ⁻¹	3.445 mm ⁻¹
F(000)	2448	1552
Kristallgröße	0.49 x 0.20 x 0.18 mm ³	0.33 x 0.28 x 0.20 mm ³
θ-Bereich	1.84 bis 27.88°	1.30 bis 27.88°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -29 ≤ k ≤ 29, -39 ≤ l ≤ 35	-21 ≤ h ≤ 23, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23
Zahl der gemessenen Reflexe	40853	25371
Zahl der unabhängigen Reflexe	6323 [R(int) = 0.0768]	7253 [R(int) = 0.0309]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8463 / 0.6507	0.5458 / 0.3961
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	6323 / 0 / 320	7253 / 0 / 297
Goodness-of-fit für F ²	1.007	1.036
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0916	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0587
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0777, wR2 = 0.1039	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0612
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.509 / -0.275 e.Å ⁻³	0.838 / -0.390 e.Å ⁻³

Tabelle A20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K7** und **K8**

	K7	K8
Strukturkennzeichen	h1595	h1598
Summenformel	C ₃₀ H ₆₀ Cu ₂ I ₂ N ₈	C ₂₂ H ₄₄ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂
Molmasse	913.74	821.85
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 9.769(2) α = 65.018(4) b = 10.079(2) β = 86.076(4) c = 11.046(2) γ = 68.021(3)	a = 8.667(1) α = 84.619(2) b = 9.202(1) β = 74.810(2) c = 11.060(1) γ = 81.573(2)
Volumen	909.0(3) Å ³	840.70(16) Å ³
Z	1	1
Dichte (berechnet)	1.669 Mg/m ³	1.623 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.900 mm ⁻¹	1.471 mm ⁻¹
F(000)	460	424
Kristallgröße	0.43 x 0.35 x 0.26 mm ³	0.38 x 0.32 x 0.25 mm ³
θ-Bereich	2.05 bis 27.88°	1.91 bis 27.88°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	7697	8398
Zahl der unabhängigen Reflexe	4294 [R(int) = 0.0275]	3976 [R(int) = 0.0246]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.5194 / 0.3686	0.7100 / 0.6049
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	4294 / 0 / 190	3976 / 0 / 210
Goodness-of-fit für F ²	1.072	1.047
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0730	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0992
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0743	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1034
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.910 / -0.963 e.Å ⁻³	0.823 / -0.369 e.Å ⁻³

Tabelle A21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K9** und **K10**

	K9	K10
Strukturkennzeichen	ox0526	ox0525
Summenformel	C ₂₄ H ₄₂ CuN ₄ O ₂	C ₂₄ H ₄₄ CuN ₄ O ₂
Molmasse	482.16	484.17
Messtemperatur	173(1) K	173(1) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/n
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 9.683(1) α = 89.644(3) b = 10.960(1) β = 79.886(3) c = 12.005(1) γ = 77.719(4)	a = 12.850(1) b = 13.922(1) β = 106.330(4) c = 15.184(1)
Volumen	1224.86(9) Å ³	2606.76(15) Å ³
Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.307 Mg/m ³	1.234 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.919 mm ⁻¹	0.863 mm ⁻¹
F(000)	518	1044
Kristallgröße	0.24 x 0.18 x 0.12 mm ³	0.46 x 0.38 x 0.30 mm ³
θ-Bereich	2.19 bis 25.50°	2.21 bis 25.50 °
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Zahl der gemessenen Reflexe	11061	13241
Zahl der unabhängigen Reflexe	4550 [R(int) = 0.0274]	4852 [R(int) = 0.0226]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	1.000 / 0.849	1.000 / 0.860
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	4550 / 0 / 320	4852 / 0 / 292
Goodness-of-fit für F ²	0.938	1.109
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0714	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0723
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0730	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0732
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.399 / -0.294 e. Å ⁻³	0.360 / -0.354 e. Å ⁻³

Tabelle A22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K11** und **K12**

	K11	K12
Strukturkennzeichen	ox0527	h1739
Summenformel	C ₃₂ H ₅₈ CuN ₄ O ₆	C ₁₈ H ₄₂ Cu ₂ I ₂ N ₈ O ₂
Molmasse	658.36	783.48
Messtemperatur	173(1) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 10.773(1) b = 21.816(1) β = 101.735(3) c = 15.300(1)	a = 8.776(1) b = 10.353(1) β = 103.514(3) c = 16.235(2)
Volumen	3520.7(2) Å ³	1434.1(3) Å ³
Z	4	2
Dichte (berechnet)	1.242 Mg/m ³	1.814 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.666 mm ⁻¹	3.664 mm ⁻¹
F(000)	1420	772
Kristallgröße	0.34 x 0.22 x 0.16 mm ³	0.41 x 0.39 x 0.27 mm ³
θ-Bereich	2.12 bis 25.50 °	2.35 to 27.88 °
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 16	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21
Zahl der gemessenen Reflexe	18729	12290
Zahl der unabhängigen Reflexe	6535 [R(int) = 0.0293]	3432 [R(int) = 0.0245]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	1.000 / 0.803	0.4378 / 0.3150
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	6535 / 0 / 417	3432 / 1 / 151
Goodness-of-fit für F ²	0.980	1.074
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0925	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0606
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0496, wR2 = 0.0952	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0621
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.379 / -0.345 e. Å ⁻³	0.975 / -0.312 e. Å ⁻³

Tabelle A23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K13** und **K14**

	K13	K14
Strukturkennzeichen	h1740	h1736
Summenformel	C ₂₀ H ₄₂ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₈ S ₂	C ₁₈ H ₄₂ Cu ₂ F ₁₂ N ₈ O ₂ Sb ₂
Molmasse	827.82	1001.18
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 8.282(2) α = 88.721(4) b = 9.110(2) β = 82.789(4) c = 11.582(2) γ = 69.471(4)	a = 8.7120(12) α = 88.254(3) b = 9.3260(13) β = 79.933(3) c = 11.0804(15) γ = 67.579(2)
Volumen	811.7(3) Å ³	818.7(2) Å ³
Z	1	1
Dichte (berechnet)	1.694 Mg/m ³	2.031 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.528 mm ⁻¹	3.014 mm ⁻¹
F(000)	426	490
Kristallgröße	0.24 x 0.20 x 0.14 mm ³	0.23 x 0.22 x 0.18 mm ³
θ-Bereich	1.77 bis 27.87 °	1.87 bis 27.88 °
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	7077	6807
Zahl der unabhängigen Reflexe	3815 [R(int) = 0.0277]	3864 [R(int) = 0.0184]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8145 / 0.7105	0.6130 / 0.5440
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	3815 / 1 / 214	3864 / 120 / 205
Goodness-of-fit für F ²	1.031	1.031
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0967	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0796
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1017	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0818
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.773 / -0.586 e.Å ⁻³	0.929 / -0.738 e.Å ⁻³

Tabelle A24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K15** und **K16**

	K15	K16
Strukturkennzeichen	h1764	h1494
Summenformel	C ₁₈ H ₄₂ Cu ₂ F ₁₂ N ₈ O ₂ P ₂	C ₁₈ H ₄₆ Cu ₂ I ₂ N ₈ O ₂
Molmasse	819.62	787.51
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/n
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 8.405(1) α = 88.392(2) b = 9.043(1) β = 79.370(2) c = 11.010(1) γ = 69.756(2)	a = 8.5523(11) b = 16.8715(19) β = 93.515(3) c = 10.5365(16)
Volumen	771.03(16) Å ³	1517.5(3) Å ³
Z	1	2
Dichte (berechnet)	1.765 Mg/m ³	1.724 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.589 mm ⁻¹	3.463 mm ⁻¹
F(000)	418	780
Kristallgröße	0.43 x 0.23 x 0.20 mm ³	0.23 x 0.21 x 0.20 mm ³
θ-Bereich	1.88 bis 27.87 °	2.28 bis 27.88°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	6789	12191
Zahl der unabhängigen Reflexe	3639 [R(int) = 0.0177]	3615 [R(int) = 0.0710]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.7417 / 0.5482	0.5442 / 0.5030
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	3639 / 121 / 206	3615 / 1 / 149
Goodness-of-fit für F ²	1.048	0.993
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0986	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0758
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.1004	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0795
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.958 / -0.739 e.Å ⁻³	0.754 / -1.003 e.Å ⁻³

Tabelle A25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K17** und **K18**

	K17	K18
Strukturkennzeichen	h1760	h1738
Summenformel	C ₂₀ H ₄₆ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₈ S ₂	C ₂₂ H ₅₄ Cu ₄ I ₄ N ₈ O ₂
Molmasse	831.85	1224.49
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 12.433(5) b = 9.330(3) β = 103.262(7) c = 15.138(6)	a = 10.093(2) b = 17.394(3) β = 100.162(3) c = 11.041(2)
Volumen	1709.2(11) Å ³	1907.9(5) Å ³
Z	2	2
Dichte (berechnet)	1.616 Mg/m ³	2.131 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.452 mm ⁻¹	5.467 mm ⁻¹
F(000)	860	1172
Kristallgröße	0.38 x 0.37 x 0.29 mm ³	0.47 x 0.32 x 0.29 mm ³
θ-Bereich	1.92 bis 27.88 °	2.05 bis 27.88 °
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	14764	16440
Zahl der unabhängigen Reflexe	4076 [R(int) = 0.1891]	4532 [R(int) = 0.0289]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.6782 / 0.6084	0.3001 / 0.1832
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	4076 / 1 / 216	4532 / 1 / 189
Goodness-of-fit für F ²	1.013	1.081
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1018	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0461
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1046	R1 = 0.0230, wR2 = 0.0471
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.584 / -0.755 e.Å ⁻³	0.638 / -0.487 e.Å ⁻³

Tabelle A26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K19** und **K20**

	K19	K20
Strukturkennzeichen	h1424	h1733
Summenformel	C ₂₀ H ₅₀ Cu ₃ I ₃ N ₈ O ₂	C ₃₂ H ₆₂ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₈ S ₂
Molmasse	1006.00	992.08
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	P-1
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 19.439(1) b = 11.221(1) β = 93.181(1) c = 15.288(1)	a = 9.255(2) α = 66.623(4) b = 10.756(2) β = 84.078(4) c = 11.847(2) γ = 81.285(4)
Volumen	3329.5(4) Å ³	1068.8(4) Å ³
Z	4	1
Dichte (berechnet)	2.007 Mg/m ³	1.538 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.711 mm ⁻¹	1.175 mm ⁻¹
F(000)	1952	518
Kristallgröße	0.41 x 0.37 x 0.20 mm ³	0.37 x 0.24 x 0.20 mm ³
θ-Bereich	2.10 bis 28.08 °	1.87 bis 27.87 °
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 24, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	16306	9414
Zahl der unabhängigen Reflexe	4045 [R(int) = 0.0501]	5037 [R(int) = 0.0307]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.4526 / 0.2483	0.7990 / 0.6704
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	4045 / 0 / 168	5037 / 0 / 196
Goodness-of-fit für F ²	1.040	1.058
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0905	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1131
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0941	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1156
Restelektronendichte (Max./Min.)	1.392 / -0.868 e.Å ⁻³	0.682 / -0.412 e.Å ⁻³

Tabelle A27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K21** und **K22**

	K21	K22
Strukturkennzeichen	h1758	h1727
Summenformel	C ₃₀ H ₆₂ Cu ₂ F ₁₂ N ₈ O ₂ Sb ₂	C ₃₀ H ₆₂ Cu ₂ F ₁₂ N ₈ O ₂ P ₂
Molmasse	1165.46	983.90
Messtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 9.465(4) α = 66.249(6) b = 10.797(5) β = 79.686(8) c = 11.807(5) γ = 77.721(8)	a = 10.724(1) b = 9.360(1) β = 90.635(2) c = 20.359(2)
Volumen	1073.3(8) Å ³	2043.5(4) Å ³
Z	1	2
Dichte (berechnet)	1.803 Mg/m ³	1.599 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.313 mm ⁻¹	1.214 mm ⁻¹
F(000)	582	1020
Kristallgröße	0.27 x 0.21 x 0.17 mm ³	0.39 x 0.33 x 0.30 mm ³
θ-Bereich	1.89 bis 27.88 °	1.90 bis 27.88 °
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 26
Zahl der gemessenen Reflexe	9248	17324
Zahl der unabhängigen Reflexe	5078 [R(int) = 0.0898]	4874 [R(int) = 0.0227]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.6945 / 0.5740	0.7122 / 0.6489
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	5078 / 1 / 257	4874 / 121 / 257
Goodness-of-fit für F ²	0.957	1.043
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1344	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0856
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0867, wR2 = 0.1474	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0880
Restelektronendichte (Max./Min.)	1.144 near Sb position / -0.924 e.Å ⁻³	0.842 / -0.635 e.Å ⁻³

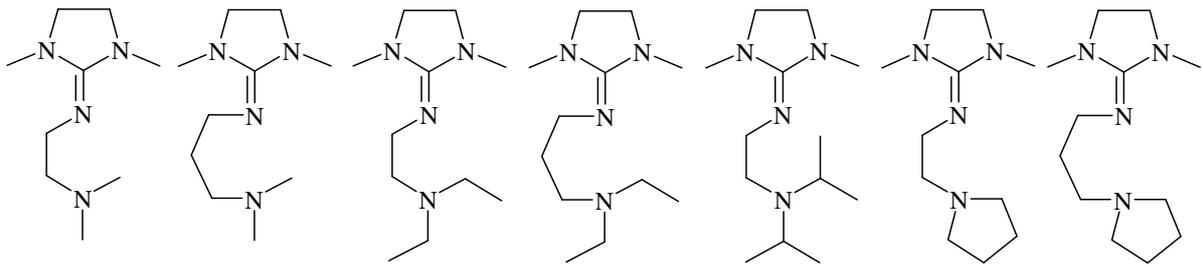
Tabelle A28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K23** und **K24**

	K23	K24
Strukturkennzeichen	h1891	h1591
Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ CuF ₆ N ₈ P	C ₂₉ H ₃₆ CuF ₃ N ₈ O ₃ S
Molmasse	693.16	697.26
Messtemperatur	120(2) K	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbma	Cmcm
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 42.983(7) b = 9.571(2) c = 22.487(4)	a = 9.6217(16) b = 22.742(4) c = 29.250(5)
Volumen	9251(3) Å ³	6400.3(19) Å ³
Z	12	8
Dichte (berechnet)	1.493 Mg/m ³	1.447 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.830 mm ⁻¹	0.810 mm ⁻¹
F(000)	4296	2896
Kristallgröße	0.47 x 0.42 x 0.28 mm ³	0.39 x 0.25 x 0.22 mm ³
θ-Bereich	1.81 bis 27.88 °	1.39 bis 27.88 °
Indexbereich	-56 ≤ h ≤ 56, -12 ≤ k ≤ 12, -29 ≤ l ≤ 29	-12 ≤ h ≤ 11, -29 ≤ k ≤ 29, -38 ≤ l ≤ 31
Zahl der gemessenen Reflexe	78091	53785
Zahl der unabhängigen Reflexe	11033 [R(int) = 0.0990]	7639 [R(int) = 0.1600]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8008 / 0.6963	0.8420 / 0.7431
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	11033 / 0 / 609	7639 / 0 / 406
Goodness-of-fit für F ²	1.075	0.935
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0648, wR2 = 0.1473	R1 = 0.0607, wR2 = 0.0954
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1003, wR2 = 0.1577	R1 = 0.1234, wR2 = 0.1109
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.807 / -0.454 e.Å ⁻³	0.421 / -0.561 e.Å ⁻³

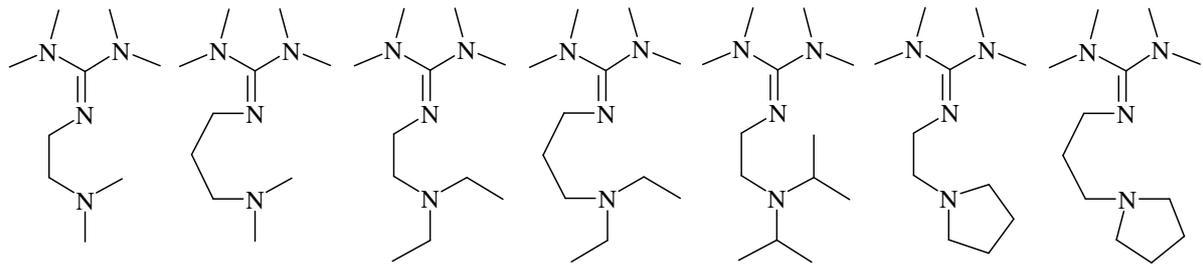
Tabelle A29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K26**

	K26
Strukturkennzeichen	h1555
Summenformel	$C_{32}H_{39}CuF_6N_9O_6S_2$
Molmasse	887.38
Messtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Gitterkonstanten [Å] / [°]	a = 13.395(2) b = 15.943(2) β = 100.460(3) c = 18.495(2)
Volumen	3884.1(8) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.517 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.754 mm ⁻¹
F(000)	1828
Kristallgröße	0.49 x 0.12 x 0.11 mm ³
θ -Bereich	1.70 bis 27.88 °
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Zahl der gemessenen Reflexe	35989
Zahl der unabhängigen Reflexe	9261 [R(int) = 0.0633]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9217 / 0.7091
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variablen	9261 / 1 / 442
Goodness-of-fit für F ²	1.018
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1133
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1209
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.487 / -0.348 e.Å ⁻³

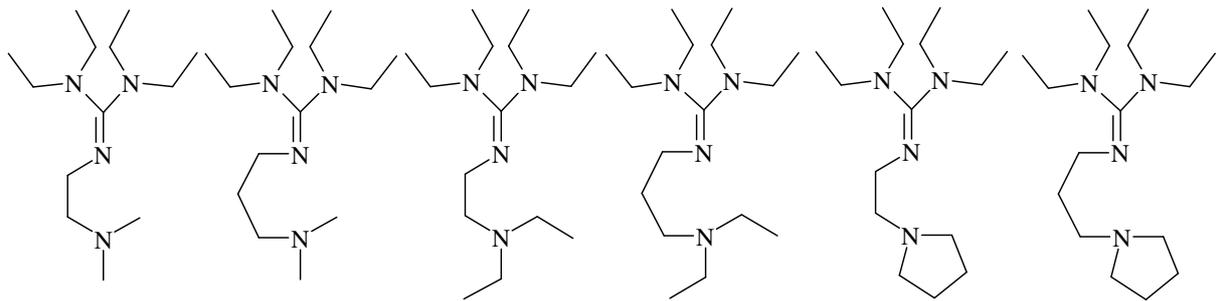
Ligandenübersicht



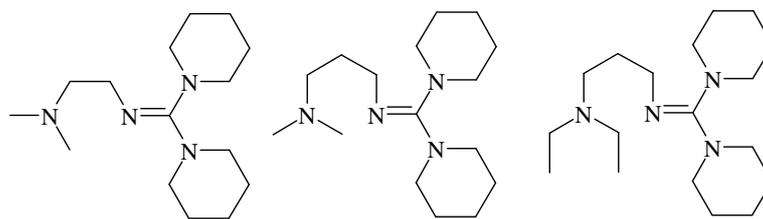
DMEGdmae L1-1 **DMEGdmap L1-2** **DMEGdeae L1-3** **DMEGdeap L1-4** **DMEGd'pae L-5** **DMEGpyre L1-6** **DMEGpyrp L1-7**



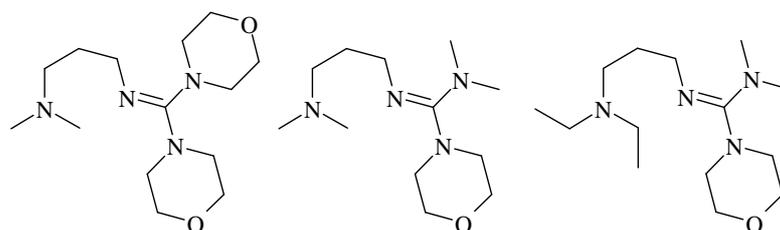
TMGdmae L2-1 **TMGdmap L2-2** **TMGdeae L2-3** **TMGdeap L2-4** **TMGd'pae L2-5** **TMGpyre L2-6** **TMGpyrp L2-7**



TEGdmae L3-1 **TEGdmap L3-2** **TEGdeae L3-3** **TEGdeap L3-4** **TEGpyrae L3-5** **TEGpyrp L3-6**



DPipGdmae L4-1 **DPipGdmap L4-2** **DPipGdeap L4-3**



DMorphGdmap L5-1 **MorphDMGdmap L6-1** **MorphDMGdeap L6-2**

Kristallographisch charakterisierte Kupferkomplexe

