

**Phenolat- und Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und
 $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+/4+}$:
Aspekte der Reaktivität eines Tyrosinase-Modellsystems**

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

vorgelegt von

TANJA PLENGE
geboren in Freiburg/Brsg.

KIEL
2004

Referent:	Prof. Dr. F. Tuzek
Koreferent:	Prof. Dr.W. Bensch
Tag der mündlichen Prüfung:	15.Dezember 2004
Zum Druck genehmigt:	Kiel, 15. Dezember 2004

gez. Der Dekan

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Bindungs-Geometrie von Substraten wie Catecholen und Phenolen an die Modell-Komplexe $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+/4+}$. Es handelt sich dabei um Komplexe eines Modell-System der Tyrosinase, einem zweikernigen Typ3 kupfer-haltigen Enzym, dass Monophenole zu *o*-Diphenolen und diese wiederum zu Chinonen umsetzt. Die UV/Vis- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen dieser Addukt-Komplexe und weiterer Catechol-Komplexe mit den einfacheren Liganden Bipyridin (bipy), Tetramethylethyldiamin (tmeda) und Ethylendiamin (en) lassen auf einen η^2 -Bindungs-Modus im monomeren Komplex sowie eine $\eta^1:\eta^2$ -Bindungs-Geometrie des Substrates im zweikernigen Fall schliessen. Das Doppel-Addukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CAT})_2]$ besitzt zwei Substrate, die jeweils in einer η^2 -Koordination an ein Kupfer-Zentrum gebunden sind. Dies konnte mit Hilfe der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften verschiedener Modell-Komplexe bestätigt werden. So findet man im zweikernigen, einfachen Addukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})]^{2+}$ (NCat: *p*-Nitrocatechol) zwei antiferromagnetisch-gekoppelte Kupfer-Zentren mit einem Spin von $S=0$. Das Doppel-Addukt besitzt zwei einfache Kupferzentren mit jeweils einem Spin von $S=1/2$. Die bis dahin postulierte verbrückendene $\eta^1:\eta^1$ -Substrat-Bindung konnte nicht gefunden werden. Weiterhin werden die Ligandenfeld-Spektren der Precursor-Komplexe sowie der Addukt-Komplexe untersucht und diskutiert. Ebenfalls wurden Addukt-Komplexe des modifizierten Liganden L66-OH untersucht, um zu klären, ob das Catechol hier wie im $[\text{Cu}_2(\text{XYL-O}^-)(\text{TCCat})]$ -Komplex von Karlin in μ -1,4-Koordination bildet [Kar85]. Je nach Synthese des Addukt-Komplexes konnten sowohl Addukte mit $\eta^1:\eta^2$ -Substrat-Bindungsgeometrie, als auch mit $\eta^1:\eta^1$ -Bindungsmodus erhalten werden.

Außerdem wurde die Reaktion des Cu(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$ hinsichtlich seiner Reaktion mit Phenolat und Sauerstoff im Sinne der Tyrosinase-Reaktion sowohl schwingungsspektroskopisch als auch UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse legen die Beteiligung eines μ -phenoxo- μ -hydroxo-verbrückten Intermediates nahe. Der entsprechende Reaktionszyklus der Tyrosinase-Aktivität des Modell-Systems wird modifiziert. Abschließend wird die Bedeutung des $\eta^1:\eta^2$ -verbrückten Catechol-Adduktes für die Tyrosinase dargestellt.

Abstract

The subject of this thesis is the coordination-geometry of substrates like catechols and phenols to the model-complexes $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ and $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+/4+}$, which are part of a tyrosinase-model-system. Tyrosinase is a type-3-copper-enzyme, which catalyses the reaction of monophenols to diphenols and quinones. The UV/Vis- and vibrational-spectroscopic-investigations of these model-complexes and further catechol-adducts with the simpler ligands Bipyridine (bipy), Tetramethylethylenediamine (tmeda) and Ethylenediamine (en) lead to the conclusion, that in the monomer-adduct-complexes the binding-geometry is η^2 while in the dimer-adduct-complexes the substrate is coordinated in a $\eta^1:\eta^2$ -geometry. The double-adduct $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CAT})_2]$ contains two molecules of the substrate. Every substrate-molecule is coordinated in a η^2 -geometry to one copper-atom. This could be confirmed by magnetical investigations; the dimer-adduct $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})]^{2+}$ (NCat: *p*-nitrocatechol) shows two antiferromagnetic-coupled copper-atoms with $S=0$. On the other side in the double-adduct two single copper-atoms with $S=1/2$ are found. The postulated bridging $\eta^1:\eta^1$ -substrate-coordination-geometry could not be observed in the model-complex. Besides the d-d-bands of the precursor-complexes and the adduct-complexes are investigated.

A further research-topic is the substrate-binding-geometry in adduct-complexes with the modified ligand L66-OH in comparison to the $[\text{Cu}_2(\text{XYL-O}^-)(\text{TCCat})]$ -complex, which shows a μ -1,4-coordination-geometry of the substrate tetrachlorocatechol [Kar85]. Dependent on the synthesis it was possible to get adduct-complexes with a $\eta^1:\eta^2$ - and $\eta^1:\eta^1$ -bindingmode.

The reaction of the copper(I)-complex $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$ with phenolate and oxygen in analogy to the tyrosinase-reaction has been observed by UV/Vis- and vibrational-spectroscopy. From the results you can probably conclude of a μ -phenoxo- μ -hydroxo-bridged intermediate. Therefore the reaction-cycle of the tyrosinase-activity of the model-system has to be modified and the importance of a $\eta^1:\eta^2$ -bridged catechol-adduct for the enzyme tyrosinase is discussed.

Das Wichtigste im Leben
finden wir nicht durch intensive Suche,
sondern so, wie man eine Muschel findet:
Im Grunde findet es uns!

Für meinen Opa Theo, der mich so vieles lehrte!

Für Ralf, der mich glücklich macht und zum Lachen bringt!

0. Überblick	1
I. Einführung	3
I.I. Einleitung.....	3
I.II. Die Enzyme Hämocyanin und Catechol-Oxidase.....	4
I.II. I. Hämocyanin	4
I.II.II. Catechol-Oxidase.....	5
I.III. Tyrosinase: Aufgabe und Reaktionszyklus.....	9
I.IV. Modellkomplexe zur Untersuchung der Tyrosinase-Reaktion	16
I.V. Aufgabenstellung	21
II. Experimentelles und Synthesen	22
II.I. Chemikalien und Probenvorbereitung.....	22
II.II. Synthesen	23
II.II.I. Synthese von L6 (N,N-Bis-[2-(1'-methyl-2'-benzimidazol)ethyl]amin).....	23
II.II.I. Synthese von L66 (α,α' -Bis{bis[2-(1'-methyl-2'-benzimidazolyl)ethyl]amino}- <i>m</i> -xylol).....	24
II.II.III. Synthese der Cu(II)-Komplexe von L6 und L66	25
II.II.IV. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$	28
II.II.V. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$	31
II.II.VI. Natriumsalze der Catechole und Phenole	34
II.II.VII. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$	36
II.II.VIII. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$	38
II.II.IX. Darstellung von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$	39
II.II.X. Darstellung von Essigsäure-2,6-dimethylphenylester.....	40
II.II.X. Darstellung von Essigsäure-2,6-bisbromo-methylphenylester	41
II.II.XII. Darstellung von L66OH	42
II.II.XIII. Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$	43
II.II.XIV. Darstellung von $[\text{Cu}(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$ und $[\text{Cu}(\text{L66O})(\text{Cl}_4\text{Cat})](\text{ClO}_4)$..	44
II.II.XV. Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{Cl}_4\text{Cat})](\text{PF}_6)$ aus dem Cu(I)-Komplex und dem Chinon	46
II.II.XVI. Titration von $[\text{Cu}(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ mit NCat	47
II.II.VXII. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit 2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol + O ₂ ;	48
T= - 35 °C.....	48
II.II.XVIII. Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ mit 2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-phenol.....	49
II.II.XIX. Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatechol	50

II.II.XX. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit O ₂ und 2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenolat .	51
II.II.XXI. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit 2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol + O ₂ ; T=RT	52
II.II.XII. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit Na-Carbomethoxyphenolat + O ₂ , T=-35 °C.....	53
II.III. Geräte und Methoden	54
II.III. UV/Vis-Spektroskopie.....	54
II.III.II. MIR-Spektroskopie.....	54
II.III.III. Raman-Spektroskopie.....	54
II.III.IV. Kristallstrukturanalyse.....	55
II.III.V. NMR-Spektroskopie	55
II.III.VI. Suszeptometer	55
II.III.VII. Elementaranalyse	56
II.III.VIII. Cl ⁻ -Analysen.....	56
III. Kristallstruktur.....	57
III.I. Die Kristallstruktur von [Cu ₂ (L6)(en)](ClO ₄) ₂	57
III.II. UV/Vis-Spektrum von [Cu ₂ (L6)(en)]ClO ₄) ₂	59
IV. DFT-Rechnungen.....	61
IV.I. Die elektronische Struktur der Catechole <i>p</i> -Nitrocatechol, Carbomethoxycatechol und Brenzcatechin	61
IV.II. Die elektronische Struktur der Addukte [Cu(tmeda)(NCat)], [Cu(tmeda)(CMCat)] und [Cu(tmeda)(Cat)]	68
IV.III. Schwingungsfrequenz-Analyse der Catechole <i>p</i> -Nitrocatechol, Carbomethoxycatechol und Brenzcatechin	79
IV.IV. Schwingungsfrequenzanalyse der Addukte [Cu(tmeda)(NCat)] und [Cu(tmeda)(CMCat)].....	94
V. UV/Vis-Spektroskopie.....	100
V.I. Nitrocatechol-Addukte von Komplexen der Liganden L6 und L66	100
V.I.I. UV/Vis-Spektroskopie in Lösung.....	100
V.I.II. Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie	104
V.II. Carbomethoxycatechol-Addukte von Komplexen der Liganden L6 und L66	105
V.II.I. Flüssig-UV/Vis-Spektroskopie	105
V.II.II. Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie.....	106
V.III. tmeda-/en- und bipy-Systeme mit verschiedenen Catecholen	107

V.III.I. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$	107
V.III.II. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$	110
V.III.III. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$	111
V.IV. Ligandenfeldspektren der verschiedenen Addukte-Komplexe	112
V.IV.I. Ligandenfeldspektren von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ sowie der CMCat-Addukte	113
V.IV.II. Ligandenfeldspektren von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{en})(\text{CMCat})]$	115
V.V. Strukturelle Schlussfolgerungen	116
VI. Schwingungsspektroskopie	119
VI. I. Nitrocatechol-Addukte der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$	120
VI.II. Carbomethoxycatechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$	127
VI.III. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$	131
VI.III. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$	132
VI.III.II. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$	139
VI.IV . Strukturelle Schlussfolgerungen	144
VII. NMR-Spektroskopie und magnetische Messungen.....	146
VIII. Alternative Liganden und Komplexe.....	153
VIII.I. Nitrocatechol-Addukt von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{ClO}_4)_3]$	155
VIII.II. TCCat-Addukte von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{ClO}_4)_3]$	162
IX. Tyrosinase-Aktivität der Modell-Komplexe.....	169
IX.I. IR-spektroskopische Untersuchungen der Tyrosinase-Aktivität der Modell-Komplexe	169
IX.II. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Tyrosinase-Aktivität der Modell- Komplexe	172
X. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	181
XI. Literaturverzeichnis	187
XII. Anhang	193
XII.I. Abbildungs-und Schemata-Verzeichnis	193
XII.II. Tabellen-Verzeichnis	198
X.III. Abkürzungsverzeichnis	201

0. Überblick

Die Untersuchung der Tyrosinase, sowie das Verständnis ihrer Reaktionen gehört zu den interessantesten Themen der bioanorganischen Chemie.

Tyrosinase ist ein Enzym, das im aktiven Zentrum zwei Kupfer-Atome besitzt, man spricht auch von Typ3 Kupfer, und sowohl die Hydroxylierung von Monophenolen zu Diphenolen, als auch deren Oxidation zum Chinon katalysiert. Seine biologische Relevanz ist in der Biosynthese des Pigmentfarbstoffes Melanin zu suchen, wobei im ersten Schritt Tyrosin zu DOPACHINON umgesetzt wird [San95]. Da es bis heute nicht möglich war, eine Röntgenkristall-Struktur der Tyrosinase zu erhalten, werden zu strukturellen Aussagen die sehr ähnlichen Enzyme Hämocyanin und Catechol-Oxidase herangezogen. Als Alternative zur Untersuchung des Enzyms hat sich die Synthese von Modell-Komplexen erwiesen. Sie modellieren die Struktur und/oder den Reaktionsweg des entsprechenden Enzyms. Lange Zeit war jedoch die Untersuchung der Tyrosinase mittels eines Modell-Systems durch die Tatsache gehemmt, dass die bekannten Modell-Systeme bei der Reaktion mit externen Substraten nur unphysiologische Radikal-Kopplungsprodukte bildeten.

Prof. Casella und seinen Mitarbeitern gelang es jedoch ein Modell-System zu entwickeln, dass solche Untersuchungen zulässt. Es basiert auf dem binuklearen Liganden L-66 (α, α' -Bis-{bis[2-(1'-methyl-2'-benzimidazolyl)ethyl]amino-*m*-xylol}) und dem entsprechend monomeren Ligand L6 (N,N-Bis[2-(1'-methyl-2'-benzimidazolyl)ethyl]amin). Es konnte nachgewiesen werden, dass Sauerstoff analog zur Tyrosinase und Hämocyanin in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie gebunden wird [San00]. Weiterhin konnte die Monoxygenase-Aktivität des Modell-Systems bei der Umsetzung des Cu(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$ mit Phenolat beobachtet werden. Bei elektronen-armen Phenolaten stoppte der Reaktions-Zyklus auf dem Level des Catechol-Cu(II)-Adduktes, elektronen-reiche Phenolate werden bis zum *o*-Chinon umgesetzt [Cas97].

Ferner konnte gezeigt werden, dass das Peroxo-Addukt in der Lage ist externe, elektronen-arme Substrate zu hydroxylieren, sowie elektronen-reiche zum Chinon zu oxidieren. Es stellt sich jedoch die Frage wie die *ortho*-Hydroxylierung des Monophenols mechanistisch abläuft, da dies den anspruchvollsten Reaktionschritt des Katalyse-Zyklus darstellt. Zu diesem Zweck sollte der Verlauf dieser Reaktion genauer untersucht werden. Zur besseren Charakterisierung wurden Catechol-Addukte von Komplexen des Liganden L66 sowie L6 dargestellt und spektroskopisch untersucht. Dabei lag das besondere Augenmerk auf der

Bindungsgeometrie des Catechols, die in der Literatur als verbrückend zwischen den beiden Kupfer-Zentren beschrieben wird.

Dazu wurden zuerst die Catecholat-Addukte von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ und $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ miteinander verglichen. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurden auch weitere einfache, einkernige Addukt-Komplexe mit Liganden wie en, tmeda und bipy herangezogen. Die erhaltene Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$ wird in Kapitel III diskutiert. Entsprechende Ergebnisse von DFT-Rechnungen sind in Kapitel IV zusammengefasst. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser verschiedenen Catecholat-Komplexe sind in Kapitel V und VI ausführlich beschrieben. Der auf Grund der spektroskopischen Vergleiche gezogene Schluß der nicht-verbrückenden Substrat-Bindung ist mit Messungen der magnetischen Eigenschaften mit Hilfe der EVANS-Methode sowie im Festkörper untermauert worden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Kapitel VII beschrieben und ausgewertet. Zur Untersuchung kam ebenfalls der modifizierte Ligand L66-OH, wobei der Frage nachzugehen war, ob entsprechende Kupfer-Komplexe in Analogie zum System $[\text{Cu}_2(\text{XYL-O}^-)(\text{TCCat})]^{2+}$ das Catechol verbrückend binden [Kar85] oder entsprechend der Catecholat-L66-Komplexe in der nicht-verbrückenden η^2 -Geometrie. Außerdem wurde abermals versucht, die Tyrosinase-Aktivität des Modell-Systems spektroskopisch, sowohl mit Hilfe der Flüssig-IR-Spektroskopie, als auch der UV/Vis-Spektroskopie in Lösung mechanistisch zu klären, und eventuelle Intermediate sichtbar zu machen. Die Ergebnisse sind in Kapitel IX dargestellt. Abschließend sollen die erhaltenen Ergebnisse in Kapitel X zusammengefasst werden, und die Relevanz der erhaltenen Ergebnisse für den katalytischen Zyklus des Modell-Systems sowie der Tyrosinase herausgearbeitet und dargestellt werden.

I. Einführung

I.I. Einleitung

Viele Enzyme enthalten Metalle als wesentlichen Teil des aktiven Zentrums. Neben Eisen, das vor allem vom Hämoglobin bekannt ist, spielt Kupfer in Metalloproteinen mit verschiedensten biologischen Funktionen eine wichtige Rolle. Kupferhaltige Metalloproteine werden in drei verschiedene Klassen eingeteilt: Typ1 oder blaues Kupfer wie im Plastocyanin, das einen intermolekularen Elektronentransfer katalysiert, Typ2 oder normales Kupfer ist zu finden in Galactose-Oxidase oder Phenylalanin-Hydroxylase. Diese Enzyme reagieren mit Sauerstoff und aktivieren ihn hinsichtlich einer darauf folgenden Substrat-Oxidation bzw. -Hydroxylation. Bei der dritten Klasse handelt es sich um Typ3-Kupferzentren mit zwei antiferromagnetisch gekoppelten Kupferatomen, die für den Sauerstoff-Transport, die -Aktivierung sowie die Umsetzung mit Substraten verantwortlich sind. Als Beispiel sind Hämocyanin, Catechol-Oxidase und Tyrosinase zu nennen. Des Weiteren weisen manche Metalloenzyme mehr als einen Kupfer-Typ im aktiven Zentrum auf, so zum Beispiel die Ascorbat-Oxidase mit zwei Typ1-, zwei Typ2- und zwei Typ3-Kupferzentren. Diese „multicopper oxidases“ koppeln alle die Vierelektronen-Reduktion von Sauerstoff zu Wasser mit der Oxidation eines Substrates.

Die Typ3 Kupfer-Proteine Hämocyanin (Hc), Catechol-Oxidase (COase) und Tyrosinase weisen alle ein aktives Zentrum mit zwei gekoppelten Kupferzentren auf, wobei jedes Kupferzentrum von drei Histidinresten koordiniert ist. Hämocyanin ist verantwortlich für den Sauerstofftransport in der Hemolymphe von Anthropoden und Mollusken [Hol95] [Sal90], Catechol-Oxidase katalysiert die Oxidation von *o*-Diphenolen zu *o*-Chinonen (Diphenolase-Aktivität) [Eic98] [Eic99]. Tyrosinase ist beteiligt an der Hydroxylation von Monophenolen zu *o*-Diphenolen sowie an der darauf folgenden Oxidation zu *o*-Chinonen (Monophenolase Aktivität) [San95] [Sol96]. Ferner zeigt die Tyrosinase auch Diphenolase-Aktivität. In allen drei Metalloproteinen besitzen die Kupferzentren in der Deoxy-Form den Oxidationszustand +1. Die Oxy-Form (Cu(II)), die durch Bindung von Sauerstoff an die Deoxy-Form gebildet wird, enthält gebunden Sauerstoff als Peroxid in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie [Sol96] [Haz93] [Mag94], welche auch in Modellkomplexen des Hc gefunden wurde [Bal92] [Kit89] [Kit92]. Außerdem wird eine weitere $\text{Cu}_2\text{-O}_2$ -Einheit diskutiert, die bisher jedoch nur in

Modellkomplexen beobachtet wurde, nie im Protein. Dabei handelt es sich um den Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Core [Dub97] [Maa97] [Tol97], dessen Beteiligung vor allen an der Tyrosinase-Reaktion intensiv diskutiert wurde [Dec00].

I.II. Die Enzyme Hämocyanin und Catechol-Oxidase

Hämocyanin und Catechol-Oxidase sind neben Tyrosinase die beiden anderen bekannten Vertreter der Proteine, die ein Typ3 Kupfer-Zentrum enthalten. In allen drei Fällen sind die beiden Kupferatome des aktiven Zentrums im Cu(II)-Zustand antiferromagnetisch gekoppelt mit einem Spin von $S = 0$. Ein weiteres, allen drei gemeinsames Charakteristikum ist das Absorptionsspektrum der Oxy-Form: Es besitzt eine Bande bei ca. 345 nm, die einem $O_2^{2-} (\pi_\sigma^*) \rightarrow Cu(II)$ CT-Übergang entspricht, sowie eine weitere Bande bei ca. 600 nm, welche einem $O_2^{2-} (\pi_\nu^*) \rightarrow Cu(II)$ CT-Übergang zugeordnet wird [Eic99] [Ger02].

I.II. I. Hämocyanin

Hämocyanine sind Sauerstoff-transportierende Proteine in Mollusken und Anthropoden, welche den Sauerstoff reversibel und kooperativ binden. Die Hämocyanine aus Anthropoden und Mollusken unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Struktur beträchtlich. Ein Anthropoden-Hämocyanin besteht aus Untereinheiten von ca. 75 kDa, die sich *in vivo* zu Hexameren zusammenlagern. Hämocyanin von Mollusken besteht aus Untereinheiten von je 350 – 450 kDa, die Konglomerate aus zehn Untereinheiten bilden. Im Gegensatz zu diesen Unterschieden sind die Kupfer-Atome in allen Hämocyaninen von je drei Histidinen koordiniert, und weisen alle ähnliche spektroskopische Eigenschaften auf. Im Anthropoden-Hämocyanin befindet sich in jeder Untereinheit ein aktives Zentrum, bestehend aus zwei Kupfer-Atomen. Mollusken-Hämocyanin besitzt Untereinheiten mit sieben oder acht „functional units“, welche jeweils ein aktives Zentrum mit je ca. 50 kDa besitzen. Dank der Lösung diverser Kristallstrukturen von verschiedenen Hämocyaninen ist deren Struktur heute gut bekannt und in Relation mit deren Funktion gebracht [Cuf98][Gay86] [Vol89] [Haz93] [Top98] [Mag94] [Kit92] [Haa94] [Tav97] [Lam94] [Lam95] [Dub95] [Lam94a] [Lam98]. Außerdem konnte je nach Aktivierung des Hämocyanins eine Tyrosinase- oder Catechol-Oxidase-Aktivität beobachtet werden [Sal98] [Zla96] [Dec98], wodurch es möglich war, eine deutliche Vorstellung der Bindung von Monophenolen an das aktive Zentrum im Hämocyanin zu erhalten [Dec00a]: Bei Hämocyanin aus Mollusken, dessen „functional unit“ aus zwei

deutlich ausgeprägten Domänen besteht, stört das Detergenz SDS (Sodium-dodecyl-sulfat) die Wechselwirkungen dieser Domänen untereinander derart, dass diejenige, welche das aktive Zentrum enthält, sich nach oben verschiebt. Im Falle des Hämocyanins aus Anthropoden wird ein N-terminales Fragment durch Proteolyse abgespalten, wodurch sich eine Lücke bildet, die von Phenolen zur Koordination an das aktive Zentrum genutzt werden kann. Bei dieser Abspaltung geht auch ein Phenylalanin verloren (Phe49), das sonst in der Tasche des aktiven Zentrums sitzt und als inaktiver Platzhalter für Substrate im natürlichen Hämocyanin fungiert [Dec98]. Danach kann ein Mono-Phenol (z. B. Tyrosin) an das aktive Zentrum binden, wobei es genau die Position des vorher verlorengegangenen Phe49 einnimmt; der Sauerstoff ist dabei in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie gebunden. Die Möglichkeiten der räumlichen Anordnung dieses hypothetischen Substrates sind limitiert durch die Wechselwirkungen seines Phenyl-Ringes mit dem axialen Histidin (His328) vom CuB sowie durch Thr351. In Mollusken-Hämocyanin von *Octopus dofleini* würde dieses hypothetische Substrat an der gleichen Stelle sitzen wie das Phe49 in *Limulus*. Der aromatische Ring des Substrates ist dabei senkrecht zur Cu–O₂–Cu-Ebene angeordnet, mit schwacher Bindung zu CuA. Die *ortho*-Position des Ringes ist zu einem der beiden Sauerstoff-Atome hin orientiert. Diese Anordnung läßt an frühere Darstellungen denken, wo das Phenol direkt an das CuA gebunden sein sollte [Sol96]. Diese Frage ist noch ungeklärt, aber es ist deutlich, dass die Anordnung des Substrates eine wichtige Rolle bei der Hydroxylierung spielt. Außerdem sind diese Ergebnisse für das Verständnis der Tyrosinase von entscheidender Bedeutsamkeit.

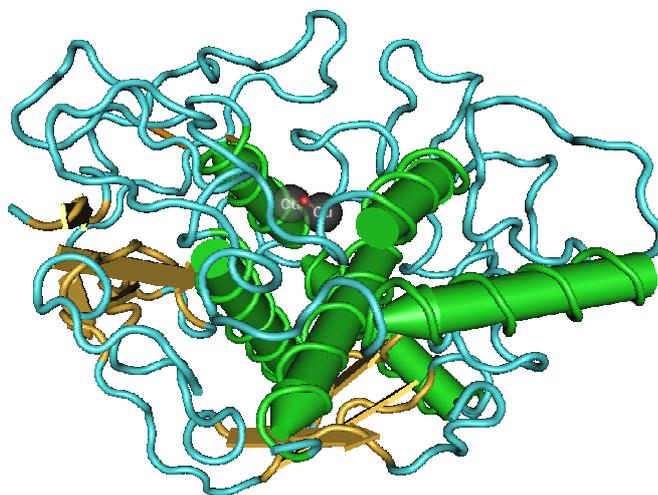
I.II.II. Catechol-Oxidase

Während die Tyrosinase sowohl Mono- als auch Diphenole als Substrate akzeptiert, ist die Catechol-Oxidase (COase) nur in der Lage Catechole umzusetzen (Catecholase Aktivität). Dabei kommt die Catechol-Oxidase sowohl in höheren Pflanzen als auch in manchen Insekten vor [Hug99]. Ihre Aufgabe konnte bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt werden [EicHBMP]: So wurde ihr sowohl eine Rolle bei der Biosynthese von Diphenolen als auch bei der Härtung von Samenkapseln zugeschrieben. Jedoch scheinen auch andere Aufgaben von essentieller Bedeutung zu sein, wie z. B. eine Involvierung in die Photosynthese, da man die COase oft an die Thylakoid-Membran gebunden gefunden hat [May79] [Gol81], wo sie wahrscheinlich einen Reaktionsschritt der Mehler-Reaktion katalysiert [Wal98]. Weiterhin wird ihr eine Rolle bei der Verteidigung von Pflanzen gegen Insekten und Krankheiten

zugeschrieben [Der61] [Wal98b]. Dabei ist das Enzym membrangebunden oder im Cytosol gelöst, während das Substrat separat in der Vacuole gespeichert wird [Par99].

Kommt es zu einer Verletzung oder Infektion der Zelle, wird die Membran aufgelöst und Enzym und Substrat kommen in Kontakt. Die entstehenden Chinone polymerisieren spontan zu Melanin. Dieser Prozess verhindert vermutlich einen Befall der verwundeten Zelle mit Pathogenen [Pie69]. Als Indiz für diese These der Aufgabe der COase ist das erhöhte Vorkommen von COase-mRNA nach der Verwundung oder Infektion von Zellen des Apfels und der Kartoffel anzusehen [Bos95] [Thi95]. Außerdem konnte bei einigen Parasiten ein COase-Inhibitor gefunden werden, was nahe legt, dass das COase/Diphenol-System eine Barriere für Parasiten bei der Besiedlung ihres Wirtes darstellt [Wal98].

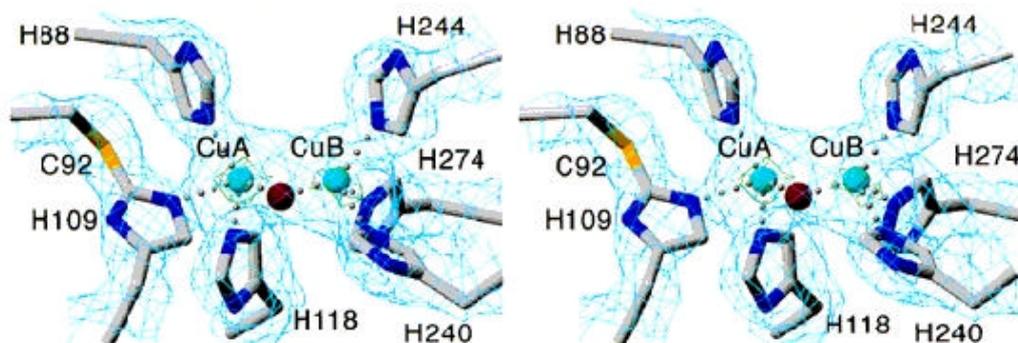
Das Molekulargewicht der COase variiert je nach Herkunfts-Organismus; die erste Catechol-Oxidase wurde bereits 1965 aus der Süßkartoffel *Ipomoea batatas* (ibCOase) mit einem Molekulargewicht von 39 kDa isoliert [Hyo67]. Außerdem wurden Catechol-Oxidasen mit einem Molekulargewicht von 55-60 kDa gefunden; weiterhin auch kleinere Enzyme mit einem Gewicht von lediglich 30 kDa, die aber als Protolyse-Derivate des Mutterenzym zu beschreiben sind [Ger02].



Schema 1.1: Schematische Darstellung der Catechol-Oxidase

Die Kristallstruktur der Catechol-Oxidase der Süßkartoffel konnte für zwei, hinsichtlich des katalytischen Mechanismus wichtige Oxidationsstufen und einen Inhibitor-Komplex zur Klärung der Substrat-Bindung gelöst werden [Ger02]. Die monomere 39 kDa COase der Süßkartoffel weist eine ellipsoide Form mit Abmessungen von $55 \times 45 \times 45 \text{ \AA}$ auf. Die Sekundärstruktur ist in erster Näherung α -helical, wobei jedes der beiden Kupferatome im

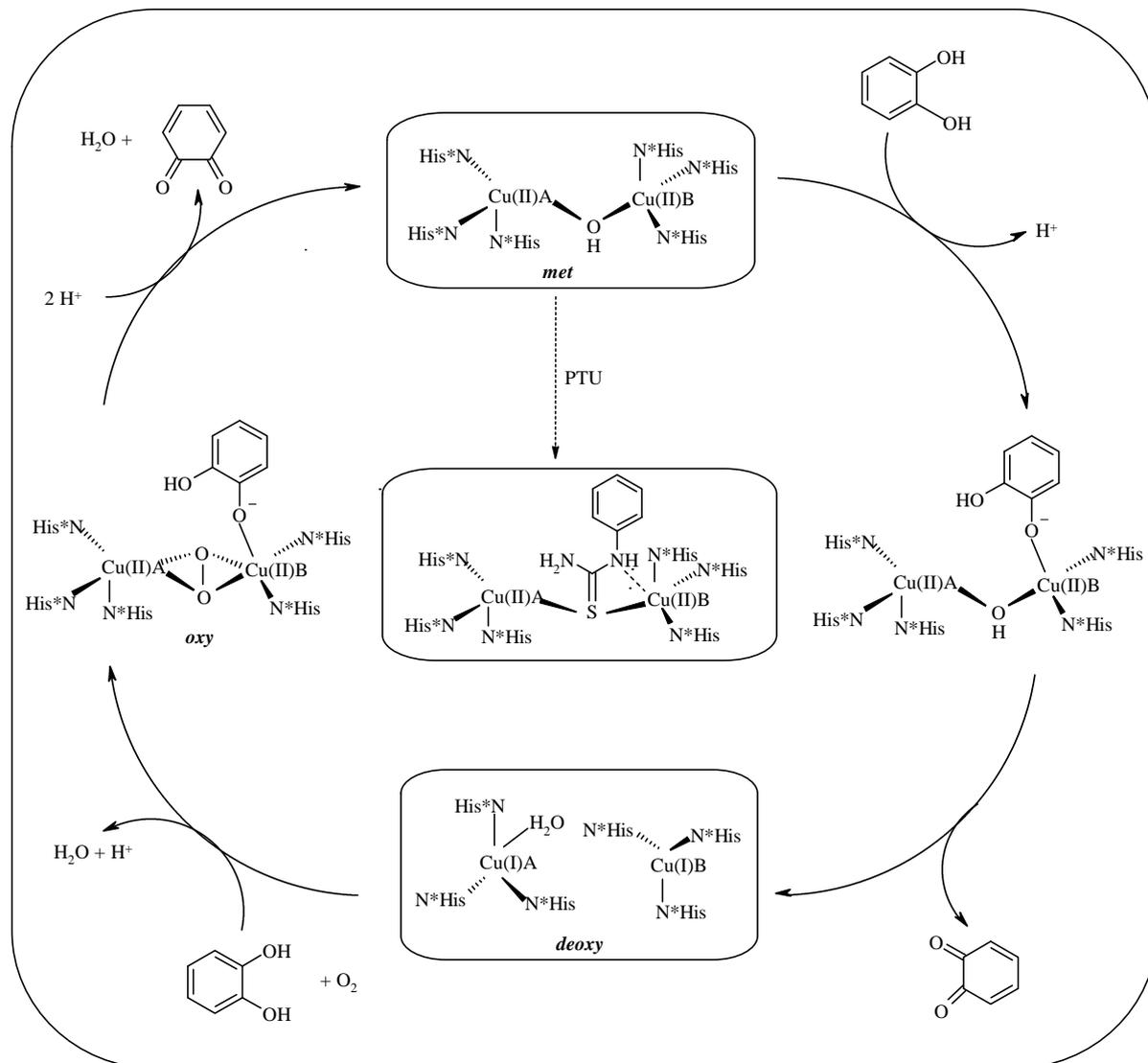
aktiven Zentrum von drei Histidin-Resten koordiniert wird. Außerdem ist eine Thioetherbrücke zwischen Cystein und Histidin zu finden; es konnte dieser kovalenten Brücke aber bisher keine eindeutige Aufgabe im katalytischen Zyklus zugeordnet werden. Das aktive Zentrum selber befindet sich in einer hydrophoben Tasche. In der oxidierten COase (*met*, Cu(II) Cu(II)) konnte zusätzlich ein verbrückender Ligand gefunden werden [Eic99], bei dem es sich um ein Wassermolekül handelt, das die vierfach koordinierte trigonal-pyramidale Koordinationssphäre beider Kupferatome komplettiert. Es befindet sich in einem Abstand von 1,9 Å zu CuA und von 1,8 Å zu CuB, wobei die Kupferatome 2,9 Å voneinander entfernt sind. In der reduzierten Form (*deoxy*, Cu(I) Cu(I)) weitet sich der Kupfer-Kupfer-Abstand auf 4,4 Å auf. Außerdem ändert sich die Koordinationszahl auf vier für CuA (drei Histidin-Liganden und ein koordiniertes Wasser-Molekül) bzw. drei für CuB (drei Histidin-Liganden), womit sich eine trigonal-pyramidale Geometrie für CuA und eine quadratisch-planare Anordnung für CuB mit einer unbesetzten Koordinationsstelle ergibt [Eic99] [Ger02]. Der Inhibitor-Komplex mit Phenylthioharnstoff (PTU) besitzt mit 4,2 Å einen großen Kupfer-Kupfer-Abstand im Vergleich zur *met*-Form, wobei das Schwefelatom des Inhibitors die Brücke der *met*-Form ersetzt. Die Koordinationssphären sind mit denen der *met*-Form identisch, jedoch ist eine Konformationsänderung der AS-Reste des aktiven Zentrums zu beobachten, wobei die Rotation des aromatischen Ringes von Phe261 am auffälligsten ist. Die geringen Änderungen der räumlichen Struktur beim Übergang der *met*- in die *deoxy*-Form und umgekehrt lassen auf eine starre Tasche des aktiven Zentrums schließen; die festgestellten Unterschiede sind lediglich den Bewegungen der Kupfer-Atome innerhalb dieser Tasche zuzuordnen. Mit Hilfe des Inhibitor-Komplexes mit PTU konnte gezeigt werden, dass oberhalb des aktiven Zentrums das Phe261 lokalisiert ist. Dies fungiert als eine Art Tor, das sich dreht, sobald der Inhibitor gebunden ist, und besitzt somit eine Kontrollfunktion hinsichtlich des gebundenen Substrates [Ger02].



Schema 1.2: Das aktive Zentrum der Catechol-Oxidase

EINFÜHRUNG

Der auf dem Hintergrund dieser Erkenntnisse postulierte, durch die Catechol-Oxidase katalysierte Reaktionsmechanismus für die Oxidation von zwei Molekülen Catechol zum Chinon, gekoppelt mit der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser, ist in Schema 1.3 [Eic99] dargestellt.



Schema 1.3: Katalytischer Zyklus der Catechol-Oxidase

Der katalytische Zyklus beginnt mit der *met*-Form, deren Kristallstruktur bekannt ist. Durch Vergleich mit dem PTU-Inhibitor-Komplex ist eine einzähnige Bindung des Diphenols an die COase wahrscheinlich, da so die Reduktion der beiden Kupfer(II)-Zentren zur *deoxy*-Form mit zwei Kupfer(I)-Zentren am besten durchzuführen ist. Es konnte beobachtet werden, dass die Umsetzung von Catechol zu Chinon auch in Abwesenheit von Sauerstoff abläuft. Weiterhin ergab sich aus den Untersuchungen, dass die *oxy*-Form der Catechol-Oxidase, welche sich durch Zugabe von H_2O_2 generieren lässt, weit weniger stabil als die der Tyrosinase ist.

Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Bindung eines Substrates und Sauerstoff im daran anschließenden Schritt erfolgen kann und wird. Dabei hat sich auf Grund UV/Vis- und Resonanz-Raman-spektroskopischer Untersuchungen gezeigt, dass der Sauerstoff als Peroxid in einer $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie gebunden wird, wie man sie bereits vom Hämocyanin und Modellkomplexen kannte [Mag94].

I.III. Tyrosinase: Aufgabe und Reaktionszyklus

Die Tyrosinase ist bei Bakterien, Pflanzen und auch bei Säugetieren zu finden. Sie katalysiert sowohl die *o*-Hydroxylierung von Monophenolen zu Diphenolen als auch die Zweielektronen Oxidation von Diphenolen zu *o*-Chinonen. Beide Reaktionen sind von entscheidender Bedeutung für die Biosynthese des Melanins, einem polyphenolähnlichem Biopolymer, das z. B. verantwortlich ist für die Pigmentierung, d.h. bei Säugetieren auf Grund seiner Farbvarianz von gelb bis schwarz die Haar-, Haut- und Augenfarbe ausprägt. Hierbei gibt es sogar temperaturabhängige Varianten des Enzyms, wie im Falle der Siamkatzen, deren charakteristische Fellzeichnung darauf zurück zu führen ist, dass die kälteren Extremitäten wie Pfoten, Schwanz und Ohren dunkel, die wärmeren Bereiche hingegen hell gefärbt sind. Bei Pflanzen schreibt man ihr in erster Linie die Aufgabe des Schutzes verletzter Zellen durch die Bildung von Melanin und anderer Polyphenole zu [Mas65]. Bei Säugetieren ist L-Tyrosin das Initialsubstrat; es kommt zu Bildung von schwarz-braunem Eumelanin, rot-gelbem Pheomelanin oder zu einer Mischung aus beiden Formen. Im Unterschied dazu kann in Mikroorganismen und Pflanzen eine große Bandbreite an strukturell verschiedenen Monophenolen, Diphenolen oder Polyphenolen als Substrat fungieren. Da viele Pflanzen sehr reich an Polyphenolen sind, wird die Tyrosinase auch oft Polyphenol-Oxidase genannt [Cri89] [May87]. Die Isolierung von Tyrosinase ist auf Grund von Verschmutzung mit Pigmenten und der häufig vorkommenden multiplen Formen schwierig. Je nach Herkunft der Tyrosinase variiert ihr Molekulargewicht von 29 kDa bis 200 kDa mit Untereinheiten von 29 bis 67 kDa (Tabelle 1.1). Sehr interessant ist auch, dass Tyrosinase die in Mikroorganismen und Pflanzen vorkommt in der Regel ein lösliches Protein ist, sich also im Cytosol befindet, während aus Säugetieren gewonnene Tyrosinase ein membran-gebundenes Enzym ist, das in Verbindung mit spezifischen Zellorganellen, den Melanosomen, in Melanocyten vorkommt [Kin91].

EINFÜHRUNG

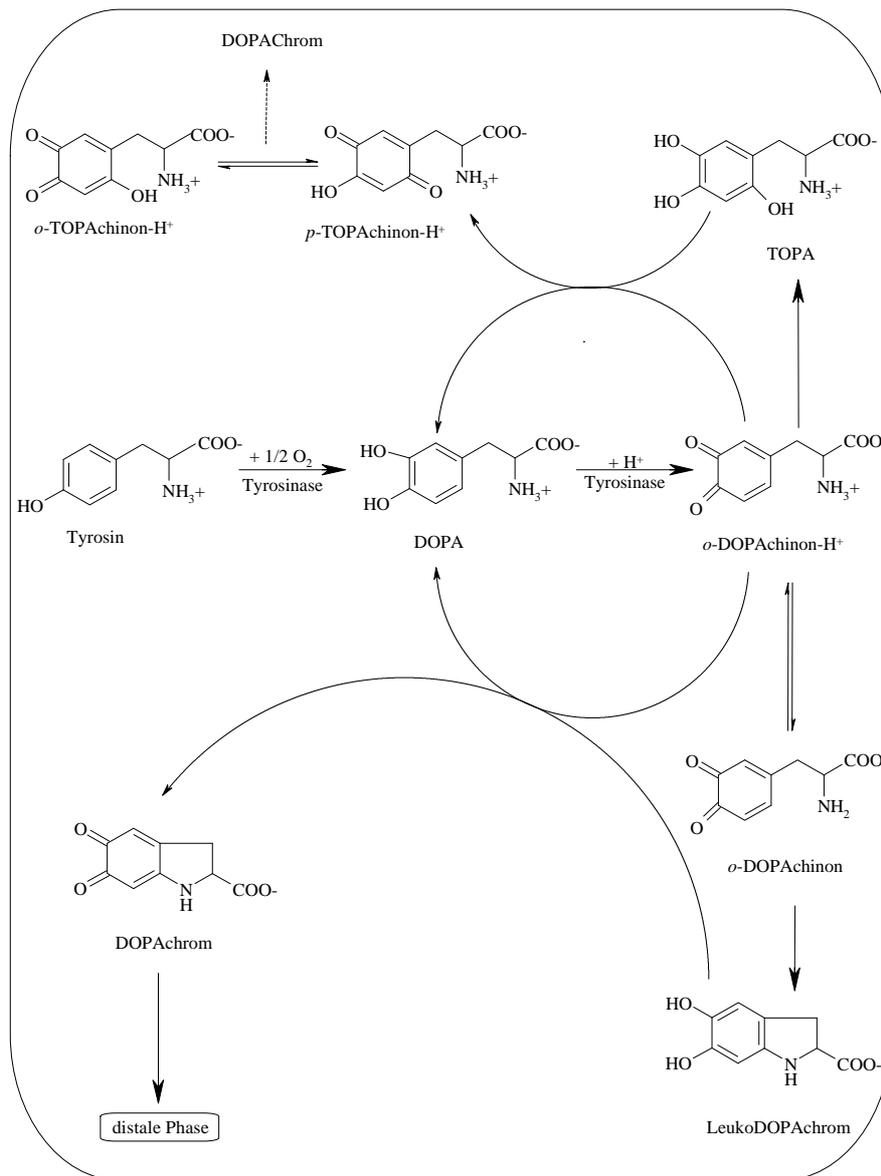
Spezies	M _r /kDa	Untereinheit M _r /kDa	% Cu
Mikroorganismen			
<i>Streptomyces glaucescens</i> [Ler72]	29	29	0,43
<i>Agaricus bisporus</i> [Str76]	120	13,4 (L) 43 (H)	0,19
<i>Neurospora crassa</i> [Ler76]	120	46	0,29
Pflanzen			
<i>Solanum tuberosum</i> [Kub38], [Bal70]	290	36	0,20
<i>Beta vulgaris</i> [Vau75]	40	40	0,31
Tiere			
<i>Rana pipiens</i> [Bar74]	200	54	0,15
<i>Homo sapiens</i> [Nis78]	66,7	66,7	0,20

Tabelle 1.1: Molekulare und chemische Eigenschaften verschiedener Tyrosinasen [ACS600]

Die Melanin-Biosynthese ist ein recht komplizierter Prozess: Er wird unterteilt in zwei Phasen, die erste oder proximale und die zweite oder distale Phase. Bei der Untersuchung der proximalen Phase konnte nachgewiesen werden, dass bei der *o*-Hydroxylierung molekularer Sauerstoff eingeführt wird. Die Elektronen für die anschließende Oxidation kommen aus dem Substrat; die Tyrosinase fungiert hier demzufolge als interne Mono-Oxygenase [Sol96]. Weiterhin ergaben die Untersuchungen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Hydroxylierung des Monophenols ist, während die Zweielektronen-Oxidation um mehrere Größenordnungen schneller ist ($k_{\text{Diphenolase}}=10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{Monophenolase}}=10^3 \text{ s}^{-1}$) [Sol96].

Die proximale Phase (Schema 1.4) [San95] startet mit der katalytischen Oxidation des Monophenols Tyrosin und/oder des Diphenols DOPA zum entsprechenden Chinon, hier DOPACHinon. Beim Schritt der Hydroxylierung koordiniert die Tyrosinase zunächst molekularen Sauerstoff, wobei die Kupferatome im aktiven Zentrum ihre Oxidationsstufe von +1 auf +2 ändern. Das Chinon kann im weiteren Verlauf zwei Reaktionswege beschreiben: Entweder eine intramolekulare 1,4-Addition zum aromatischen Ring und/oder eine Wasser-Addition. Die 1,4-Addition findet spontan statt, dabei zyklisiert die Aminogruppe einer

Seitenkette des DOPachinons; es resultiert LeukoDOPAchrom. Dieses Zwischenprodukt unterliegt einer weiteren Oxidation mit einem weitem Molekül *o*-DOPachinon- H^+ zu DOPAchrom. Der zweite Reaktionsweg, die Addition von Wasser kann sowohl mit zyklischen als auch nichtzyklischen Chinonen ablaufen. Es bildet sich dabei im ersten Schritt das dreifach-hydroxylierte Phenol TOPA. Dies wird mit einem Molekül DOPachinon- H^+ zu *p*-TOPachinon reduziert, welches die Ausgangsverbindung einer ganzen Kaskade von langsamen Reaktionen zum DOPAchrom ist.

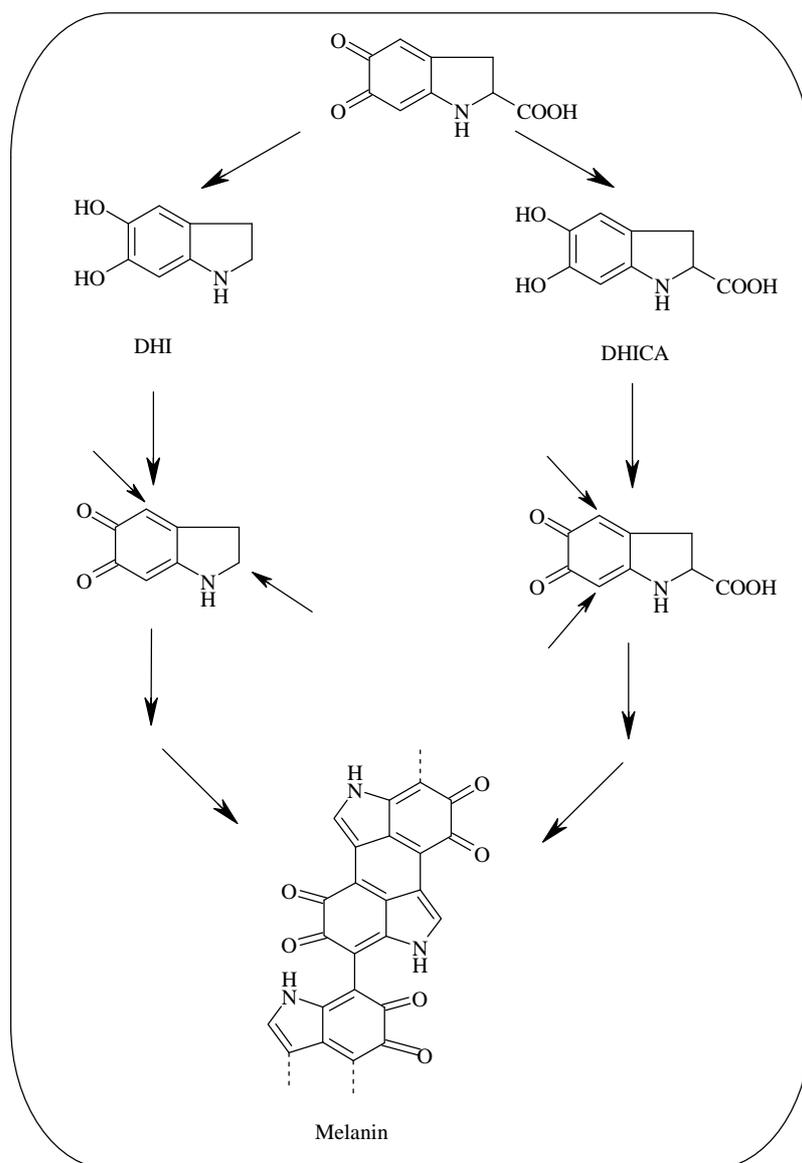


Schema 1.4: Proximale Phase der Melanin-Biosynthese

Der erste Reaktionsschritt der distalen Phase (Schema 1.5) [San95] ist die Decarboxylierung des DOPAchrom zu 5,6-Dihydroxyindol (DHI), welches weiter umgesetzt wird zu 5,6-Indolchinon, das wieder zu DOPAchrom umgewandelt werden kann. Ein alternativer

EINFÜHRUNG

Reaktionsweg kann die enzymatische Umwandlung von DOPAChrom zu 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure (DHICA) sein. Die Wahl der Reaktionsabfolge lässt sich mit zweiwertigen Metallkationen beeinflussen. Je nach Syntheseweg ist das gebildete Melanin unterschiedlich: Während das aus DHI gebildete schwarz und flockig ist, ist jenes, das auf dem Weg über die DHICA erhalten wird, von feiner, disperser Konsistenz und gelb-braun gefärbt. Noch unverstanden ist der Mechanismus der Auswahl des Reaktionsweges, wobei DHICA weit weniger toxisch als DHI ist. Dihydroxyindol ist ein unspezifisches Mutagen; da es den Purin-Basen Adenin und Guanin sehr ähnlich ist, kann es an deren Stelle in die DNA eingebaut werden, was dann zu entsprechenden Komplikationen führt.



Schema 1.5: Distale Phase der Melanin-Biosynthese

Bis heute ist es nicht gelungen, eine Kristallstruktur der Tyrosinase zu erhalten, und somit deren Struktur besonders hinsichtlich des aktiven Zentrums und der Substratbindung zu lösen.

So basiert das heutige Verständnis der Tyrosinase hauptsächlich auf dem Vergleich mit Hämocyanin: Eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Tyrosinase und Hämocyanin konnte bereits 1938 das erste Mal festgestellt werden [Kub38]. Wie Hämocyanin vom Hummer *Panulirus interruptus* oder Catechol-Oxidase aus *Ipomoea batatas* sind auch die Kupferatome der Tyrosinase von je drei Histidinen koordiniert [Vol89] [Eic99]. Eine Sequenzanalyse der DNA für CuB zeigt, dass sowohl Tyrosinasen unterschiedlicher Herkunft als auch Hämocyanin von *Octopus dofleini* eine Region von 56 Aminosäuren besitzen, die in allen Fällen existent ist [Lan91] [Hol95] [Mil98]. Zwei der drei Histidine sind auf derselben Helix lokalisiert, während das dritte Histidin durch eine zweite Helix bereitgestellt wird; das gleiche Schema konnte bei der Catechol-Oxidase der Süßkartoffel gefunden werden [Kla98]. Im Gegensatz dazu ist das zweite Kupferatom CuA je nach Protein sehr unterschiedlich koordiniert: In Hämocyanin von Anthropoden und der Catechol-Oxidase werden die drei Histidin-Reste analog zu CuB von zwei verschiedenen Helices bereitgestellt. Ganz anders sieht dies im Hämocyanin von Mollusken aus; dort werden zwei der drei Histidine von zwei unterschiedlichen Helices dargeboten, das dritte Histidin befindet sich in einem Bogen in unmittelbarer Nähe. Außerdem bildet dieses dritte Histidin eine Thioether-Brücke mit einem Cystein aus, wie es auch in der Catechol-Oxidase gefunden wurde [Cuf98] [Gie97] [Kla98] [Mil98].

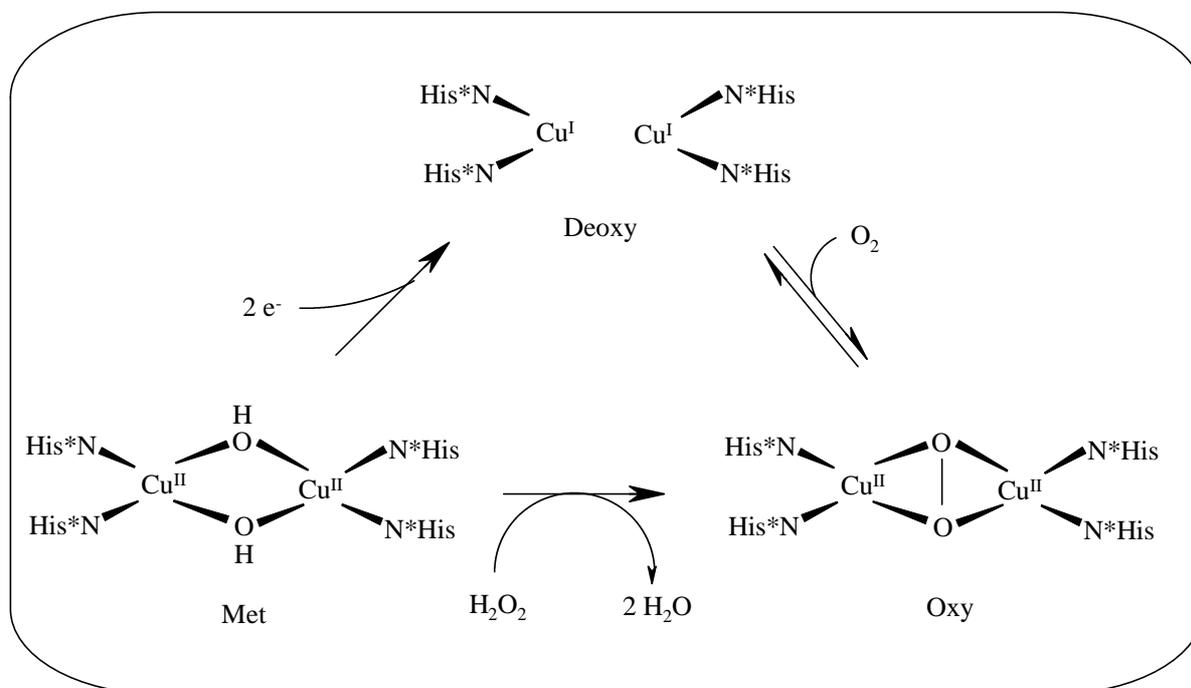
Auf der Basis dieser Untersuchungen sowie der Ähnlichkeit zum Hämocyanin konnte für die Tyrosinase drei Formen des Enzyms gefunden werden: *met*, *deoxy* und *oxy*. Der allgemeine Zusammenhang dieser drei Formen ist in Schema 1.6 dargestellt. Die *deoxy*-Form wird aus der *met*-Form durch Aufnahme von zwei Elektronen gebildet, welche anschließend reversibel Sauerstoff binden kann. Außerdem ist es möglich die *oxy*-Form durch Umsetzung der *met*-Form mit Wasserstoff-Peroxid zu erhalten. Im Folgenden sollen kurz die Eigenschaften der verschiedenen katalytisch aktiven Zwischenstufen der Tyrosinase diskutiert werden:

Met-Tyrosinase: Die *met*-Form enthält zwei tetragonal koordinierte Kupfer(II)-Atome, die außerdem durch eine oder zwei Brücken miteinander verbunden sind. Meistens handelt es sich dabei um ein Hydroxid-Ion, das zudem die Möglichkeit des Superaustausches zwischen den beiden Kupfer-Zentren bietet und für den Diamagnetismus dieser Form verantwortlich ist. Der Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt 3,39 Å für *N. crassa* Tyrosinase [Woo84].

Oxy-Tyrosinase: *Oxy*-Tyrosinase kann durch Behandlung der *met*-Tyrosinase mit Reduktionsmitteln in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff erzeugt werden. Der Sauerstoff wird als Peroxid in $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Geometrie gebunden. Wie die *met*- ergibt auch die *oxy*-Tyrosinase im EPR kein Signal, was in der antiferromagnetischen Kopplung der beiden

Kupfer-Atome begründet ist. Der Kupfer-Kupfer-Abstand ist im Vergleich zur *met*-Form leicht aufgeweitet auf 3,63 Å [Woo84].

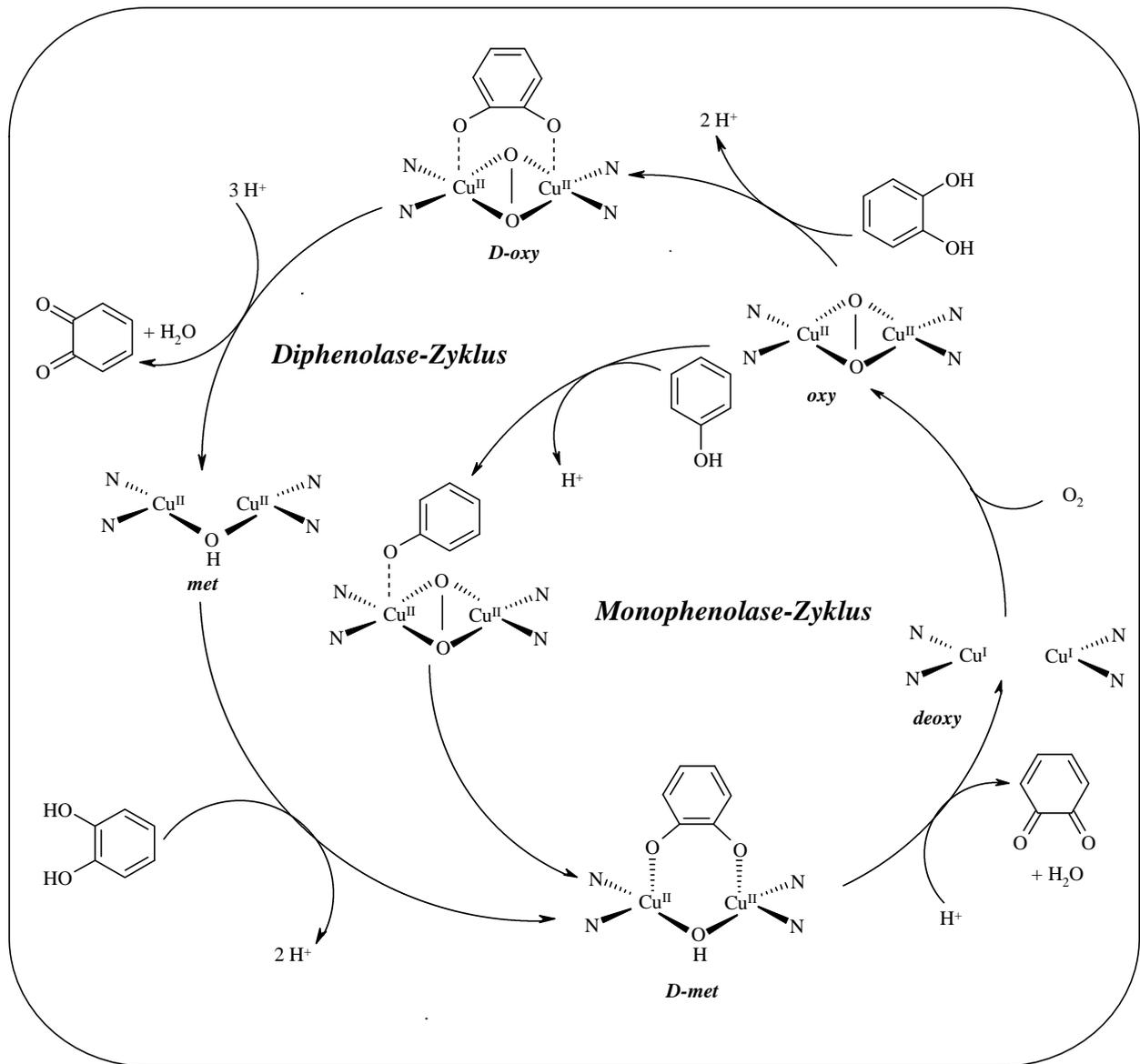
Deoxy-Tyrosinase: Im Falle der *deoxy*-Tyrosinase liegen im aktiven Zentrum zwei Kupfer(I)-Zentren vor, die wie die bereits besprochenen anderen Formen kein EPR-Signal ergeben.



Schema 1.6: Zusammenhang der drei katalytischen Formen der Tyrosinase

Alle diese einzelnen Informationen sowie der Vergleich mit den anderen Kupfer Typ3 Metalloproteinen führen zu dem hier dargestellten Reaktionszyklus der Tyrosinase (Schema 1.7). Dabei wird zwischen zwei verschiedenen, jedoch miteinander verzahnten Reaktionszyklen unterschieden: dem Monophenolase- oder Cresolase-Zyklus sowie dem Diphenolase- oder Catecholase-Zyklus. Im Monophenolase-Zyklus wird ein Phenol in axialer Position an eines der beiden Kupfer-Atome der *oxy*-Tyrosinase gebunden. Gleichzeitig findet eine Umorientierung von der trigonal-bipyramidalen zur äquatorialen Geometrie statt, um so eine Hydroxylierung der *ortho*-Position des Monophenols durch die Peroxid-Gruppe zu ermöglichen. Als Zwischenstufe liegt anschließend ein *o*-Diphenol oder Catechol vor, das zum Chinon oxidiert wird, wodurch wieder die *deoxy*-Form erhalten werden kann. Der Diphenolase- oder Catecholase-Zyklus unterscheidet sich insofern vom Monophenolase-Zyklus, dass hier sowohl durch die *oxy*- als auch durch die *met*-Form Catechole zu Chinonen umgesetzt werden. Bei einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Zyklen für verschiedene Substrate fällt auf, dass große Substituenten am aromatischen Ring die

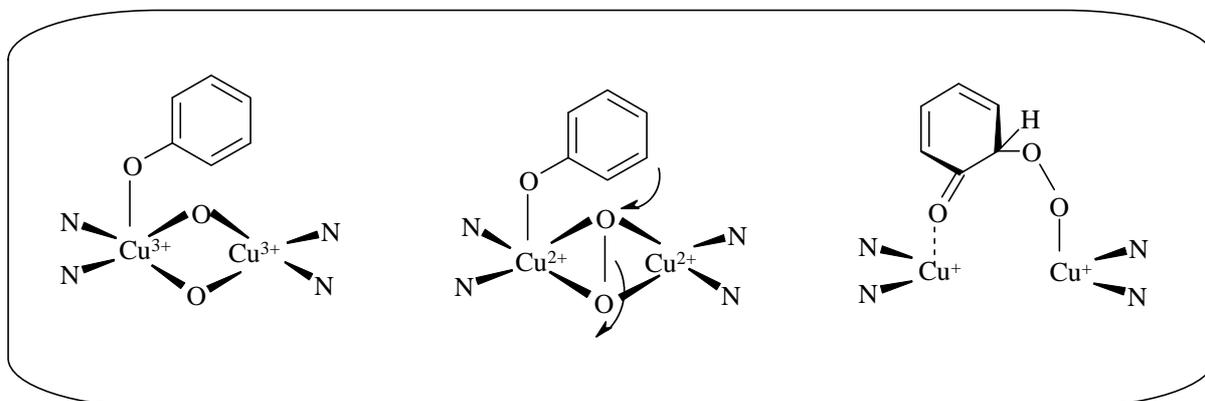
Monophenolase-Aktivität drastisch absinken lassen, während die Diphenolase-Aktivität davon nahezu unberührt bleibt. Eine Erklärung dafür ist in der bereits oben beschriebenen Umordnung des gebundenen Substrates von der axialen in die äquatoriale Position zu suchen. Dies ist der anspruchsvollste Schritt der Tyrosinase-Reaktion und wird durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Substrat noch erschwert.



Schema 1.7: Katalytischer Zyklus der Tyrosinase

Ein ähnlicher Vorgang ist in der Reaktionsfolge des Catecholase-Zyklus nicht nötig, da der simple Zwei-Elektronen-Transfer unabhängig von der räumlichen Geometrie der Substrat-Komplexe ist [Sol96]. Die Einführung der zweiten OH-Gruppe ist damit als der schwierigste und somit als geschwindigkeitsbestimmender Schritt anzusehen. Für das Verständnis dieser

Reaktion ist es demzufolge von entscheidender Bedeutung, ob die Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung vor, gleichzeitig oder nach dem Angriff auf den aromatischen Ring erfolgt. Es stellt sich somit die Frage nach dem hydroxylierenden Agens. Die drei theoretisch vorstellbaren Möglichkeiten sind in Schema 1.8 dargestellt [Dec00].



Schema 1.8: Verschiedene Möglichkeiten der Hydroxylierung von Phenolen durch Cu_2O_2 -Zentren

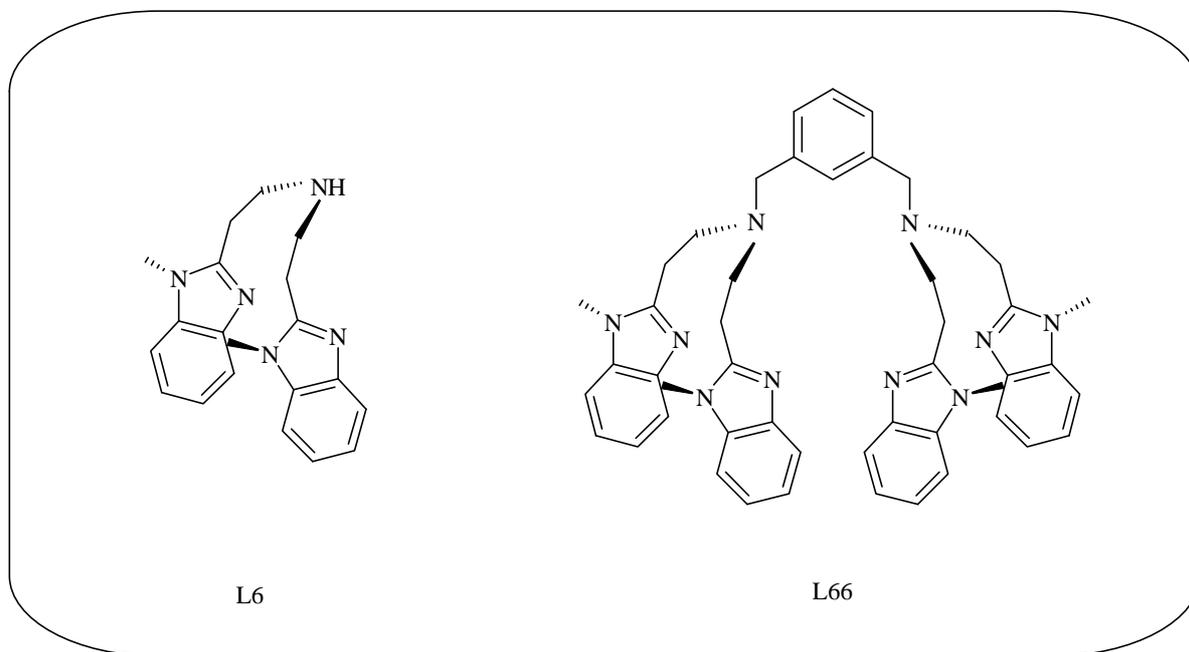
Mit Hilfe der Resonanz-Raman-Spektroskopie war es möglich, festzustellen, dass die *ortho*-Hydroxylierung über ein side-on-verbrücktes Peroxo-Intermediat abläuft [Dec00].

Um den Reaktionsmechanismus der Tyrosinase weitergehend erklären zu können, muß die Reaktion mit externen Substraten, die als exogene Liganden koordinieren, untersucht werden. Dazu bedient man sich in der Regel sogenannter Modell-Komplexe, die im nächsten Kapitel eingehender beschrieben und charakterisiert werden sollen.

I.IV. Modellkomplexe zur Untersuchung der Tyrosinase-Reaktion

Neben dem Vergleich mit anderen Typ3 Kupfer-Proteinen, vor allem dem Hämocyanin, ist die Arbeit mit Modell-Komplexen, die die Reaktionen der Tyrosinase sowie deren Struktur am aktiven Zentrum simulieren, eine andere Möglichkeit, um die noch immer ungelösten Fragen hinsichtlich des Mechanismus der Reaktionen dieses Enzyms zu lösen. So wurden viele Modell-Komplexe hergestellt, die Sauerstoff in vielen verschiedenen Geometrien binden [Bla00]. Die für die Tyrosinase-Reaktion wichtigsten sind das side-on verbrückende Peroxid sowie mit gewissen Einschränkungen auch das bis(μ-oxo)-Isomer. Als erster berichtete Kitajima von der Beobachtung eines side-on Peroxo-Adduktes [Kit89] [Kit92]. In der Zwischenzeit wurde auch in vielen anderen Modell-Verbindungen dieses Peroxo-Intermediat

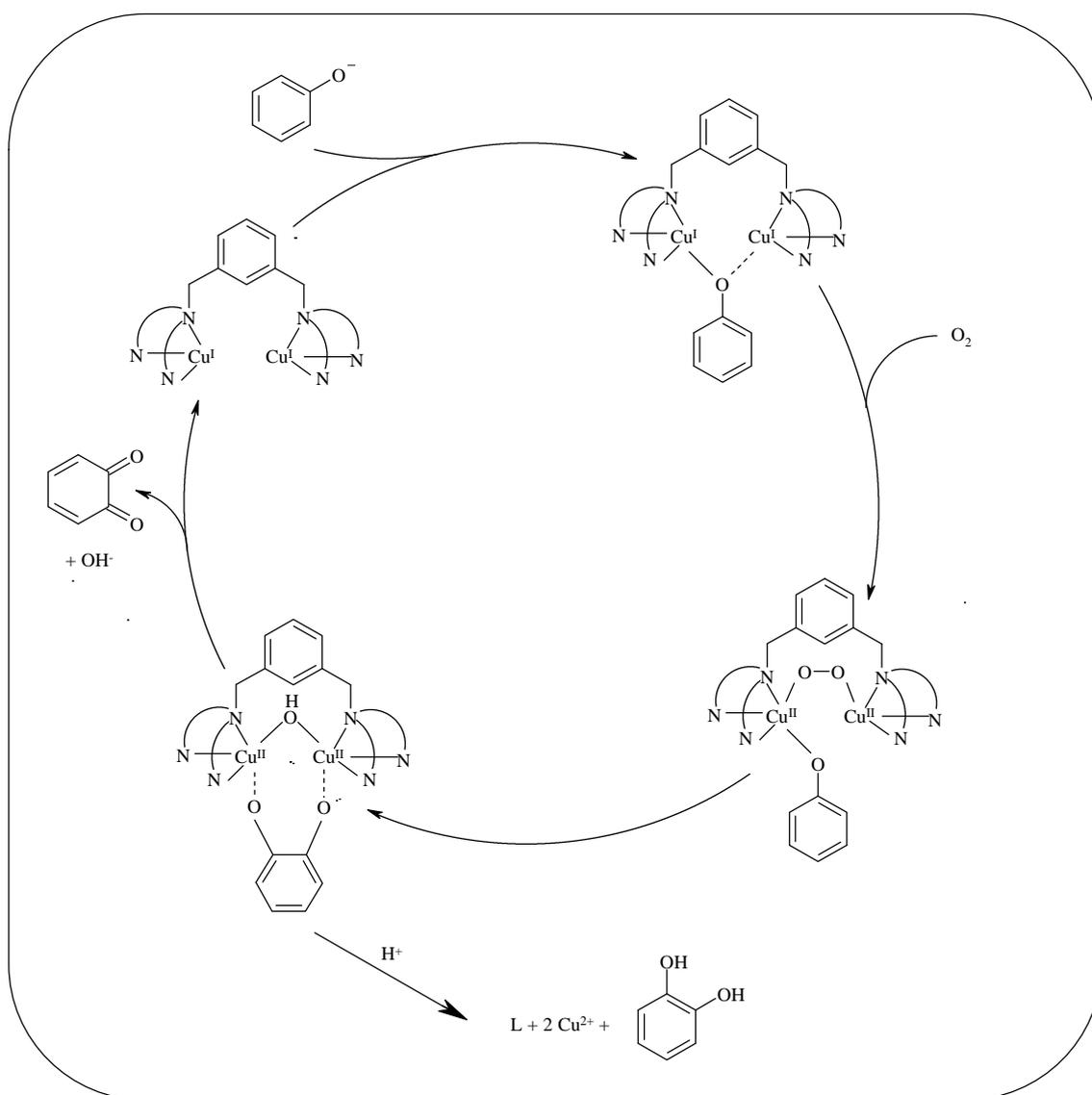
als Gegenstück zur *oxy*-Form im natürlichen System gefunden [All97] [Hol99] [Ito98] [Kit94] [Kod99] [Lyn94] [Mah94] [Ngw91][Pid98] [Pid99] [Pid99a] [Sor95]. Außerdem wurde auch die Bildung des bis(μ -oxo)-Intermediates in manchen Fällen beobachtet [Mah95] [Mah96] [Tol97]. Weiterhin in anderen Fälle ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen [Cah99] [Hal96], dessen Lage stark von der Temperatur, dem Lösungsmittel und dem Gegenion abhängt [Hol99] [Kar04]. Wie bereits erläutert ist die *ortho*-Hydroxylierung des Monophenols der anspruchsvollste Schritt der Tyrosinase-Reaktion. In den meistens Modell-Komplexen ist das Substrat bereits im Liganden enthalten und damit prä-organisiert, wobei sowohl aliphatische als auch aromatische Hydroxylierungen zu beobachten sind [All97] [Ito95] [Ito98] [Ito00][Kar84] [Kar94]. Manche Modell-Systeme reagieren auch mit externen Substraten, es wurden jedoch oft nur unphysiologische Radikal-Kopplungs-Produkte gefunden [Kit90] [Kit94] [Mah94] [Obi98] [Pau91]. Es existiert inzwischen aber ein Modell-System, das sowohl ein stabiles Peroxo-Addukt bildet, als auch mit externen Substraten im Sinne der Tyrosinase-Reaktion reagiert [Cas91a]. Der Ligand L66 (α,α' -bis{bis[2-(1'-methyl-2'-benzimidazolyl)ethyl]-amino}-*m*-xylol) kann zwei Kupfer-Atome koordinieren, von denen jedes von drei Stickstoff-Atomen umgeben ist, eines vom tertiären Amin, die beiden



Schema 1.9: Die Liganden L6 und L66

anderen aus den Benzimidazol-Gruppen (Schema 1.9). Die Monophenolase-Aktivität dieses Modell-Systems konnte das erste Mal bei der anaeroben Umsetzung des Cu(I)-Komplexes mit

einem Monophenol beobachtet werden. Anschließend wurde dieses Cu(I)-Phenolat-Addukt bei tiefen Temperaturen oder Raumtemperatur der Anwesenheit von Sauerstoff ausgesetzt (Schema 1.10). Je nach Art des eingesetzten Phenols erhielt man unterschiedliche Produkte; handelte es sich um ein elektronen-armes Phenol, stoppte die Reaktion auf dem Level der Cu(II)-Catechol-Komplexe, aus denen das Catechol durch Behandlung mit Mineralsäuren isoliert werden konnte. Elektronen-reiche Phenole wurden hingegen bis zum Chinon umgesetzt [Cas91a]. Bei weiteren Untersuchungen des Modellsystems konnte gezeigt werden, dass sich bei tiefen Temperaturen ein stabiles Peroxo-Addukt bildet.



Schema 1.10: Erster Katalyse-Zyklus des Modell-Systems L66

Diese katalysiert die Hydroxylierung von externen Substraten [San00]. Im UV/Vis-Spektrum des Peroxo-Adduktes (Abb.1.1) sind Banden bei 362 nm ($\epsilon=15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 455 nm ($\epsilon=2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 550 nm ($\epsilon=900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu beobachten.

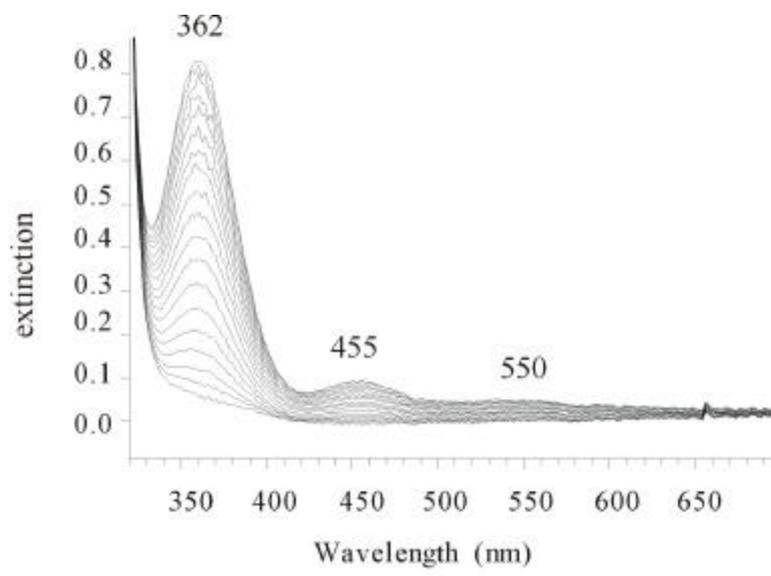
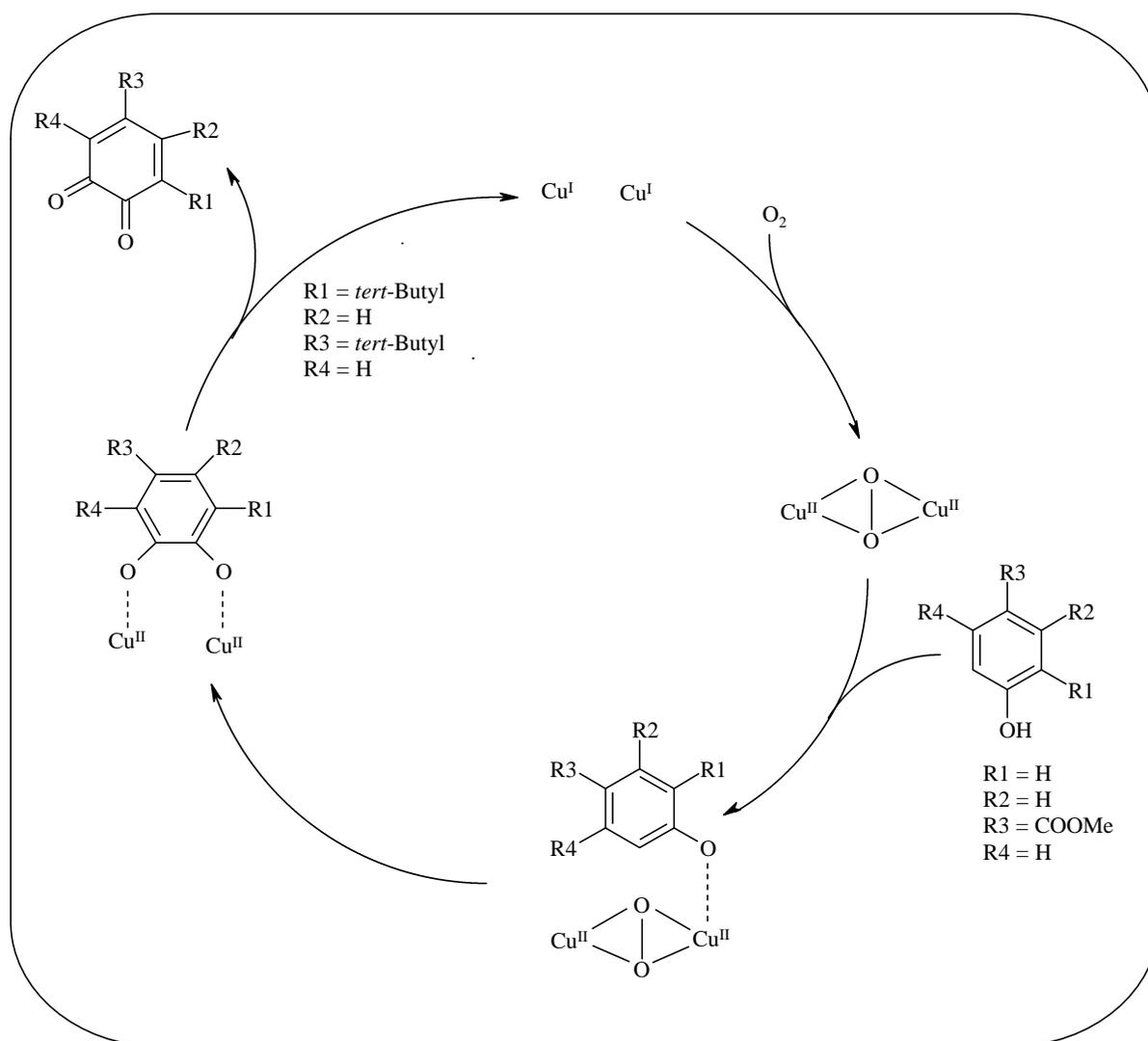


Abb. 1.1: UV/Vis-Spektrum der Oxygenierung des $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$ -Komplexes und Bildung des Peroxo-Adduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{O}_2)]^{2+}$

Dieses Peroxo-Addukt ist in Analogie zur Tyrosinase fähig, externe, elektronen-arme Phenole zu hydroxylieren sowie elektronen-reiche Catechole zum entsprechenden Chinon zu oxidieren, wobei sich diese Reaktionen spektroskopisch verfolgen lässt [San00]: So ist bei Zugabe von Natrium-4-carbomethoxyphenolat zum Peroxo-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{O}_2)]^{2+}$ bei $T = -80 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Veränderung im UV/Vis-Spektrum zu beobachten. Wird das Reaktionsgemisch jedoch auf $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt, nimmt die Intensität der Peroxid \rightarrow Cu(II) CT Bande bei 362 nm um die Hälfte ab. Weiterhin muß eine zweite Reaktion ablaufen, deren Produkt eine Bande bei 340 nm besitzt. Das nach einigen Stunden Reaktionszeit so erhaltene Spektrum besitzt eine große Ähnlichkeit mit dem des Catechol-Adduktes von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ in Acetonitril [Cas96], was auf einen Umsatz des 4-Carbomethoxyphenolates zum Catechol deutet. In einer weiteren Reaktion wird 3,5-Di-*tert*-butylcatechol mit $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{O}_2)]^{2+}$ bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ zum Chinon umgesetzt, zu sehen an der Abnahme der Bande bei 362 nm sowie der Bildung einer neuen Bande bei 420 nm, welche dem gebildeten Chinon zugeschrieben wird. Diese neuen Ergebnisse der Reaktionen des Modell-Systems sind zu einem schlüssigen Reaktions-Zyklus in Schema 1.11 zusammen gefaßt.



Schema 1.11: Zweiter Katalyse-Zyklus des Modell-Systems L66

Mann kann dieses Modell-System somit, neben anderen Modell-Systemen von Itoh und Stack [Ito95] [Ito98] [Ito00] [Ito01] [Ito01a] [Ito03] [Ito03a] [Ito03b] [Sta97] [Sta99] als das erste bezeichnen, welches alle Reaktionen der Tyrosinase simuliert, und somit zu deren Verständnis beitragen kann.

I.V. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Bindung von Catecholen an die Kupfer(II)-Komplexe der Liganden L6 und L66 zu verstehen, sowie deren Bedeutung für das Modellsystem und die Tyrosinase-Reaktion heraus zu arbeiten. Dazu wurden die Addukt-Komplexe mit verschiedenen Catecholen umfangreich sowohl UV/Vis- als auch schwingungsspektroskopisch untersucht. Um diese Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurden außerdem einfachere Catechol-Addukte mit nur zweizähligen Stickstoff-Liganden wie Bipyridin (bipy), Tetramethylethyldiamin (tmeda) und Ethylendiamin (en) hergestellt, und deren spektroskopische Eigenschaften mit denen der Modell-Komplexe verglichen. Um weitere Schlußfolgerungen hinsichtlich des viel diskutierten Bindungsmodus von Catecholen an die Modell-Komplexe und letztlich an das Enzym Tyrosinase ziehen zu können, wurden die magnetischen Eigenschaften der Modell-Komplexe in Lösung mit Hilfe der EVANS-Methode sowie im Festkörper bestimmt. Zusätzlich wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, die die Möglichkeit der verschiedenen Bindungstypen simulieren und die erhaltenen Schwingungsspektren besser verständlich machen sollten.

Auch Catechol-Addukte von alternativen Liganden wie L66-OH wurden untersucht. Des Weiteren galt die Aufmerksamkeit der Verfolgung einer Umsetzung der Substrate in Analogie zur Tyrosinase-Reaktion.

Die Ergebnisse all dieser Fragen sollten in Kombination ein schlüssiges Bild zur Frage des Bindungsmodus von koordinierten Catecholen an das Tyrosinase-Modellsystem L6/L66 geben, sowie die Geometrie der verschiedenen Intermediate während der Phenolase- bzw. Catecholase-Aktivität klären.

II. Experimentelles und Synthesen

II.I. Chemikalien und Probenvorbereitung

Die Synthesen wurden, soweit die Abwesenheit von Sauerstoff und/oder Wasser erforderlich war, unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6) mit Hilfe der gängigen Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden ausschließlich im Reinheitsgrad p.a. verwendet und gegebenenfalls vorher unter Argon destilliert:

* Acetonitril und DMF über CaH_2

* Aceton über CaSO_4

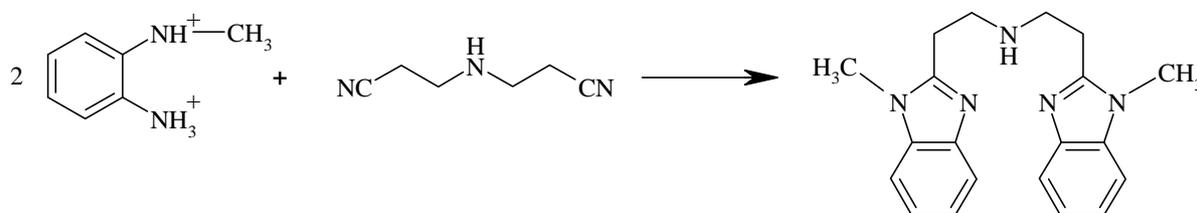
* Toluol über Natrium

Alle übrigen Chemikalien wurden in der handelsüblichen Qualität verwendet.

!! Obwohl im Rahmen dieser Arbeit nicht dergleichen beobachtet wurde, sollte mit Perchloraten auf Grund ihrer explosiven Eigenschaften immer nur mit kleinen Mengen gearbeitet werden!!

II.II. Synthesen

II.II.I. Synthese von L6 (N,N-Bis-[2-(1`-methyl-2'-benzimidazol)ethyl]amin)



	M (g/mol)	n (mol)	m (g)
N-Methyl-1,2-phenylendiamin	195,1	0,0240	4,6895
3,3'-Iminodi-propionitril	123,16	0,0120	$\rho = 1,020 \text{ g/ml}$ $V=1,45 \text{ ml}$

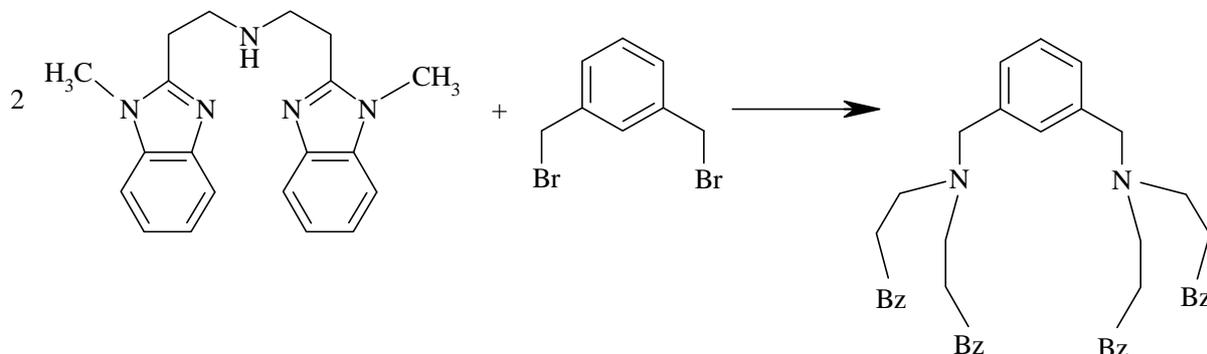
Lösungsmittel: 6N HCl, V = 60 ml

Elementaranalyse: L6

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	71,99	6,95	21,00
gefunden	71,52	7,05	19,80

N-Methyl-1,2-phenylendiamin*2HCl und 3,3'-Iminodi-propionitril werden in 6N Salzsäure gelöst und anschließend 5d unter Rückfluß gekocht; der Lichteinfall sollte während dieser Zeit minimiert werden. Der nun blaue Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und im Eisbad so lange mit konz. NH_3 versetzt, bis ein pH-Wert von 10-11 erreicht ist. Der erhaltene weiße bis rosafarbene Feststoff wird anschließend zweimal aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

II.II.I. Synthese von L66 (α,α'-Bis{bis[2-(1'-methyl-2'-benzimidazolyl)ethyl]amino}-*m*-xylol



	M (g/mol)	n (mol)	m (g)
L6	333,43	0,0045	1,5070
<i>m</i> -Dibromxylyol	263,97	0,0020	0,5390
Na ₂ CO ₃	105,99	0,0045	0,4790

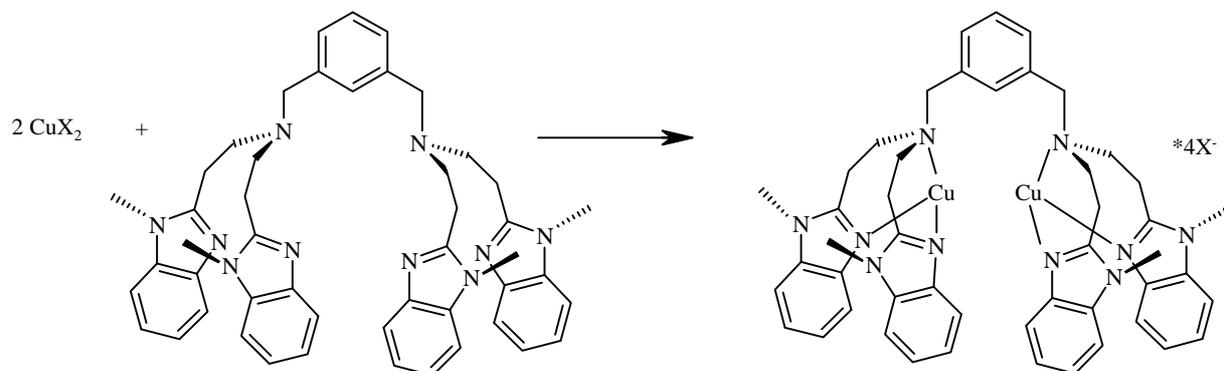
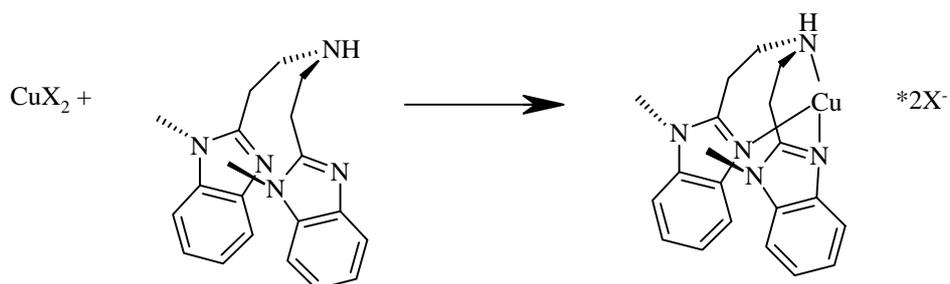
Lösungsmittel: DMF, wasserfrei, V = 50ml

Elementaranalyse: L66

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	74,97	6,82	18,21
gefunden	73,86	6,95	17,99

Nacheinander werden in trockenem DMF L6, *m*-Dibromxylyol und Natriumcarbonat gelöst; der Reaktionsansatz wird anschließend 50h bei 80°C gerührt. Zum Ausfällen des Liganden gibt man die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung zu kaltem Ether. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und i.Vak. getrocknet.

II.II.III. Synthese der Cu(II)-Komplexe von L6 und L66



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L6	333,43	0,47	0,179
Cu(ClO ₄) ₂ *6H ₂ O	370,54	0,47	0,160

Lösungsmittel: MeOH/CH₂Cl₂ 1:1; V = 30ml

Elementaranalyse: [Cu(L6)](ClO₄)₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	40,28	3,89	11,75
gefunden	40,56	4,11	11,92

Experimentelles und synthesen

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L66	769,01	0,26	0,201
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	370,54	0,52	0,190

Lösungsmittel: MeOH/CH₂Cl₂ 1:1; V = 30ml

Elementaranalyse: [Cu₂(L66)](ClO₄)₄·H₂O

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	44,56	4,05	10,83
gefunden	44,09	4,23	11,05

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L6	333,43	0,56	0,186
$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	361,68	0,56	0,203

Lösungsmittel: MeOH/CH₂Cl₂ 1:1; V = 25ml

Elementaranalyse: [Cu(L6)](CF₃SO₃)₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	34,56	3,33	10,07
gefunden	35,79	3,54	10,21

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L66	769,01	0,19	0,145
$\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	361,68	0,38	0,137

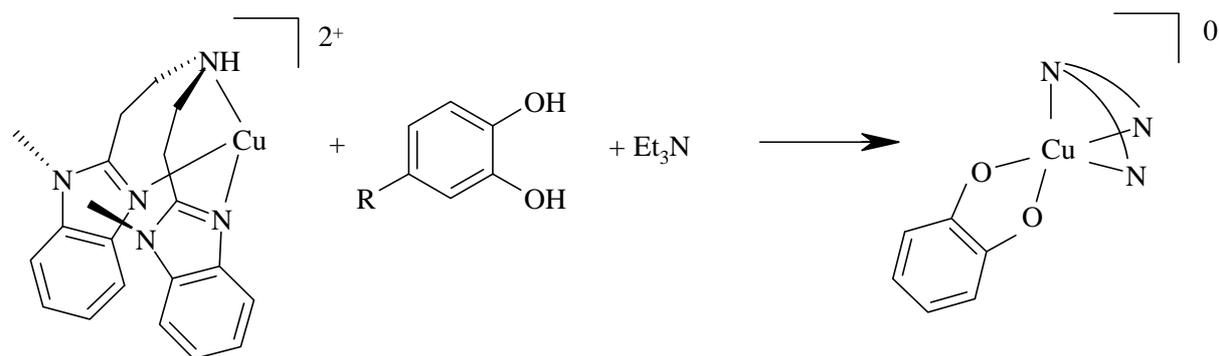
Lösungsmittel: MeOH/CH₂Cl₂ 1:1; V = 25ml

Elementaranalyse: [Cu₂(L66)](CF₃SO₃)₄

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	38,63	3,51	9,38
gefunden	38,75	3,68	9,52

Der jeweilige Ligand L6 oder L66 wird mit dem entsprechenden Kupfersalz in einer 1:1 Mischung von Methanol und Dichlormethan gelöst. Der Reaktionsansatz wird ca. 0,5 h unter Rückfluß gekocht. Im Falle der Perchlorat-Komplexe fällt ein grüner Feststoff aus; bei den Triflat-Komplexen ist das Lösungsmittel bis zur Trockenen abzuziehen, um den gewünschten Komplex zu erhalten; außerdem ist hier besonders auf Wasserfreiheit zu achten!

II.II.IV. Catechol-Addukte von [Cu(L6)]²⁺



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
[Cu(L6)](ClO ₄) ₂	595,87	0,360	0,214
NCat	155,11	0,36	0,056
Et ₃ N	101,19	1,8	ρ = 0,93 g/ml V = 247 μl

Lösungsmittel: Acetonitril, wasserfrei

Elementaranalyse: [Cu(L6)(NCat)]

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	56,77	4,76	15,28
gefunden	55,89	4,53	14,95

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
[Cu(L6)](ClO ₄) ₂	595,87	0,19	0,116
CMCat	168,15	0,19	0,032
Et ₃ N	101,19	0,95	ρ = 0,93 g/ml V = 130 μl

Lösungsmittel: Acetonitril, wasserfrei

Elementaranalyse: [Cu(L6)(CMCat)]

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	59,73	5,19	12,44
gefunden	58,96	4,99	13,10

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
[Cu(L6)](ClO ₄) ₂	595,87	0,39	0,230
Cl ₄ Cat	247,89	0,39	0,100
Et ₃ N	101,19	1,95	ρ = 0,93 g/ml V = 274 μl

Lösungsmittel: Acetonitril, wasserfrei

Elementaranalyse: [Cu(L6)(Cl₄Cat)]

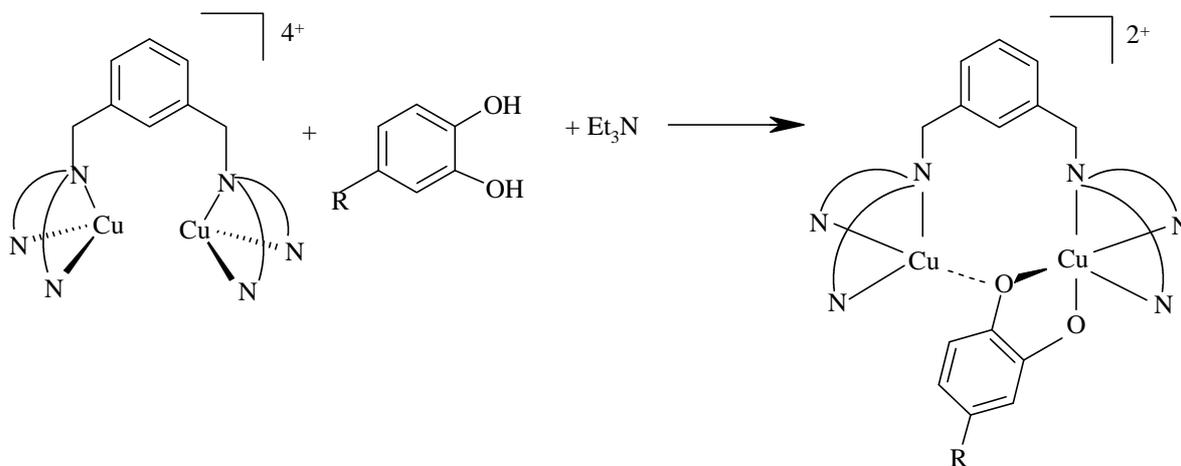
	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	48,58	3,61	10,89
gefunden	47,95	3,80	11,23

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
[Cu(L6)](CF ₃ SO ₃) ₂	695,11	0,16	0,114
NCat	155,11	0,16	0,025
Et ₃ N	101,19	0,80	ρ = 0,93 g/ml V = 110 μl

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken

Der monomere Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ oder $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ wird in so wenig wie möglich trockenem Acetonitril gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe des entsprechenden Catechols, wobei ein Farbumschlag von grün nach rotbraun beim NCat, zu grünbraun beim CMCat und zu gräulich beim Cl_4Cat zu beobachten ist. Nach der Zugabe des Et_3N im fünffachen Überschuß und kurzem Rühren bei Raumtemperatur fällt ein Feststoff aus, der vom Rest der Lösung abgetrennt und i.Vak. getrocknet wird.

II.II.V. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$	1293,9	0,10	0,135
NCat	155,11	0,10	0,016
Et_3N	101,19	0,5	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 70 \mu\text{l}$

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken

Elementaranalyse: $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl^- (%)
berechnet	51,97	4,44	12,35	5,8
gefunden	52,36	4,75	12,79	5,2

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$	1293,9	0,041	0,053
CMCat	168,15	0,041	0,007
Et_3N	101,19	0,205	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 29 \mu\text{l}$

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken

Elementaranalyse: [Cu₂(L66)(CMCat)](ClO₄)₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	53,34	4,64	11,047
gefunden	52,87	5,09	11,79

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
[Cu ₂ (L66)](ClO ₄) ₄	1293,9	0,10	0,135
Cl ₄ Cat	247,89	0,10	0,025
Et ₃ N	101,19	0,50	ρ = 0,93 g/ml V = 70 µl

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken

Elementaranalyse: [Cu₂(L66)(Cl₄Cat)](ClO₄)₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	48,37	3,91	10,45
gefunden	48,56	4,15	10,89

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
[Cu ₂ (L66)](CF ₃ SO ₃) ₄	1492,37	0,08	0,125
NCat	155,11	0,08	0,012
Et ₃ N	101,19	0,40	ρ = 0,93 g/ml V = 54 µl

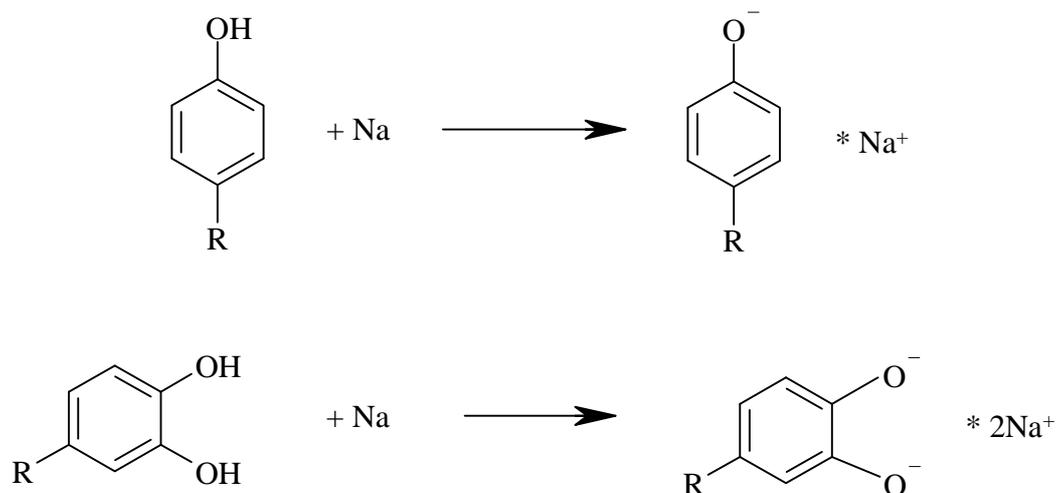
Lösungsmittel: Acetonitril, trocken

Elementaranalyse: [Cu₂(L66)(NCat)](CF₃SO₃)₂

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	48,06	4,18	11,92
gefunden	48,38	4,45	12,13

Der entsprechende Kupferkomplex [Cu₂(L66)](ClO₄)₄ oder [Cu₂(L66)](CF₃SO₃)₄ wird in möglichst wenig trockenem Acetonitril gelöst. Nacheinander werden dann das gewünschte Catechol und das Triethylamin zugegeben. Der Adduktkomplex fällt nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur aus, wird abgetrennt und i.Vak. getrocknet.

II.II.VI. Natriumsalze der Catechole und Phenole



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
CMCat	168,15	4,23	0,712
Na	22,98	8,46	0,194

Lösungsmittel: Toluol, V = 30 ml, trocken

Elementaranalyse: Na₂CMCat

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	45,30	2,85	/
gefunden	45,82	3,02	/

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
2,4.Di- <i>tert</i> -butyl-phenol	206,33	3,1	0,639
Na	22,98	3,1	0,070

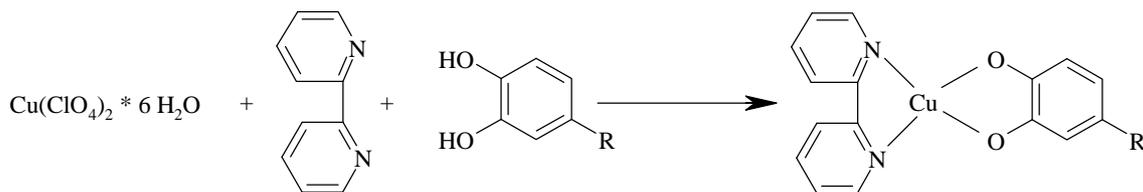
Lösungsmittel: Toluol, V = 20 ml, trocken

Elementaranalyse: Na-*tert*-butyl-phenolat

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	72,69	9,61	/
gefunden	73,12	9,89	/

Das entsprechende Catechol oder Phenol wird in getrocknetem Toluol gelöst. Anschließend wird das klein geschnittene Natrium dazu gegeben und der Reaktionsansatz ca. 1 h unter Rückfluß gekocht. Das Natrium-Salz des Catechols oder Phenols fällt aus, wird abgetrennt und i.Vak. getrocknet.

II.II.VII. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	370,54	0,7	0,261
bipy	156,19	0,7	0,109
NCat	155,11	0,7	0,109
Et_3N	101,19	3,5	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 480 \mu\text{l}$

Lösungsmittel: Acetonitril, $V = 50 \text{ ml}$

Elementaranalyse: $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	51,54	2,97	11,27
gefunden	50,64	3,18	11,15

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	370,54	2,0	0,74
bipy	156,19	2,0	0,31
CMCat	168,15	2,0	0,34
Et_3N	101,19	10	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 1,4 \text{ ml}$

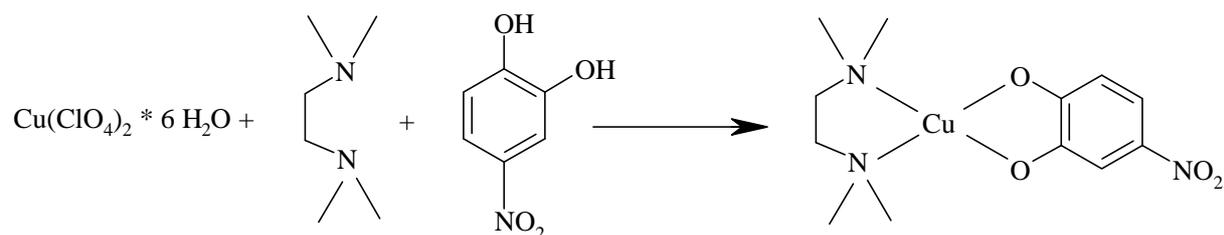
Lösungsmittel: Acetonitril, $V = 70 \text{ ml}$

Elementaranalyse: [Cu(bipy)(CMCat)]

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	56,03	3,66	7,26
gefunden	56,89	4,15	6,98

Kupferperchlorat wird in Acetonitril gelöst. Anschließend werden die Liganden bipy und das entsprechende Caetchol langsam nacheinander dazu gegeben. Zum Schluß wird das Triethylamin dazu gespritzt, wobei ein starker Farbumschlag nach rot-braun und nach kurzer Zeit das Ausfallen eines Feststoffes der gleichen Farbe beobachtet werden kann. Der Feststoff wird dann abgetrennt und i.Vak. getrocknet.

II.II.VIII. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	370,54	0,33	0,121
tmeda	116,21	0,33	$\rho = 0,77 \text{ g/ml}$ $V = 52 \mu\text{l}$
NCat	155,11	0,33	0,05
Et_3N	101,19	1,65	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 233 \mu\text{l}$

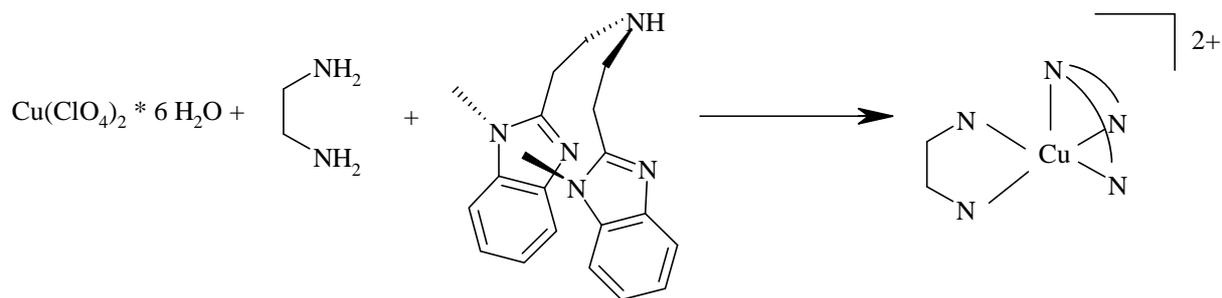
Lösungsmittel: Acetonitril, $V = 60 \text{ ml}$

Elementaranalyse: $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	43,17	6,04	12,50
gefunden	45,71	7,73	10,94

Das Kupfersalz wird in Acetonitril gelöst. Anschließend werden zuerst tmeda, dann das Catechol zugegeben. Nach Hinzufügen von Triethylamin färbt sich die Lösung rot-braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen Feststoff derselben Farbe, der gegebenenfalls durch Chromatographie an Sephadex LH20 gereinigt werden kann.

II.II.IX. Darstellung von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	370,54	0,06	0,022
L6	333,43	0,06	0,020
en	60,10	0,06	$\rho = 0,89 \text{ g/ml}$ $V = 4,05 \mu\text{l}$

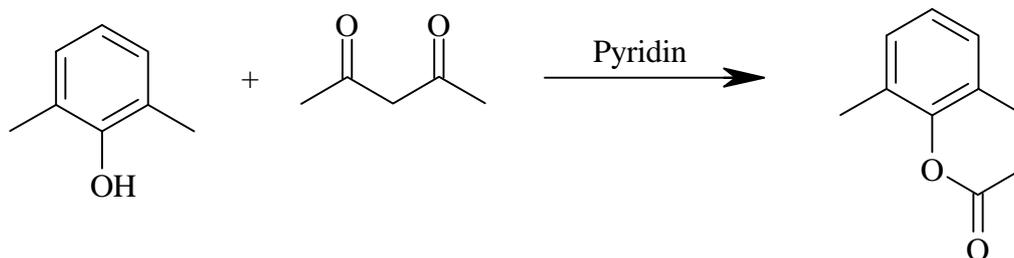
Lösungsmittel: Acetonitril, so wenig wie möglich

Elementaranalyse: $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	40,28	4,76	14,95
gefunden	39,85	4,52	15,23

Das Kupferperchlorat wird in wenig CH_3CN gelöst. Der Ligand L6 wird ebenfalls in wenig Lösungsmittel gelöst, wozu anschließend das Ethylendiamin gegeben wird. Diese Mischung gibt man zum gelösten Kupfersalz, worauf sich eine kobaltblaue Lösung bildet. Dazu wird Diethylether bis zur Trübung der Lösung gegeben. Der erhaltene Feststoff wird abgetrennt und i.Vak. getrocknet.

II.II.X. Darstellung von Essigsäure-2,6-dimethylphenylester



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
2,6-Dimethyl-phenol	122,67	164	20

Lösungsmittel: Acetanhydrid/Pyridin, 1:1, V=40 ml

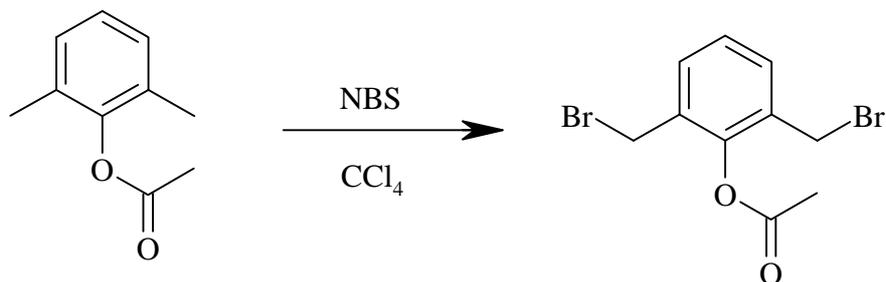
Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	73,15	7,37	/
gefunden	73,85	7,86	/

2,6-Dimethyl-phenol wird in einer 1:1 Mischung von Acetanhydrid und Pyridin gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird dann i.Vak. entfernt und das erhaltene Öl i. Vak. destilliert.

Siedepunkt: 72 °C bei 0,05 mm Hg

II.II.X. Darstellung von Essigsäure-2,6-bisbromo-methylphenylester



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
Essigsäure-2,6-dimethylphenylester	163,93	143,35	23,5
NBS	177,99	286,70	50,96

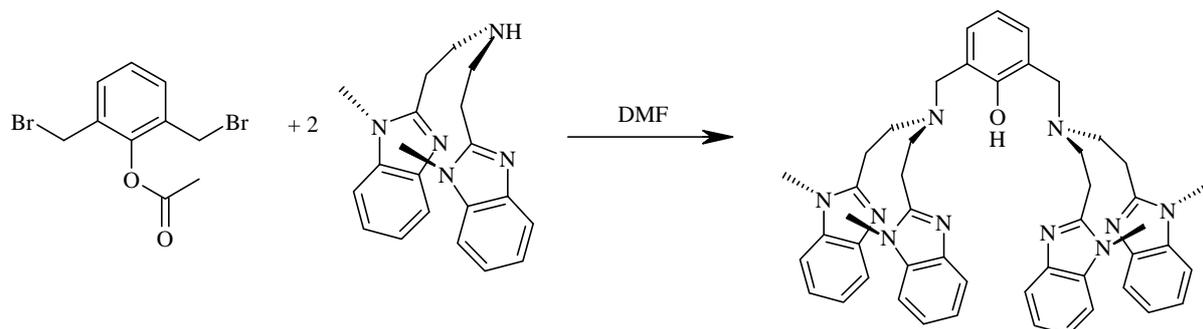
Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff, V=500 ml

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)	N (%)	Br ⁻ (%)
berechnet	34,67	2,91	/	46,13
gefunden	35,12	3,19	/	46,78

Der Essigsäure-2,6-dimethylphenylester und das NBS werden in Tetrachlorkohlenstoff 24 h unter Rückfluß gekocht, zusätzlich wird der Reaktionsansatz davon 12 h mit einer 150 W Lampe bestrahlt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz filtriert und mehrmals mit basischem Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl. Dies wird in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff und 100 ml n-Hexan gelöst und kurz bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit fällt ein weißer Feststoff aus, der abgetrennt und i. Vak. getrocknet wird.

II.II.XII. Darstellung von L66OH



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
Essigsäure-2,6-bisbromo-methylphenylester	346,43	2,9	1,00
L6	333,43	5,9	2,00
Na ₂ CO ₃	108,33	6,0	0,65

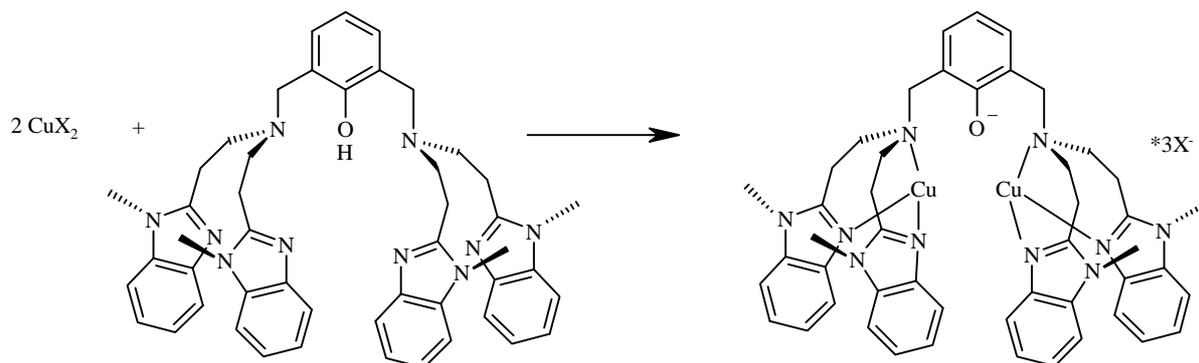
Lösungsmittel: DMF, trocken, V=50 ml

Elementaranalyse: L66OH

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	73,44	6,68	17,84
gefunden	73,97	7,01	18,09

Eine Mischung aus Essigsäure-2,6-bisbromo-methylphenylester, L6 und Na₂CO₃ wird 51 h unter Argon am Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wird ein gelbes Öl erhalten, das mit Methanol (10 ml) und gesättigtem Natriumhydrogencarbonat-Wasser (10 ml) 10 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend fällt nach dem Einengen ein hellgelber Feststoff aus, der durch Chromatographie an Kieselgel mit einer Mischung aus MeOH/CH₂Cl₂ gereinigt wird. Das Mischungsverhältnis variiert dabei von 1:1 bis 8:2.

II.II.XIII. Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	370,54	0,23	75,5
L66OH		0,11	80

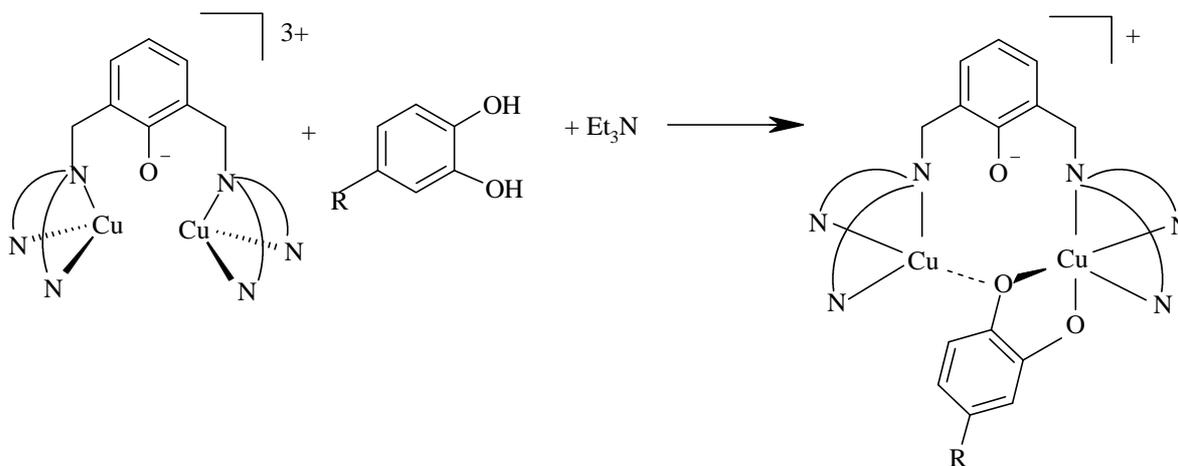
Lösungsmittel: Acetonitril, trocken, V=10 ml

Elementaranalyse: $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$

	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)
berechnet	47,67	4,33	11,58	8,79
gefunden	47,23	4,56	12,25	8,84

Der Ligand L66OH sowie das Kupfersalz werden in Acetonitril gelöst und anschließend 0,5h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird bis zur Trübung der Lösung Diethylether hinzugefügt. Der erhaltenen Feststoff wird abgetrennt und i.Vak. getrocknet.

II.II.XIV. Darstellung von $[\text{Cu}(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$ und $[\text{Cu}(\text{L66O})(\text{Cl}_4\text{Cat})](\text{ClO}_4)$



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$	1209,45	0,085	0,103
NCat	155,11	0,085	0,013
Et_3N	101,19	0,43	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 60 \mu\text{l}$

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken, so wenig wie möglich

Elementaranalyse: $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	55,74	4,68	13,24
gefunden	55,89	4,91	13,68

	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$	1209,45	0,084	0,102
Cl_4Cat	247,89	0,084	0,021
Et_3N	101,19	0,42	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 58 \mu\text{l}$

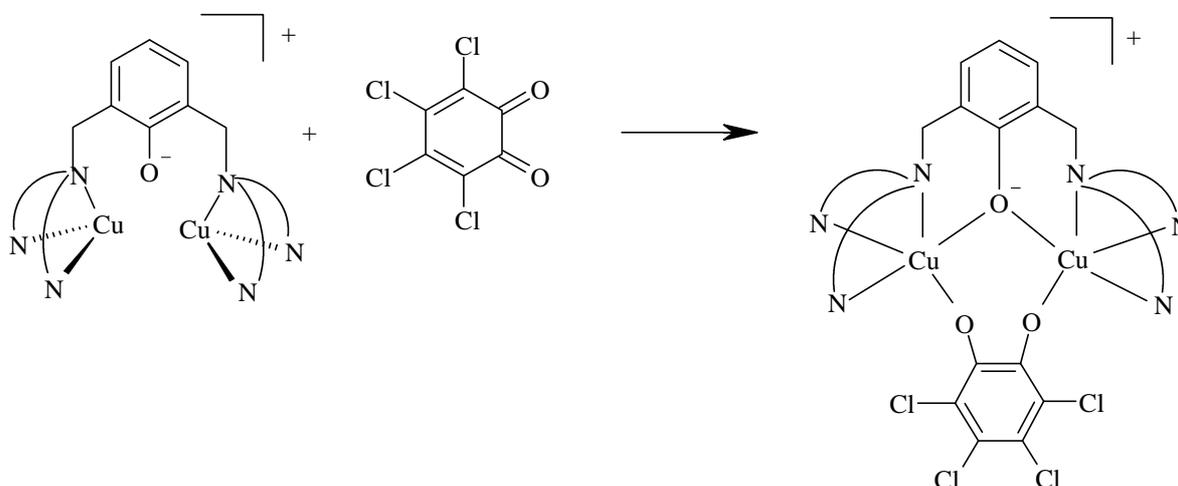
Lösungsmittel: Acetonitril, trocken, so wenig wie möglich

Elementaranalyse: [Cu₂(L66O)(Cl₄Cat)](ClO₄)

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	51,62	4,17	11,15
gefunden	52,08	4,35	11,37

Der Kupferkomplex wird in wenig Acetonitril gelöst. Anschließend werden das Catechol und das Triethylamin dazugegeben. Bei Zugabe der Base färbt sich die Lösung im Falle des Nitrocatechols rot-braun, während sie beim Tetrachlorcatechol braun-grau wird. Die erhaltenen Feststoffe werden abgetrennt und i.Vak. getrocknet.

II.II.XV. Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{Cl}_4\text{Cat})](\text{PF}_6)$ aus dem Cu(I)-Komplex und dem Chinon



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$	372,72	0,28	0,104
L66OH	785,01	0,14	0,110
Tetrachloro- <i>o</i> -benzochinon	245,88	0,14	0,034

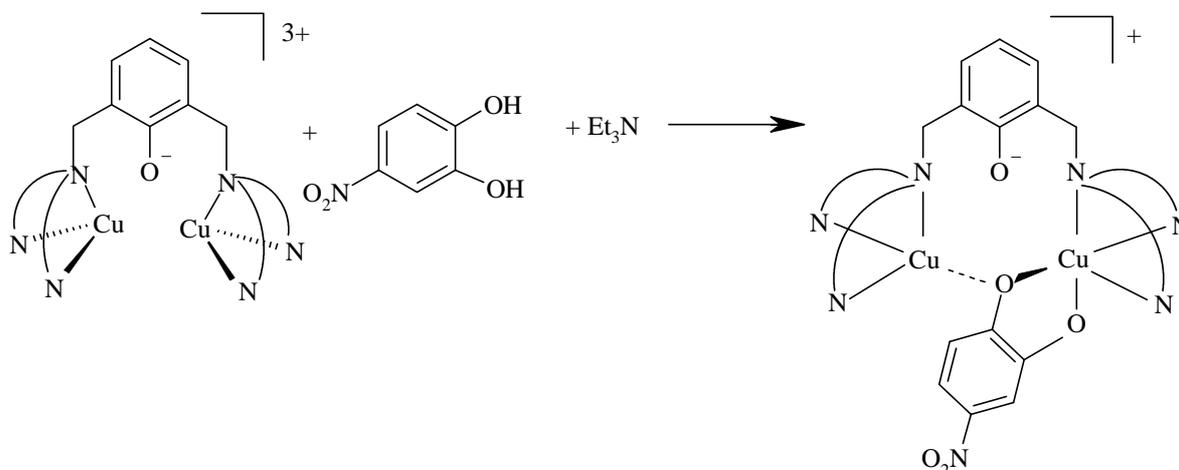
Lösungsmittel: Dichlormethan, destilliert, V = 10 ml

Elementaranalyse: $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{Cl}_4\text{Cat})](\text{PF}_6)$

	C (%)	H (%)	N (%)
berechnet	49,82	4,03	10,76
gefunden	50,11	4,25	11,10

Das Kupfer(I)-Salz und der Ligand werden in Dichlormethan gelöst. Anschließend wird das Chinon hinzugefügt; die Lösung färbt sich dunkelbraun. Der Ansatz wird ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Addukt anschließend durch Zugabe von Ether ausgefällt. Der Feststoff wird abgetrennt und i.Vak. getrocknet.

II.II.XVI. Titration von $[\text{Cu}(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ mit NCat



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$	1209,45	0,017	0,02
NCat	155,11	0,017	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Et_3N	101,19	0,085	$\rho = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 8,6 \mu\text{l}$

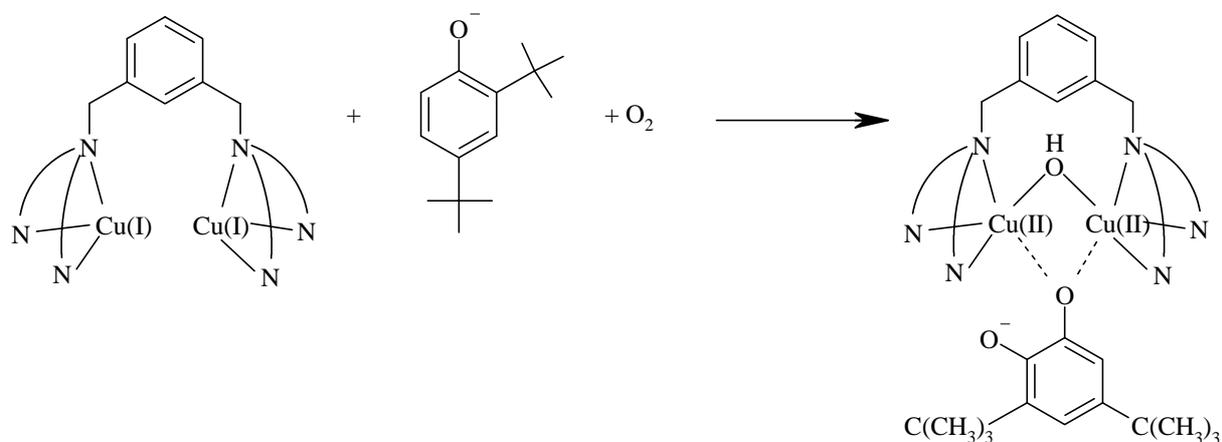
Lösungsmittel: Acetonitril, trocken, $V=25 \text{ ml}$

Messparameter: Integrationszeit. 843,0 ms
 Akkumulation: 10
 Bereich: 225,04-899,92 nm
 einfacher Zyklus

Die Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ mit Nitrocatechol erfolgt analog zum präparativen Ansatz. Es wird jedoch sowohl vom Ausgangskomplex, als auch nach Zugabe des Nitrocatechols, sowie nach Zugabe des Triethylamins je ein Spektrum aufgenommen, um die Reaktion zu verfolgen.

II.II.VXII. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol + O₂;

T= - 35 °C



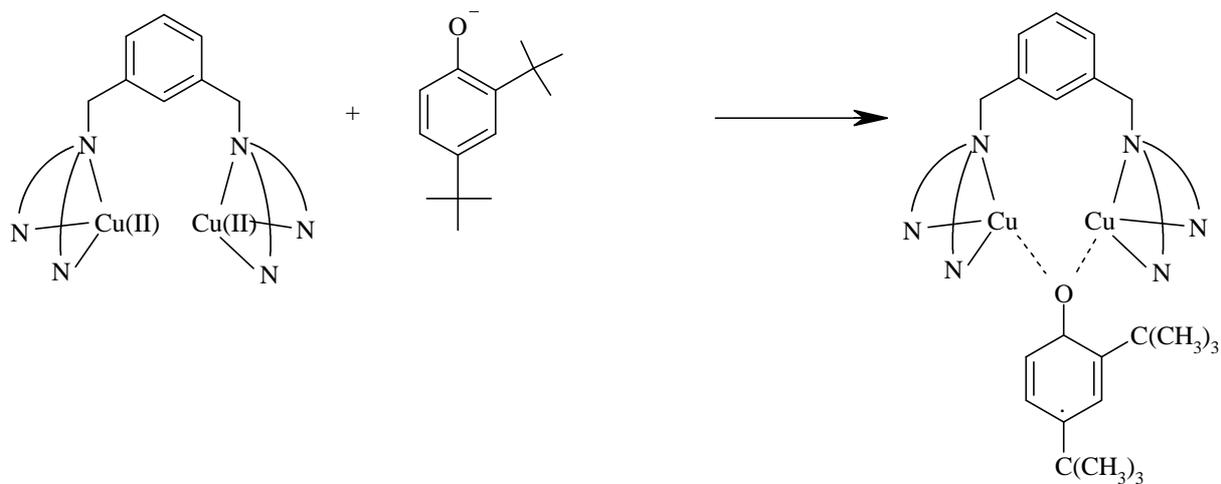
	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L66	769,01	0,02	0,015
[Cu(I)(CH ₃ CN) ₄](PF ₆)	372,72	0,04	0,015
2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	206,33	0,02	0,0041
NaBH ₄	37,82	0,02	0,8

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken, sauerstofffrei, V=50 ml

Messparameter: Integrationszeit. 843,0 ms
 Akkumulation: 10
 Bereich: 225,04-899,92 nm
 einfacher Zyklus

Der Cu(I)-Komplex wird *in situ* gebildet, und die Lösung im Kältebad auf -35 °C abekühlt. Anschließend werden unter Sauerstoff-Ausschluss zuerst das gelöste Phenol und sofort anschließend das Natriumborhydrid dazu gegeben. Danach wird bei -35 °C Sauerstoff in die Reaktionslösung eingeleitet. Es werden von der Cu(I)-Komplex-Lösung, dem Phenolat-Addukt sowie während der Reaktion mit Sauerstoff Spektren aufgenommen, um die Reaktion verfolgen zu können.

II.II.XVIII. Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ mit 2,4-Di-*tert*-butyl-phenol



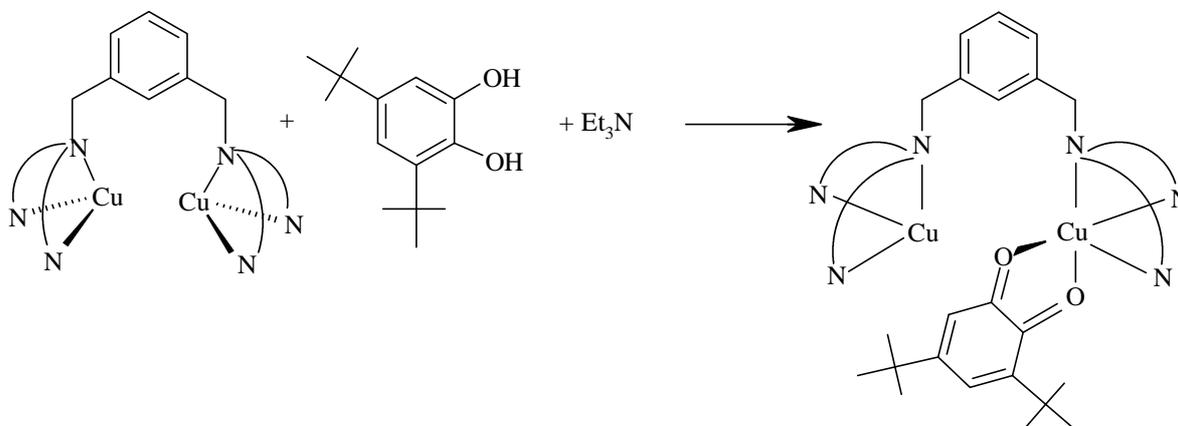
	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_3$	1293,9	0,02	0,026
2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	206,33	0,02	0,0041
Et_3N	101,19	0,1	$\delta = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 14 \mu\text{l}$

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken $V=25 \text{ ml}$

Messparameter: Integrationszeit. 843,0 ms
 Akkumulation: 10
 Bereich: 225,04-899,92 nm
 einfacher Zyklus

Der Ausgangskomplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ wird in Acetonitril gelöst. Danach wird das Phenol, sowie im nächsten Schritt das Triethylamin dazu gegeben. Von jeder Stufe wird ein Spektrum aufgenommen, um die Reaktion zu verfolgen.

II.II.XIX. Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ mit 3,5-Di-*tert*-butylcatechol



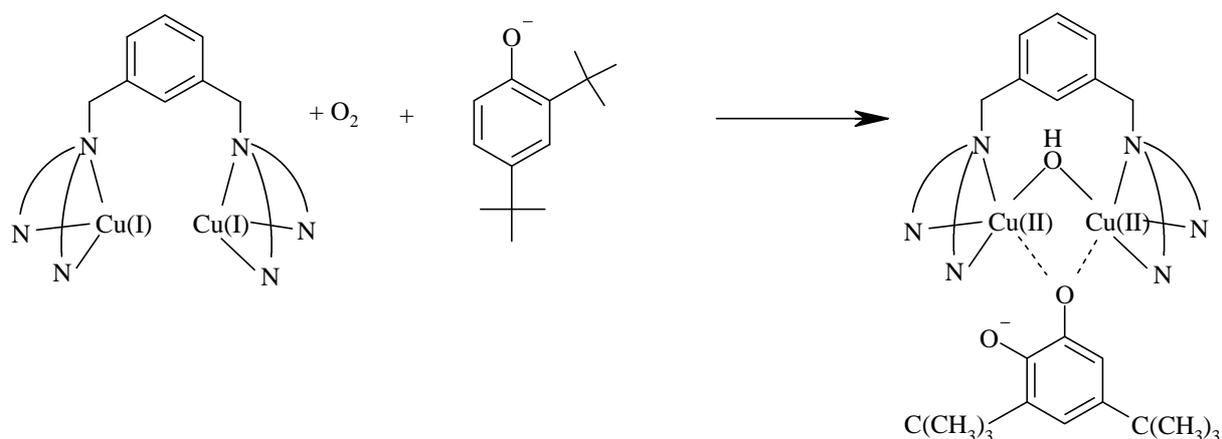
	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
$[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_3$	1293,9	0,021	0,027
3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatechol	222,33	0,021	0,0047
Et_3N	101,19	0,15	$\delta = 0,93 \text{ g/ml}$ $V = 14,7 \mu\text{l}$

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken V=25 ml

Messparameter: Intergrationszeit. 843,0 ms
 Akkumulation: 10
 Bereich: 225,04-899,92 nm
 einfacher Zyklus

Der Ausgangskomplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ wird in Acetonitril gelöst. Danach werden das Catechol, sowie im nächsten Schritt das Triethylamin dazu gegeben. Von jeder Stufe wird ein Spektrum aufgenommen, um die Reaktion zu verfolgen.

II.II.XX. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit O₂ und 2,4-Di-*tert*-butylphenolat



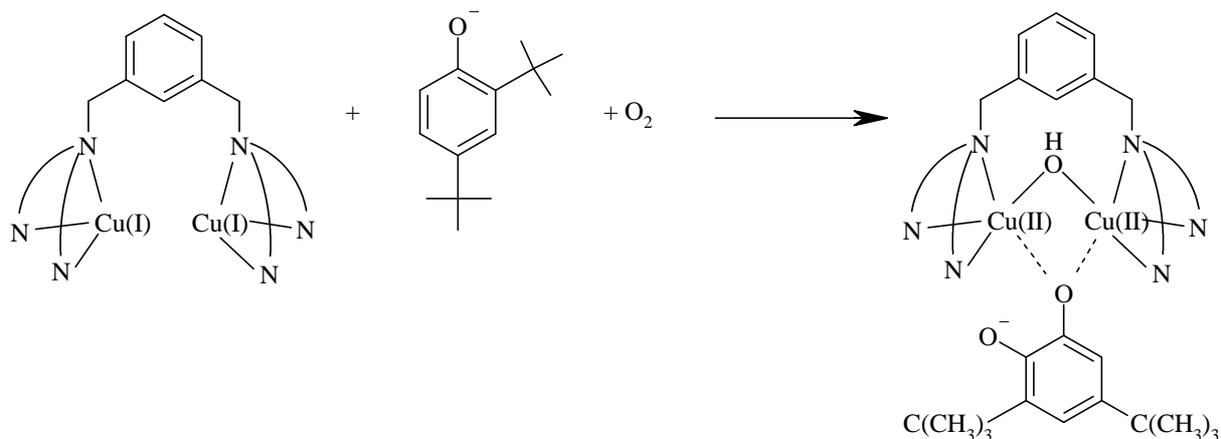
	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L66	769,01	0,02	0,015
[Cu(I)(CH ₃ CN) ₄](PF ₆)	372,72	0,04	0,015
Na-2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolat	228,31	0,02	0,0045

Lösungsmittel: Aceton, trocken, sauerstofffrei, V=50 ml

Messparameter: Integrationszeit: 843,0 ms
 Akkumulation: 10
 Bereich: 225,04-899,92 nm
 einfacher Zyklus

Der Cu(I)-Komplex wird *in situ* erzeugt. Die Lösung wird dann im Aceton-Trockeneis-Bad auf -80 °C abgekühlt. Anschließend wird bis zur vollständigen Oxygenierung Sauerstoff eingeleitet. Bei tiefen Temperaturen wird eine Lösung des Phenolates dazu gespritzt und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Alle 10 °C wird ein Spektrum aufgenommen.

II.II.XXI. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol + O₂; T=RT



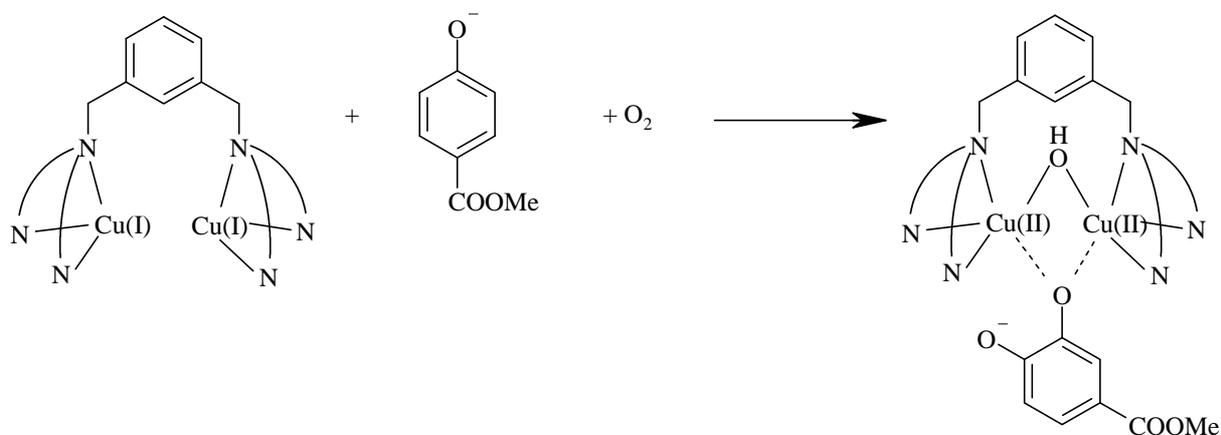
	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L66	769,01	0,02	0,015
[Cu(I)(CH ₃ CN) ₄](PF ₆)	372,72	0,04	0,015
Na-2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolat	228,31	0,03	0,007

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken, sauerstofffrei, V=25 ml

Messparameter: Integrationszeit. 843,0 ms
 Akkumulation: 10
 Bereich: 225,04-899,92 nm
 einfacher Zyklus

Der Cu(I)-Komplex wird *in situ* unter anaeroben Bedingungen dargestellt. Anschließend wird das sauerstofffrei gelöste Phenolat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit wird Sauerstoff in die Lösung eingeleitet. Vom Cu(I)-Komplex, dem Cu(I)-Phenolat-Addukt sowie während der Reaktion mit Sauerstoff werden mehrere Spektren aufgenommen, um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen.

**II.II.XII. Umsetzung des Cu(I)-L66-Komplexes mit Na-Carbomethoxyphenolat + O₂,
T=-35 °C**



	M (g/mol)	n (mmol)	m (g)
L66	769,01	0,02	0,015
[Cu(I)(CH ₃ CN) ₄](PF ₆)	372,72	0,04	0,015
Na-carbomethoxycatechol	190,13	0,02	0,004

Lösungsmittel: Acetonitril, trocken, sauerstofffrei, V=25 ml

Messparameter: Intergrationszeit. 843,0 ms
 Akkumulation: 10
 Bereich: 225,04-899,92 nm
 einfacher Zyklus

Der Cu(I)-Komplex wird *in situ* unter anaeroben Bedingungen dargestellt und im Kältebad auf -35 °C abgekühlt. Anschließend wird das sauerstofffrei gelöste Phenolat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit wird Sauerstoff in die Lösung eingeleitet. Vom Cu(I)-Komplex, dem Cu(I)-Phenolat-Addukt sowie während der Reaktion mit Sauerstoff werden mehrere Spektren aufgenommen, um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen.

II.III. Geräte und Methoden

II.III. UV/Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren in Lösung wurde ein UV/Vis Spektralphotometer Specord 100 der Firma Analytik Jena verwendet. Der Wellenlängenbereich beträgt 190-1020 nm, die Wellenlängenrichtigkeit ± 1 nm im Bereich von 270-650 nm, ansonsten ± 2 nm, die Wellenlängenreproduzierbarkeit $\pm 0,05$ nm. Des Weiteren wurde eine Tauchsonde eingesetzt, bei Raumtemperatur eine Minitauchsonde vom Hersteller HELLMA GmbH und Co. mit einer Schichtdicke von 0,1 cm. Wurde bei tiefen Temperaturen gearbeitet, so kam eine Tieftemperatur-Tauchsonde der Firma HELLMA GmbH und Co. zum Einsatz, die zum Verhindern des Beschlagens der optischen Flächen mit Schutzgas gespült wurde. Deren Schichtdicke betrug 0,5 cm.

Optische Absorptionsspektren im Festkörper als KBr-Pressling wurden mit einem CARY 5 UV/Vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian, Darmstadt im Messbereich von 200-3300 nm aufgenommen. Die Meßtemperatur betrug 8 K; die Auflösung 0,5 nm

II.III.II. MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren wurden an einem druckluftgespülten Genesis Typ I Spektrometer der Firma Mattson mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} im Messbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} in einem KBr-Pressling aufgenommen. Die Flüssig-IR-Spektren wurden mit einer Küvette mit CaF_2 -Fenstern aufgenommen.

II.III.III. Raman-Spektroskopie

FT-Raman Spektroskopie

FT-Raman-Spektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker, Rheinstetten aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Als Lichtquelle kam ein 350 mW-NdYAG-Laser mit der Anregungswellenlänge 1064 nm der Firma Adlas, Lübeck zum Einsatz.

Resonanz-Raman-Spektroskopie

Resonanz-Raman-Spektren wurden unter Einsatznahme eines XY-Vielkanal-Raman-Spektrometers mit Dreifachmonochromator und Dioden-Array-Detektor der Firma DILOR, Lille, Frankreich aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein Ar⁺/Kr⁺-Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt mit Anregungswellenlängen im Bereich von 454,5 – 647,1 nm verwendet. Die Auflösung lag zwischen 2,5 und 0,8 cm⁻¹ abhängig von der Anregungswellenlänge.

II.III.IV. Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf Nonius, Delft, Niederlande durchgeführt.

Bei der Strahlung handelt es sich um Mo (K_α) Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$. Der Filter besteht aus Zirconium, der Monochromator aus Graphit.

II.III.V. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer der Firma Bruker bei einer ¹H-Frequenz von 400,13 MHz aufgenommen. Es wurde ein 5 mm Invers-Triple Resonanz Probenkopf verwendet.

Bei den Evans-Messung zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurde ein einfaches NMR-Röhrchen der Dicke 5 mm mit einem Insert von 1 mm Durchmesser verwendet.

II.III.VI. Suszeptometer

Bei den Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften kam ein AC-Suszeptometer Modell 700 der Firma Lake Shore Cryomatic Inc. zum Einsatz. Die Temperatur kann in einem Bereich von 4,2 bis 300 K variiert werden, die magnetische Feldstärke zwischen 0,4 bis 800 A/m, sowie die Frequenz in einem Bereich von 50 bis 1000 Hz.

II.III.VII. Elementaranalyse

Die CHN-Analysen wurden mit einem CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Serie der Firma Euro Vector durchgeführt. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom in Zinntöpfchen.

II.III.VIII. Cl⁻-Analysen

Die Chloridanalysen wurden mit Hilfe eines Potentiographen E536 der Firma Metrohm, Herisau durchgeführt. Als Meßelektrode wurde ein Silberstab eingesetzt, während als Referenzelektrode eine Quecksilbersulfat-Elektrode verwendet wurde. Titriert wurde mit 0,01 n Silbernitrat-Lösung.

III. Kristallstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse ist sicher das eleganteste Mittel um die Struktur einer Verbindung zu lösen. Jedoch war es bisher nicht möglich Kristallstrukturen der Tyrosinase zu erhalten. Ebenso kristallisiert das Modellsystem L6/L66 schlecht bzw. gar nicht, obwohl die Struktur des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)$ kristallographisch bestimmt werden konnte [Bat03] (siehe Kapitel VIII).

III.I. Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$

Leider war es nicht möglich von Catechol-Addukten des Modellsystem Kristalle zu erhalten. Um trotzdem strukturelle Informationen zu erhalten, wurde anstatt des Catechol als zweizähniger Ligand Ethylendiamin verwendet. Es wurden blaue Kristalle des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$ erhalten, dessen Kristallstruktur in Abb. 3.1 dargestellt ist. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

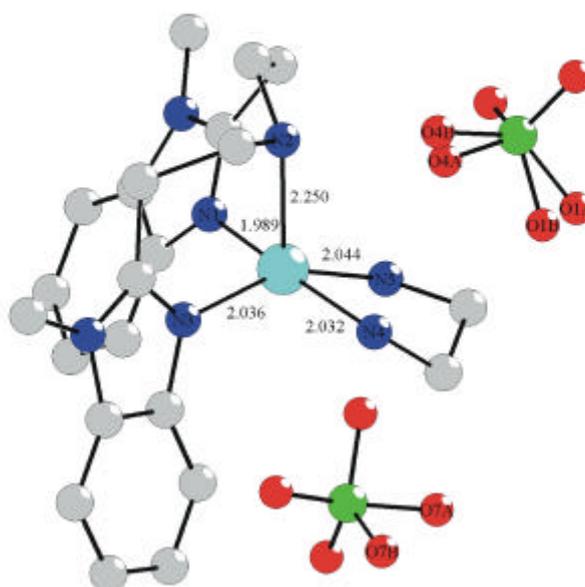


Abb. 3.1: Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$, für das Perchlorat-Anion sind die Splitlagen mitdargestellt

Kristallstruktur

Das zentrale Kupfer(II)-Atom ist leicht verzerrt quadratisch-pyramidal von fünf Stickstoff-Atomen koordiniert, wobei die beiden Stickstoff-Atome des Ethylendiamin (N4 und N5) sowie zwei Pyridin-Stickstoff-Atome aus dem L6 (N3 und N1) die quadratische Grundfläche bilden, während der Amin-Stickstoff aus dem L6 (N2) an der Spitze der Pyramide sitzt. Die Cu-N-Bindungslängen betragen für die vier Stickstoffatome der Ebene im kürzesten Fall 1,989 Å für den Abstand Cu-N1, 2,032 Å für Cu-N4, 2,036 Å für Cu-N3 sowie für den längsten Abstand Cu-N5 2,044 Å. Der Abstand des zentralen Kupfer-Atoms zum Stickstoff-Atom N2 an der Pyramidenspitze beträgt 2,250 Å und ist damit in Übereinstimmung mit dem Koordinationspolyeder im Vergleich zu den anderen Cu-N-Bindungen etwas länger.

Chemische Formel	[Cu(L6)(en)](ClO ₄) ₂
Formelgewicht/ g* ^{mol} ⁻¹	654,97
Farbe	Blau
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
Dimension der Einheitszelle	a = 10,697 (2) Å, α = 90°
	b = 14,085 (3) Å, β = 90°
	c = 18,111 (4) Å, γ = 90°
Volumen/ Å ³	2728,9 (10)
Dichte <small>berechnet</small> / mg*m ⁻³	1,594
F(000)	1352
θ	2,21-25,02°
h/k/l-Messbereich	0/12, -2/16, -2/21
Gemessenen Reflexe	3581
Unabhängige Reflexe	3360
T/ K	293 (2)
R _{int}	0,0183
Vollständigkeit θ = 25,02°	99,6%
Qualität F ²	1,023
Abschließende R Indizes	R1 = 0,0329, wR2 = 0,0855
Restelektronendichte	0,614/ -0,433 e*Å ⁻³

Tabelle 3.1: Kristallographische Daten von [Cu(L6)(en)](ClO₄)₂

Die N-Cu-N-Bindungswinkel variieren für die Stickstoff-Atome der Pyramiden-Basis von $81,13(18)^\circ$ für den Winkel N4-Cu-N5 bis zu $98,50(17)^\circ$ für den Winkel N1-Cu-N3. Die anderen beiden betragen $88,33(17)^\circ$ für N1-Cu-N5 sowie $89,64(18)^\circ$ für den N4-Cu-N3-Winkel. Die Grundfläche ist demzufolge leicht verzogen, und nicht ideal quadratisch.

Der Winkel der einzelnen Grundflächen-Stickstoffatome zum apicalen N2 liegt zwischen $98,81(17)^\circ$ für N1-Cu-N2 und $113,51(19)^\circ$ für N5-Cu-N2. Die beiden anderen Winkel betragen $92,58(16)^\circ$ für N3-Cu-N2 sowie $97,23(17)^\circ$ für den Winkel N4-Cu-N2.

Weiterhin konnten für die beiden Anion Perchlorat Splitlagen berechnet werden, die in Abb. 3.1 als O1A/B, O4A/B und O7A/B gekennzeichnet sind.

III.II. UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L6})(\text{en})]\text{ClO}_4)_2$

Das optische Spektrum ist in Abb. 3.2 dargestellt, das entsprechende Ligandenfeld-Spektrum ist im Insert abgebildet.

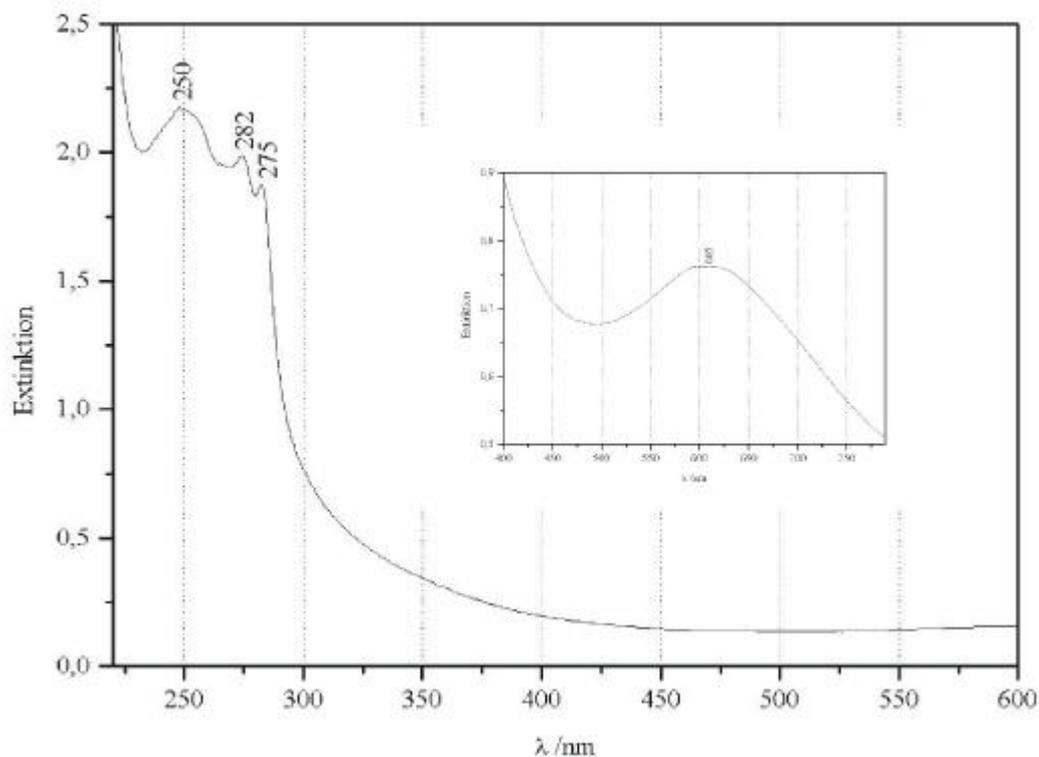


Abb. 3.2: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$; Insert: Ligandenfeld-Spektrum

Es sind drei Banden bei 250, 275 und 282 nm zu beobachten, sowie im Ligandenfeld-Spektrum eine breite Bande bei 605 nm. Alle Absorptionen unterhalb von 300 nm stammen aus den Liganden L6 und en, und sollen hier nicht weiter diskutiert werden, da ihr Charakter keine weiteren Aussagen zulässt. Die Bande im Ligandenfeld-Spektrum steht in Übereinstimmung mit der quadratisch-pyramidalen Kristallstruktur. In der Literatur wird für einen quadratisch-pyramidalen Komplex ein Ligandenfeld-Spektrum mit einer Bande bei 654 nm sowie einer Schulter bei 900 nm angegeben [Dug80]. Die leicht verzerrte Struktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$ ist dabei möglicherweise verantwortlich für das Fehlen der Schulter bei ca. 900 nm (siehe auch Kapitel V.IV). Man kann anhand der erhaltenen Struktur in der der zweizählige Ligand Ethylendiamin die Stelle des Catechols einnimmt, vermutlich von einer quadratisch-pyramidalen Struktur der L6/L66-Catechol-Addukte ausgehen.

In Kapitel V.IV wird dies abermals an den Ligandenfeld-Spektren verschiedener Catechol-Adduket diskutiert. Man wird dort die hier formulierte Vermutung bezüglich der quadratisch-pyramidalen Struktur bestätigt sehen, während die Catechol-Addukte einfacherer Liganden wie tmeda und bipy eine quadratisch-planare Geometrie besitzen.

IV. DFT-Rechnungen

Zur theoretischen Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Catechol-Addukte wurden DFT-Rechnungen für die freien Catechole, die entsprechenden deprotonierten Di-Anionen sowie für die tmeda-CAT-Addukte (CAT: allg. Catechol) durchgeführt. Im ersten Teil dieses Kapitels soll die elektronische Struktur der freien Catechole dargestellt und erläutert werden. Darauf folgt die Vorstellung der elektronischen Eigenschaften der verschiedenen tmeda-CAT-Addukte, wobei besonders auf die Einflüsse der verschiedenen Catechole eingegangen werden soll. Anschließend werden die theoretisch erhaltenen Spektren mit den experimentellen Daten verglichen und Gemeinsamkeiten und Unterschiede herausgearbeitet.

IV.I. Die elektronische Struktur der Catechole *p*-Nitrocatechol, Carbomethoxycatechol und Brenzcatechin

Zur Vervollständigung der experimentellen Daten, die in den noch folgenden Kapiteln vorgestellt und erläutert werden sollen, sowie zu deren leichteren Interpretation wurden neben DFT-Rechnungen der tmeda-CAT-Addukte ebenfalls theoretische Betrachtungen der freien Catechole *p*-Nitrocatechol (NCat), Carbomethoxycatechol (CMCat) sowie des unsubstituierten Catechols Brenzcatechin (Cat) durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sollen hier vorgestellt werden, und zum besseren Verständnis der theoretischen und experimentellen Daten der entsprechenden Addukt-Komplexe beitragen.

In Abb. 4.1 bis 4.3 sind die MO-Schemata der verschiedenen Catechole mit Abbildungen der wichtigsten Grenzorbitale dargestellt. Des Weiteren sind in Tabelle 4.1 bis 4.3 die wichtigsten Molekülorbitale, deren Energie sowie die Ladungsbeiträge der beiden OH-Gruppen, der Nitro- bzw. Carbomethoxy-Gruppe sowie des aromatischen Ringes zusammengefasst. Dabei ist der mit O2 bezeichnete Sauerstoff in *para*-Position zur Nitro- oder Carbomethoxy-Gruppe zu finden, O1 befindet sich in *meta*-Position. Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Substrate Nitrocatechol und Carbomethoxycatechol nur wenig voneinander unterscheiden, während beide zum unsubstituierten Brenzcatechin grosse Differenzen zeigen.

Während sich das HOMO der drei verschiedenen Catechole, das ein π -Orbital ist, in allen drei Fällen kaum unterscheidet und nur wenig Elektronen-Dichte an den Substituenten NO₂ bzw. COOMe zeigt, weist das LUMO bereits grössere Unterschiede auf. Im Falle der substituierten

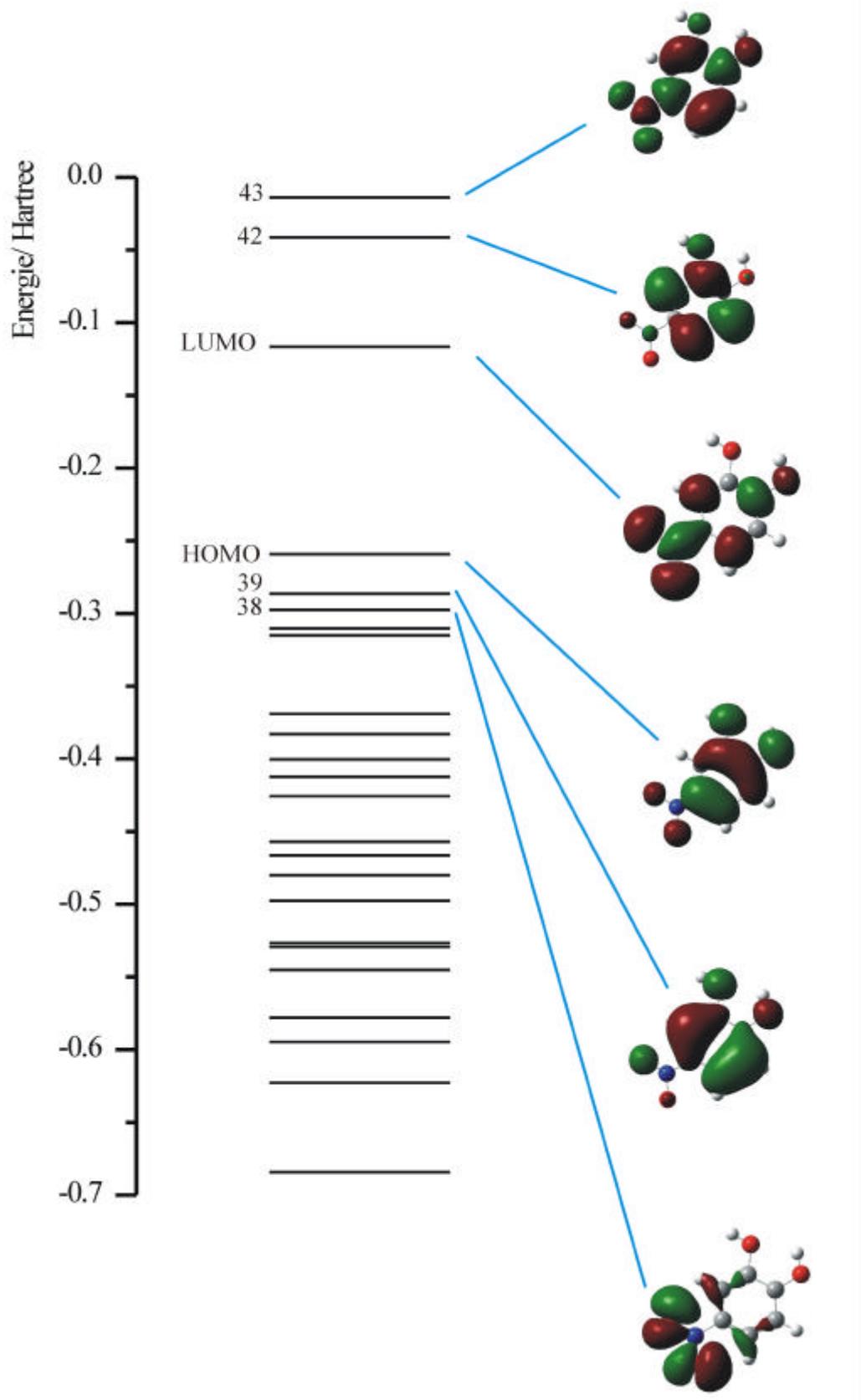


Abb. 4.1: MO-Schema von Nitrocatechol mit Darstellung der Grenzorbitale

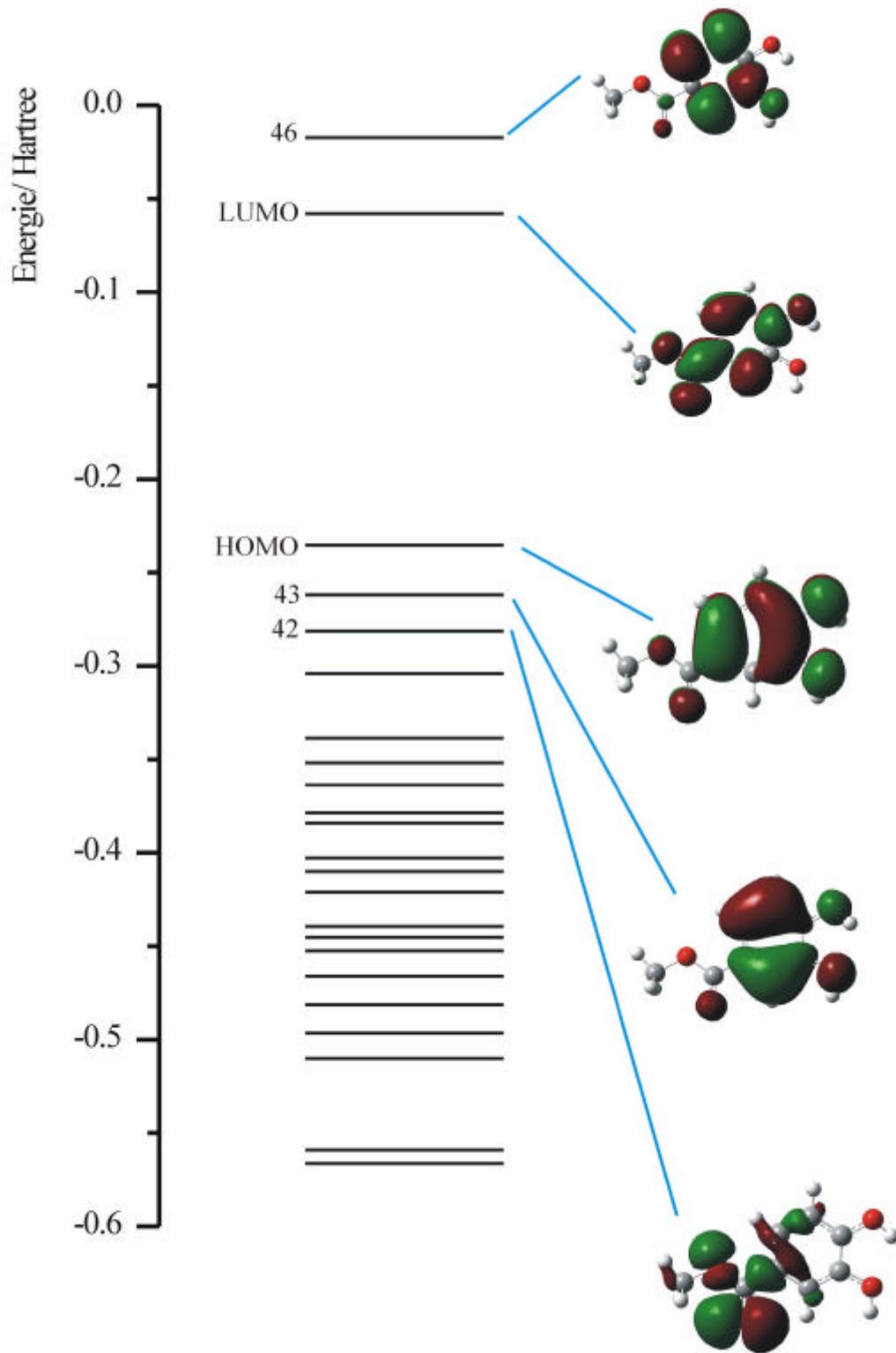


Abb. 4.2: MO-Schema von Carbomethoxycatechol mit Darstellung der Grenzorbitale

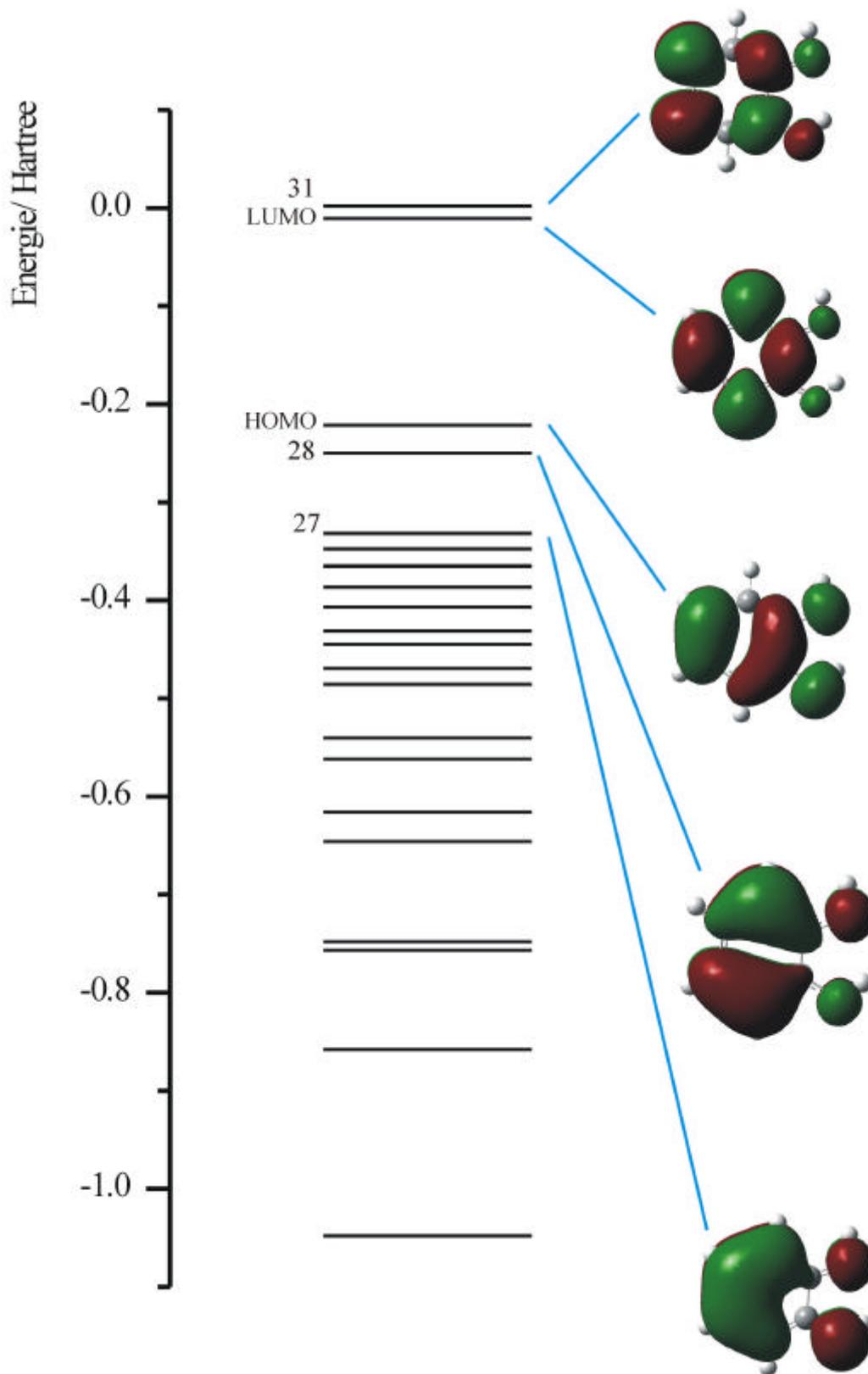


Abb. 4.3: MO-Schema von Brenzcatechin mit Grenzorbitalen

DFT-Rechnungen

Catechole NCat und CMCat handelt es sich um ein π^* -Orbital mit zwei Knotenebenen, das jedoch den grössten Teil der Elektronendichte an der Nitro- bzw. Carbomethoxy-Gruppe besitzt, während im Brenzcatechin das LUMO ein π^* -Orbital ist, das jedoch entsprechend der Natur des Catechols keine Substituenteneffekte zeigt. Das LUMO+1 ähnelt sich in allen drei Fällen stark, da hier der Substituent so gut wie keine Rolle spielt.

Orbital	Label	Energie [Hartree]				
			O1	O2	NO ₂	Ring
π^*	43	-0,01388	1,43	3,80	17,79	76,98
π^*	42	-0,04140	3,27	0,21	1,11	95,41
π^* LUMO	41	-0,11651	0,01	2,76	70,98	26,25
π HOMO	40	-0,25914	15,14	20,94	5,79	58,13
π	39	-0,28652	10,16	6,46	5,07	78,31
NO ₂ O _p (lown pair)	38	-0,29755	0,04	0,05	83,91	15,97
NO ₂ O _p (lown pair)	37	-0,31024	0,49	0,09	96,64	2,78
NO ₂ O _p (lown pair)	36	-0,31511	0,32	0,01	69,04	30,63
π	35	-0,36897	12,64	18,86	8,77	59,73
CC σ/σ^* , CO σ^*	34	-0,38307	1,29	32,77	0,55	63,39
O _{1p} /O _{2p} (lown pair)	33	-0,40045	42,10	37,02	0,01	20,87
O _{1p} (lown pair)	32	-0,41225	39,69	3,17	3,41	52,09
O _{2p} (lown pair)	31	-0,42563	10,66	23,80	3,52	59,97

Tabelle 4.1: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von NCat

Orbital	Label	Energie [Hartree]				
			O1	O2	COOMe	Ring
π^*	46	-0,01716	3,58	0,01	0,99	95,42
π^* LUMO	45	-0,05795	0,03	4,17	36,67	59,13
π HOMO	44	-0,23538	13,77	20,81	5,59	59,83
π	43	-0,26210	11,18	5,34	2,61	80,87
COOMe _p	42	-0,28130	0,13	0,05	82,26	16,95
COOMe _p	41	-0,30410	0,05	0,14	98,87	0,94
π	40	-0,33861	11,42	19,62	16,81	52,16
CC σ/σ^* , CO σ^*	39	-0,35183	0,24	7,11	58,12	33,89
CC σ/σ^* , CO σ^*	38	-0,36381	1,84	27,76	23,48	45,27
O _{1p} /O _{2p} (lown pair)	37	-0,37873	42,85	37,24	0,01	19,90
O _{1p} (lown pair)	36	-0,38414	34,04	3,89	10,38	50,26
O _{2p} (lown pair)	35	-0,40227	7,03	26,75	9,01	55,17

Tabelle 4.2: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von CMCat

Orbital	Label	Energie [Hartree]			
			O1	O2	Ring
π^*	31	0,00201	3,62	2,54	93,84
π^* LUMO	30	-0,01056	1,36	1,75	96,89
π HOMO	29	-0,22126	22,87	13,22	63,91
π	28	-0,24991	5,48	10,95	83,57
π	27	-0,33167	24,44	12,19	63,37
CC σ / σ^*	26	-0,34741	36,03	0,62	60,77
O _p (lown pair)	25	-0,36480	3,45	29,29	66,17
O _p (lown pair)	24	-0,36559	36,55	43,19	20,26
O _p (lown pair)	23	-0,368657	29,40	1,24	67,81

Tabelle 4.3: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von Cat

Ebenfalls ist das HOMO-1 in allen drei Catecholen ein π -Orbital, welches nahezu unbeeinflusst von der NO₂- und COOMe-Gruppe ist. Hingegen ist das HOMO-2 im Falle der substituierten Catechole NCat und CMCat stark vom Einfluß der elektronenziehenden Gruppen dominiert, so dass die Elektronendichte fast ausschließlich an der NO₂- bzw. COOMe-Gruppe lokalisiert ist. Das HOMO-2 des unsubstituierten Brenzcatechins hingegen ist ein einfaches π -Orbital des aromatischen Ringes. Das entsprechende π -Orbital der substituierten Catechole ist durch die zusätzlichen NO₂- bzw. COOMe-Orbitale weiter zu kleineren Energien verschoben; im Nitrocatechol ist es Orbital 35, im Carbomethoxycatechol Orbital 40. Bei noch tieferer Energie befinden sich die Orbitale der Sauerstoff-lown-pairs der OH-Gruppen der Catechole. Dabei handelt es sich um drei Orbitale (NCat: 33-31; CMCat: 37-35; Cat: 25-23), von denen das energetisch höchste Anteile an beiden Sauerstoff-Atomen der OH-Gruppen besitzt, die beiden folgenden nur an jeweils einem der beiden Sauerstoff-Atome, wobei in den substituierten Catecholen das der *meta*-stehenden OH-Gruppe energetisch höher lokalisiert ist, was durch den elektronenziehenden Charakter der NO₂- bzw. COOMe-Gruppe hervorgerufen wird.

Die NPA-Ladungen der drei unterschiedlichen Catechole für die beiden OH-Gruppen, den aromatischen Ring und die Substituenten NO₂ und COOMe sind in Tabelle 4.4 bis 4.6 zusammen gefasst. Deutlich zu erkennen ist hier der Einfluss der NO₂-oder COOMe-Gruppe auf die verschiedenen OH-Gruppen: Der sich in *para*-Position befindliche Sauerstoff besitzt in beiden Fälle die kleinere Ladung, wobei sich in Übereinstimmung mit dem stärker elektronenziehenden Charakter der Nitro-Gruppe hier die Ladung der beiden OH-Gruppen stärker unterscheidet als im Carbomethoxycatechol. Dies wird auch deutlich bei Betrachtung der Ladung der NO₂- und COOMe-Gruppe selber. Der stärkere –M-Effekt der Nitrogruppe

DFT-Rechnungen

gegenüber der COOMe-Gruppe macht sich in einem um eine Zehner-Potenz höherem Wert der Ladung bemerkbar. Dies lässt sich ebenfalls an der Ladung des aromatischen Ringes beobachten. Dabei wird deutlich, dass im Falle des Nitrocatechols die Ladungsdichte im aromatischen Ring stark durch die NO₂-Gruppe herabgesetzt ist. Im Vergleich dazu ist dieser Effekt im Carbomethoxycatechol weit weniger stark ausgeprägt, und der entsprechende Wert liegt fast an dem des unsubstituierten Catechols. Anhand dieser Untersuchung der

Gruppe	NPA-Ladung
O1H	-0,24500
O2H	-0,18798
NO ₂	-0,32216
aromatischer Ring	0,75514

Tabelle 4.4: NPA-Ladungen von NCat

Gruppe	NPA-Ladung
O1H	-0,25597
O2H	-0,20339
COOMe	-0,03496
aromatischer Ring	0,49433

Tabelle 4.5: NPA-Ladungen von CMCat

Gruppe	NPA-Ladung
OH	-0,26302
OH	-0,22032
aromatischer Ring	0,48334

Tabelle 4.6: NPA-Ladungen von Cat

elektronischen Struktur der drei verschiedenen Catechole wird deutlich, dass sich die substituierten Catechole, insbesondere das Nitrocatechol, stark vom unsubstituierten Brenzcatechin unterscheiden. Die stark elektronenziehende NO₂-Gruppe besitzt einen großen Einfluss auf den Charakter des Catechols, was besonders bei der Betrachtung und dem

Vergleich der NPA-Ladungen festzustellen war, und ermöglicht so in einem Kupfer-Komplex die Rückbindung vom Kupfer-Zentralatom an das Catechol, dem durch die Nitrogruppe Ladungsdichte entzogen wurde. Diese Rückbindung ist dabei von entscheidender Bedeutung für die Stabilität eines Kupfer-Catechol-Komplexes, was im Folgenden bei der Betrachtung der elektronischen Struktur der Addukt-Komplexe noch deutlich wird.

IV.II. Die elektronische Struktur der Addukte [Cu(tmeda)(NCat)], [Cu(tmeda)(CMCat)] und [Cu(tmeda)(Cat)]

Die oben dargestellten und erläuterten elektronischen Eigenschaften der drei verschiedenen Catechole NCat, CMCat und Cat sollen hier die Analyse und Interpretation der entsprechenden tmeda-CAT-Addukt-Komplexe [Cu(tmeda)(NCat)], [Cu(tmeda)(CMCat)] und [Cu(tmeda)(Cat)] ermöglichen und vereinfachen. Dabei sollen sowohl die MO-Schemata, die Ladungsbeiträge als auch die NPA-Ladung verglichen und erläutert werden.

In Abb.4.4 bis 4.6 sind die MO-Schemata der drei zu untersuchenden tmeda-CAT-Addukt-Komplexe [Cu(tmeda)(NCat)], [Cu(tmeda)(CMCat)] und [Cu(tmeda)(Cat)] sowohl für den major- als auch den minor-Spin, mit den jeweils wichtigsten Grenzorbitalen dargestellt. In Tabelle 4.7 bis 4.12 sind die wichtigsten Orbitale des major- sowie minor-spins, deren Energie sowie die entsprechenden Ladungsbeiträge des zentralen Kupfer-Atoms, der beiden Sauerstoff-Atome des Catechols, des aromatischen Ringes, der Stickstoff-Atome des Liganden tmeda, sowie im Falle der substituierten Catechole der Nitro-bzw. Carbomethoxy-Gruppe zusammengefasst. Das als O2 beschriebene Sauerstoff-Atom steht dabei in *para*-Stellung zur Nitro- bzw. Carbomethoxygruppe, das O1 befindet sich entsprechend in *meta*-Position. Ebenfalls sind die NPA-Ladungen der drei Addukt-Komplexe in Tabelle 4.13 bis 4.15 zu finden.

Wie bereits bei den freien Catecholen fällt auch hier die Ähnlichkeit des Nitrocatechol- und des Carbomethoxycatechol-Addukt-Komplexes auf, während sich der Brenzcatechin-Komplex von den beiden anderen gravierend unterscheidet. Das HOMO der substituierten Catechol-Addukte ist sowohl im Alpha- wie auch im Beta-Spin ein π -Orbital des aromatischen Ringes, welches jedoch in Bezug auf das Kupfer-Atom anti-bindend ist. Dabei ist der Ladungsbeitrag des *meta*-stehenden O1 grösser als der des O2 an *para*-Position. Das LUMO ist im Alpha-Spin im NCat-Addukt als auch im CMCat-Addukt ein π^* -Orbital,

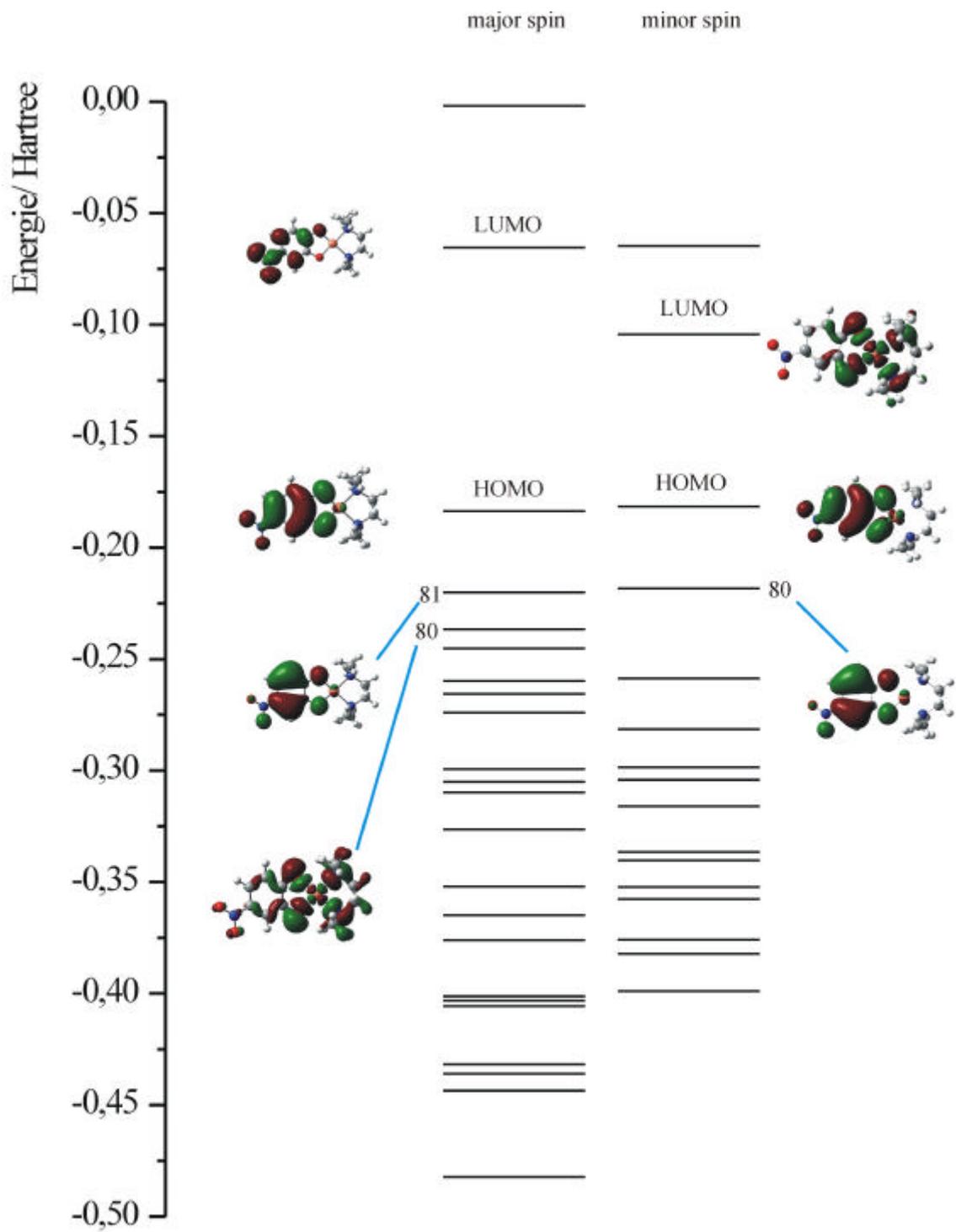


Abb. 4.4: MO-Schema von [Cu(tmeda)(NCat)] mit Darstellung der Grenzorbitale für major- und minor-Spin

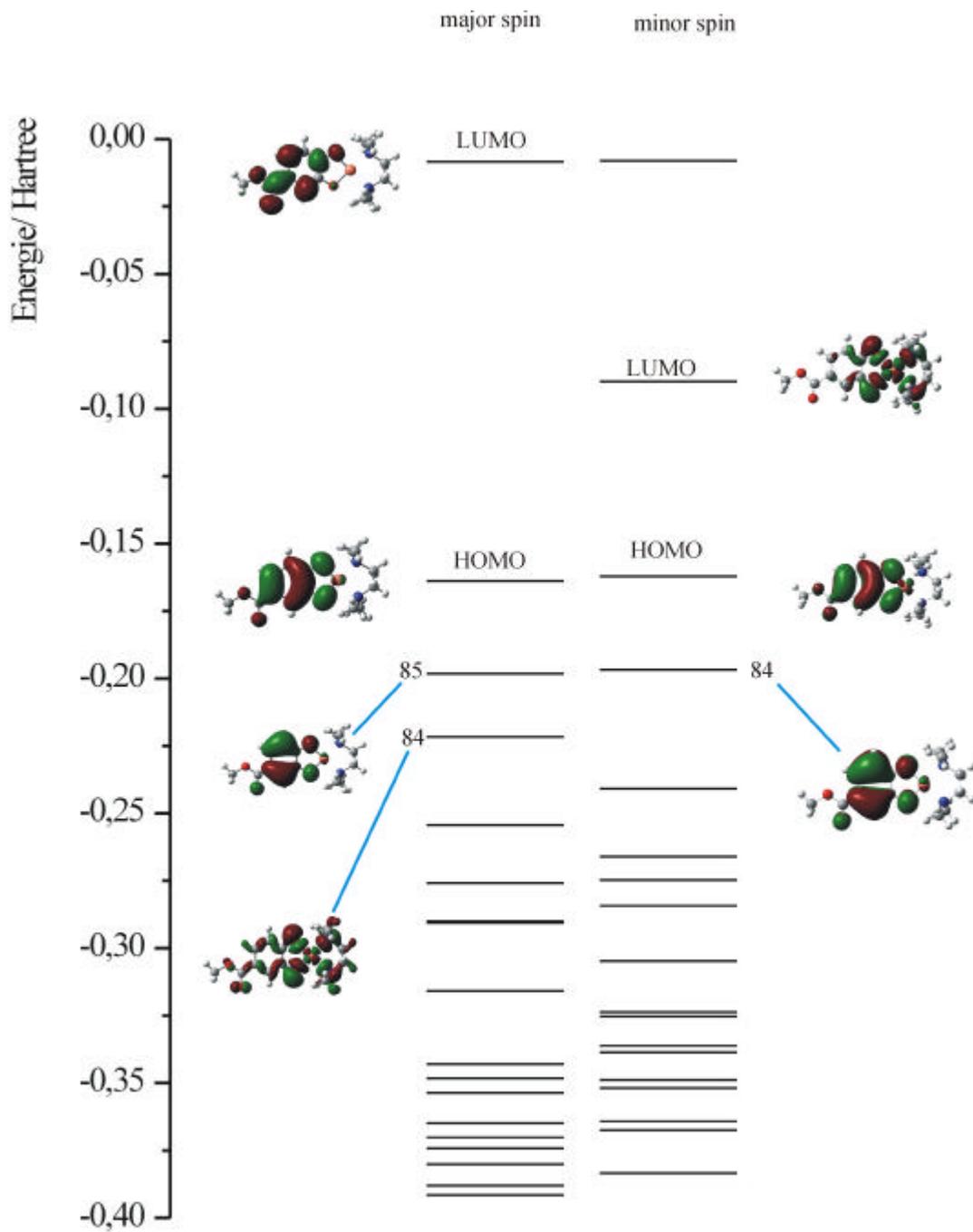


Abb. 4.5: MO-Schema von [Cu(tmeda)(CMCat)] mit Darstellung der Grenzorbitale für major- und minor-Spin

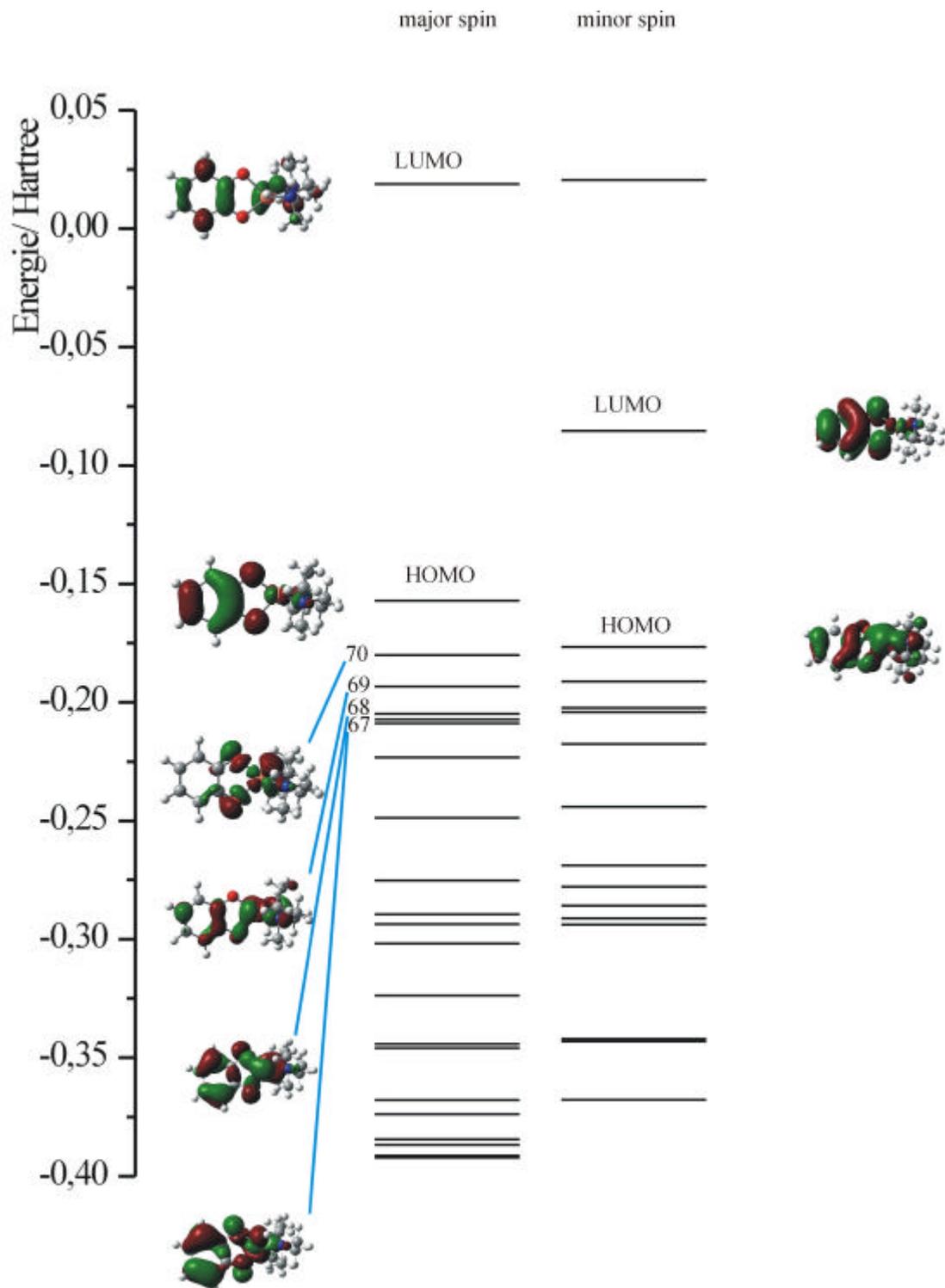


Abb. 4.6: MO-Schema von [Cu(tmeda)(Cat)] mit Darstellung der Grenzorbitale für major- und minor-Spin

während das LUMO im Beta-Spin Cu- d_{xy} -Charakter besitzt. Ebenso weisen die Addukte [Cu(tmeda)(NCat)] und [Cu(tmeda)(CMCat)] beide eine quadratisch-planare Koordinationssphäre um das Kupfer-Atom auf, wobei die beiden Sauerstoff-Atome sowie die beiden Stickstoff-Atome des Liganden tmeda die vier Ecken bilden. Hingegen ist das Brenzcatechin-Addukt [Cu(tmeda)(Cat)] tetraedrisch koordiniert. Das HOMO des Alpha-Spins ist hier auch wie in den anderen beiden Addukt-Komplexen ein π -Orbital des aromatischen Ringes des Catechols; das LUMO entsprechend ein π^* -Orbital. Im Beta-Spin ist jedoch ein entscheidender Unterschied zu beobachten: Das LUMO ist hier ein π -Orbital, während das HOMO ein gemischtes Orbital aus Kupfer- d_{xz} - und Catechol- π -Anteilen ist. Während also in den Catechol-Addukten von NCat und CMCat das LUMO des Beta-Spins noch ein Kupfer-Orbital, das HOMO hingegen ein Catechol- π -Orbital ist, sind die Verhältnisse im Brenzcatechin-Addukt umgedreht: Das LUMO des Beta-Spins ist ein Catechol- π -Orbital, während das HOMO bereits Kupfer-Anteile besitzt. Diese Beobachtung zusammen mit der oben beschriebenen Koordinationsänderung von quadratisch-planar zu tetraedrisch macht unzweifelhaft deutlich, dass in dem Komplex [Cu(tmeda)(Cat)] ein Cu(I) als Zentral-Atom mit koordiniertem Semichinon vorliegt, während es sich bei den anderen beiden Addukt um Cu(II) als Zentral-Atom mit gebundenem Catechol handelt! Die beiden Stickstoff-Atome des Liganden tmeda und ein Sauerstoff-Atom (O2) bilden dabei die dreieckige Grundfläche, während der zweite Sauerstoff (O1) die Spitze des Tetraeders bildet.

Die quantenelektronische-strukturellen Unterschiede spiegeln sich auch in den NPA-Ladungen wieder. Während in den beiden substituierten Catechol-Addukt-Komplexen [Cu(tmeda)(NCat)] und [Cu(tmeda)(CMCat)] der Wert für das zentrale Kupfer(II)-Atom bei 0,87838 bzw. 0,87551 liegt, ist im Brenzcatechin-Komplex [Cu(tmeda)(Cat)] ein Rückgang auf 0,51750 entsprechend der Aufnahme von einem Elektron auf nun fünf vollbesetzte d-Orbitale für Cu(I) zu beobachten. Bezüglich des aromatischen Ringes des koordinierten Catechols fällt auf, dass der Wert für den CMCat-Addukt-Komplex mit 0,20441 am kleinsten ist. Bereits im NCat-Addukt-Komplex ist die Ladung im aromatischen Ring herabgesetzt, was sich in dem Wert der NPA-Ladung von 0,33185 niederschlägt. Diese Absenkung der Ladung ist auf den elektronenziehenden Charakter der Nitro-Gruppe zurück zu führen, und ist bereits wie oben beschrieben auch im freien Catechol zu beobachten. Hingegen ist eine so starke Zunahme der NPA-Ladung für den aromatischen Ring des Brenzcatechins auf 0,45489 im Addukt-Komplex im freien Catechol nicht zu finden, und bestätigt somit nochmals, dass es

DFT-Rechnungen

Orbital	Label	Energie [Hartree]	major spin					
			Cu-d	O1	O2	NO ₂	Ring	N (tmeda)
π_{Catechol} LUMO	83	-0,06532	0,04	0	3,15	71,87	23,74	0,02
π_{Catechol} HOMO	82	-0,18326	1,06	20,98	15,37	6,40	37,90	0,19
π^*_{Catechol}	81	-0,21989	1,27	10,27	12,54	4,61	69,95	0,030
$\sigma^* \text{O}(\pi_{\text{h}}) d_{xy}$	80	-0,23734	23,53	21,98	19,09	1,01	5,10	22,40
$\text{O}(p_y) d_{xz}$	76	-0,27414	3,37	22,42	20,12	5,98	37,99	2,21
$\pi \text{O}(\pi_v) d_{xz}$	75	-0,29941	7,73	17,65	9,88	5,19	38,99	12,51
$\text{O}(p_y)$	74	-0,30514	1,84	17,20	13,44	1,46	14,15	36,29
$\pi_{\text{Catechol}} d_{yz}$	73	-0,30980	15,39	19,93	32,75	1,09	19,81	0,85
$\text{N}(p) d_z^2$	72	-0,32695	17,66	1,49	1,45	0,05	1,89	41,12
$\sigma^*_{\text{Catechol}} d_z^2$	71	-0,35235	31,28	8,09	4,05	2,20	40,20	1,89
$\sigma^*_{\text{Catechol}} d\sigma$	70	-0,36229	49,68	0,80	13,68	1,04	25,35	1,36
$\pi^*_{\text{Catechol}} d_{xz}$	69	-0,36557	73,58	1,36	1,05	1,22	15,23	0,74
$\sigma^*_{\text{Catechol}} d_x^2 - d_y^2$	68	-0,37505	28,25	10,55	7,95	3,37	33,71	1,85
d_{yz}	67	-0,37683	85,33	3,06	2,76	0,07	1,23	1,60
$d\sigma$	66	-0,38819	58,37	2,31	1,93	2,09	20,79	3,63
$\pi_{\text{Catechol}} d_{xz}/d_{yz}$	64	-0,40159	28,47	6,54	6,82	2,78	26,38	2,73
d_{xy}	56	-0,43622	20,73	9,73	6,42	14,14	37,83	1,60

Tabelle 4.7: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(NCat)] (major spin)

Orbital	Label	Energie [Hartree]	minor spin					
			Cu-d	O1	O2	NO ₂	Ring	N (tmeda)
Cu- d_{xy} LUMO	82	-0,06476	49,22	11,46	10,88	0,30	5,24	16,64
π_{Catechol} HOMO	81	-0,10437	1,47	21,44	15,71	5,58	37,51	0,12
π_{Catechol}	80	-0,18159	1,74	10,83	13,51	4,50	67,91	0,03
NO ₂ O _p lown pair	79	-0,21829	0,20	2,15	1,77	76,23	15,97	0,31
Cu-O σ	78	-0,25864	3,09	23,10	14,61	13,33	34,19	3,11

Tabelle 4.8. Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(NCat)] (minor spin)

DFT-Rechnungen

Orbital	Label	Energie [Hartree]	major spin					
			Cu-d	O1	O2	COOMe	Ring	N (tmeda)
π_{Catechol} LUMO	87	-0,00841	0,05	0,21	3,19	40,25	48,42	0,17
π_{Catechol} HOMO	86	-0,16383	0,95	19,85	16,11	4,50	39,27	0,20
π_{Catechol}	85	-0,19823	1,15	10,73	11,48	4,01	70,51	0,03
σ^* O(π_h) d_{xy}	84	-0,22161	21,71	22,80	21,38	2,63	5,97	18,90
O(π_h)	82	-0,25438	2,87	22,25	21,65	0,87	40,72	2,34
π O(π_v) d_{xz}	80	-0,27583	5,56	13,69	11,70	12,49	50,82	2,23
π O(π_v) d_{yz}	79	-0,29001	12,68	25,19	29,74	1,18	15,92	3,58
O(π_h) d_{xy}	78	-0,29062	4,09	15,73	12,41	0,37	6,35	43,90
d_z^2	76	-0,31588	17,94	1,25	1,35	9,71	2,48	35,99
d_z^2	74	-0,34301	34,45	2,55	15,78	5,97	30,99	1,38
d_z^2/d_{xz}	73	-0,34831	59,84	2,48	3,58	9,56	15,23	0,85
d_σ	72	-0,35367	42,21	8,52	0,87	12,62	26,32	1,06
d_{yz} O(π_v)	71	-0,36491	87,31	2,40	2,45	0,14	0,98	1,46
d_{xz}	70	-0,37015	24,63	0,91	1,75	64,08	7,48	0,19
d_σ	69	-0,37421	65,80	1,23	1,41	2,17	15,38	4,83
d_{xy}	68	-0,38011	18,62	7,08	5,59	17,72	30,97	2,19
d_{xz}	67	-0,38809	35,93	8,96	10,22	7,95	21,83	1,14
$d_x^2 - d_y^2$	65	-0,39153	17,68	2,16	2,63	18,15	13,18	6,22

Tabelle 4.9: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(CMCat)] (major spin)

Orbital	Label	Energie [Hartree]	minor spin					
			Cu-d	O1	O2	COOMe	Ring	N (tmeda)
Cu- d_{xy} LUMO	86	-0,08981	48,49	11,63	10,87	0,28	6,13	15,78
π_{Catechol} HOMO	85	-0,16215	1,74	20,12	15,94	4,42	38,21	0,22
π_{Catechol}	84	-0,19680	1,56	11,34	12,44	3,94	68,77	0,03
COOMe O _p low pair	83	-0,24088	0,25	0,41	1,39	81,94	14,95	0,21
Cu-O σ	82	-0,26605	3,05	24,41	18,98	2,50	38,05	3,19

Tabelle 4.10. Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(meda)(CMCat)] (minor spin)

DFT-Rechnungen

Orbital	Label	Energie [Hartree]	major spin				
			Cu-d	O1	O2	Ring	N (tmeda)
π^*_{Catechol} LUMO	72	0,01872	0,08	0,16	0,09	15,91	0,70
π^*_{Catechol} HOMO	71	-0,15709	14,72	18,00	17,85	39,78	5,91
σ^* O(π_h) d_{xy}	70	-0,18002	62,65	9,80	13,62	5,20	1,62
d_{xz}	69	-0,19328	53,89	0,15	4,11	12,37	21,00
d_{xz}	68	-0,20485	57,58	8,04	5,99	18,19	2,67
d_σ	67	-0,20727	53,47	8,19	6,19	25,52	1,83
$d_{x^2-y^2}$	66	-0,20891	83,41	1,98	2,16	4,64	2,81
d_{yz} - π^*_{Catechol}	65	-0,22322	65,25	1,53	1,16	29,29	0,18
p_σ - d_{xz}	64	-0,24867	25,92	12,61	18,73	30,14	1,88
p_σ - d_{xy}	63	-0,27530	23,08	29,93	23,67	13,66	4,17
N	62	-0,28951	21,92	2,04	1,29	8,17	43,59
N	61	-0,29370	11,06	4,24	0,67	5,30	44,24
π_v^*	60	-0,30183	11,53	5,96	13,97	56,48	8,05
π_{Catechol} - π_v	59	-0,32382	2,71	36,96	31,76	25,59	0,16

Tabelle 4.11: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(Cat)] (major spin)

Órbital	Label	Energie [Hartree]	minor spin				
			Cu-d	O1	O2	Ring	N (tmeda)
π_{Catechol} LUMO	71	-0,08538	13,25	19,41	18,10	41,32	3,98
Cu- d_{xz} HOMO	70	-0,17665	61,39	1,69	3,89	9,93	14,71
Cu-d	69	-0,19116	62,95	8,61	13,32	5,64	2,40
Cu-d π_{Catechol}	68	-0,20230	24,64	11,76	11,44	50,26	0,85
Cu-d π_{Catechol}	67	-0,20418	60,58	8,89	5,69	11,46	3,23

Tabelle 4.12: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(Cat)] (minor spin)

sich hier nicht mehr um koordiniertes Catechol, sondern um ein gebundenes Semichinon handelt, das ein Elektron an das Kupferatom abgegeben hat, welches somit von Cu(II) zu Cu(I) übergegangen ist. Ausserdem spiegeln die NPA-Ladungen in den Addukt-Komplexen, wie schon in den freien Catecholen, auch den Einfluss der Nitro- bzw. Carbomethoxy-Gruppe auf die Sauerstoff-Atome des Catechols wieder. Die NPA-Ladung des sich in in *para*-Stellung zur Nitro-Gruppe befindlichen Sauerstoffs ist gegenüber dem in *meta*-Stellung leicht erhöht, was den stärkeren Einfluss der elektronenziehenden Nitro-Gruppe gegenüber der *para*-Stellung verdeutlicht. Wie in den unkoordinierten Catecholen weist auch in den Catechol-Addukt-Komplexen die Nitro-Gruppe im Vergleich zur COOMe-Gruppe eine wesentlich höhere Ladung auf, da hier der –M-Effekt wesentlich stärker ausgeprägt ist. Die Stickstoff-Atome des Liganden tmeda bleiben fast unbeeinflusst vom Charakter des koordinierten Substrates. Der Unterschied der NPA-Ladungen des NCat- bzw. CMCat-Komplexes sind nur minimal, beide weisen jedoch einen grösseren Unterschied zum Cat-Komplex auf. Es ist bei der Betrachtung jedoch zu berücksichtigen, dass es sich im Falle des Cat-Komplexes um

Gruppe	NPA-Ladung
Cu	0,87838
O1	-0,35872
O2	-0,35833
NO ₂	-0,19260
aromatischer Ring	0,33185
N (tmeda)	-0,26124/ -0,26529

Tabelle 4.13: NPA-Ladungen von [Cu(tmeda)(NCat)]

Gruppe	NPA-Ladung
Cu	0,87551
O1	-0,36035
O2	-0,36450
COOMe	-0,04251
aromatischer Ring	0,20441
N (tmeda)	-0,26446/ -0,26756

Tabelle 4.14: NPA-Ladungen von [Cu(tmeda)(CMCat)]

DFT-Rechnungen

Gruppe	NPA-Ladung
Cu	0,51750
O	-0,25330
O	-0,26457
aromatischer Ring	0,45487
N (tmeda)	-0,30278/ -0,30401

Tabelle 4.15: NPA-Ladungen von [Cu(tmeda)(Cat)]

Cu(I) als Zentral-Atom handelt, sich somit im Vergleich zu den Cu(II)-haltigen Komplexen auch die Ladung an den koordinierenden Stickstoff-Atomen des tmeda durch Mischung der Orbitale erhöhen wird. Wichtig ist ferner die Beobachtung, dass in den Addukten der substituierten Catechole NCat und CMCat das HOMO-1 ebenfalls ein Catechol- π -Orbital ist, das HOMO-1 des Cat-Adduktes hingegen ein Cu- d_{xy} -Orbital ist. Die entsprechenden Catechol- π -Orbitale (67, 68) befinden sich im Cat-Addukt bei niedrigerer Energie, sind aber im Vergleich zum Orbital des NCat- und CMCat-Adduktes stark mit Cu-d-Anteilen gemischt. In allen drei Addukten ähnlich ist das HOMO-2. Es besitzt überwiegend Cu-d-Charakter, lediglich die Geometrie der beteiligten Cu-d-Orbitale ist auf Grund der unterschiedlichen Koordinationssphäre unterschiedlich. In den Addukten [Cu(tmeda)(NCat)] und [Cu(tmeda)(CMCat)] handelt es sich um Cu- d_{xy} -Orbitale, während im [Cu(tmeda)(Cat)] das Cu- d_{xz} -Orbital wichtig ist. Obwohl also die elektronische Struktur des Nitro- und des Carbomethoxycatchol-Adduktes prinzipiell identisch ist, lässt sich bereits hier die Tendenz des vereinfachten Elektronenüberganges vom Catechol zum Kupfer beobachten. Das LUMO des Beta-Spins besitzt wie beschrieben in beiden Fällen Cu-d-Charakter. Während jedoch im Nitrocatechol-Addukt der energetische Unterschied zwischen dem LUMO des Beta- und dem HOMO des Alpha-Spins 2,13 eV beträgt, ist diese Differenz bereits im Carbomethoxycatechol-Addukt auf 2,06 eV abgesenkt. Dies bedeutet, dass es leichter ist, ein Elektron vom HOMO des Alpha-Spins, welches ein Catechol-Orbital ist, in das LUMO des Beta-Spins zu verschieben, welches ein Kupfer-Orbital ist, und so als Zentralatom Cu(I) und als koordiniertes Substrat Semichinon zu erhalten. Bei noch weniger stark ziehenden Substituenten wird dieser Unterschied immer geringer, bis schließlich wie im Falle des Brenzcatechin-Adduktes ein Elektron vom Catechol auf das Kupfer übergeht, und wie oben beschrieben das HOMO des Beta-Spins somit ein Kupfer-Orbital, und das entsprechende

LUMO ein Catechol- π -Orbital wird, sich die Verhältnisse also gegenüber den anderen beiden Addukt-Komplexen mit Cu(II) als Zentralatom und Catechol als Substrat umdrehen.

Das theoretisch ermittelte Ergebnis des Elektronenüberganges vom Substrat zum Kupfer-Zentralatom und dem somit generierten Semichinon mit Cu(I) als Zentralatom, deckt sich gut mit den experimentellen Beobachtungen, als dass es nicht möglich war Catechol-Addukt-Komplexe mit Brenzcatechin als Substrat herzustellen. Die elektronenziehende Gruppe, d.h. in den diskutierten Fällen die Nitro- bzw. Carbomethoxy-Gruppe ist dabei von entscheidender Bedeutung für die Stabilität des Addukt-Komplexes, da nur so die wichtige Rückbindung vom Kupfer zum Catechol ausgebildet werden kann [Ple00]. Dabei zeigt sich auch, dass Nitrocatechol eine wesentlich höhere Bindungsaffinität als das Carbomethoxycatechol besitzt, was in Übereinstimmung mit dem grösseren Einfluss der Nitro-Gruppe auf die koordinierenden Sauerstoff-Atome gegenüber der Carbomethoxy-Gruppe steht, und in der Betrachtung der elektronischen Struktur der freien Catechole sehr gut zum Ausdruck kam. Ebenfalls lässt sich so die Tatsache begründen, warum es so schwierig bis unmöglich war von den CMCat-Addukten Raman-Spektren aufzunehmen (siehe Kapitel VI.). Auf Grund der verringerten Distanz zwischen dem LUMO des Beta-Spins und dem HOMO des Alpha-Spins liegen hier bereits zu sehr geringen Anteilen Cu(I)-Komplexe vor, die eine starke Fluoreszenz im Raman-Spektrum hervorrufen und somit keine verwertbare Aussage mehr zulassen.

IV.III. Schwingungsfrequenz-Analyse der Catechole *p*-Nitrocatechol, Carbomethoxycatechol und Brenzcatechin

Neben der oben dargestellten elektronischen Struktur wurden auch theoretische Schwingungsspektren der verschiedenen Catechole berechnet. Für die substituierten Catechole NCat und CMCat wurden dabei sowohl die Spektren für das deprotonierte Dianion als auch die für die Catechole mit unveränderten OH-Gruppen berechnet. Diese sollen im Folgenden jeweils mit den experimentellen Spektren des jeweiligen Catechols sowie dessen Dinatriumsalzes verglichen werden. Außerdem sollen zusätzlich die berechneten sowie experimentellen Spektren des Brenzcatechins einander gegenüber gestellt werden.

Als erstes sollen hier sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Spektren des Brenzcatechins dargestellt und analysiert werden, da in diesem Falle keine zusätzlichen Schwingungen eines weiteren Substituenten existieren, die die Interpretation des Spektrums merklich erschweren, wie es vor allem beim Nitro- und eingeschränkt auch beim Carbomethoxycatechol zu beobachten ist.

In Abb. 4.7. und Abb. 4.8. ist das experimentelle IR- bzw. Raman-Spektrum dem theoretisch berechneten Spektrum gegenüber gestellt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass das experimentelle IR-Spektrum wesentlich komplexer erscheint als das theoretisch ermittelte, während die Raman-Spektren eine starke Ähnlichkeit aufweisen. Bei genauerer Analyse lassen sich jedoch in bei beiden experimentellen Spektren grosse Übereinstimmungen mit den berechneten Spektren feststellen und nur wenige Banden in den experimentellen Spektren sind nicht auch in den theoretischen Spektren zu finden. Speziell bezüglich der IR-Spektren lässt sich jedoch feststellen, dass im experimentellen Spektrum mehrere Banden gegenüber dem theoretischen aufgespalten und wesentlich breiter sind. Auch die Intensitätsverhältnisse sind in den experimentellen und theoretischen Spektren oft unterschiedlich. So ist zum Beispiel die Bande, die im theoretischen IR-Spektrum bei 775 cm^{-1} zu finden ist, im experimentellen aufgespalten in drei Banden bei 742 , 756 und 768 cm^{-1} . Weiterhin lässt sich feststellen, dass im experimentellen IR-Spektrum die beiden Banden bei 1040 und 1095 cm^{-1} nahezu gleiche Intensität aufweisen, im theoretischen Spektrum jedoch die Bande bei 1046 cm^{-1} von wesentlich geringerer Intensität gegenüber derjenigen bei 1096 cm^{-1} ist. Außerdem ist im berechneten Spektrum eine sehr intensive Bande bei 1655 cm^{-1} zu erkennen, die im experimentellen Raman-Spektrum auf 1622 cm^{-1} verschoben ist und wesentlich

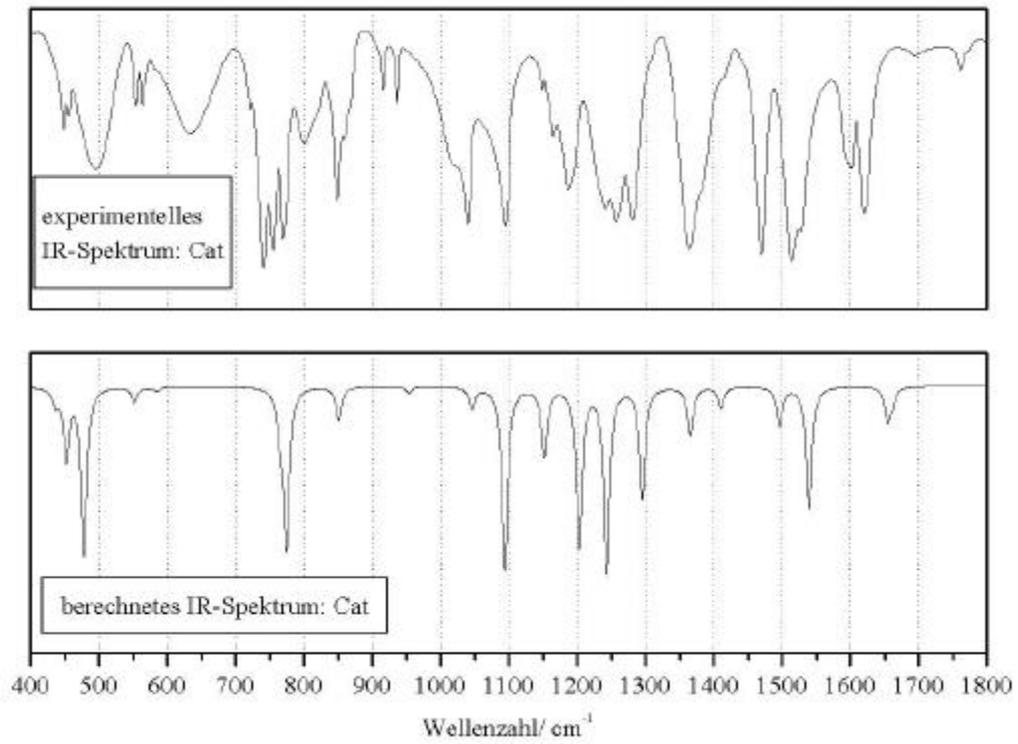


Abb. 4.7: Experimentelles sowie berechnetes IR-Spektrum von Cat

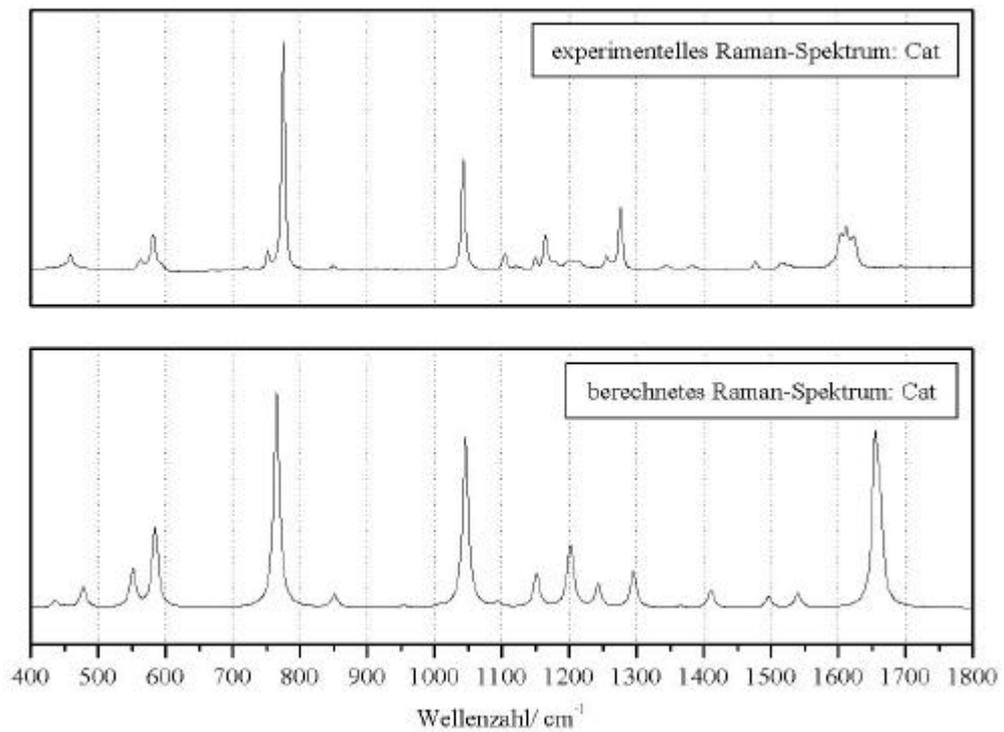


Abb. 4.8: Experimentelles sowie berechnetes Raman-Spektrum von Cat

DFT-Rechnungen

IR Cat _{exp.}	IR Cat _{calc.}	Raman Cat _{exp.}	Raman Cat _{calc.}	Art
448	452			CC _{out of plane}
497	478	459	478	OH _{out of plane}
554/ 564	552	564	552	CC _{Deform.}
/	584	582	586	Atmungsschwingung
634	/	/	/	/
742/ 756/ 768	775	775	766	Atmungsschwingung
801	/	/	/	/
849	851	849	851	CC/ CO _{asym}
916	/	/	/	/
936	954	/	/	CH _{out of plane}
1016 (sh)	/	/	/	/
1040	1046	1043	1046	CC/ CH
1095	1094	1104	1094	OH ¹ / CC/ CH
1149	1152	1150	1152	OH ¹⁺² / CC/ CH
1165	/	1165	/	/
1185	1203	1202	1203	OH ² / CC/ CH
1242	/	1256	1243	CO _{asym} / CC/ CH
1281	1298	1277	1298	CO _{sym} / CH/ CC
/	/	1346	/	/
1364	1366	/	1366	OH ¹⁺² / CC/ CH
1416 (sh)	1411	1382	1411	CO _{sym} /OH/ CC/ CH
1470	1496	1477	1497	CC/ CH/ OH
1514	1540	1518	1540	CO _{sym} / CC/ CH
1527	/	/	/	/
1597	/	/	/	/
/	/	1612	/	/
1620	1655	1622	1655	CC/ CH/ CO _{asym} / OH
1694	/	/	/	/
1762	/	/	/	/

Tabelle 4.16: Schwingungsanalyse der experimentellen und berechneten Daten von Cat

weniger intensiv ausgeprägt ist. Weiterhin ist bei der Zuordnung der Schwingungsart zu erkennen, dass alle Schwingungen gemischt sind. Die Atmungsschwingung des aromatischen Ringes ist hier bei 586 und 760 cm^{-1} lokalisiert, während die Schwingungen, bei denen nur eine der beiden OH-Gruppen beteiligt ist, bei 1094 und 1203 cm^{-1} zu finden sind. Die Schwingungen, bei denen beide OH-Gruppen einen Anteil aufweisen, liegen bei 1152 und 1360 cm^{-1} . Die symmetrische CO-Mode ist ebenfalls an mehreren Schwingungen unterschiedlicher Lage beteiligt. Die entsprechenden Banden liegen bei 1298, 1411 und 1540 cm^{-1} , sind jedoch immer stark gemischt mit CC- und CH-Schwingungen. Die antisymmetrische CO-Mode ist ebenfalls auf mehrere Banden bei 851, 1243 und 1655 cm^{-1} verteilt.

Die Schwingungsanalyse des unsubstituierten **Brenzcatechin** zeigt somit eine grosse Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem Spektrum, wobei sich der Vergleich jedoch auf das „normale“ Catechol, d.h. mit unveränderten OH-Gruppen beschränkt. Bei der sich nun anschließenden Schwingungsanalyse des Nitrocatechols und anschließend des Carbomethoxycatechols, sollen die experimentellen Spektren des „normalen“ Catechols sowie des entsprechenden Dinatriumsalzes mit den theoretischen Spektren des Catechols mit unveränderten OH-Gruppen sowie mit denen des zweifach-deprotonierten Catechol-Dianions verglichen werden. In Abb. 4.9 und 4.10 sind die experimentellen IR- und Raman-Spektren des **Nitrocatechols** und seines Dinatriumsalzes den theoretisch ermittelten Spektren des Nitrocatechols gegenüber gestellt. Als weiteres folgen in Abb. 4.11 und 4.12 die experimentellen Spektren für das Nitrocatechol und das Dinatriumsalz in Gegenüberstellung mit den theoretischen Spektren des Nitrocatechol-Dianions. Zur besseren Übersicht sind die Schwingungen nochmals in Tabelle 4.17 und 4.18 zusammengefasst.

Bei einem Vergleich der experimentellen IR- und Raman-Spektren des **Nitrocatechols** und seines Dinatriumsalzes mit den berechneten Schwingungsspektren des Nitrocatechols fällt auf, dass die Übereinstimmung im Vergleich zum unsubstituierten Brenzcatechin abgenommen hat, was zweifelsfrei an dem zusätzlichen Substituenten der Nitrogruppe liegt. Sowohl das experimentelle IR- als auch Raman-Spektrum ist im Vergleich zu dem jeweiligen berechneten wesentlich komplexer. Trotzdem ist bei der genaueren Analyse fast jeder experimentellen Bande auch eine theoretische zuzuordnen. Die Atmungsschwingungen des aromatischen Ringes sind bei 770 und 793 cm^{-1} zu finden, und sind damit verschoben im Vergleich zum

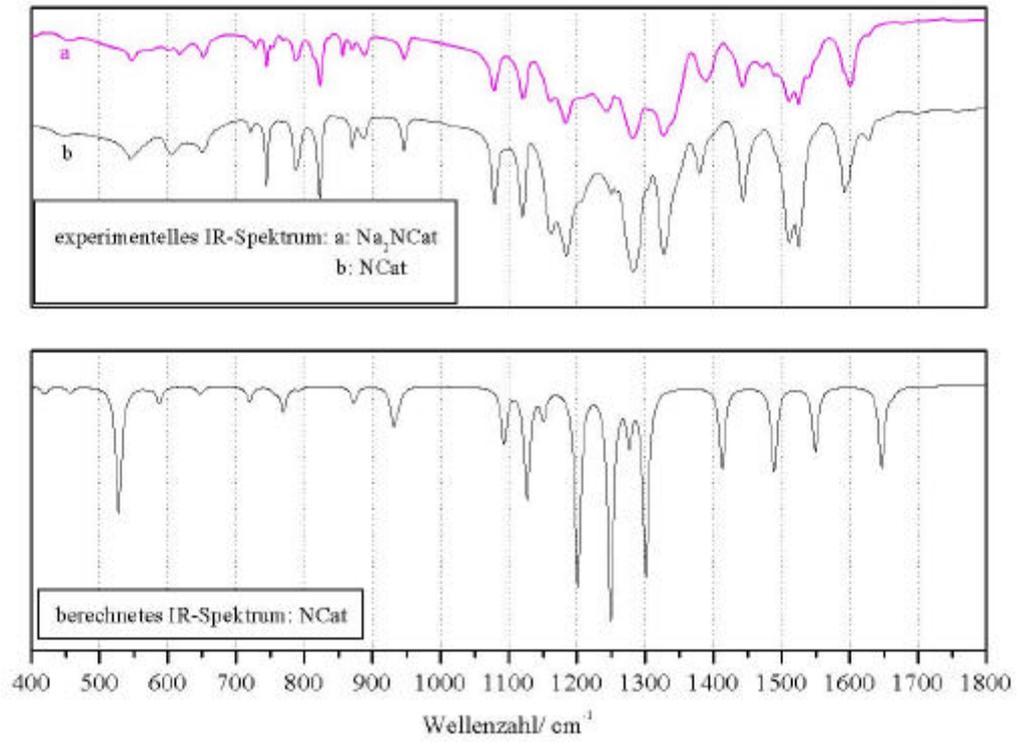


Abb. 4.9: Experimentelles IR-Spektrum Na_2NCat , NCat sowie berechnetes von NCat

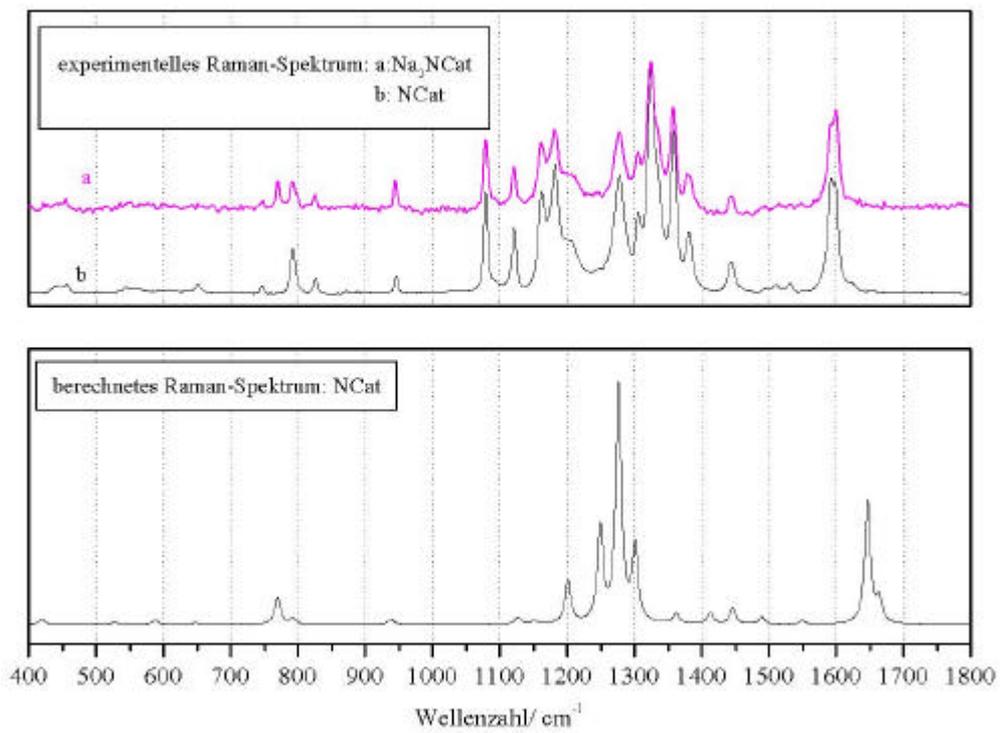


Abb. 4.10: Experimentelles Raman-Spektrum von Na_2NCat , NCat sowie berechnetes von NCat

DFT-Rechnungen

IR NCat _{exp.}	IR Na ₂ NCat _{exp.}	IR NCat _{calc.}	Raman NCat _{exp.}	Raman Na ₂ NCat _{exp.}	Raman NCat _{exp.}	Art
/	/	/	/	/	420	CC _{Deform.}
451	/	457	450	/	/	CH _{out of plane}
547	/	528	552	/	529	OH ^{para} out of plane
606	/	/	600	/	589	CC _{Deform.}
651	652	648	652		649	CC _{Deform.}
722	729	720	/	/	/	CC _{out of plane} / CH _{out of plane} / CN _{out of plane}
745	745	/	746	/	/	/
788	788	770	793	/	770	Atmungsschwingung
822	823	/	826	/	793	Atmungsschwingung
870	857	873	/	/	/	CH _{out of plane}
940	946	940	945	945	940	CC/ CH/ CO ^{meta}
1080	1080	1093	1079	1079	/	CC/ CH/ CO ^{meta+para}
1120	1121	1127	1121	1122	1125	CH/ CN/ OH ^{meta}
1162	1162	1151	1162	1162	/	CH/ OH ^{meta+para}
1184	1184	1201	1182/ 1206 (sh)	1182	1200	CH/ OH ^{para}
1251	1244	/	/	/	/	/
1282	1283	1250	1278	1278	1250	NO ₂ sym. /CO ^{para} /OH ^{meta} /CC/ CH
/	/	/	1306	1306	/	/
1327 (NO ₂ sym)	1327 (NO ₂ sym)	1277	1325 (NO ₂ sym)	1325 (NO ₂ sym)	1277	NO ₂ sym./ CO ^{para} / OH ^{meta} /CC/ CH
/	/	/	1359	1358	1301	CH/ CO _{sym}
1380	1381	/	1381	1379	1362	CC/ CH/ CO _{asym}
/	/	1413	/	/	1412	NO ₂ asym/ CC/ CH/ OH ^{para}
1444	1443	1489	1444	1442	1446	NO ₂ asym/ CC
/	/	/	/	/	1489	CC/ CH/ OH ^{para} / NO ₂ asym
1511/ 1525 (NO ₂ asym)	1511/ 1525 (NO ₂ asym)	1550	1510 (NO ₂ asym)	/	1550	CO _{sym} /CC/ CH
/	/	/	1531	/	/	/
1592	1600	1647	1593	1599	1647	CC/ CH
/		/	1624	/	1663	CC/ CH

Tabelle 4.17: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von NCat und Na₂NCat und der berechneten Daten von NCat

Brenzcatechin. Wie dort sind jedoch auch beim Nitrocatechol alle Schwingungen gemischt. Meistens handelt es sich dabei um Schwingungen der OH-Gruppen, die gemischt sind mit CC- und CH-Schwingungen des aromatischen Ringes. Auch die Nitroschwingungen weisen dieses Charakteristikum auf. Bezüglich der Nitroschwingungen sind jedoch Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen Spektren festzustellen. In den experimentellen Spektren liegt die symmetrische NO₂-Schwingung bei 1327 cm⁻¹, die antisymmetrische bei 1525 cm⁻¹, während in den theoretischen Spektren die symmetrische Nitroschwingung auf 1250 und 1277 cm⁻¹ sowie die antisymmetrische auf 1412 und 1446 cm⁻¹ berechnet wurde. Beide Moden der Nitroschwingung sind also in den theoretischen Spektren zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zu den experimentellen Spektren verschoben. CO-Streckschwingungen sind bei 1250 cm⁻¹ für die OH-Gruppe in *para*-Stellung, und bei 1277 cm⁻¹ für die OH-Gruppe in *meta*-Position zu finden, wobei beide mit der symmetrischen NO₂-Mode gemischt sind. Die symmetrische CO-Schwingung ist bei 1550 cm⁻¹ zu erkennen. Die antisymmetrische CO-Streckschwingung ist bei 1362 cm⁻¹ lokalisiert. Auch diese Schwingungen sind ebenfalls mit CC- und CH-Schwingungen des aromatischen Ringes gemischt.

Trotz der beschriebenen Unterschiede der Nitroschwingungen in den experimentellen und theoretischen Spektren weisen diese doch große Ähnlichkeit auf, wobei die Lage der Schwingungen in den theoretischen Spektren im Vergleich zur Lage in den experimentellen leicht zu kleineren bzw. größeren Wellenzahlen verschoben ist. Besonders offensichtlich wird das beim Vergleich der Raman-Spektren (Abb. 4.10). Die dominierende Bande liegt im experimentellen Spektrum bei 1323 cm⁻¹ und ist im berechneten Spektrum auf 1277 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Hingegen ist die Bande bei 1606 cm⁻¹ im experimentellen Spektrum auf 1647 cm⁻¹ im theoretischen Spektrum zu größeren Wellenzahlen verschoben, während die Bande bei ca. 950 cm⁻¹ sowohl im experimentellen wie auch theoretischen Spektrum nahezu unverändert bleibt. Insgesamt ist die Übereinstimmung jedoch sehr groß. Im Vergleich dazu weisen die theoretisch berechneten Spektren des **NCat-Dianions** (Abb. 4.11 und Abb. 4.12) eine wesentlich geringere Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren des Nitrocatechols und des Dinatriumsalzes auf. Jedoch sind auch hier fast alle Schwingungen gemischt. Im Vergleich zum theoretischen Spektrum des Nitrocatechols sind die Atmungsschwingungen im Spektrum des Dianions zu kleineren Wellenzahlen auf 614 und 701 cm⁻¹ verschoben. Die symmetrische CO-Streckschwingung ist hier bei 1408 cm⁻¹ lokalisiert, die antisymmetrische CO-Mode bei

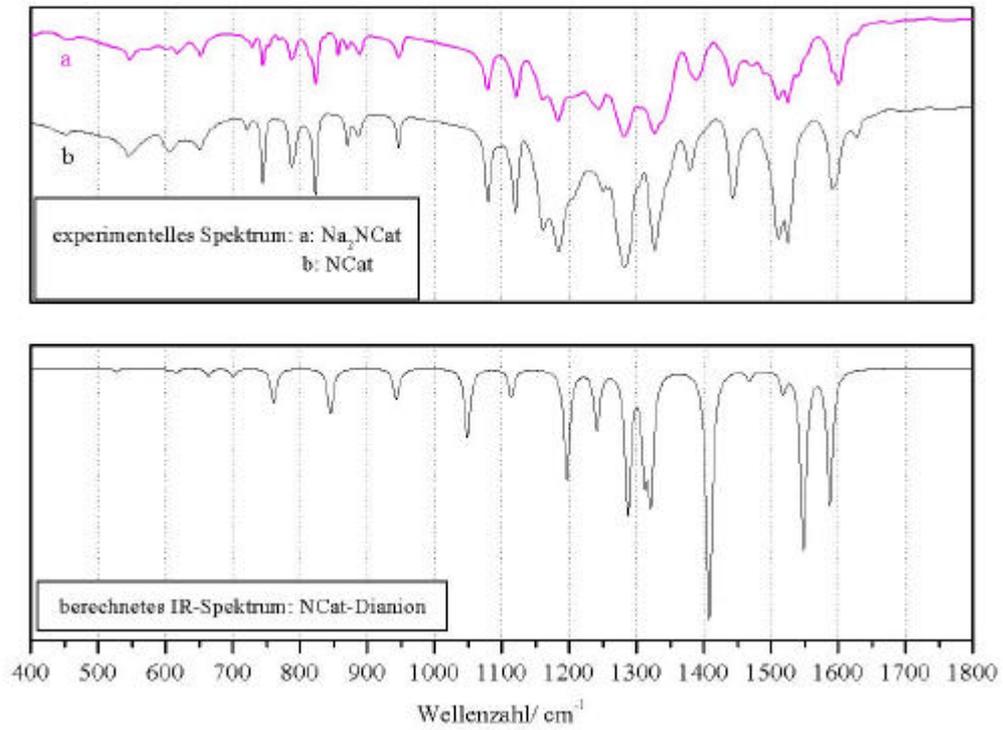


Abb. 4.11: Experimentelles IR-Spektrum von Na_2NCat , NCat sowie berechnetes des NCat-Dianion s

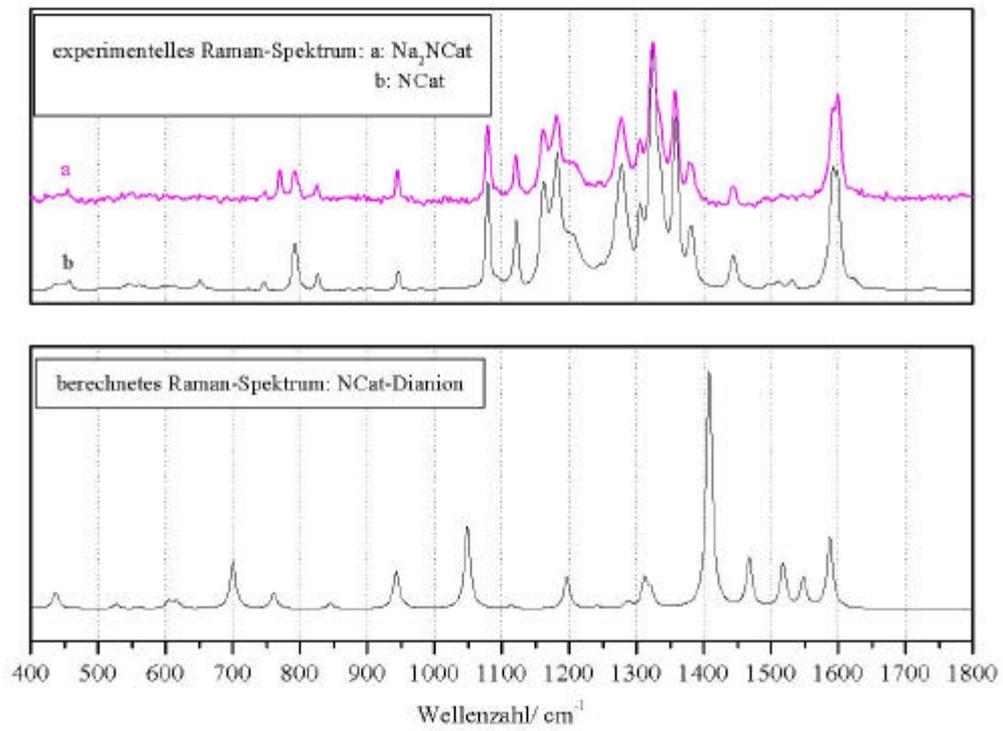


Abb. 4.12: Experimentelles Raman-Spektrum von Na_2NCat , NCat sowie berechnetes des NCat-Dianion s

DFT-Rechnungen

IR NCat _{exp.}	IR Na ₂ NCat _{exp.}	IR NCat ²⁻ _{calc.}	Raman NCat _{exp.}	Raman Na ₂ NCat _{exp.}	Raman NCat ²⁻ _{exp.}	Art
451	/	/	450	/	437	CC
547	/	527	552	/	527	CC
606	/	616	600	/	614	Atmungsschwingung
651	652	664	652	/	/	CC _{out of plane} / CH _{out of plane} / CN _{out of plane}
/	/	701	/	/	701	Atmungsschwingung/ NO ₂ sym
722	729	/	/	/	/	
745	745	760	746	/	761	CH _{out of plane} / CC
788	788	/	793	/	/	/
822	823	845	826	/	845	CH _{out of plane}
870	857	/	/	/	/	/
940	946	943	945	945	943	CC/ CH/NO ₂ asym
1080	1080	1049	1079	1079	1049	CC/ CH/ NO ₂ sym
1120	1121	1114	1121	1122		CC/ CH
1162	1162	/	1162	1162	/	/
1184	1184	1197	1182/ 1206 (sh)	1182	1197	CC/ CH
1251	1244	1242	/	/	/	NO ₂ asym/ CC/ CH
1282	1283	1288	1278	1278	1288	NO ₂ sym/ CC/ CH
/	/	1313	1306	1306	1314/ 1318	CC/ CH
1327 (NO ₂ sym)	1327 (NO ₂ sym)	1321	1325 (NO ₂ sym)	1325 (NO ₂ sym)	/	CC/ CH/ NO ₂ asym
/	/	/	1359	1358	/	/
1380	1381	/	1381	1379	/	/
/	/	1409	/	/	1408	CO _{sym} / CC/ CH/ CN/ NO ₂ sym
1444	1443	/	1444	1442	/	/
/	/	1468	/	/	1468	CO _{asym} / CC/ CH/ NO ₂ asym
1511/ 1525 (NO ₂ asym)	1511/ 1525 (NO ₂ asym)	1518	1510	/	1518	CO ^{para} / CC/ CH
/	/	/	1531	/	1548	CO ^{meta} / CC/ CH
1592	1600	1588	1593	1599	1588	CC/ CH/ CO ^{para}
/	/	/	1624	/	/	/

Tabelle 4.18: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von NCat und Na₂NCat und den berechneten Daten des NCat-Dianions NCat²⁻

1468 cm^{-1} . CO-Streckschwingungen, die nur aus einer der beiden OH-Gruppen resultieren würden, wie sie im den berechneten Nitrocatechol Spektren bei 1250 und 1277 cm^{-1} zu finden sind, treten in den berechneten Spektren des Nitrocatechol-Dianions entsprechend der Deprotonierung nicht auf. Auch die Lage der Nitroschwingungen verändert sich in den Spektren des Dianions. Die antisymmetrische NO_2 -Schwingung ist hier auf 1242 cm^{-1} berechnet worden, wobei auch Schwingungen bei 943 und 1468 cm^{-1} einen Anteil an antisymmetrischer Nitroschwingung aufweisen. Bei 1288 cm^{-1} ist die symmetrische NO_2 -Mode lokalisiert, wobei auch in diesem Fall Banden bei 1049 und 1408 cm^{-1} mit der symmetrischen Nitroschwingung gemischt sind. Mit der Lage der berechneten antisymmetrischen und symmetrischen Nitroschwingung unterscheidet sich das Nitrocatechol-Dianion signifikant von den experimentellen Daten des Nitrocatechols und seines Dinatriumsalzes sowie von den berechneten Spektren des Nitrocatechols. Auch liegt in den experimentellen sowie in den berechneten Spektren des Nitrocatechols und des Dinatriumsalzes die symmetrische NO_2 -Mode bei kleinerer Wellenlänge als die antisymmetrische, was jedoch wie beschrieben für das Nitrocatechol-Dianion umgekehrt berechnet wurde. Es lässt sich also sagen, dass die berechneten Spektren des Nitrocatechols sehr gut mit den experimentellen übereinstimmen, während bei denen des Nitrocatechol-Dianions eine wesentlich stärkere Abweichung zubeobachten ist. Dies lässt sich mit der erhöhten Elektronendichte an den beiden Sauerstoff-Atomen des Dianions und der damit verbundenen verringerten Elektronendichte an der Nitrogruppe im Vergleich zum Nitrocatechol erklären. Auch war es nicht möglich die Komplexität der experimentellen Spektren in den theoretischen Spektren wiederzugeben, obwohl wie beschrieben die grobe Form durchaus reproduziert werden konnte.

Neben Nitrocatechol wurden auch theoretische Spektren für **Carbomethoxycatechol** berechnet. In Abb. 4.13 und Abb. 4.14 sind die berechneten Spektren für das Carbomethoxycatechol den experimentellen Spektren des Carbomethoxycatechols sowie dessen Dinatriumsalzes gegenübergestellt; die entsprechenden Banden sind nochmals in Tabelle 4.19 zusammengefasst. Auch hier fällt wiederum auf, dass die experimentellen Spektren komplizierter sind als die berechneten Spektren, wobei wie im Falle des Nitrocatechols die größere Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem Spektrum beim den Raman-Spektren festzustellen ist.

Die Atmungsschwingungen des aromatischen Ringes sind bei 770 und 781 cm^{-1} zu finden, und sind damit fast unverschoben gegenüber dem berechneten Spektrum des Nitrocatechols,

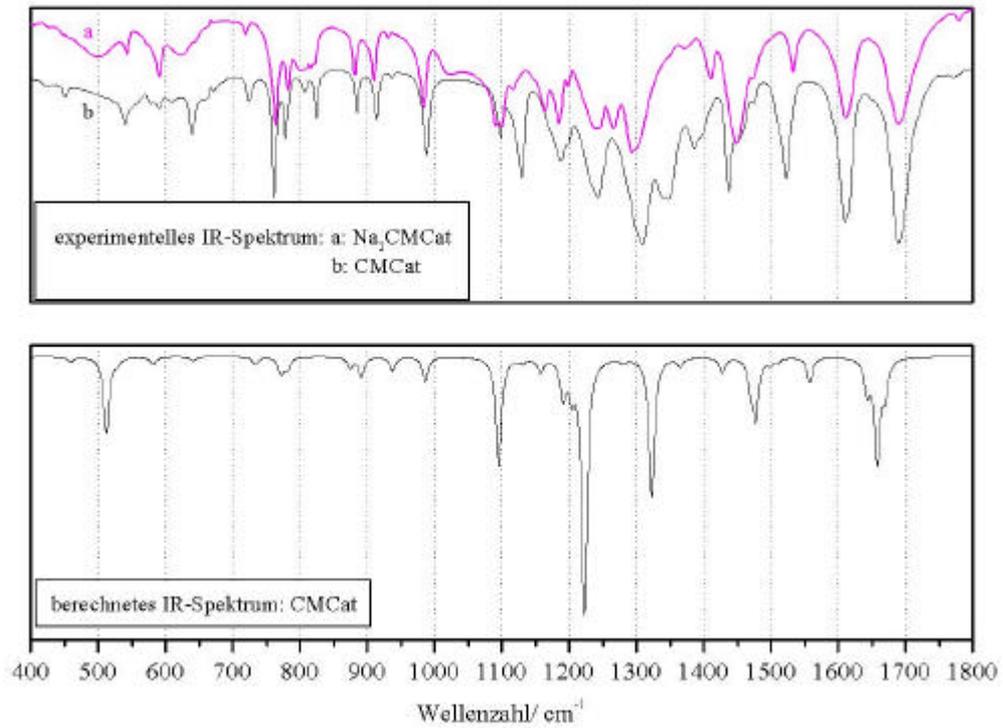


Abb. 4.13: Experimentelles IR-Spektrum von Na₂CMCat, CMCat sowie berechnetes von CMCat

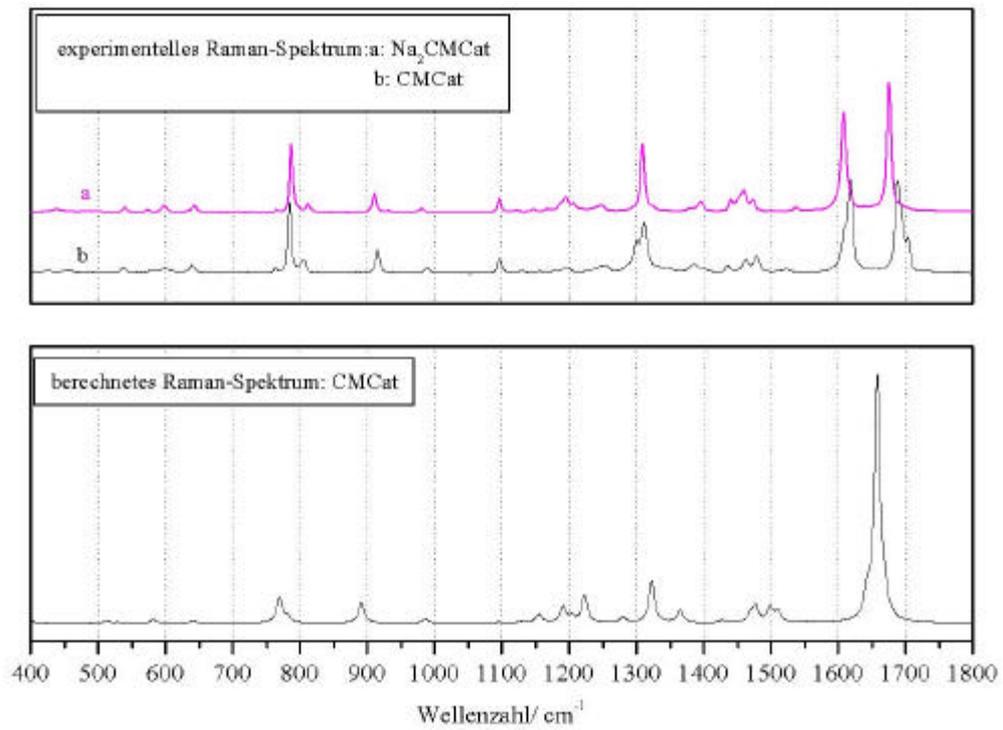


Abb.4.14: Experimentelles Raman-Spektrum von Na₂CMCat, CMCat sowie berechnetes von CMCat

DFT-Rechnungen

IR CMCat _{exp.}	IR Na ₂ CMCat _{exp.}	IR CMCat _{calc.}	Raman CMCat _{exp.}	Raman Na ₂ CMCat _{exp.}	Raman CMCat _{calc.}	Art
451	452	459	452	/	/	CH _{out of plane} / CC
540	543	513	538	540	513	OH ^{para}
590	591	582	598	598	582	CC
639	623	641	640	643	641	CC
724	720	734	/	/	/	CC
762	764	770	763	767	770	CO ^{para} / Atmungsschw./ COOMe
788	782	781	784	787	/	Atmungsschw./ CO _{sym}
807	/	/	806	812	/	/
824	818	/	/	/	/	/
885	881	875	/	/	/	CH _{out of plane}
914	910	891	916	911	/	CO _{asym} / CC/COOMe
936	931	938	/	/	/	CH _{out of plane}
988	984	986	989	/	986	O-CH ₃ / CC/ CH
1098	1092/ 1099	1095	1096	1097	1096	OH ^{meta} / CC/ CH
1129	1118	/	1129	1124	1131	OH ^{para+meta} / CC/ CH/ COOMe
1188	1185	1191	/	/	/	CH ₃
1197 (sh)	1199	1204	1198	1196	1203	OH ^{para} / CH
1243	1242	1223	1254	1248	1223	COOMe/OH ^{para+meta} /CC/ CH/ CO _{asym}
/	/	/	/	/	1280	CO ^{para} / OH ^{meta} / CC/ CH
/	/	/	/	1301	/	/
1309	1293	1323	1311	1309	1323	CC/ CH
1347	/	1365	/	/	1365	OH ^{para+meta} / CC/ CH/ CO _{sym}
1386	1371	/	1386	1396	/	/
1438	1448	1427	1438	1440	1428	OH ^{para} / CC/ CH
/	/	/	1462	1460/	/	/
1474	1476	1477	1479	1473	1477	CH ₃ / CH/ CC
1523	1533	/	1523	1537	1510	CH ₃
/	/	1557	/	/	1557	CC/ CH/ OH ^{para+meta}
1610	1611	1642 (sh)	1608 (sh) 1618	1608	1642 (sh)	C=O/ CC/ OH ^{para+meta}
1688	1689	1658 1668 (sh)	1689 1703 (sh)	1675	1658 1669 (sh)	C=O/ CC/ OH ^{meta}

Tabelle 4.19: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von CMCat, Na₂CMCat und den berechneten des CMCat

wobei beim Carbomethoxycatechol allerdings wesentlich stärkere Mischungen mit anderen Schwingungen zu erkennen sind. Die symmetrische CO-Streckschwingung liegt bei 1365 cm^{-1} , wobei jedoch auch Anteile der symmetrischen CO-Schwingungen in den Banden bei 781 und 916 cm^{-1} zu finden sind. Bei 1223 cm^{-1} liegt die antisymmetrische CO-Mode, wobei auch hier die Bande bei 911 cm^{-1} mit Anteilen der antisymmetrischen CO-Streckschwingung gemischt ist. Schwingungen der OH-Gruppen in *para*- und *meta*-Stellung sind mit fast allen anderen Schwingungen gemischt und finden sich somit im gesamten Spektrum wieder. Die Carbonylschwingung der COOMe-Gruppe, die charakteristisch für diesen Substituenten ist, ist in den beiden Banden bei 1642 und 1658 cm^{-1} wiedergegeben. Hier sind allerdings sehr große Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Schwingungsspektren festzustellen. Während in den experimentellen Spektren zwei Banden bei ca. 1610 und 1680 cm^{-1} mit nahezu gleicher Intensität zu erkennen sind, ist in den berechneten Spektren eine sehr intensive Bande bei 1658 cm^{-1} vorhanden, die von jeweils einer kleinen Schulter bei 1643 und 1668 cm^{-1} gesäumt wird. Auch fällt auf, dass in den experimentellen IR-Spektren die Bande bei 1250 cm^{-1} von geringerer Intensität ist als die Bande bei 1304 cm^{-1} , während im berechneten IR-Spektrum die Intensität der Bande bei 1223 cm^{-1} grösser ist als die der Bande bei 1323 cm^{-1} . Hingegen entspricht die Intensitätsverteilung im experimentellen Raman-Spektrum der berechneten Schwingungsspektren. Auch im Falle des Carbomethoxycatechols ist also wie beim Nitrocatechol eine recht grosse Übereinstimmung zwischen den berechneten Spektren der entsprechenden Catechole und den experimentell erhaltenen Spektren zu finden.

Wie beim Nitrocatechol wurden auch beim Carbomethoxycatechol außerdem Spektren des **CMCat-Dianions** berechnet. Diese sind den experimentellen Spektren in Abb.4.15 und Abb. 4.16 einander gegenübergestellt. Zusätzlich sind alle Banden der experimentellen sowie berechneten Spektren in Tabelle 4.20 zusammengefasst. Im Vergleich zu den berechneten Spektren des Carbomethoxycatechols fällt bei denen des Dianions die wesentlich grössere Abweichung zu den experimentell ermittelten Daten auf. Wie bei den Spektren des Nitrocatechol-Dianions ist dies auch hier auf die erhöhte Elektronendichte an den negativ geladenen Sauerstoff-Atomen und die damit verbundene verringerte Elektronendichte am aromatischen Ring und der Carbomethoxygruppe zurückzuführen.

Wie beim Nitrocatechol-Dianion sind auch beim Carbomethoxycatechol-Dianion die Atmungsschwingungen zu kleineren Wellenzahlen auf 616 und 726 cm^{-1} im Vergleich zum Catechol verschoben. Die symmetrische CO-Streckschwingung liegt bei 1387 cm^{-1} , die

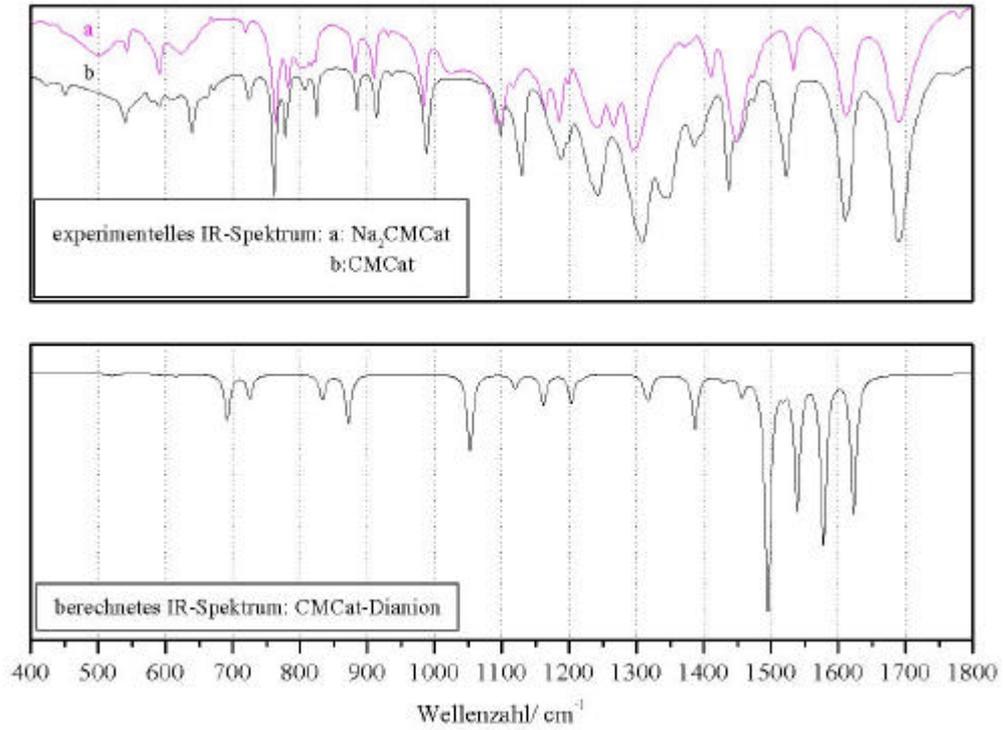


Abb. 4.15: Experimentelles IR-Spektrum von Na₂CMCat, CMCat sowie berechnetes des CMCat-Dianions

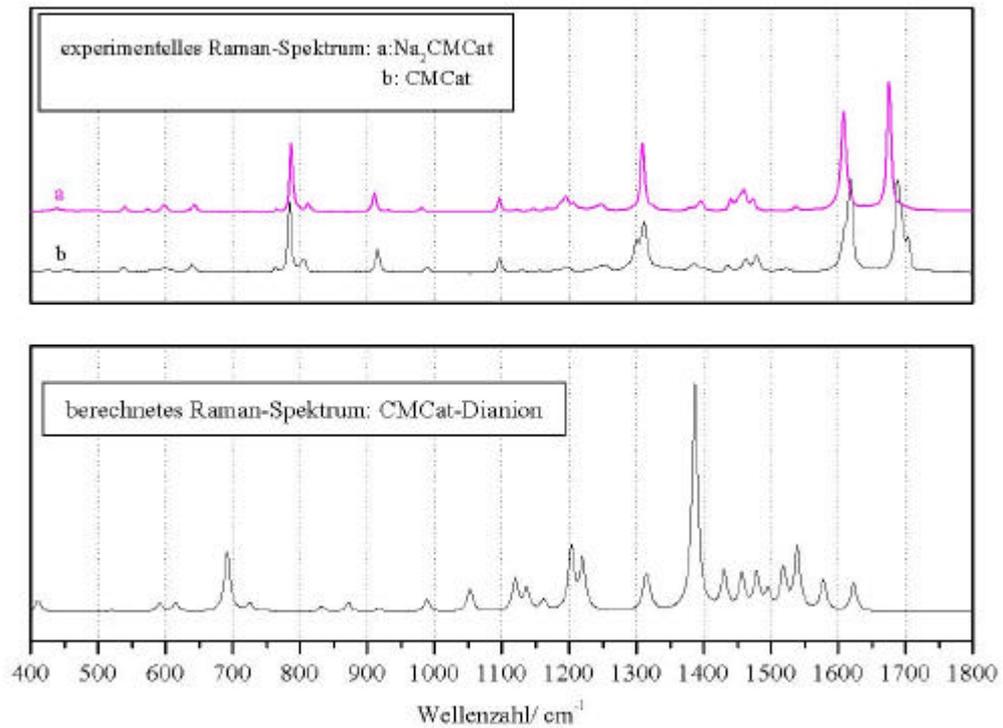


Abb. 4.16: Experimentelles Raman-Spektrum von Na₂CMCat, CMCat sowie berechnetes des CMCat-Dianions

DFT-Rechnungen

IR CMCat _{exp.}	IR Na ₂ CMCat _{exp.}	IR CMCat ²⁻ calc.	Raman CMCat _{exp.}	Raman Na ₂ CMCat _{exp.}	Raman CMCat ²⁻ calc.	Art
451	452	/	452	/	/	/
540	543	/	/	540	/	/
590	591	/	598	598	592	CC
/	/	/	/	/	616	Atmungsschw.
639	623	/	640	643	/	/
7	/	692	7	/	692	CH _{out of plane}
724	720	726	/	/	726	Atmungsschw.
762	764	/	763	767	/	/
788	782	/	774	787	/	/
807	/	/	806	812	/	/
824	818	834	/	/	834	CC/ CH _{out of plane}
885	881	872	/	/	872	CC/ CH
914	910	/	916	911	918	CH _{out of plane}
936	931	/	/	/	/	/
988	984	/	989	/	989	CC/ CH/ COOMe
/	/	1051	/	/	1051	O-CH ₃
1098	1092/ 1099	/	1096	1096	/	
1129	1118	1119	1124	/	1120	CC/ CH
1188	1185	/	/	/	/	/
1197	1199	1204	1198	1197	1204	CC/ CH
1243	1242	/	1254	1248	/	/
/	/	/	1301	1301	/	/
1309	1293	1317	1311	1309	1315	CC/ CH
1347	/	/	/	/	/	/
1386	1371	1387	1386	1396	1387	CO _{sym} / CC/ CH
1438	1448	1430	1438	1440	1430	CO _{asym} / CC/ CH
1448	1476	1457	/	1460	1457	CH ₃
1474	1476	/	1479	1473	1479	CH ₃
1523	1533	1495	1523	1537	1495	CO ^{para} / CC/ CH
/	/	1539	/	/	/	CO ^{meta} / CC/ CH
1608 (sh)	1611	1578	1610	1618	/	CC/ CH
1688	1689	1623	1689	1675	1623	C=O/ CO ^{para} / CC/ CH
1703	/	/	/	/	/	

Tabelle 4.20: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von CMCat, Na₂CMCat und den berechneten des CMCat-Dianions

antisymmetrische befindet sich bei 1430 cm^{-1} . In Analogie zu den berechneten Schwingungen des Nitrocatechols und des Dianions kann man auch hier feststellen, dass sich die Lage der symmetrischen und antisymmetrischen CO-Streckschwingung beim Carbomethoxycatechol-Dianion im Vergleich zum Carbomethoxycatechol umkehrt. Während bei den Dianionen des Nitrocatechols und Carbomethoxycatechols die antisymmetrische CO-Schwingung bei grösseren Wellenzahlen liegt, liegt bei den Catecholen die symmetrische Schwingung bei grösseren Wellenzahlen. Des Weiteren ist die Carbonylschwingung der COOMe-Gruppe bei 1623 cm^{-1} zu erkennen. Sie liegt damit hier bei kleineren Wellenzahlen als in den berechneten Spektren des Catechols. Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Spektren ist somit bei den berechneten Spektren des Catechols ungleich höher als bei denen des Dianions, was auch wie oben beschrieben beim Nitrocatechol der Fall ist, wobei sich aber auch bei den berechneten Schwingungen des Dianions noch eine recht ordentliche Übereinstimmung ermitteln ließ. Die Abweichungen in den berechneten Spektren der Catechol-Dianionen sind dabei auf die zu grosse Ladung auf dem aromatischen ring durch die Deprotonierung der OH-Gruppen zurück zu führen.

IV.IV. Schwingungsfrequenzanalyse der Addukte [Cu(tmeda)(NCat)] und [Cu(tmeda)(CMCat)]

Als ein relativ einfaches Cu-Catecholat-System wurde der Addukt-Komplex [Cu(tmeda)(NCat)] quantenmechanisch untersucht. Die berechneten Schwingungsfrequenzen im Vergleich zu den experimentell ermittelten sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst, die entsprechenden Schwingungs-Spektren in Abb. 4.17 und 4.18 dargestellt.

Im Groben kann man sagen, dass die experimentellen und berechneten Spektren relativ gut übereinstimmen. Die charakteristische, symmetrische Catechol-CO-Streckschwingung ist im experimentellen IR-Spektrum bei 1271 cm^{-1} bzw. im experimentellen Raman-Spektrum bei 1261 cm^{-1} zu finden und ist in den berechneten Spektren auf 1282 cm^{-1} verschoben. Die antisymmetrische CO-Mode des koordinierten Catechols ist im berechneten Raman-Spektrum bei 1205 cm^{-1} zu beobachten, wenn auch die Intensität äußerst gering ist, während sie in den experimentellen Spektren nicht auszumachen ist. Außerdem kann man noch weitere CO-Schwingungen finden, die jedoch jeweils nur einen der beiden koordinierten Sauerstoff-

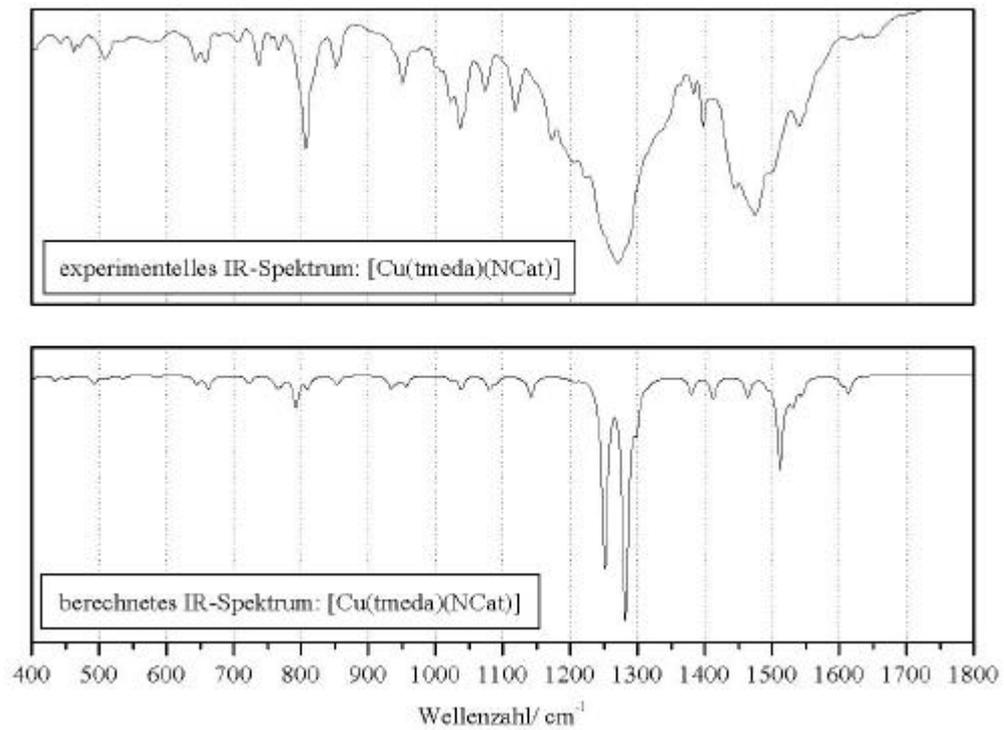


Abb. 4.17: Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum von [Cu(tmeda)(NCat)]

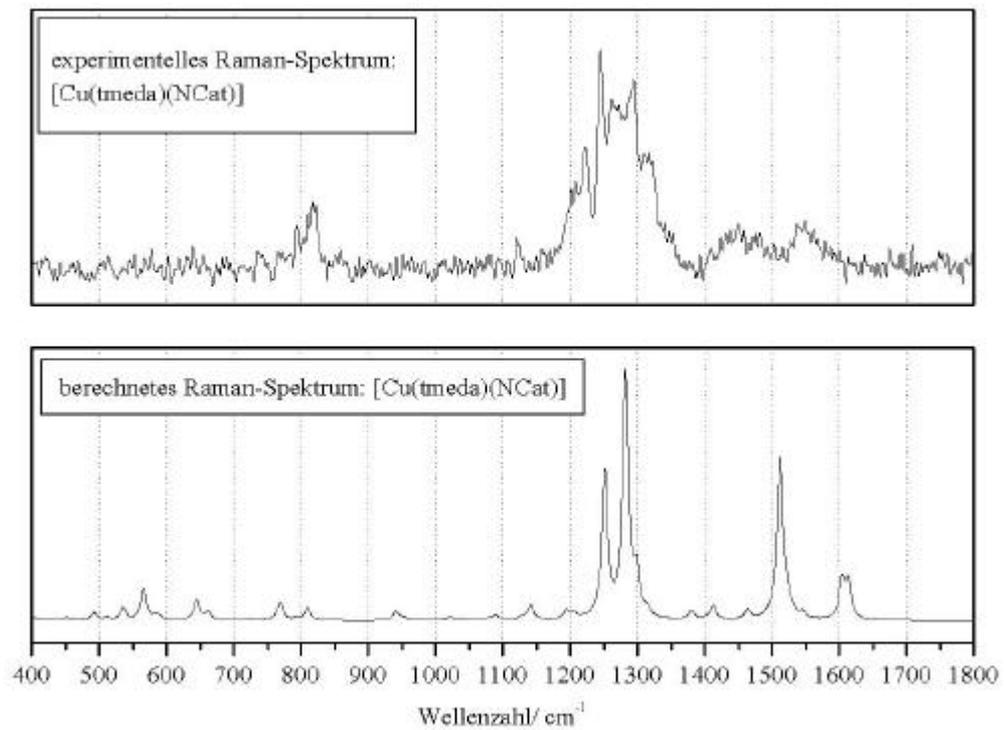


Abb. 4.18: Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von [Cu(tmeda)(NCat)]

DFT-Rechnungen

IR_{exp.} [Cu(tmeda)(NCat)]	IR_{calc.} [Cu(tmeda)(NCat)]	Raman_{exp.} [Cu(tmeda)(NCat)]	Raman_{calc.} [Cu(tmeda)(NCat)]	Art
442	435	/	/	tmeda
463	452	/	452	tmeda
470	/	/	/	
/	493	/	493	tmeda
508	511	/	511	CuO _{asym} / tmeda
532	535	/	535	CuO _{sym} / CC
578/590	586	/	586	CuO ^{meta} / tmeda
642	645	/	645	CuO ^{para} / CC
658	662	/	662	CuO ^{meta} / CC
707/ 738	723	/	723	CH/ CC/ CN _{out} of plane
767	766	/	766	tmeda/ CC
795 (sh)	793	/	793	tmeda
807	810	817	810	CH/ CO ^{para} / Atmungsschw.
851	853	/	/	CH _{out} of plane
/	934	/	/	CH _{out} of plane
/	/	/	942	CO ^{meta} / CC/ CH
951 (Atmungsschwingung)	956	/	/	tmeda
1022	1023 (sh)	/	1023	tmeda
1037	1039	/	/	tmeda
1073	1080	/	/	tmeda
/	/	/	1189	CC/ CH
1120	/	1120	/	/
/	1142	/	1142	CC/ CH
1173	/	/	/	
/	/	/	1194	tmeda
/	/	/	1205	CO _{asym} / CC/ CH
/	/	1222	/	/
/	1251	1245	1251	NO ₂ _{sym}
1271	1282	1261	1282	CO _{sym} / CC/ CH
/	1289	/	/	tmeda
		1295	1298	CC/ CH/ CO ^{para}
1383	1381	/	1381	NO ₂ _{asym} / CC/ CH
1398	1413	/	1413	NO ₂ _{asym}
1444	/	/	/	/
1475	1464	1450	1464	CC/ CH
1502	1512	/	1512	CO _{sym} / CC/ CH
/	1530	/	/	tmeda
1539	1544	1549	/	tmeda
/	/	/	1605	CC/ CH
/	1613	/	1613	CC/ CH

Tabelle 4.21: Schwingungsanalyse der experimentellen sowie berechneten Daten von [Cu(tmeda)(NCat)]

Atome des Catechols betreffen. Schwingungen des Sauerstoff-Atoms in *para*-Stellung zur Nitrogruppe sind in den berechneten Spektren bei 645 und 810 cm^{-1} lokalisiert und in den experimentellen Spektren auf 642 und 807 bzw. 817 cm^{-1} verschoben. Schwingungen des *meta*-positionierten Sauerstoffs liegen bei 586 und 942 cm^{-1} in den theoretischen Spektren. In den experimentellen Schwingungsspektren lässt sich lediglich bei 578 und 590 cm^{-1} eine Bande der CO-Einheit in *meta*-Position feststellen, diejenige bei höheren Wellenzahlen ist nicht zu beobachten. Weiterhin ist die symmetrische Cu-O-Schwingung auf 535 cm^{-1} berechnet und im experimentellen IR-Spektrum bei 532 cm^{-1} zu finden. Die antisymmetrische Metall-Sauerstoff-Schwingung ist wiederum nur im experimentellen IR-Spektrum zu beobachten, wo sie bei 508 cm^{-1} lokalisiert ist, während sie in den theoretischen Spektren nur minimal auf 511 cm^{-1} verschoben ist. Weiterhin ist in den experimentellen Spektren eine Bande bei 951 bzw. 956 cm^{-1} auszumachen, die auch in anderen Catechol-Addukt-Komplexen zu finden ist (siehe Kapitel VI.). Laut Rechnung resultiert sie vom Liganden tmeda, was aber sehr fragwürdig ist angesichts der Tatsache, dass diese Bande in allen untersuchten Addukten zu finden ist. Im Folgenden wird dieser Peak daher der Atmungsschwingung des aromatischen Ringes des Catechols zugeordnet. An Hand der theoretischen Daten soll die Atmungsschwingung bei 810 cm^{-1} liegen, wobei sie gemischt sein soll mit Schwingungsanteilen der bereits angesprochenen Schwingung der CO-Einheit in *para*-Position sowie CH-Schwingungen des Catechols.

Ein weiteres, sehr wichtiges Charakteristikum der Nitrocatechol-Addukte ist die Lage der beiden Nitro-Schwingungen, wobei hier die grösste Diskrepanz zwischen den experimentellen und theoretischen Daten zu beobachten ist. Während die symmetrische Nitro-Schwingung in den experimentellen Spektren bei 1320 cm^{-1} liegt, was durch die Aufnahme von Anregungsprofilen bestätigt werden konnte (siehe Kapitel VI.), ist sie in den berechneten Spektren bei 1251 cm^{-1} zu finden. Die antisymmetrische NO_2 -Schwingung wird bei 1381 cm^{-1} berechnet, wobei in den experimentellen Spektren in diesem Bereich eine Bande bei 1283 cm^{-1} zu finden ist. Ihre Zuordnung als antisymmetrische Nitroschwingung sollte allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da sie sich laut Literatur oberhalb von 1500 cm^{-1} befinden soll [Wei81]. Weiterhin werden antisymmetrische Schwingungen der Nitro-Gruppe auf 1413 und 1464 cm^{-1} berechnet, wobei letztere stark gemischt mit CC- und CH-Schwingungen des Aromaten ist, aber eine wesentliche bessere Übereinstimmung mit den Literaturangaben zeigt. Sowohl die symmetrische als auch die antisymmetrische NO_2 -

Schwingungen wurden damit im Vergleich zu den Literaturangaben und den experimentellen Spektren zu kleineren Wellenzahlen berechnet.

Die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten für das Nitrocatechol-Addukt [Cu(tmeda)(NCat)] ist über weite Strecken sehr gut; was jedoch die Schwingungen der Nitrogruppe betrifft, kommt es zu grösseren Abweichungen. Ebenfalls konnte die weiter unten diskutierte Kopplung der symmetrischen Nitro-Schwingung mit allen anderen Komplex-Schwingungen, insbesondere der symmetrischen CO-Streckschwingung nicht wiedergegeben werden. Es ist jedoch gut zu erkennen, dass fast keine isolierten Schwingungen vorliegen; die meisten mit mehreren Schwingungen gemischt sind. Man kann also durchaus mehr Verständnis für die Schwingungs-Struktur des Komplexes [Cu(tmeda)(NCat)] gewinnen, sollte manche Ergebnisse allerdings kritisch hinterfragen.

Es soll hier noch kurz auf die wichtigsten, berechneten Schwingungen des Komplexes [Cu(tmeda)(CMCat)] eingegangen werden. Es war leider nicht möglich ihn als Feststoff zu isolieren, weshalb der Vergleich mit experimentellen Daten entfällt. In Tabelle 4.21 sind die wichtigsten Schwingungen zusammengefasst; die entsprechenden Schwingungs-Spektren sind in Abb. 4.19 zu sehen. Die symmetrische Metall-Sauerstoff-Schwingung liegt bei 534 cm^{-1} und ist somit im Vergleich zum [Cu(tmeda)(NCat)] um lediglich eine Wellenzahl geshiftet. Während die antisymmetrische CO-Mode im NCat-Addukt bei 1205 cm^{-1} liegen sollte, ist diese im CMCat-Addukt um fast 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die symmetrische CO-Streckschwingung ist bei 1285 bzw. 1287 cm^{-1} lokalisiert. Sie ist nur um drei bis vier Wellenzahlen verschoben, was deutlich unterschiedlich zum Shift der antisymmetrischen Schwingung ist. Die Carbonyl-Schwingung der COOMe-Gruppe ist im Addukt-Komplex auf 1654 cm^{-1} berechnet worden, und unterliegt damit ebenfalls einem Shift um ca. 20 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen. In anderen Komplexen liegt sie zwischen 1618 cm^{-1} wie im [Cu₂(L66)(CMCat)](ClO₄)₂ und 1623 cm^{-1} wie im [Cu(L6)(CMCat)].

[Cu(tmeda)(CMCat) _{calc.}	Art
534	CuO _{sym}
1186, 1187	CO _{asym}
1285, 1287	CO _{sym}
1654	Carbonyl aus COOMe

Tabelle 4.22: Ausgewählte berechnete Schwingungen des Komplexes [Cu(tmeda)(CMCat)]

Abschließend lässt sich sagen, dass wertvolle Erkenntnisse aus den theoretischen Betrachtungen sowohl der Catechole als auch der Komplexe gewonnen werden konnten. Dabei ist bei den theoretischen Betrachtungen des „normalen“ Catechols sowohl im Falle des Nitrocatechols als auch beim Carbomethoxycatechol eine wesentlich grössere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu beobachten als bei den theoretischen Betrachtungen der jeweiligen Catechol-Dianionen. Auch für den Komplex $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$

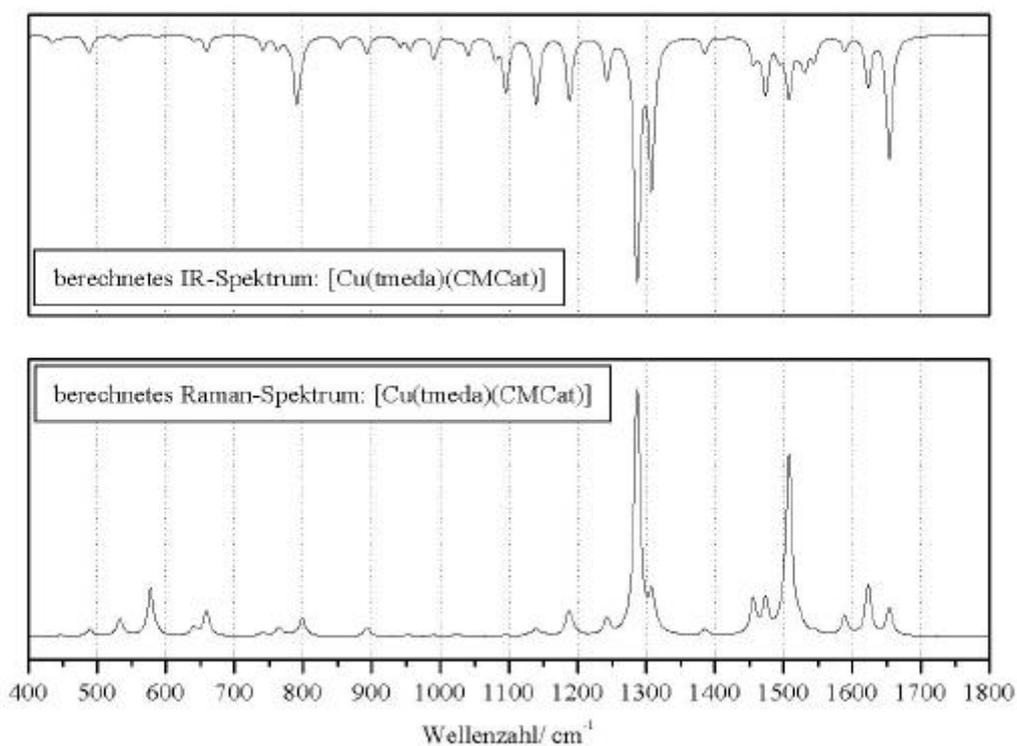


Abb. 4.19: Berechnete Schwingungs-Spektren von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$

konnte nur bezüglich der Nitroschwingungen eine grössere Differenz zwischen den theoretischen und den experimentellen Daten ermittelt werden, alle weiteren Schwingungen zeigen eine grosse Ähnlichkeit. Für das Catechol-Addukt des Carbomethoxycatechols $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$ konnte in Ermangelung experimenteller Daten nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten theoretischen Schwingungen gegeben werden.

V. UV/Vis-Spektroskopie

Um strukturelle Informationen über die Bindungsgeometrie der Catechol-Addukte zu erhalten, wurden verschiedene Systeme mit unterschiedlichen Catecholen als Substrat untersucht. Ausgangspunkt war die Betrachtung der Addukte des Cu(II)₂-L66-Komplexes und deren Vergleich mit dem monomeren Cu(II)-L6-Addukt-Komplex. Des Weiteren wurden diese Ergebnisse in Relation mit den spektroskopischen Eigenschaften einfacherer Addukt-Komplexe mit Liganden wie en, tmeda und bipy gesetzt, um abschließend ein vollständigeres Bild des Bindungsmodus von Catecholen an den Modellkomplex [Cu₂(L66)](ClO₄)₄ zu erhalten.

V.I. Nitrocatechol-Addukte von Komplexen der Liganden L6 und L66

V.I.I. UV/Vis-Spektroskopie in Lösung

In Abb. 5.1 sind die UV/Vis-Spektren von [Cu₂(L66)(NCat)](ClO₄)₂ (NCat = *p*-Nitrocatechol), [Cu₂(L66)](ClO₄)₄ und des freien, deprotonierten Nitrocatechols dargestellt. Oberhalb von 300 nm findet man im Spektrum von [Cu₂(L66)(NCat)](ClO₄)₂ zwei sehr intensive Banden bei ~ 350 nm und bei 468 nm. Vergleicht man dies mit dem Spektrum des freien Nitrocatechols, so kann man die Bande bei 468 nm einem inner-ligand Charge-Transfer Übergang zu ordnen, der von 423 nm im unkoordinierten Substrat zu niedrigerer Energie shiftet. Die Bande bei 350 nm ist dem CAT → Cu(II) CT-Übergang (CAT: allg. Catechol) zu zuschreiben, der in allen Catechol-Addukten des Komplexes [Cu₂(L66)]⁴⁺ bei dieser Energie lokalisiert ist. Bei anderen Cu(II)-Catechol-Komplexen ist diese Bande bei niedrigerer Energie zu finden; Beispiele sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Weiterhin weist das Spektrum des deprotonierten Catecholates eine Schulter bei 320 nm auf, die vielleicht bei Komplexierung für die oben besprochene Bande bei 350 nm verantwortlich sein könnte. Im Bereich unter 300 nm findet man im Spektrum von [Cu₂(L66)(NCat)]²⁺ bei 293 nm eine Schulter, sowie bei 281, 275 und 250 nm eine Bande. Bezüglich der Zuordnung läßt sich feststellen, daß die Schulter bei 293 nm vom koordinierten *p*-Nitrocatechol herrührt, während alle Banden bei höherer Energie vom Liganden L66 selbst stammen (Abb. 5.2).

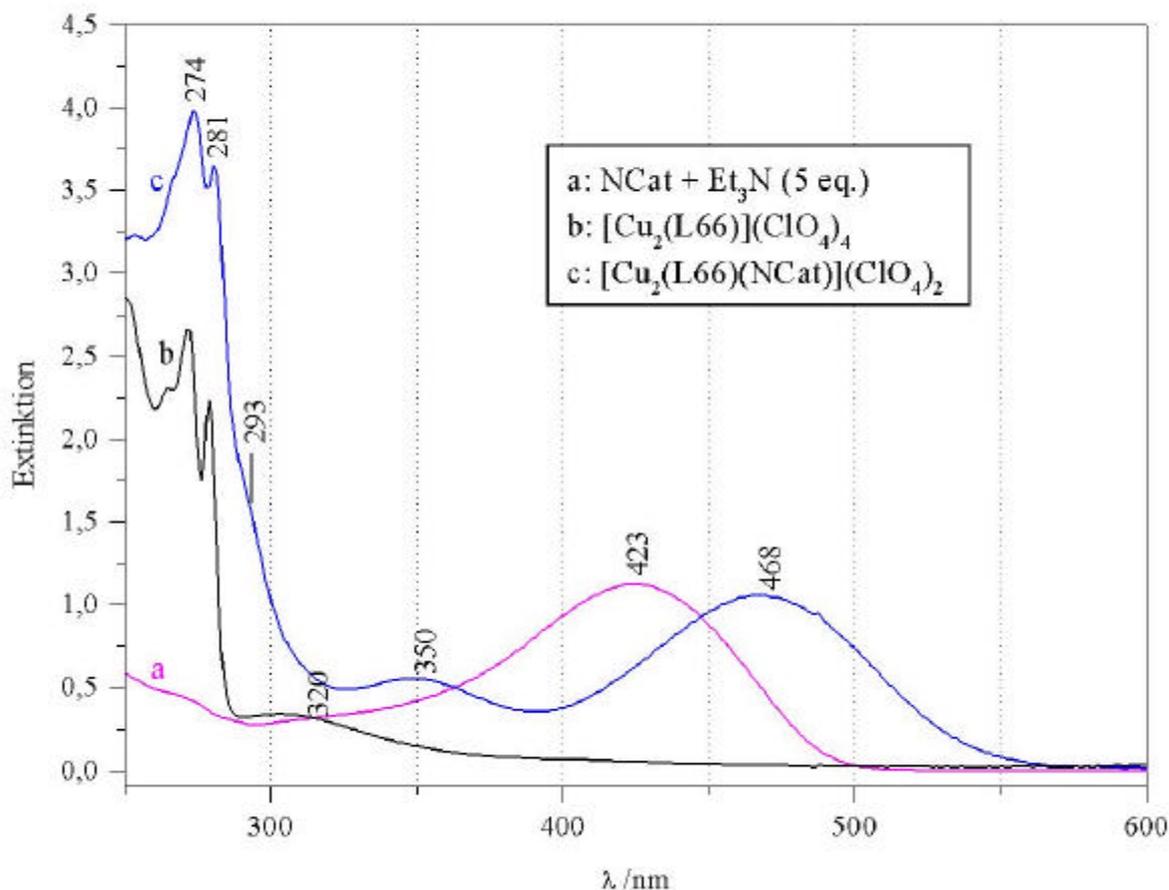


Abb. 5.1: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und deprotoniertem NCat in Acetonitril; a, c: $c=0,9 \text{ mmol/l}$; b: $c=0,6 \text{ mmol/l}$

Substanz	λ_{max} , Zuordnung
$\text{Cu}(\text{phen})(3\text{-N Cat})$ [Bro79]	λ_{max} : 485 nm: Catechol \rightarrow Metall Ligand CT
$\text{Cu}(\text{dipy})(3\text{-N cat})$ [Bro79]	λ_{max} : 480 nm: Catechol \rightarrow Metall Ligand CT
$\text{Cu}(\text{en})(3\text{-N cat})$ [Bro79]	λ_{max} : 450 nm: Catechol \rightarrow Metall Ligand CT
$[\text{Cu}_2(\text{XYL-O}^-\text{Cl}_4\text{Cat})]^+$ [Kar85]	λ_{max} : 410 nm: Phenol \rightarrow Cu(II) CT 570 nm: Catechol \rightarrow Cu(II) CT
$[\text{Co}(\text{trien})\text{cat}]\text{I}$ [Wal72]	λ_{max} : 296 nm: $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang im Catechol-Ligand

Tab. 5.1: UV/Vis-Spektren anderer Catechol-Komplexe mit Zuordnung (Erklärung: siehe Abkürzungsverzeichnis)

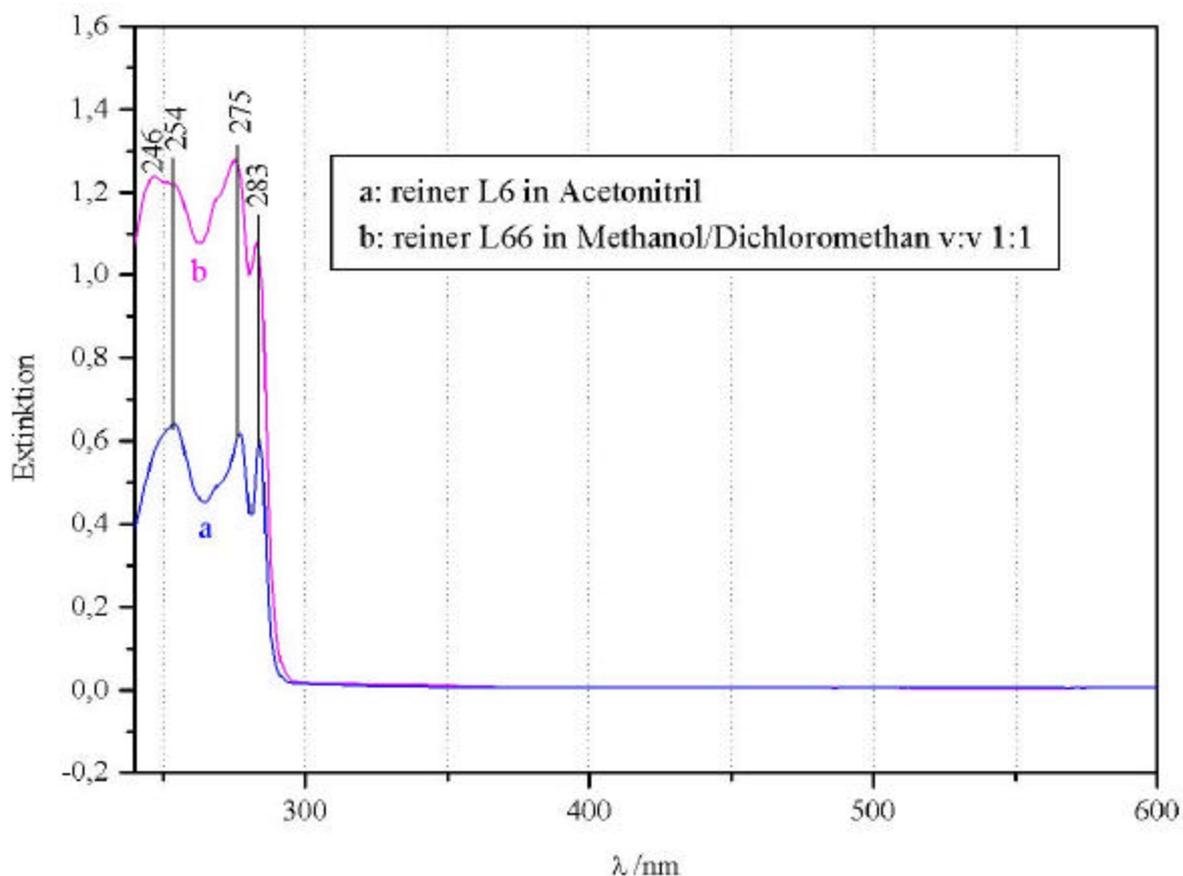


Abb. 5.2: UV/Vis-Spektren der reinen Liganden L6 und L66 in Acetonitril, $c=0,3 \text{ mmol/l}$

Da bisher in der Literatur immer ein verbrückender Bindungsmodus für koordiniertes Catechol angenommen wurde, sollten die optischen Features des monomeren Komplexes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ von denen des binuklearen Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ gut zu unterscheiden sein, da im Falle des Monomers ein verbrückender Bindungsmodus nicht in Frage kommt. Um noch darüber hinausgehende Informationen zu erhalten, wurde außerdem das Doppeladdukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ untersucht. In Abb. 5.3 sind alle Spektren einander gegenüber gestellt: sowohl die Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ und $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ als auch die der Addukte $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ sowie das Spektrum des Doppeladduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$. Des Weiteren ist auch ein Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ in doppelter Konzentration abgebildet. Anders als zunächst erwartet unterscheiden sich die Spektren des monomeren und des dimeren Adduktes nicht voneinander, überraschender Weise sind sie einander sehr ähnlich und zum Teil sogar identisch!

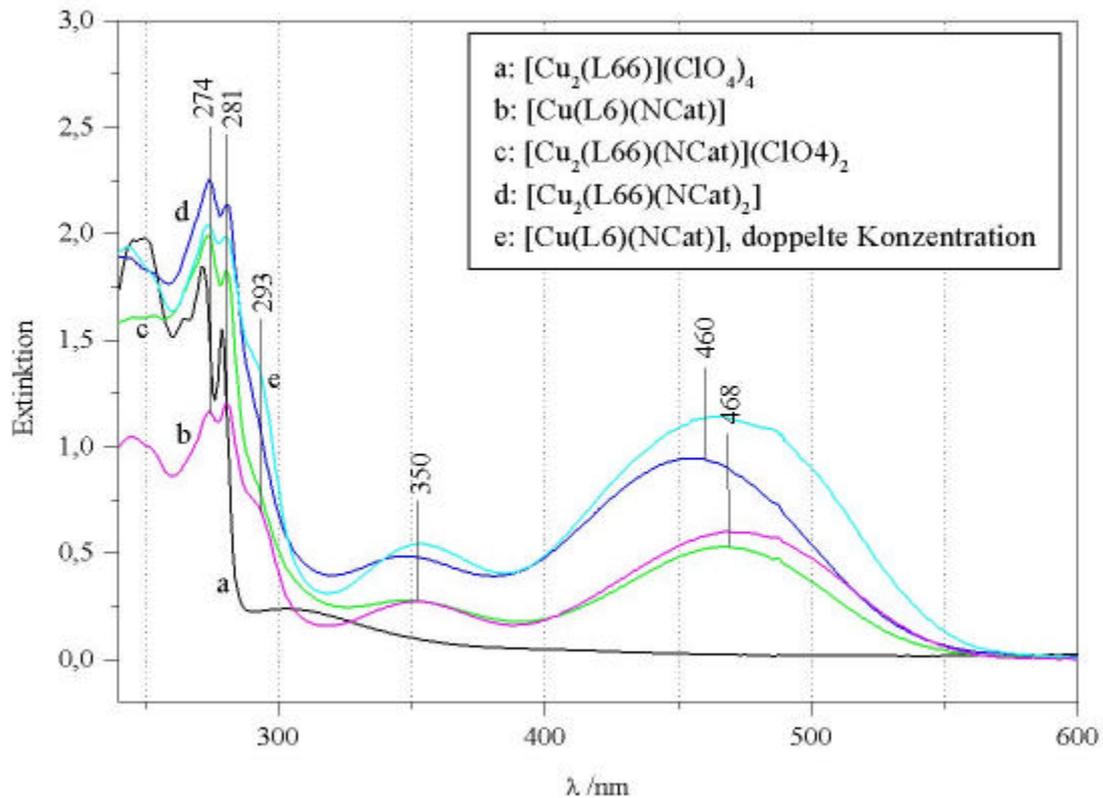


Abb. 5.3: UV/Vis-Spektren des monomeren und des dimeren NCat-Adduktes sowie des Doppeladduktes in Acetonitril, $c=0,6 \text{ mmol/l}$

Folgende Trends lassen sich aus diesen Spektren ablesen:

- (1) Die Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ sind im Bereich der vom *p*-Nitrocatechol beeinflussten Banden 293, 350 und 468 nm sehr ähnlich. Im Bereich der Banden bei 281, 275 und 250 nm, die von den Liganden L6/L66 kommen, verändert sich die Intensität je nachdem, ob man den monomeren Komplex oder den dimeren betrachtet. So beobachtet man eine Verdopplung der Intensität dieser Banden im L66-Addukt gegenüber dem L6-Addukt, was mit der „Doppel-Ligand-Struktur“ des L66 übereinstimmt.
- (2) Beim Vergleich der Banden im Einflussbereich des Substrates fällt auf, daß die Intensität der Banden des Doppeladduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ doppelt so groß ist, wie die des einfachen Adduktes. Die Bandenlage verändert sich abgesehen von einer leichten Verschiebung von 468 nm im Einfachaddukt auf 460 nm im Doppeladdukt nicht.
- (3) Das Spektrum des Doppeladduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ ist das gleiche wie das des mononuklearen Adduktes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ in doppelter Konzentration.

V.I.II. Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie

In Abb. 5.4 ist das Festkörper-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ dargestellt. Man erkennt die Bande des inner ligand Charge-Transfer Überganges der Nitrogruppe bei 474 nm. Die Bande des $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu(II)}$ Charge-Transfer-Überganges bei 350 nm ist nur äußerst schwach ausgeprägt; anhand der im folgenden Kapitel vorgestellten und diskutierten Schwingungs-Spektren wird aber deutlich, dass das Nitrocatechol auch im Festkörper an den Komplex koordiniert ist.

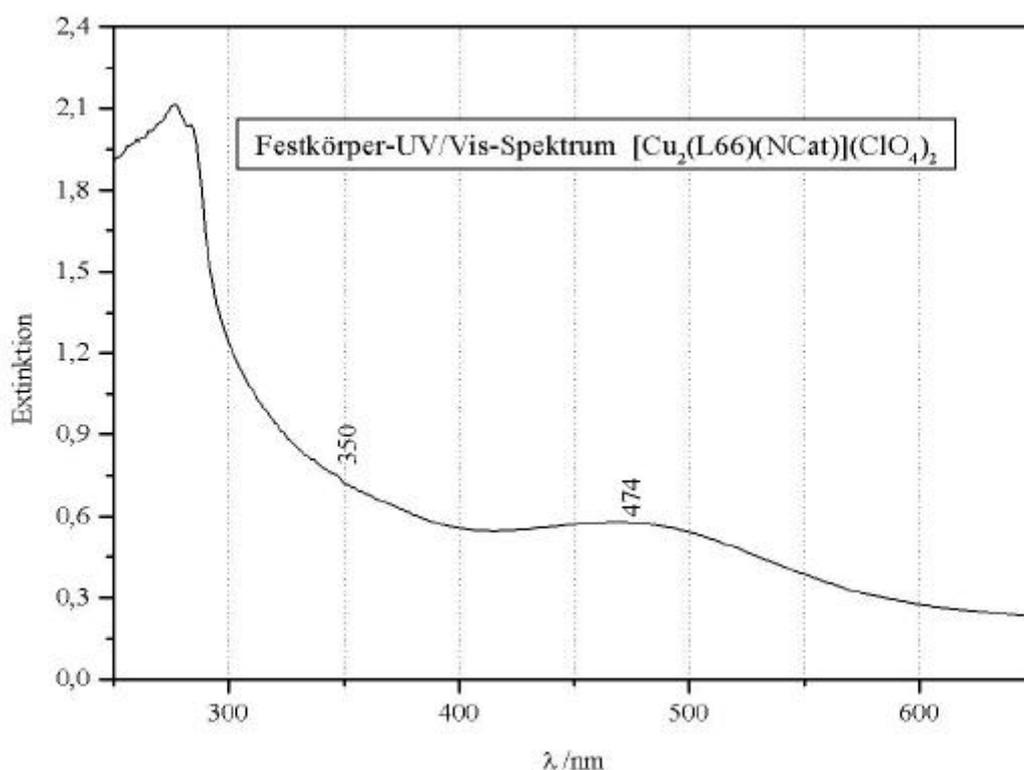


Abb. 5.4: Festkörper-UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$

Möglicherweise ist dieser Komplex empfindlicher als alle anderen gegenüber einer UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung und zerfällt zum Teil, was zur Abnahme der Bande bei 350 nm führt. Nichts desto trotz ist es erkennbar, dass auch im Festkörper-Spektrum das gleiche Banden-Muster vorliegt, man also von einer identischen Bindung des Nitrocatechols an den Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ in Lösung wie im Festkörper ausgehen kann.

V.II. Carbomethoxycatechol-Addukte von Komplexen der Liganden L6 und L66

V.II.I. Flüssig-UV/Vis-Spektroskopie

Die resultierenden Spektren der Umsetzung der Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{ClO}_4)_4]$ und $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{ClO}_4)_2]$ mit Carbomethoxycatechol (CMCat) sind in Abb. 5.5 dargestellt. In beiden Fällen ist der $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu(II)}$ CT-Übergang bei 340 nm zu finden. Im monomeren Fall $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ ist die Intensität der Bande größer und die Bande schmäler als im zweikernigen Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$. Eine dem inner-ligand Charge-Transfer-Überganges der Nitro-Gruppe entsprechende Bande findet man bei den Addukten des Carbomethoxycatechols nicht, da sich die Gruppe in *para*-Stellung nicht in so großem Maße wie die Nitrogruppe am mesomeren Grenzsystem beteiligt.

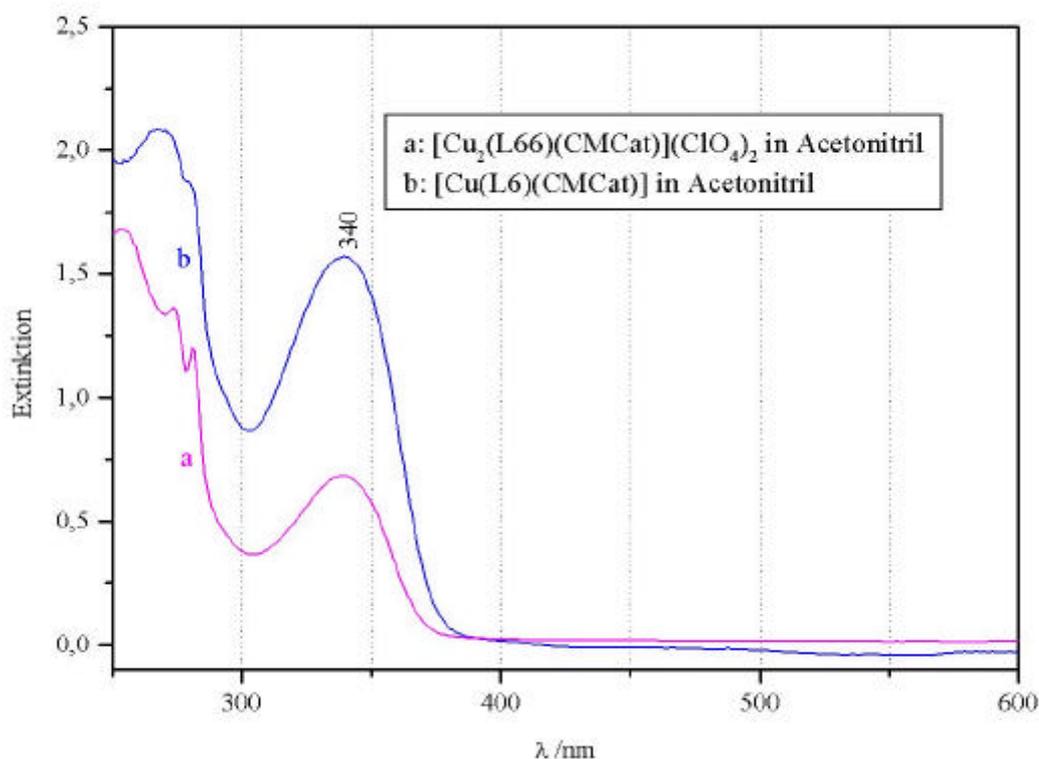


Abb. 5.5: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril

V.II.II. Festkörper-UV/Vis-Spektroskopie

Auch im Falle der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der Feststoffe von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$ erhält man sehr ähnliche Spektren (Abb. 5.6). Das L6-Addukt zeigt eine Bande bei 320 nm sowie eine sehr schwache bei 408 nm. Auch beim zweikernigen Addukt mit Carbomethoxycatechol ist eine Bande bei 320 nm zu finden. In beiden Fälle kann man sie auch einem $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ CT-Übergang zuordnen, der sich im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum in Lösung um 20 Wellenzahlen zu höherer Energie verschoben hat.

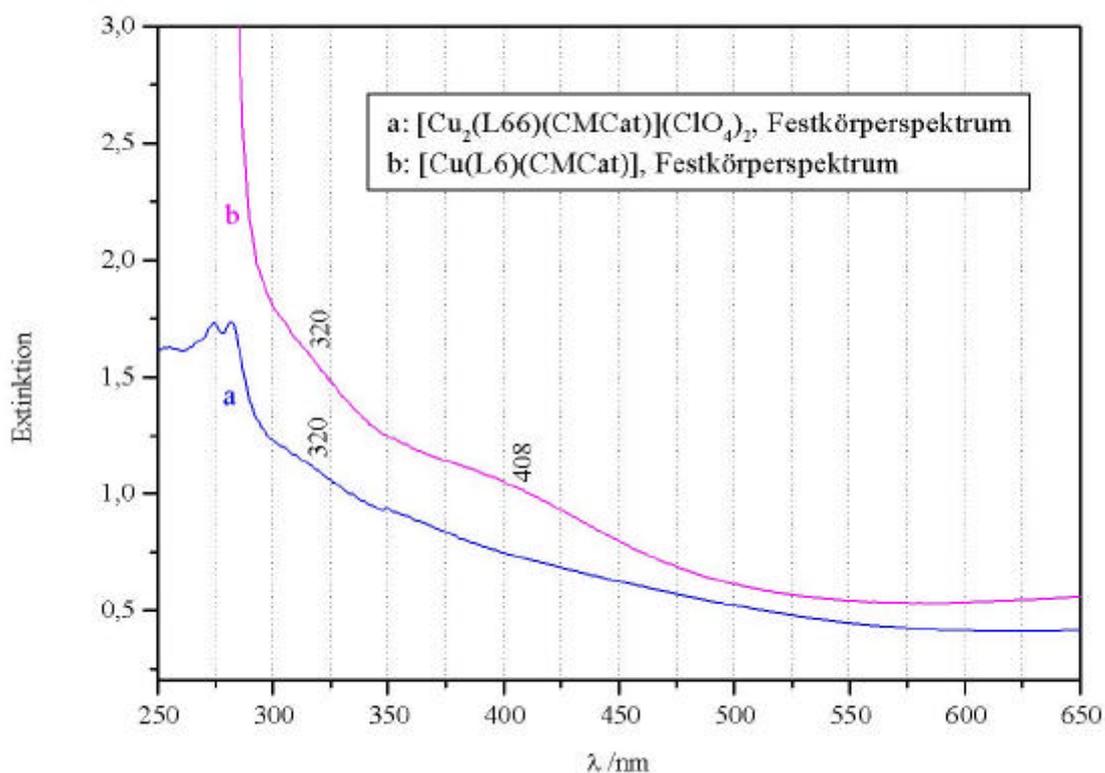


Abb. 5.6: Festkörper-UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$

Wie bereits oben bei den NCat-Addukten beschrieben, sind die Spektren des CMCat-Adduktes sowohl des monomeren $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ als auch des dimeren Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ sehr ähnlich, sowie in einigen Fälle sogar identisch, was sich nicht in Einklang mit den postulierten unterschiedlichen Bindungsmodi bringen lässt.

V.III. tmeda-/en- und bipy-Systeme mit verschiedenen Catecholen

Um die oben beschriebenen Ergebnisse besser beurteilen und einordnen zu können, wurden außerdem Addukte mit NCat und CMCat von einkernigen Kupferkomplexen mit den nur zweizähligen Liganden en, tmeda und bipy hergestellt. Dabei sollte durch den Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften dieser einfacheren Addukte mit denen des L6 und L66 mehr über die Art der Bindung des koordinierten Catechols zu erfahren sein. So ist in diesen einfacheren Systemen das Kupferzentrum quadratisch-planar von zwei Stickstoffatomen des Liganden und zwei Sauerstoffatomen des Catechols koordiniert, während in den Addukten des L6 und L66 zwei quadratisch-pyramidale und eine trigonal-bipyramidale Formen existieren können.

V.III.I. Catecholat-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$

In Abb. 5.7 sind die Spektren von $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ in DMSO und im Festkörper dargestellt. Ähnlich der oben beschriebenen Spektren findet man auch hier im Bereich oberhalb von 300 nm drei Banden; sie liegen bei 469, 350 und 311 nm im Falle des Lösungsspektrums und im Festkörper bei 478, 366 und 318 nm. Analog zu den Spektren des NCat-Adduktes von L6 und L66 ist die Zuordnung der Banden vorzunehmen. So handelt es sich bei der Bande bei 469 bzw. 478 nm um einen inner-ligand CT-Übergang der in der Nitrogruppe des Catechols begründet liegt. Die für Catecholat-Addukte charakteristische Bande des $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu}(\text{II}) \text{CT}$ Übergangs ist bei 350 nm im Lösungsspektrum, im Spektrum des Festkörpers bei 366 nm zu finden. Es fällt auf, dass in beiden Fällen die Bande des Festkörpers um ca. 10 bis 15 nm verschoben ist. Die dritte bereits angesprochene Bande über 300 nm ist im Lösungsspektrum bei 311 nm, im Festkörperspektrum bei 318 nm zu finden. Diese Bande ist auch im Spektrum von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ bei 308 nm zu finden und muß einem Ligand $\rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ Übergang zugeordnet werden. Unter 300 nm sind drei weitere Banden zu beobachten: eine Schulter bei 299 nm, sowie zwei weitere Banden bei 288 und 255 nm. Im Festkörperspektrum sind die Bandenlagen leicht verschoben: 307, 279 und 243 nm. Die Zuordnung lässt sich wie folgt vornehmen: Bei 299 bzw. 307 nm findet man einen Übergang, der auch im $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{ClO}_4)_4]$ zu finden ist; es handelt sich also um einen Ligand \rightarrow Metall CT-Übergang, alle weiteren Banden bei 288 und 255 nm sowie bei 279 und 243 nm sind auch im entsprechenden Spektrum des reinen 2,2'-Bipyridins zu finden. Es handelt sich also um inner-ligand Übergänge (Abb. 5.8).

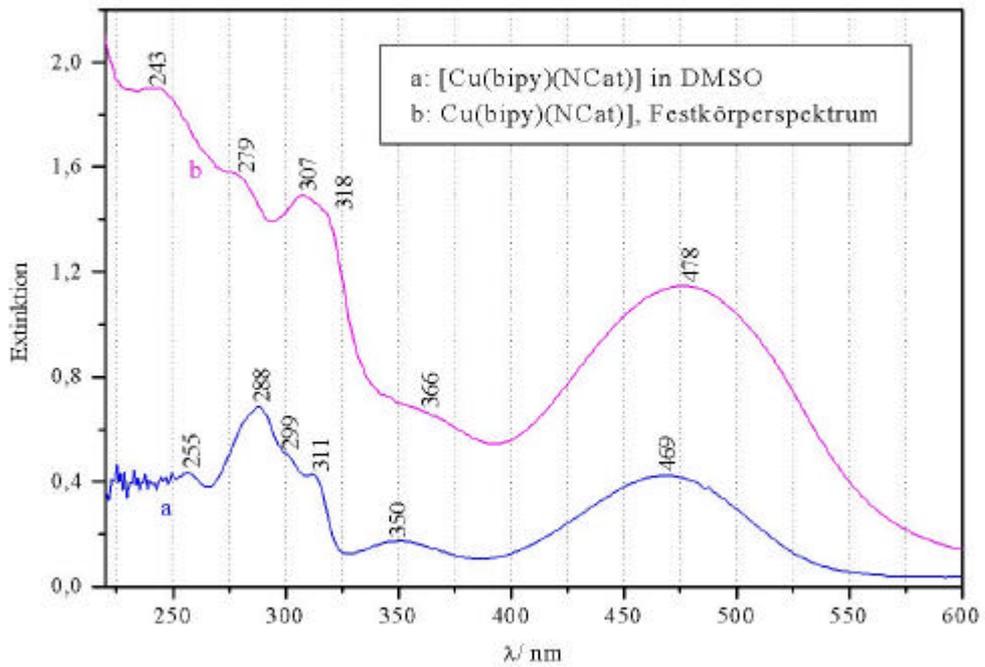


Abb. 5.7: UV/Vis-Spektren von [Cu(bipy)(NCat)] in DMSO und im Festkörper

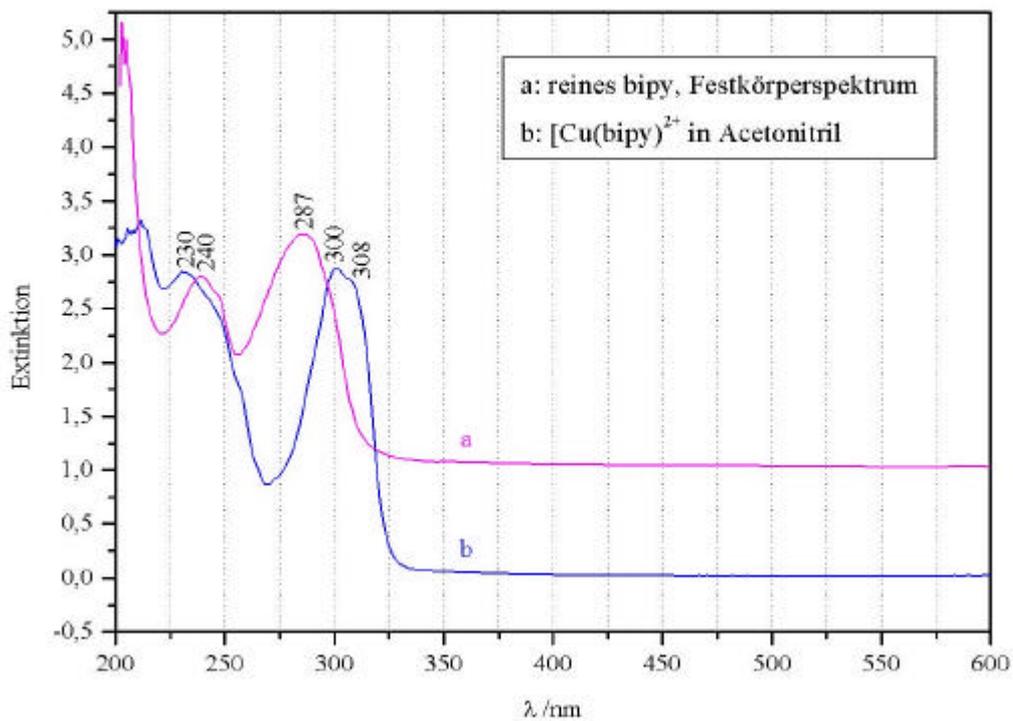


Abb. 5.8: Festkörper-UV/Vis-Spektrum von reinem bipy und von [Cu(bipy)²⁺ in Acetonitril

Zum besseren Vergleich wurde auch das Carbomethoycatechol-Addukt des Cu(bipy)-Komplexes synthetisiert und untersucht; das Lösungs-UV/Vis-Spektrum in DMSO sowie das Festkörperspektrum sind in Abb. 5.9 abgebildet. Es fällt auf, wie ähnlich diese den Spektren des NCat-Adduktes sind!

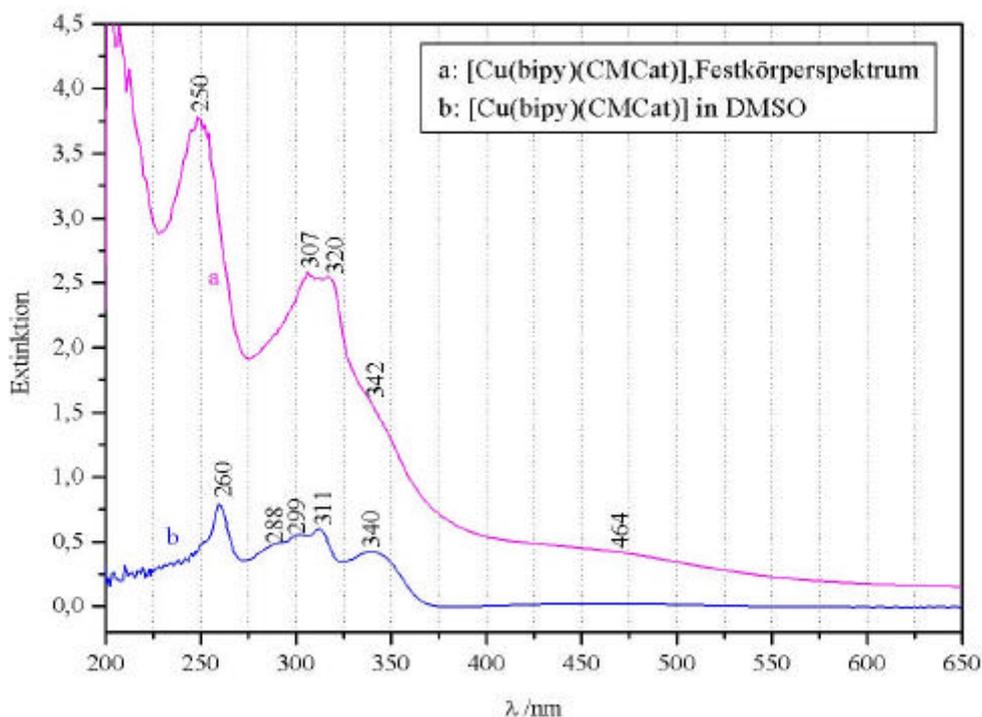


Abb. 5.9: UV/Vis-Spektren von [Cu(bipy)(CMCat)] in DMSO und im Festkörper

Über 300 nm liegen auch hier drei Banden: Bei 340 bzw. 342 nm im Festkörperspektrum ist der CAT → Cu(II) CT-Übergang zu finden, der auch hier wie im Falle der CMCat-Addukte von Cu(L6) und Cu₂(L66) von 350 nm im NCat-Addukt auf 340 nm (Abb. 5.5) verschoben ist. In Entsprechung zum [Cu(bipy)(NCat)] liegt eine Bande bei 311 bzw. 320 nm, die wie oben bereits beschrieben durch einen Übergang vom bipy-Liganden zum Cu(II) entsteht. Außerdem ist hier zum ersten Mal bei einem CMCat-Addukt eine sehr breite, sehr flache Bande bei ca. 460 bzw. 464 nm zu beobachten, wie sie sonst ähnlich und mit sehr viel größerer Intensität nur bei Nitrocatechol-Addukten zu finden war! Sie muss auch hier einem inner-ligand CT-Übergang des Catechols zugeordnet werden, der aber auf Grund der Carbomethoxygruppe anstatt der Nitrogruppe in *para*-Stellung um Größenordnungen weit weniger stark ausgeprägt ist. Weiterhin sind Banden bei 299, 288 (Schulter) und bei 260 nm,

sowie im Festkörper bei 307 und 250 nm zu finden. Wie bereits oben beschrieben resultiert die Bande bei 299 bzw. 307 nm vom Kupfer-bipy-Komplex ohne Substrat, während die Banden bei 288, 260 sowie 250 nm vom Liganden kommen.

V.III.II. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$

Die Spektren der Addukt-Komplexe von $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$ mit *p*-Nitrocatechol und Carbomethoxycatechol als Substrate sind in Abb. 5.10 zu sehen.

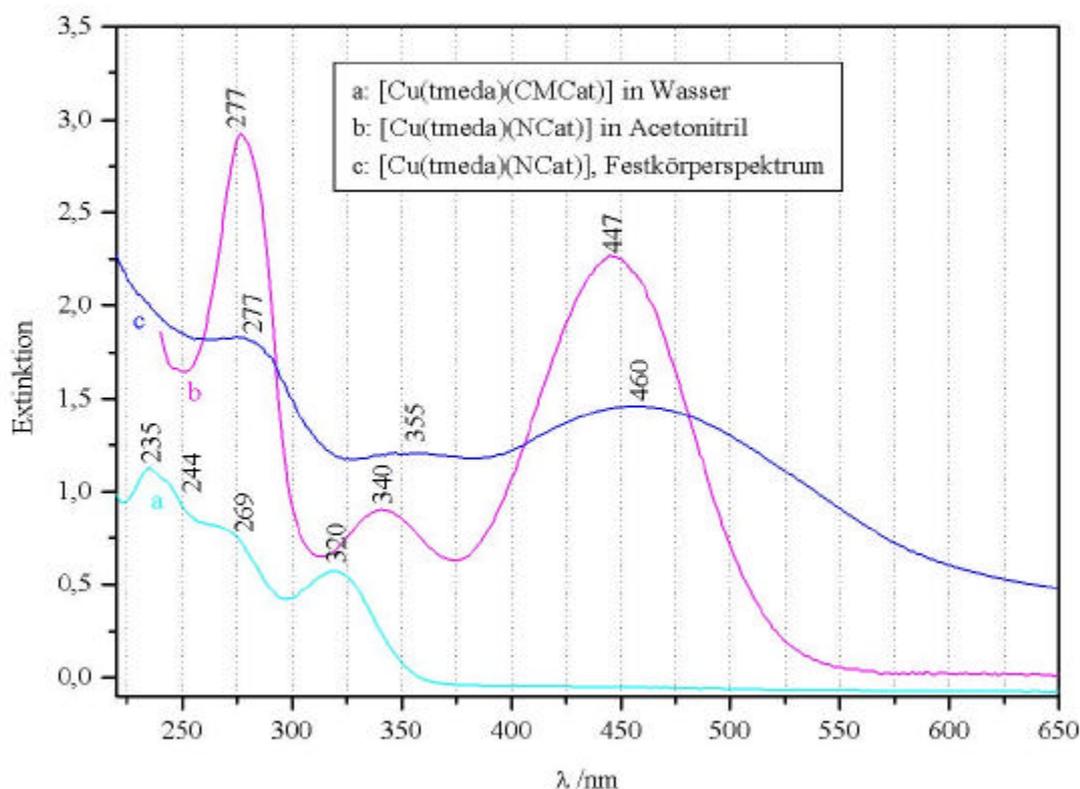


Abb. 5.10: UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$ in Wasser, sowie von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ in Acetonitril und im Festkörper

Im Falle des $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$ konnte kein Feststoff erhalten werden, so beschränken sich die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen hier auf ein Lösungsspektrum in Wasser. Zu beobachten sind in diesem Fall Banden bei 320, 269, 244 (Schulter) und bei 235 nm. Das Nitrocatechol-Addukt $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ konnte sowohl als Feststoff isoliert, als auch in Lösung generiert werden. Man findet im Lösungsspektrum in Acetonitril Banden bei 447, 340 und 277 nm; im Festkörperspektrum sind die oberen beiden leicht verschoben zu 460 und 355 nm, während die dritte bei 277 nm keine Verschiebung erfährt. Auch diese Spektren

entsprechen den Spektren der L6- sowie L66-Addukte, womit sich die Zuordnung der Banden ganz analog ergibt: Bei 320 nm für $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$, bei 340 bzw. 355 nm im Festkörper für $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ ist der für Catechol-Addukte so charakteristische $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu(II) CT}$ -Übergang zu finden. Auffällig ist, daß in allen Fällen eine Verschiebung zu niedrigerer Energie im Vergleich zu den jeweiligen bipy-Systemen, sowie den L6- und L66-Systemen zu beobachten ist. Weiterhin ist die Bande des inner-ligand CT-Übergangs der Nitrogruppe bei 447 bzw. 460 nm zu finden. Außerdem treten folgende Banden auf: 269, 244 (Schulter) sowie 235 nm beim $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$ und 277 nm im $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$. Diese sind dem Liganden tmeda zuzuordnen.

V.III.III. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$

Die Addukte mit *p*-Nitrocatechol sowie Carbomethoxycatechol von $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ ließen sich in beiden Fällen lediglich in Lösung generieren und untersuchen; ein Feststoff konnte nicht erhalten werden, bzw. nicht gereinigt werden. In Abb. 5.11 sind die beiden Spektren dargestellt. Für den Komplex $[\text{Cu}(\text{en})(\text{NCat})]$ findet man Banden bei 426, 334 und 238 nm, während im Falle des $[\text{Cu}(\text{en})(\text{CMCat})]$ Banden bei 317, 278, 237 und 206 nm detektierbar sind. Auch in diesen Komplexen lassen sich die beiden Banden bei 334 und 317 nm dem $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu(II) CT}$ -Übergang zuordnen, wobei auch hier im Spektrum des CMCat-Adduktes die Verschiebung dieser Bande zu kleineren Wellenlängen im Vergleich zum NCat-Addukt zu finden ist. Weiterhin ist die Bande bei 426 nm wiederum einem inner-ligand CT-Übergang der Nitrogruppe zu zuschreiben, während alle anderen Banden bei Wellenlängen unter 300 nm vom Liganden en stammen müssen.

Vergleicht man abschließend die Spektren der einfacheren Kupfer-Addukt-Komplexe mit Liganden wie bipy, tmeda und en und den Catecholen *p*-Nitrocatechol, sowie Carbomethoxycatechol mit den entsprechenden L6 und L66 Adduktspektren, ist auch hier die Ähnlichkeit der Spektren frappierend. So ist die für Catechol-Addukte charakteristische Bande des $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu(II) CT}$ -Überganges in allen Spektren im Bereich zwischen 320 und 350 nm zu finden. Weiterhin ist in allen NCat-Addukt-Spektren die Bande des inner-ligand CT-Übergangs der Nitrogruppe in etwa an derselben Stelle lokalisiert. Diese Beobachtung ist deshalb so überraschend als, dass für den zweikernigen Komplex eine verbrückende Bindung des Catechols zwischen den beiden Kupferzentren postuliert wurde, die verständlicherweise

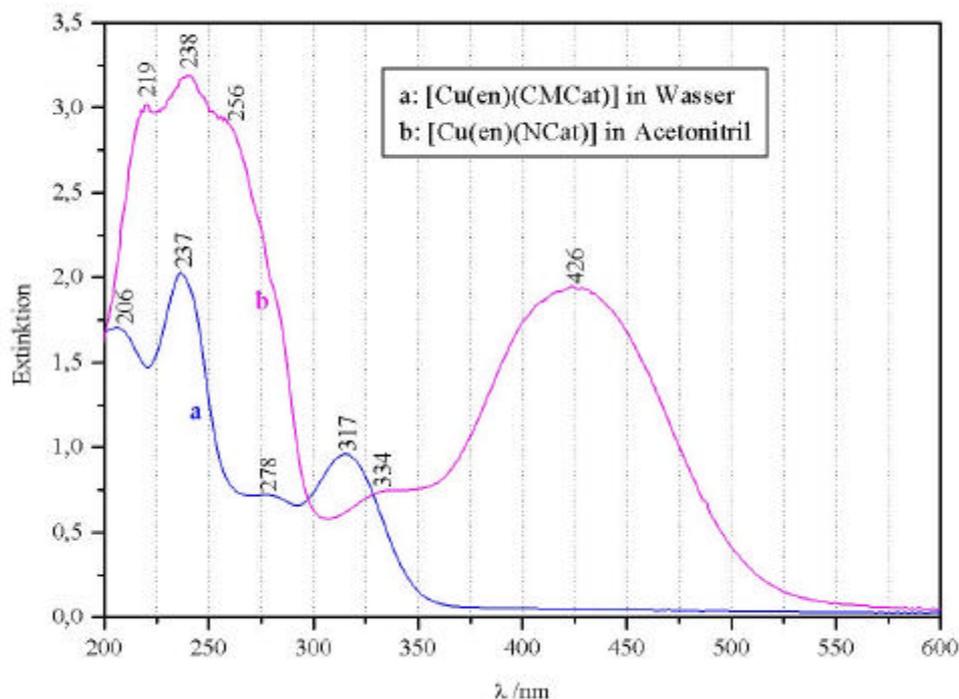


Abb. 5.11: UV/Vis-Spektren von [Cu(en)(CMCat)] in Wasser und [Cu(en)(NCat)] in Acetonitril

für den monomeren Komplex nicht möglich ist. Sollte es sich jedoch bei den verschiedenen Komplexen um verschiedene Bindungsmodi des Substrates handeln, so sollte man auch unterschiedliche Spektren erhalten, die diese unterschiedliche Geometrie repräsentieren. Dies ist jedoch bei keiner der untersuchten Verbindungen der Fall, was berechtigte Zweifel an der Annahme dieser Bindungsgeometrie zulässt.

V.IV. Ligandenfeldspektren der verschieden Addukte-Komplexe

Zur weiteren strukturellen Bestimmung der Komplexe wurden außerdem Ligandenfeldspektren aufgenommen. Sie liefern wichtige Hinweise bezüglich der geometrischen Anordnung der Liganden um das Zentralatom. So ist es möglich zwischen einer trigonal-bipyramidalen und einer quadratisch-pyramidalen Anordnung mit Hilfe von Ligandenfeldspektren zu unterscheiden [Dug80]. Im vorliegenden Beispiel handelt es sich um die Komplexe $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NH}_3)](\text{ClO}_4)_2$ und $\text{K}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{PF}_6)_3$, wobei ersterer trigonal-bipyramidal (TBY), letzterer quadratisch-pyramidal (SPY) koordiniert ist (Schema 5.1).

Bande bei 675 nm, für $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$ eine Schulter bei 462 nm und eine sehr breite, flache Bande bei 665 nm.

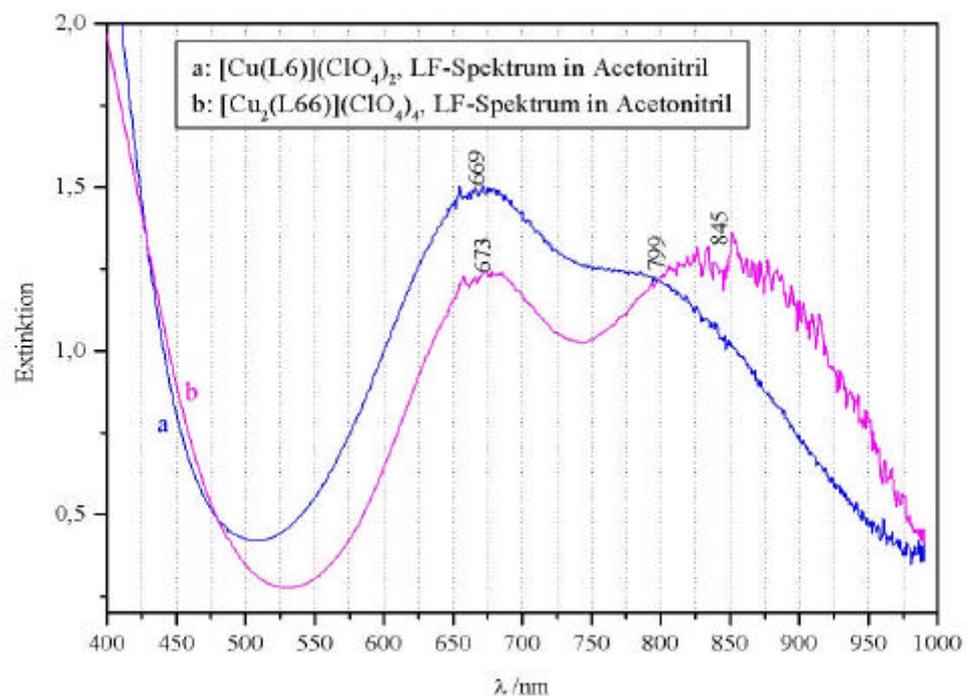


Abb. 5.12: Ligandenfeld-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$

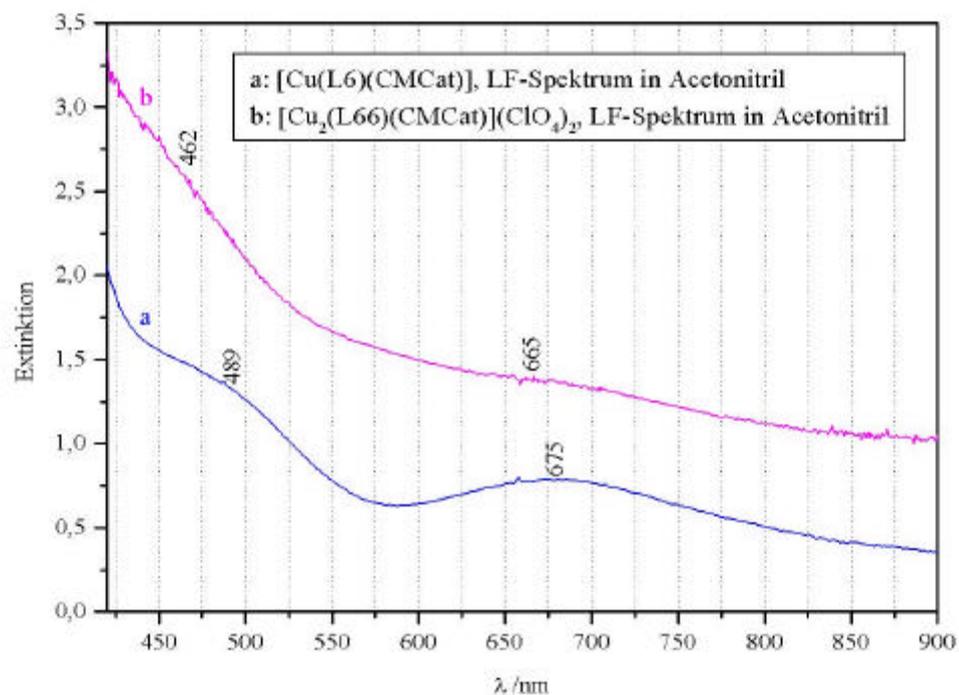


Abb. 5.13: Ligandenfeld-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$

V.IV.II. Ligandenfeldspektren von [Cu(tmeda)(CMCat)] und [Cu(en)(CMCat)]

Die Ligandenfeldspektren der CMCat-Addukte der Komplexe [Cu(tmeda)]²⁺ und [Cu(en)]²⁺ sind in Abb. 5.14 dargestellt. Folgende Banden sind zu beobachten: Für den Addukt-Komplex [Cu(en)(CMCat)] eine relativ stark ausgeprägte Bande bei 404 nm sowie eine Bande bei 579 nm, für [Cu(tmeda)(CMCat)] zwei Banden bei 441 und 598 nm.

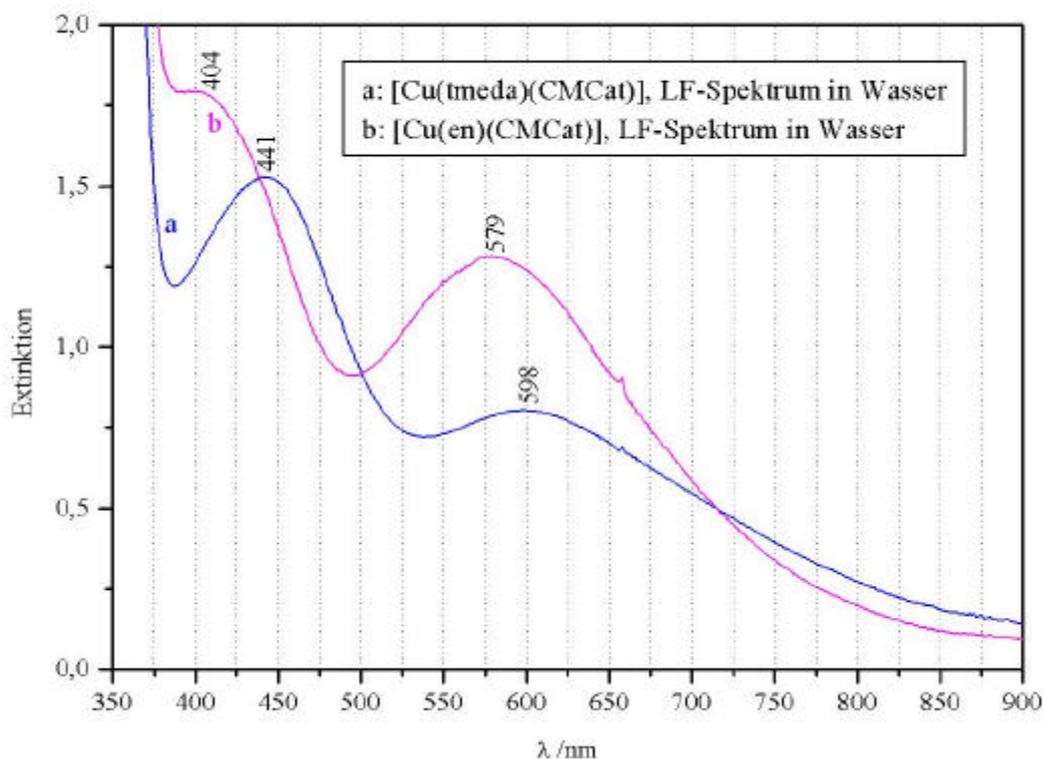
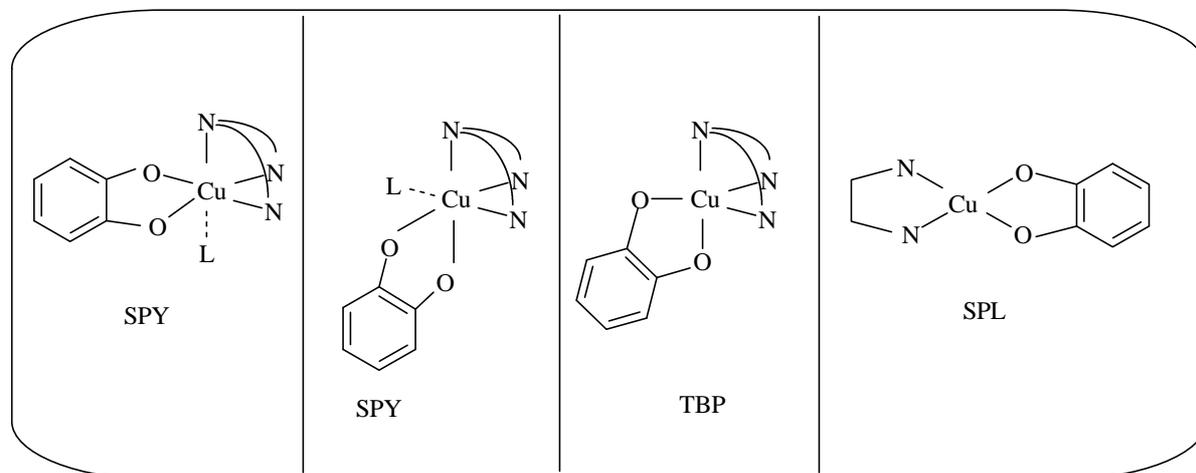


Abb. 5.14: Ligandenfeld-Spektrum von [Cu(tmeda)(CMCat)] und [Cu(en)(CMCat)]

Bei einem Vergleich der erhaltenen Spektren mit den oben beschriebenen Literaturdaten muß man zu folgendem Schluß kommen: Im Fall der einfachen Komplexe [Cu(en)(CMCat)] und [Cu(tmeda)(CMCat)] findet man Banden bei 396 und 579 nm, bzw. bei 441 und 598 nm. Vergleicht man diese mit den Literaturdaten für quadratisch-pyramidale Komplexe von 654 und 900 nm, so muß in den untersuchten Komplexen eine quadratisch-planare (SPL) Struktur vorliegen, in der sich die Liganden direkt gegenüber liegen. Im Gegensatz dazu sehen die Spektren von [Cu(L6)]²⁺, [Cu₂(L66)]⁴⁺ sowie deren Addukte mit Carbomethoxycatechol anders aus, d.h. die Geometrie muß hier eine andere sein als in den Komplexen [Cu(en)(CMCat)] und [Cu(tmeda)(CMCat)]. Während für [Cu(L6)(CAT)] theoretisch zwei

verschieden quadratisch-planare, sowie eine trigonal-bipyramidale Anordnung möglich sind (Schema 5.2), ist für die Addukt-Komplexe mit den zweizähligen Liganden tmeda, en und bipy nur eine quadratisch-planare Anordnung denkbar.



Schema 5.2: Mögliche Geometrien von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CAT})]$ und $[\text{Cu}(\text{en})(\text{CAT})]$

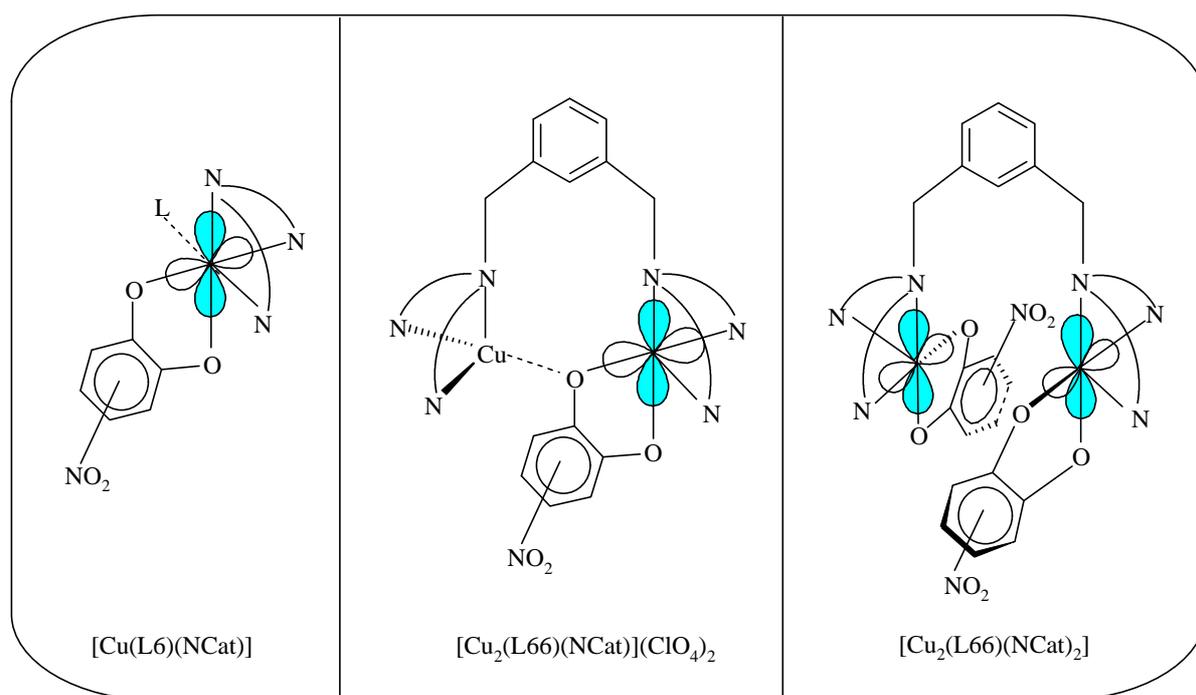
Auch hier fällt wieder die Ähnlichkeit der Spektren der Kupfer-Komplexe von L6 und L66, sowie deren Substrat-Komplexen auf, womit sich auch hier Frage der Richtigkeit der verschiedenen Bindungsmodi des Catechols für den monomeren und den dimeren Komplex stellt. Man kann also sagen, daß diese Komplexe alle die gleiche Geometrie besitzen, die sich durch Vergleich mit den Literaturwerten [Dug80] auf quadratisch-pyramidal (SPY) festlegen lässt.

V.V. Strukturelle Schlussfolgerungen

Die beschriebenen Spektren der verschiedenen Catechol-Addukte sowohl des monomeren als auch des dimeren Kupfer(II)-Komplexes führen zu folgenden strukturellen Schlussfolgerungen:

Der Bindungsmodus des Catechols an den dimeren Komplex kann nicht, wie in der Literatur postuliert, verbrückend sein! Wäre dies der Fall, so hätte man für die L6-Addukt-Komplexe sowie für die des L66-Komplexes unterschiedliche Spektren erhalten müssen. Was jedoch erhalten wurde, waren für alle (!) untersuchten Verbindungen sehr ähnliche bis zum Teil identische Spektren. Da für den monomeren Komplex keine verbrückende Substrat-Bindung

existieren kann, fällt diese somit auch für den dimeren Fall aus! Die Bildung eines Dimeres aus zwei Einheiten des L6-Komplexes mit einem verbrückend-gebundenen Substrat kann sowohl analytisch als auch rechnerisch ausgeschlossen werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ zwei Catechole binden kann, sich also das Doppeladdukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ bildet. Auch in diesem Fall bleiben die charakteristischen Banden erhalten, lediglich die Intensität nimmt zu, welche aber der des monomeren Addukt-Komplexes in doppelter Konzentration entspricht. Wurde der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ mit bis zu fünf Äquivalenten Nitrocatechol umgesetzt so zeigt sich, dass lediglich zwei Äquivalente wie im Falle des Doppel-Adduktes gebunden werden können; alle zusätzlichen Äquivalente des Catechols liegen ungebunden vor, was an Hand der im Vergleich zum gebundenem Catechol leicht verschobenen Banden zu erkennen ist. Bei Vergleichen mit Addukt-Spektren einfacherer Komplexe wie $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$, $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$, $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{en})(\text{NCat})]$ konnten die gleichen optischen Übergänge in den Spektren gefunden werden, was darauf schließen lässt, dass das Catechol in allen Substrat-Komplexen gleich gebunden wird. Die geometrische Anordnung hingegen unterscheidet sich. Bei den einfachen Catechol-Addukten ist lediglich eine quadratisch-planare Struktur möglich, bei der sich die beiden Liganden direkt gegenüber liegen, wie in Schema 5.2 dargestellt. Dies konnte mit Hilfe der Ligandenfeld-Spektren bestätigt werden. Die L6- und L66-Komplexe und die dazugehörigen Addukt-Komplexe weisen eine andere Geometrie auf, was sich auch in den



Schema 5.3: Strukturvorschläge für $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$

Ligandenfeld-Spektren niederschlägt. Auch hier fällt die Ähnlichkeit zwischen den L6- und den L66-Komplexen auf. Wie in Schema 5.2 abgebildet sind theoretisch verschiedene Geometrien für deren Catechol-Komplexe möglich, die Ergebnisse der Ligandenfeld-Spektren deuten jedoch auf eine quadratisch-pyramidale Anordnung der Liganden um die Zentral-Atome. Obwohl die Bindungsart der Catechole an das jeweilige Kupfer-Atom also die gleiche ist, finden sich dennoch verschiedene Geometrien. Hinsichtlich des Bindungsmodus des Catechols läßt sich sagen, dass sowohl in den einfachen Addukt-Komplexen, als auch in denen des L6, des L66 und im Doppeladdukt das Catechol auf dieselbe Art und Weise gebunden sein muss, da alle Spektren gleich sind. Dies macht die Annahme des $\eta^1:\eta^1$ verbrückenden Catechols im $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ bei gleichzeitiger nicht-verbrückender η^2 -Bindung im $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ unmöglich. Aus sterischen Gründen ist eine doppelverbrückende bis($\eta^1:\eta^1$)-Bindung im Doppeladdukt nicht zu realisieren; auch im monomeren-Addukt ist sie nicht möglich. Es muss demzufolge eine $\eta^1:\eta^2$ -Bindung des Catechols an das Kupfer-Zentrum des entsprechenden L66-Komplexes vorliegen (Schema 5.3), im einkernigen Komplex eine η^2 -Bindung.

VI. Schwingungsspektroskopie

Um weitere Informationen hinsichtlich des Bindungsmodus von Catecholen an die Modell-Komplexe von L6 und L66, zusätzlich zu den oben diskutierten optischen Absorptionsspektren zu erhalten, wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen der verschiedenen Catechol-Addukte unternommen. Laut Literatur weisen Catecholat-Addukte mit verschiedenen Metall-Zentren zwei intensive Banden zwischen 1200 und 1500 cm^{-1} im IR auf (Tabelle 6.1). Eine dieser Absorptionen ist der C-O-Streckschwingung der gebundenen Catechole zu zuordnen und befindet sich im Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1271 cm^{-1} . Die zweite Absorption liegt zwischen 1390 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} und entspricht einer C-C-Streckschwingung des aromatischen Ringes des Catechols [Kar85] [Ber99] [Bro76] [Bro79] [Dem95].

Substanz	IR
[Cu(bipy)(pyr)] [Wal72]	1250 cm^{-1} : C-O-Streckschwingung
[Cu(phen)(3-N-Cat)] [Bro76]	1446 cm^{-1} Ringschwingung 1255 cm^{-1} C-O-Streckschwingung
[Cu(bipy)(3-N-Cat)] [Bro76]	1456 cm^{-1} Ringschwingung 1271 cm^{-1} C-O-Streckschwingung
[Cu(en)(3-N-Cat)] [Bro76]	1454 cm^{-1} Ringschwingung 1265 cm^{-1} C-O-Streckschwingung
[Cu ₂ (XYL-O-Cl ₄ Cat)] ⁺ [Kar85]	1390 cm^{-1} Ringschwingung 1260 cm^{-1} C-O-Streckschwingung
[Co(trien)(cat)]I [Wic76]	1480 cm^{-1} Ringschwingung 1250 cm^{-1} C-O-Streckschwingung
(Et ₂ N ₂)[Mo ₂ Fe ₆ S ₈ (SEt ₆)(Cl ₄ -Cat)] [Dem95]	1430 cm^{-1} Ringschwingung 1255 cm^{-1} C-O-Streckschwingung

Tabelle 6.1: IR-Spektren anderer Catechol-Komplexe und Zuordnung
(Erklärung:siehe Abkürzungsverzeichnis)

VI. I. Nitrocatechol-Addukte der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$

Wie in Kapitel V. zur UV/Vis-Spektroskopie dargestellt, lassen die UV/Vis-Spektren nicht auf verschiedene Bindungsmoden im monomeren Addukt $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CAT})]$ und im dimeren $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CAT})](\text{ClO}_4)_2$ schließen, was im Widerspruch zu der bis dahin postulierten verbrückenden Catechol-Bindung im zweikernigen Komplex steht. Es ist nun zu klären, ob sich diese Beobachtungen auch in dem Schwingungsspektren wiederfinden lassen.

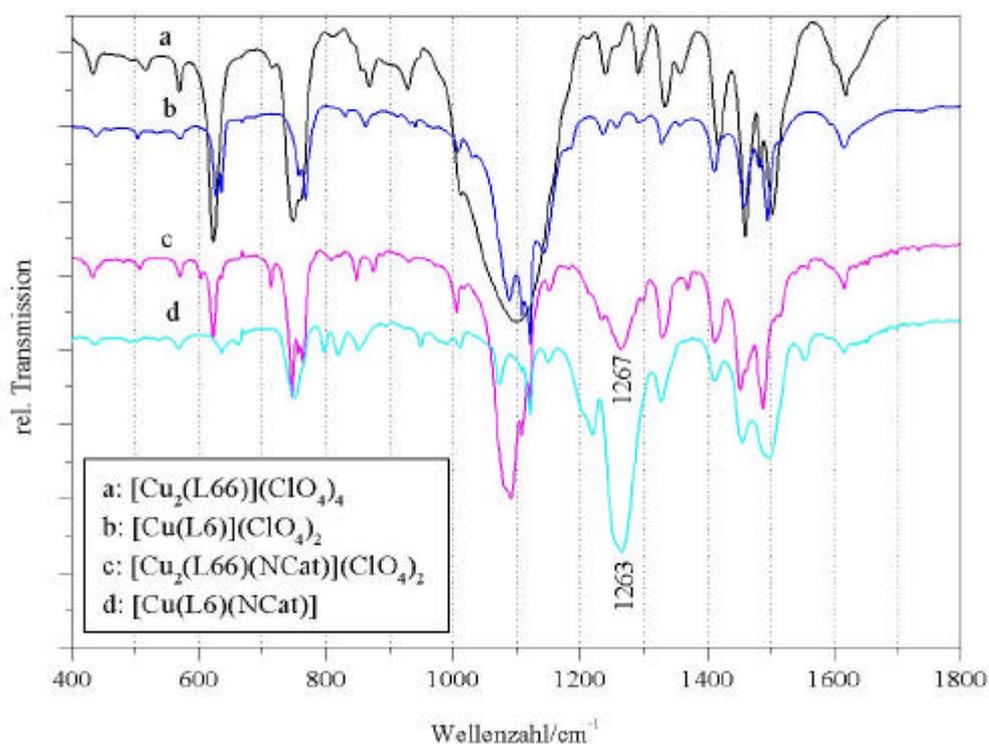


Abb. 6.1: IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$

In Abb. 6.1 sind die IR-Spektren der NCat-Addukte $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ sowie die der Ausgangskomplexe $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ abgebildet. Der für gebundenes Catechol charakteristische Peak der C-O-Streckschwingung [Bro76] [Bro79] [Dem95] ist bei 1267 cm^{-1} sowie 1263 cm^{-1} in den Spektren der Addukte $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ zu finden und wie zu erwarten in den Spektren von $[\text{Cu}(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ und $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ nicht vorhanden. Der zweite charakteristische Peak zwischen 1390 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} ist nicht näher zu

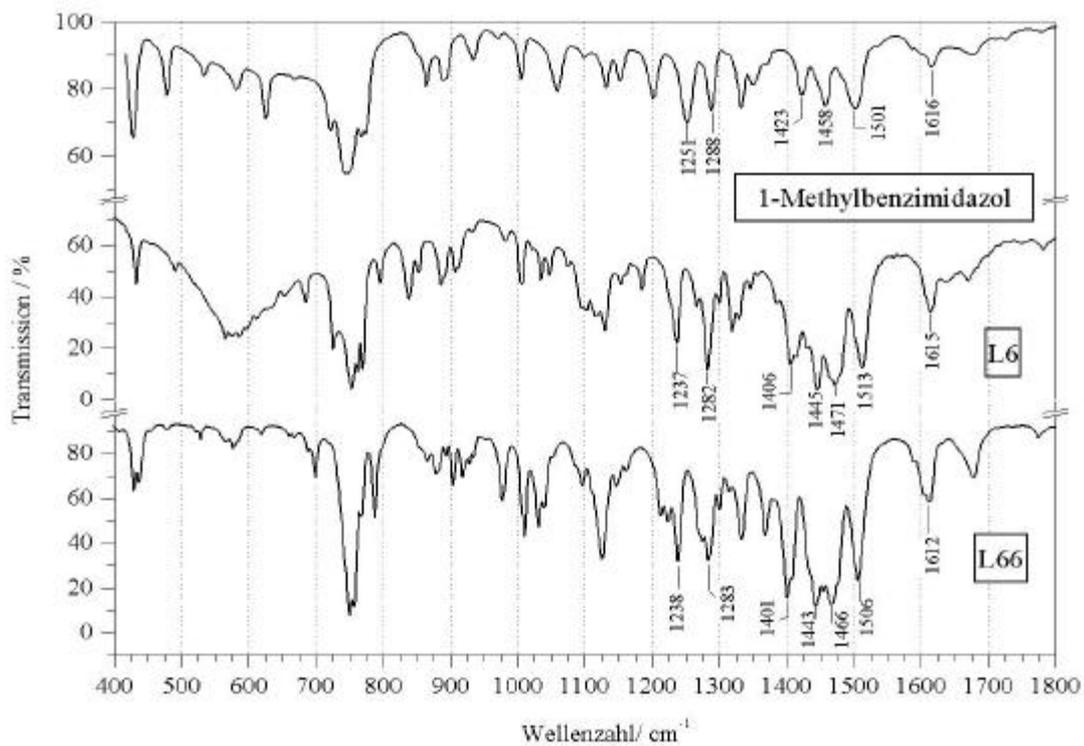


Abb. 6.2: IR-Spektren von 1-Methylbenzimidazol, L6 und L66

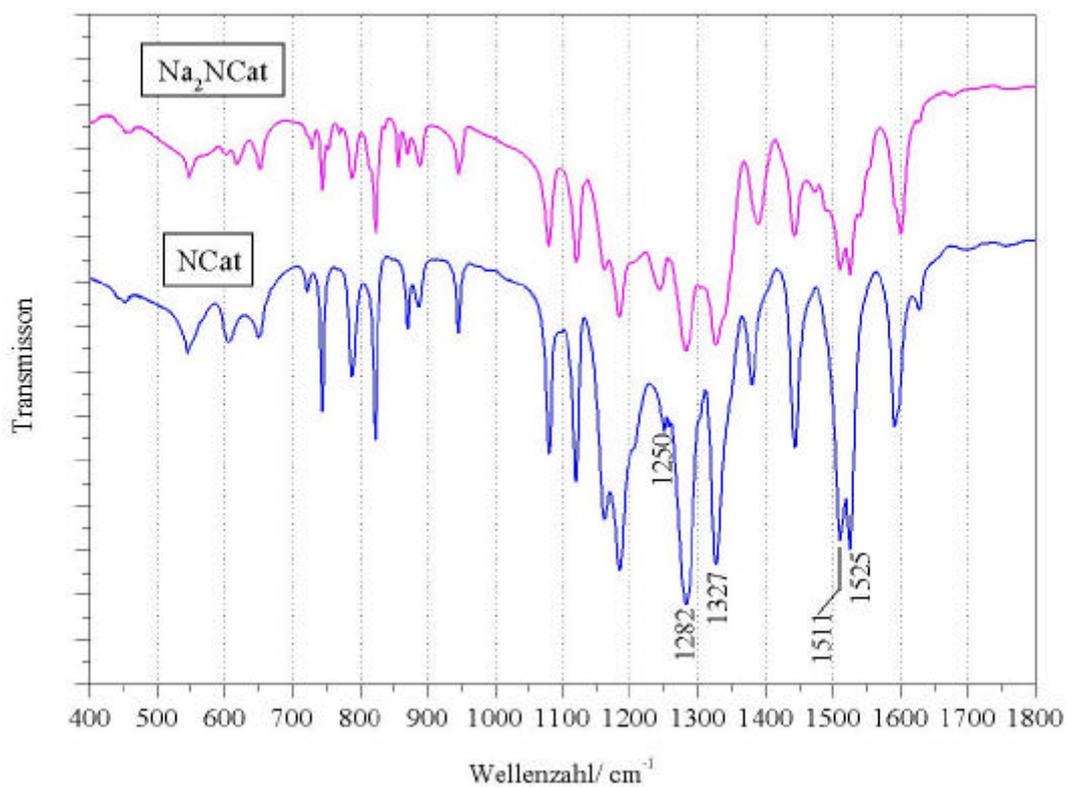


Abb. 6.3: IR-Spektren von NCat und Na₂NCat

Identifizieren, da dieser Bereich des IR-Spektrums stark von Peaks aus den Benzimidazolen des Liganden dominiert wird (siehe Abb. 6.2). Weiterhin sind zwei intensive Peaks bei 623 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} lokalisiert. Diese stammen vom Perchlorat und sind im Spektrum des monomeren Adduktes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ wie erwartet nicht vorhanden. Außerdem sind zwei Streckschwingungen der Nitro-Gruppe bei 1325 cm^{-1} und 1555 cm^{-1} deutlich zu erkennen, die im Spektrum des unkoordinierten Catechols bzw. Catecholates wie in Abb. 6.3 dargestellt, auf 1327 und 1525 cm^{-1} verschoben sind. Die bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommenen Raman-Spektren des zweikernigen Addukt-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ sind in Abb. 6.4 abgebildet. Mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5\text{ nm}$ liegt der charakteristische Peak der C-O-Streckschwingung bei 1259 cm^{-1} , während er bei Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{exc.}} = 454,5\text{ nm}$ sowie $\lambda_{\text{exc.}} = 1064\text{ nm}$ (FT-Spektrum) bei 1267 cm^{-1} bzw. 1262 cm^{-1} zu finden ist. Weiterhin findet man im Spektrum des Adduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ im Vergleich zum Ausgangskomplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ bei 808 und 992 cm^{-1} zwei neue Peaks. Sie resultieren aus der Catechol C-H-Streckschwingung sowie der Atmungsschwingung des Ringes. Es fällt auf, dass das Ramanspektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ im Vergleich zum Addukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ sehr verschieden ist, was im IR-Spektrum nicht so deutlich zu erkennen ist. Im FT-Raman des L66NCat-Addukts hingegen sind hingegen nur die stärksten Peaks des koordinierten Catechols bei 1267 cm^{-1} und 809 cm^{-1} zu sehen. Alle anderen Peaks resultieren aus Schwingungen des Liganden.

Die Raman-Spektren des monomeren Adduktes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ sind in Abb. 6.5 einander gegenüber gestellt. Ebenso wie bei $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ sind auch hier Shifts beim Peak der C-O-Streckschwingung zu erkennen. Bei einer Anregungswellenlänge von $568,2\text{ nm}$ ist dieser Peak bei 1243 cm^{-1} zu finden, während er bei Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5\text{ nm}$ und $\lambda_{\text{exc.}} = 454,5\text{ nm}$ bei 1262 cm^{-1} bzw. 1264 cm^{-1} lokalisiert ist. Im FT-Raman liegen zwei Peaks in dieser Region, einer bei 1249 cm^{-1} sowie ein zweiter bei 1264 cm^{-1} . Weiterhin findet man die C-H-Catechol-Deformationsschwingung, die in $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ bei 808 cm^{-1} zu finden war, hier aufgespalten in zwei Peaks bei $\sim 795\text{ cm}^{-1}$ und 815 cm^{-1} , sowie die Atmungsschwingung des Ringes bei 950 cm^{-1} , die im Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ bei 992 cm^{-1} lag. Zudem ist auch hier das Spektrum des Ausgangskomplexes $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die meisten Peaks zur Nitro-Gruppe gehören, und nur wenige zum $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ -Komplex. Diese anregungswellenlängen-abhängige Verschiebung des Peaks für die C-O-Streckschwingung

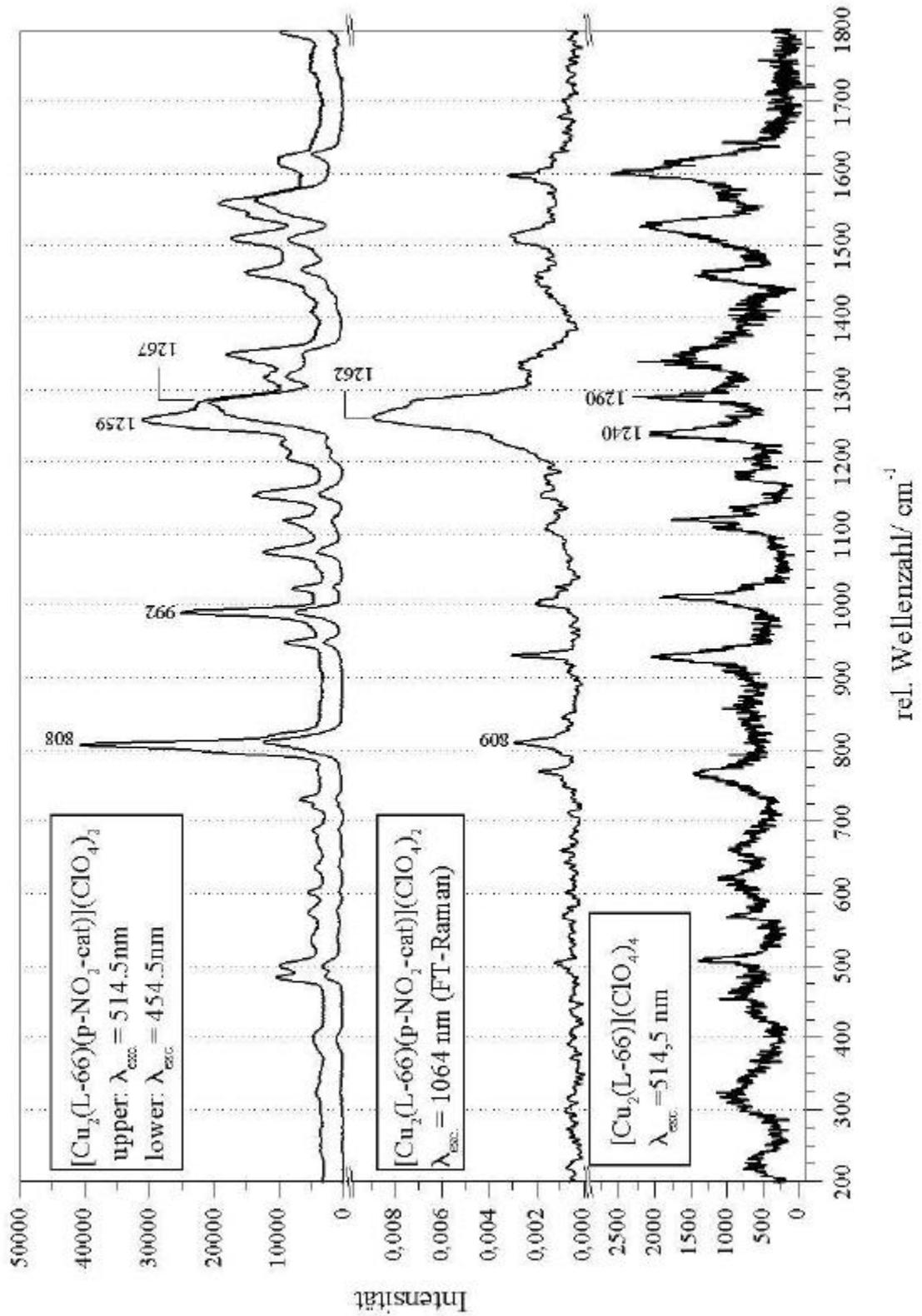


Abb. 6.4: Raman-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ sowie $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_2$

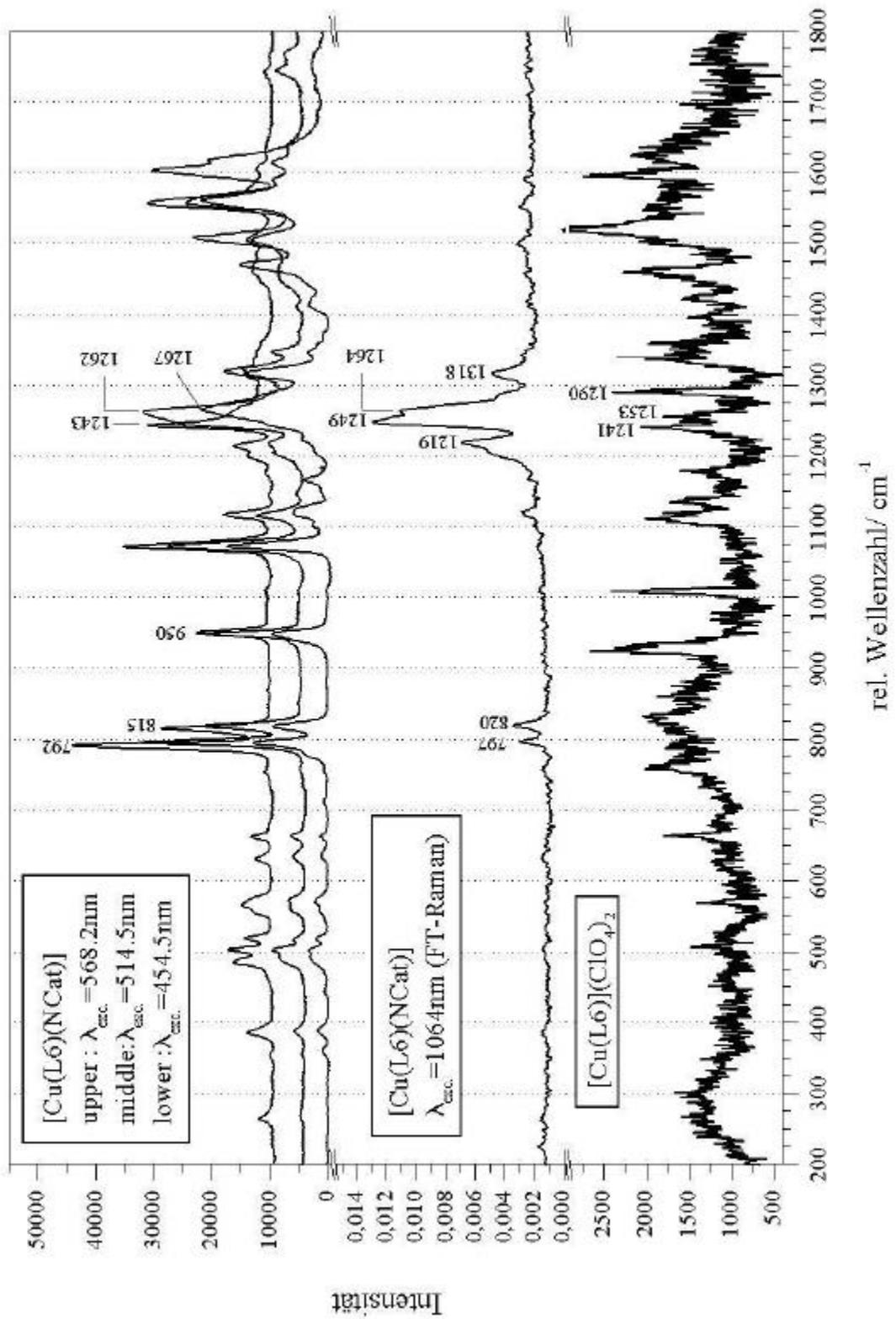


Abb. 6.5: Raman-Spektren von [Cu(L6)(NCat)] sowie [Cu(L6)](ClO₄)₂

rührt daher, dass die beiden CO-Streckschwingungen des Nitrocatechols ausgespalten sind, und von verschiedenen Wellenlängen resonanz-verstärkt werden. Der Peak bei 1240 cm^{-1} ist ebenso wie derjenigen bei 1290 cm^{-1} bereits in den Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ und $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ (Abb. 6.2 und 6.3) und ausserdem in den Spektren der freien Liganden L6 und L66 (Abb. 6.6) enthalten. Vom NCat resultieren die Peaks 1200 und 1220 cm^{-1} , die auch im IR- sowie in den Raman-Spektren des unkoordinierten Catechols bzw. dessen Natrium-Salzes vertreten sind und bei Deprotonierung keinen Shift erfahren, somit also nicht in Verbindung mit der C-O-Schwingung stehen. Alle diese Schwingungen sind demzufolge durch die Kopplung mit der C-O-Streckschwingung bei 1265 cm^{-1} resonanz-verstärkt. Bei dieser Frequenz taucht der C-O-Stretch in den IR-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ sowie im Raman-Spektrum mit der Einstrahlungswellenlänge von $454,5\text{ nm}$ auf, und liegt somit genau im Maximum der im vorherigen Kapitel beschriebenen inner-ligand CT-Bande für koordiniertes Nitrocatechol. Dabei werden Schwingungen, die näher an der Frequenz des CO-Strechtes liegen stärker verstärkt als andere, deren Frequenz eine größere Differenz zur CO-Streckschwingung aufweist. Dies ist besonders gut im FT-Ramanspektrum der NCat-Addukte von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ und $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ zu sehen, wo nur Peaks in direkter Nachbarschaft zum CO-Stretch zu beobachten sind. Eine weitere interessante Tatsache ist, dass von beiden NO_2 -Moden diejenige bei 1318 cm^{-1} eine viel größere Verstärkung erfährt, als die bei 1550 cm^{-1} , was im Gegensatz zu den Verhältnissen im freien Catechol steht.

Im gemeinsamen Kontext dieser Spektren läßt sich somit sagen, dass der CO-Stretch bei $1265 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ zu finden ist, wie auch den IR-Spektren der NCat-Addukte entnommen werden kann. In Übereinstimmung mit der starken UV/Vis-Bande des inner-ligand-CT-Überganges der NO_2 -Gruppe, wie in Kapitel V. ausführlich diskutiert, ist die intensivste Verstärkung der Schwingungsmoden bei einer Einstrahlungswellenlänge von $454,5\text{ nm}$ zu beobachten. Es ist jedoch auch sehr deutlich, dass die CO-Mode sowohl im IR als auch im Raman sehr breit ist, was die Möglichkeit einer Spaltung dieser Bande um ca. 20 cm^{-1} beinhaltet. Außerdem, und was in diesem Zusammenhang mit dem zu untersuchenden Bindungsmodus des koordinierten Catechols an den einkernigen sowie an den zweikernigen Cu(II)-Komplex von großer Bedeutung ist, sind sich die Schwingungsspektren des monomeren und des dimeren Komplexes sehr ähnlich. Diese Beobachtungen stehen somit in gutem Einklang mit den erhaltenen UV/Vis-Spektren und unterstützen die Vermutung hinsichtlich der gleichen Bindungsmodi in den verschiedenen Catechol-Addukten.

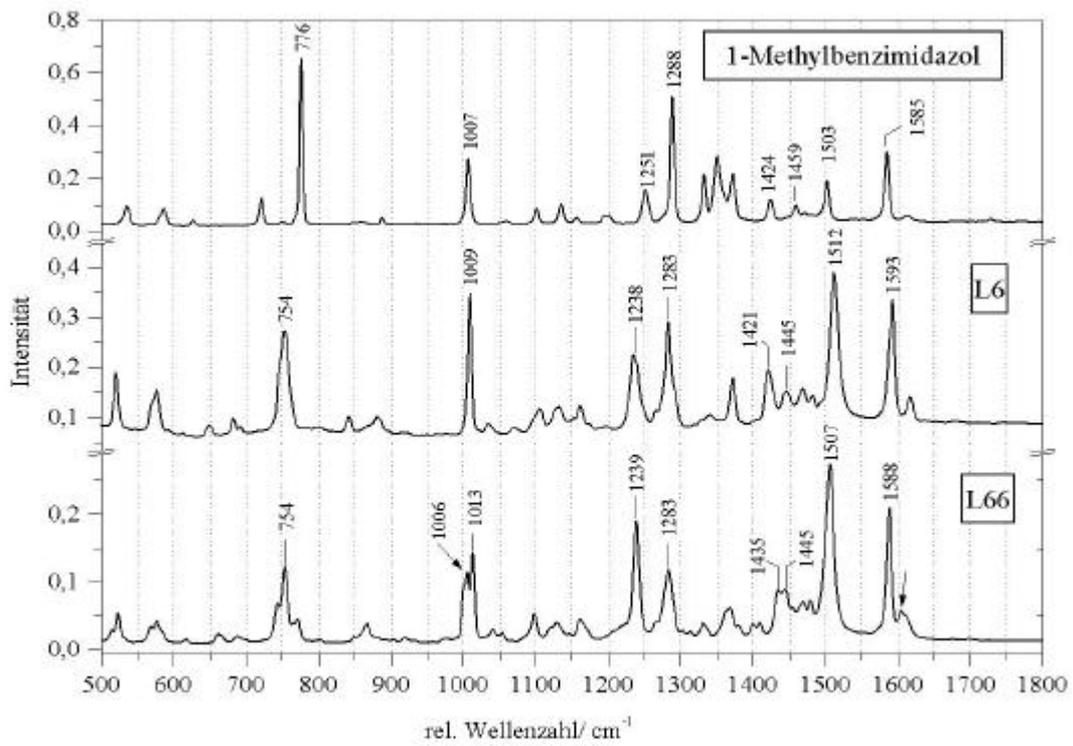


Abb. 6.6: Raman-Spektren von 1-Methylbenzimidazol, L6 und L66

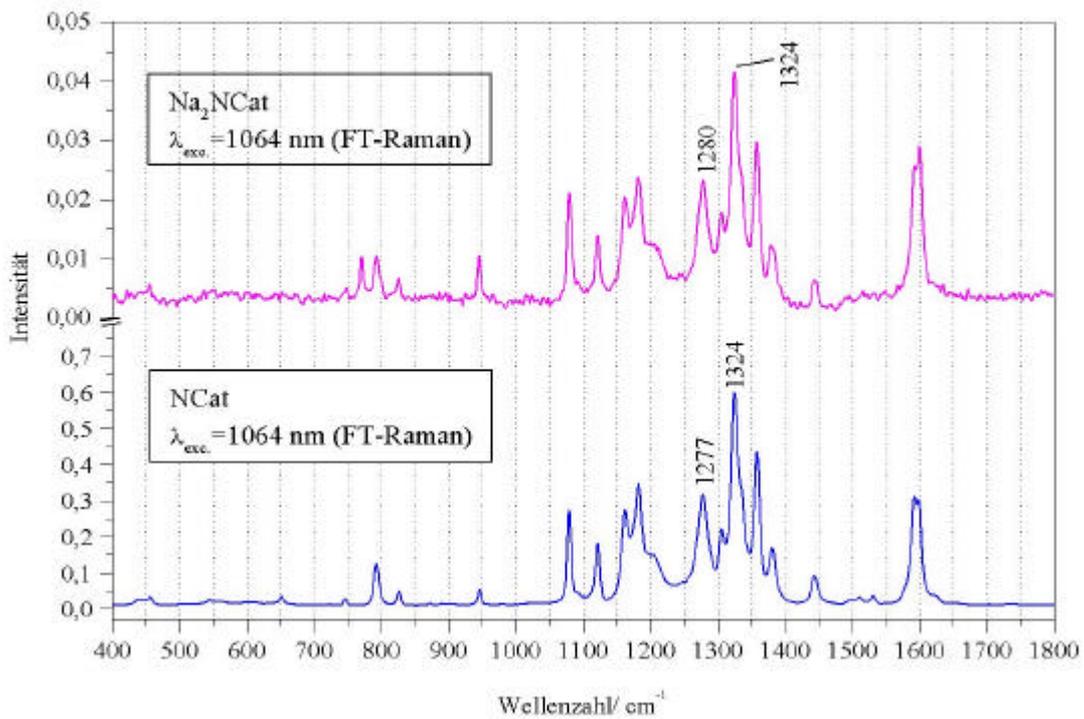


Abb. 6.7: Raman-Spektren von NCat und Na₂NCat

VI.II. Carbomethoxycatechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$

Die IR-Spektren der CMCat-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$, $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ sowie $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})]^{2+}$ sind in Abb. 6.8 dargestellt.

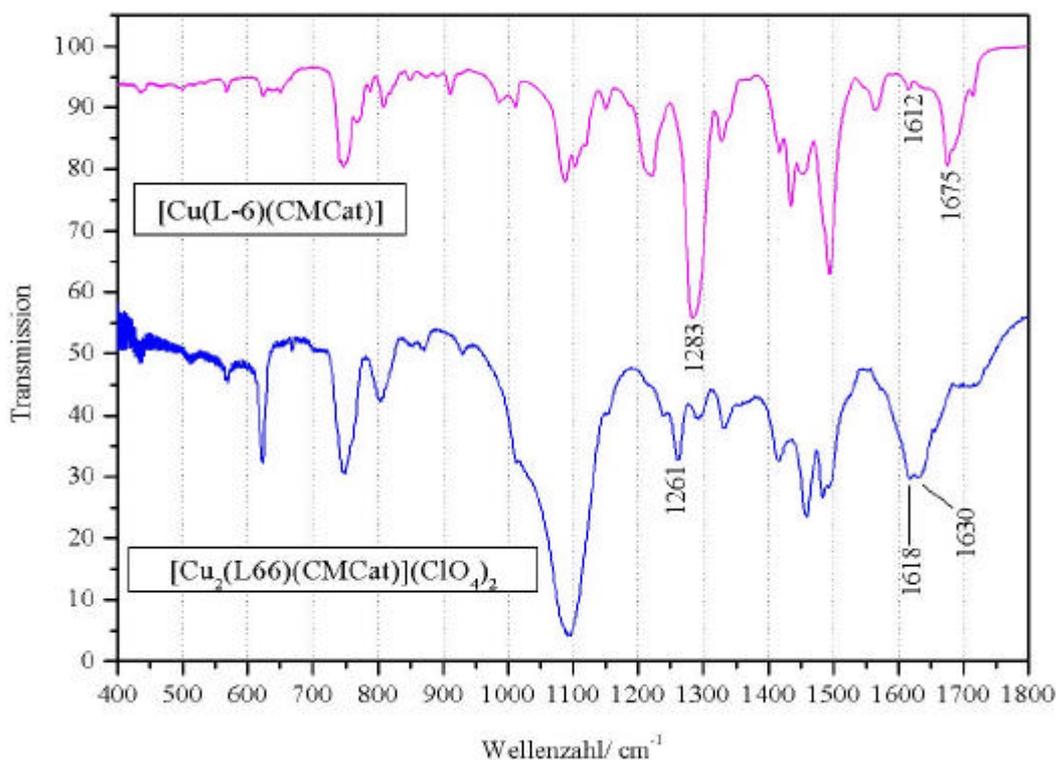


Abb. 6.8: IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$

Bei 1283 cm^{-1} für das monomere Addukt und bei 1261 cm^{-1} für das dimere Addukt ist die Bande der C-O-Streckschwingung des gebundenen Catechols zu finden. Die Region zwischen 1390 und 1460 cm^{-1} ist, wie in den NCat-Addukten von Banden der Liganden L6 und L66 dominiert (Abb.6.2). Oberhalb von 1600 cm^{-1} ist eine Bande lokalisiert, die auch in den Spektren von reinem CMCat und dem Natriumsalz Na_2CMCat (Abb. 6.9) vorkommt, und aus der Carbonylgruppe des Substituenten in *para*-Stellung resultiert. Im unkoordinierten Catechol liegt dieser Peak bei 1689 cm^{-1} . Sie ist somit unabhängig von der vorliegenden Form der OH-Gruppen und dementsprechend der Carbonylgruppe des dritten Substituenten eindeutig zuzuordnen. Im Addukt-Komplex ist sie nicht so stark ausgeprägt. Sie liegt im Falle des monomeren Komplexes bei 1675 cm^{-1} . Im dimeren Komplex fallen zwei Banden fast zusammen; es ist ein sehr breiter Peak mit zwei kleinen Spitzen bei 1618 sowie 1630 cm^{-1} .

zu finden, von denen die bei 1618 cm^{-1} ebenfalls aus dem Liganden L66 stammt (Abb. 6.2). Außerdem sind im Spektrum des dimeren Addukt-Komplexes auch die Peaks des Gegenions Perchlorat zu sehen, die bei 623 und 1100 cm^{-1} liegen; im Spektrum des ungeladenen $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ sind sie, wie erwartet nicht vorhanden.

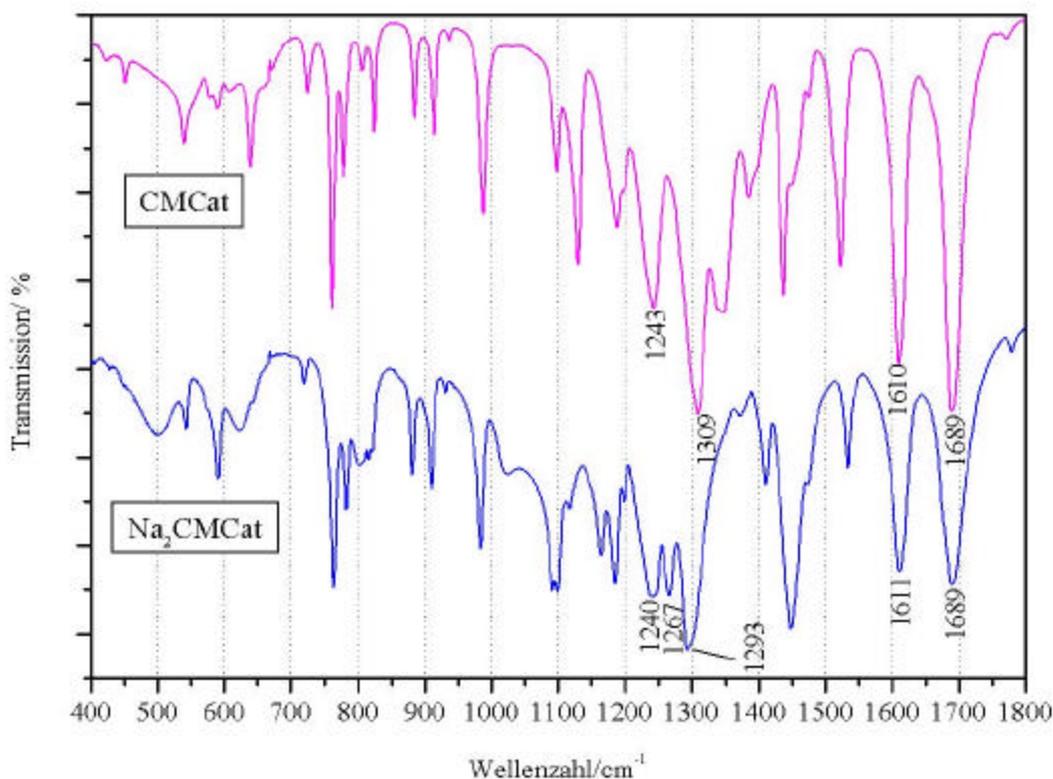


Abb. 6.9: IR-Spektren von CMCat und Na_2CMCat

In Abb. 6.10 sind zwei Raman-Spektren des einkernigen Komplexes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{exc.}} = 488\text{ nm}$ und $\lambda_{\text{exc.}} = 454,5\text{ nm}$ abgebildet. Vom zweikernigen Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})(\text{ClO}_4)_2]$ war es nicht möglich Raman-Spektren zu erhalten. In beiden Spektren des Komplexes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ ist der charakteristische Peak der C-O-Streckschwingung bei 1282 bzw. 1283 cm^{-1} zu finden. Der Peak der C-H-Streckschwingung des Catechols liegt bei 800 bzw. 788 cm^{-1} ; die Atmungsschwingung des Ringes ist nicht eindeutig zu zuordnen, die Carbonylschwingung der COOMe-Gruppe liegt bei 1623 bzw. 1618 cm^{-1} . Im FT-Raman-Spektrum des unkoordinierten Catechols bzw. des entsprechenden Natrium-Salzes (Abb. 6.11) liegen die Peaks der C-H-Streckschwingung bei 787 und 784 cm^{-1} , die Peaks der Carbonyl-Schwingung bei 1675 cm^{-1} für das Natriumsalz des Catechols, bei 1688 cm^{-1} für freies Catechol.

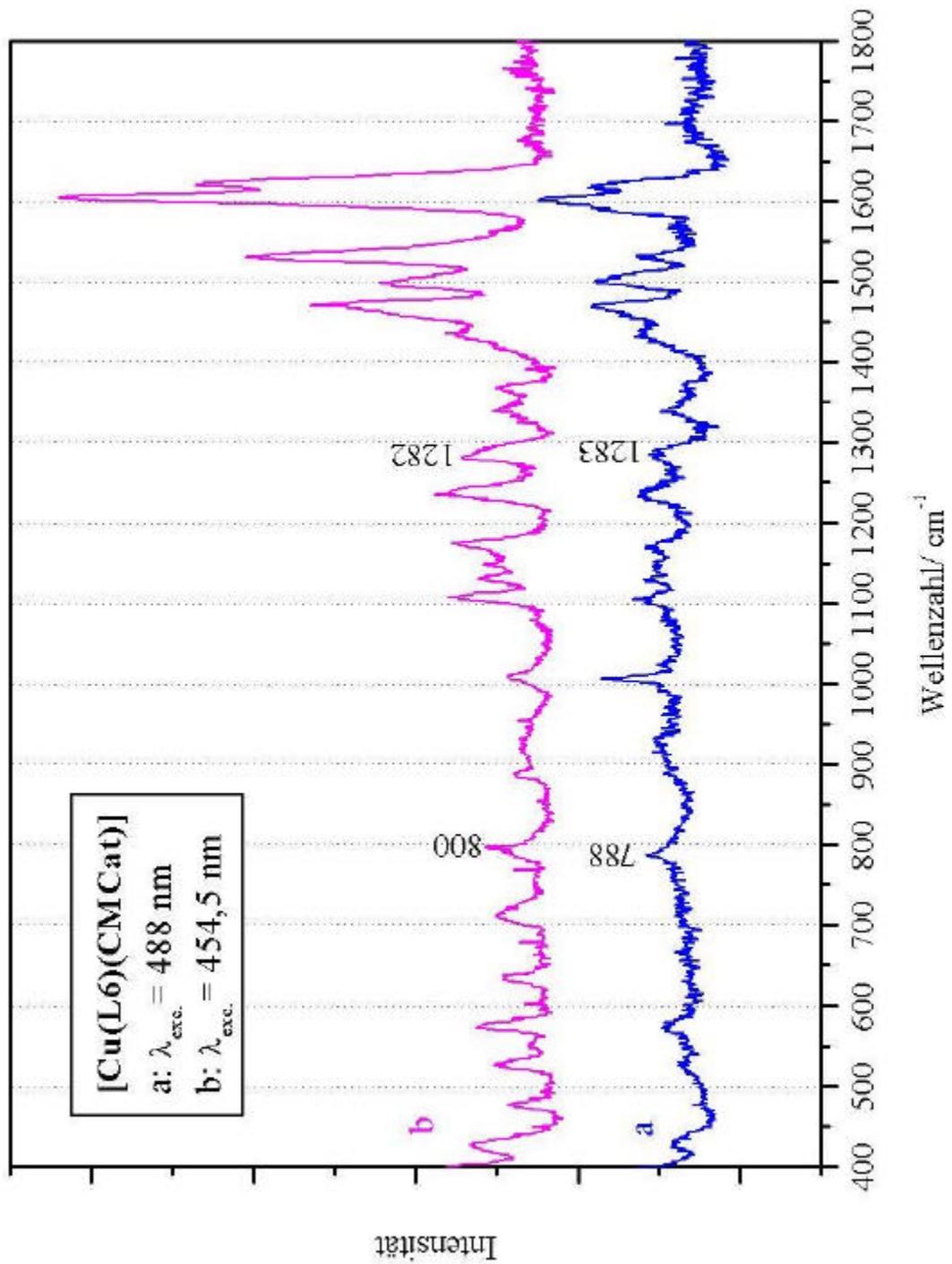


Abb. 6.10: Raman-Spektren (DILOR) von [Cu(L6)(CMCat)]

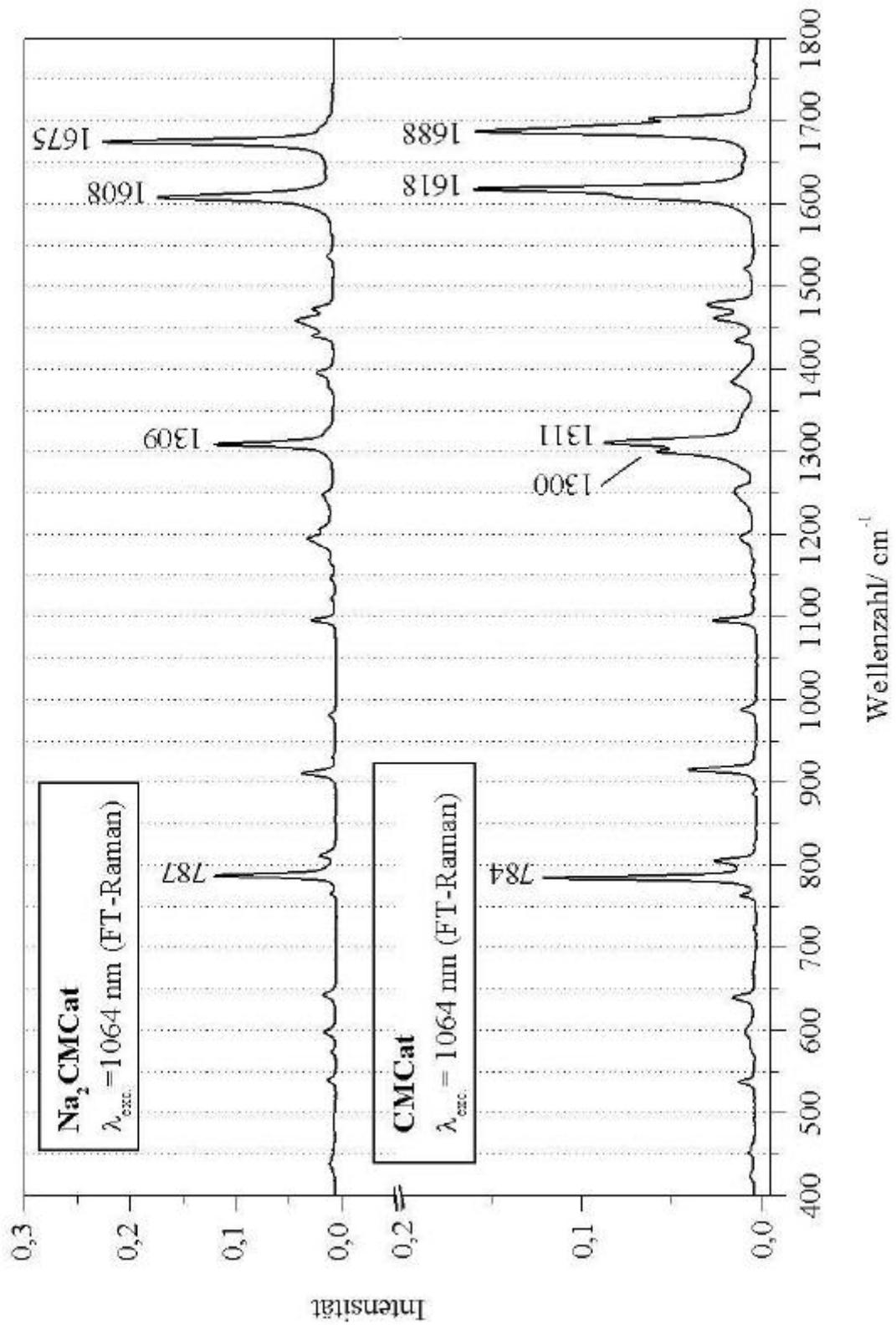


Abb. 6.11: Raman-Spektren von CMCat und Na₂CMCat

Im Vergleich zu den Spektren der NCat-Addukte fällt auf, daß die Peaks der C-O-Streckschwingung in den CMCat-Addukt-Spektren nicht so deutlich ausgeprägt sind, was darauf zurückzuführen ist, dass es hier nicht zu einer solchen Resonanz-Verstärkung der Schwingungen durch die Carbomethoxy-Gruppe kommt, wie im Falle des NCat-Adduktes. Demzufolge ist eine anregungswellenlängen-abhängige Verschiebung der Bande der C-O-Streckschwingung in Analogie zu den NCat-Addukten nicht zu beobachten. Die Lage des CO-Stretches verschiebt sich im Vergleich zu den Nitrocatechol-Addukten um ca. 20 cm^{-1} , was zum einen an der unterschiedlichen Masse des Catechols liegen kann, aber zum größten Teil in der schwächeren Bindung des Carbomethoxycatechols an den Kupfer-Komplex liegt. Im Unterschied zu den Spektren der NCat-Addukt fällt hier jedoch auf, dass sich die IR-Spektren des monomeren und des dimeren Addukte (Abb. 6.8.) unterscheiden, was auf einen leicht modifizierten Bindungsmodus des dimeren CMCat-Adduktes im Vergleich zum entsprechenden NCat-Addukt schließen lässt. Es hat sich gezeigt, dass die Affinität des *p*-Nitrocatechols hinsichtlich der Koordination an die Kupferzentren wesentlich höher als die des Carbomethoxycatechols ist. Dabei spielt das Vermögen des Nitrocatechols, eine Rückbindung von den beiden Kupfer-Zentren zum Substrat zu unterstützen, eine wichtige Rolle. In den CMCat-Addukten ist dies nicht in so einem hohen Maße möglich; z.T. werden sogar Elektronen vom Substrat in Richtung der Metall-Zentren doniert, wodurch sich zu einem geringen Teil Cu(I)-Zentren bilden können, die dafür verantwortlich sind, dass in den meisten Fällen bei CMCat-Addukten nur Fluoreszenz in den Raman-Spektren zu beobachten war.

VI.III. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$

Ebenfalls sind die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von einfacheren einkernigen Addukt-Komplexen untersucht worden. Sie sollen auch hier die Bindungsgeometrie des gebundene Catechols unterstützend erklären: So kann in diesen Komplexen ein Substrat lediglich in einer η^2 -Geometrie binden, was anhand der UV/Vis-Spektren auch in den Addukt-Komplexen der Liganden L6 und L66 vermutet wird. Wie oben beschrieben sind auch die Schwingungsspektren der monomeren und dimeren Addukte einander sehr ähnlich, was sich im Falle einer gleichen Bindungsgeometrie in fast allen (!) Addukt-Komplexen auch auf Spektren der bipy- und tmeda-Addukte ausweiten lassen müsste.

VI.III. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$

In Abb. 6.12 sind die IR-Spektren der Addukte $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$ dem des reinen bipy gegenübergestellt. Man findet im Bereich der C-O-Streckschwingung des koordinierten Catechols in beiden Addukten mehrere Peaks. Im Falle des Adduktes $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$ liegen sie bei 1262 , 1288 und 1312 cm^{-1} , im Spektrum des Nitrocatechol-Adduktes $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ bei 1245 und 1262 cm^{-1} . Zieht man zum Vergleich das Spektrum des reinen bipys hinzu, so ist hier eine recht starke Bande bei 1249 cm^{-1} zu beobachten.

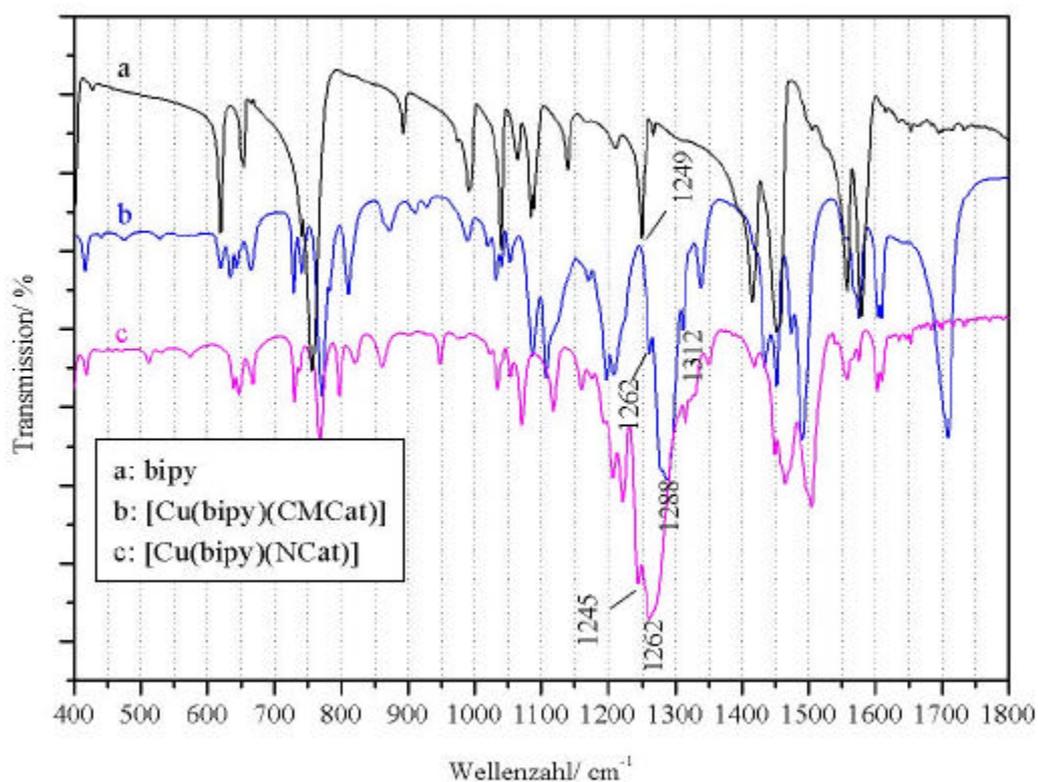


Abb. 6.12: IR-Spektren von reinem bipy, $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$

Wie bereits oben beschrieben, müssen die bipy-Addukte eine quadratisch-planare Geometrie besitzen, in der sich die beiden Stickstoff-Atome des bipys und die beiden Sauerstoff-Atome des Catechols genau gegenüber befinden. Es ist demzufolge nicht davon auszugehen, daß zwei verschiedene C-O-Einheiten vorliegen, man also verschiedene Lagen für beide Streckschwingungen erhalten würde. Die Aufspaltung der CO-Bande resultiert viel mehr aus der Mischung mit der Schwingung bei 1249 cm^{-1} des bipys. Die C-O-Streckschwingung ist

damit in Analogie zu den Addukten von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ bei 1262 cm^{-1} für das Nitrocatechol-Addukt und bei 1288 cm^{-1} für das Carbomethoxycatechol-Addukt zu finden. Bemerkenswert ist, dass sich auch in diesen einfacheren Komplexen die Verschiebung des Peaks um ca. 20 cm^{-1} im $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$ gegenüber dem $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ beobachten lässt. Die Raman-Spektren der Addukte bei verschiedenen Anregungswellenlängen sind in Abb. 6.13 für das NCat-Addukt und in Abb. 6.14 für das CMCat-Addukt dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Peaklagen beider Verbindungen nochmals in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Anregungswellenlänge/ nm	$[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$	$[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$
454,5	C-H: 797, 822 Atmungsschwingung: 952 C-O: 1276 NO ₂ : 1320	C=O: 1700 C-O:
488	C-H: 799, 821 Atmungsschwingung: 951 C-O: 1274 NO ₂ : 1319	C=O: 1694 C-O: 1270
514,5	C-H: 796, 821 Atmungsschwingung: 949 C-O: 1274 NO ₂ : 1318	C=O: 1695 C-O: 1272
568,2	C-H: 796, 821 Atmungsschwingung: 949 C-O: 1275 NO ₂ : 1319	C=O: 1695 C-O: 1271
647,1	C-H: 797, 821 Atmungsschwingung: 950 C-O: 1274 NO ₂ : 1320	C=O: 1695 C-O: 1271
1064	C-H: 799, 822 Atmungsschwingung: 950 C-O: 1274 NO ₂ : 1322	C=O: 1700 C-O: 1272

Tabelle 6.2: Raman-Assignments von $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$

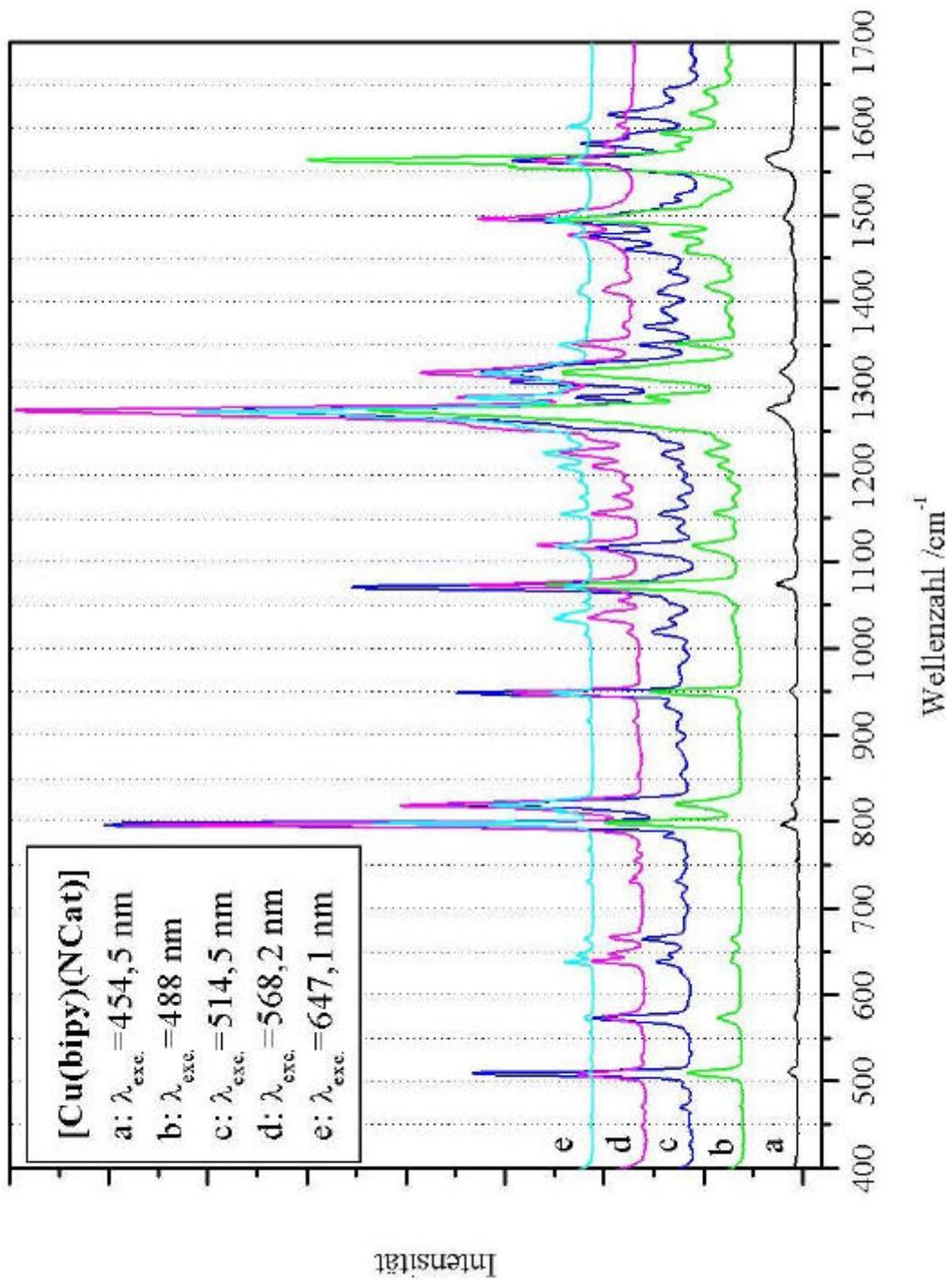


Abb. 6.13: Raman-Spektren (DILOR) vo [Cu(bipy)(NCat)]

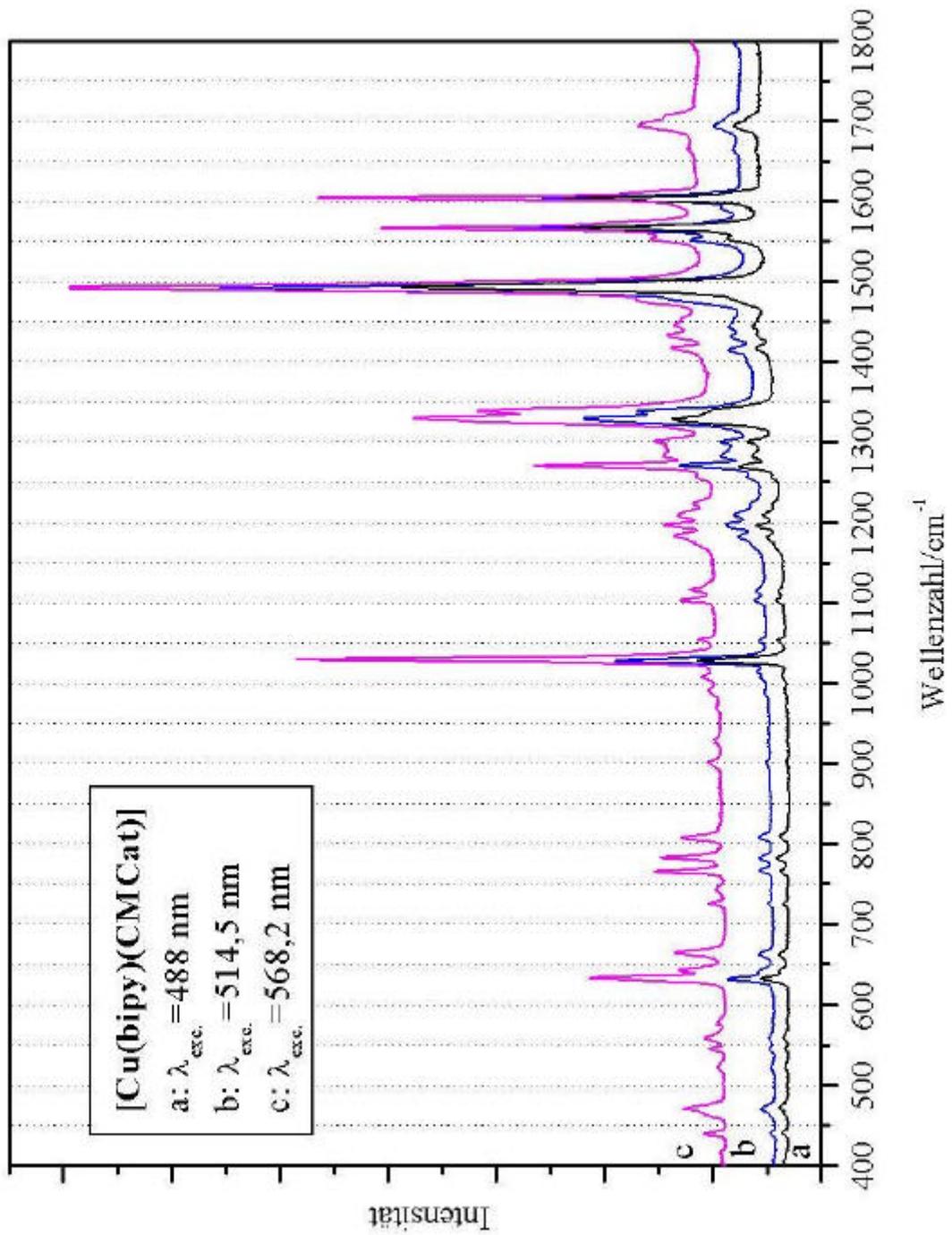


Abb. 6.14: Raman-Spektren (DILOR) von [Cu(bipy)(CMCat)]

Wie Tabelle 6.3 zu entnehmen ist, liegt die C-O-Streckschwingung im Komplex [Cu(bipy)(NCat)] mit einer Anregungswellenlänge von 488, 514,5 und 647,1 nm bei 1274 cm^{-1} ; wird mit 568,2 nm angeregt, liegt sie bei 1275 cm^{-1} , sowie bei Anregung mit einer Wellenlänge von 454,5 nm bei 1276 cm^{-1} . Die C-H-Schwingung des Catechols ist aufgespalten in zwei Banden, die in einem Bereich von $796\text{ bis }800\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge, zu finden sind. Die Atmungsschwingung des aromatischen Ringes ist im Vergleich zu den L6- und L66-Addukten um ca. 40 cm^{-1} auf $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Banden im Bereich von $1000\text{ bis }1100\text{ cm}^{-1}$ sowie bei ca. 1600 cm^{-1} sind bereits im Spektrum des reinen bipy zu finden (Abb. 6.15). Die symmetrische NO_2 -Schwingung liegt bei $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$. Die antisymmetrische NO_2 -Mode kann nicht eindeutig zugeordnet werden, da im Bereich von $1550\text{ bis }1600\text{ cm}^{-1}$ zwei sehr intensive Banden des Liganden bipy lokalisiert sind. Ab einer Einstrahlungswellenlänge oberhalb von 454,5 nm werden sowohl die C-O-Streckschwingung, die C-H-Deformationsschwingung als auch die Ligandenschwingungen bei $1550\text{ bis }1600\text{ cm}^{-1}$ im Komplex [Cu(bipy)(NCat)] verstärkt. Im Vergleich dazu ist ein solches Phänomen in den Spektren des [Cu(bipy)(CMCat)]-Adduktes nur hinsichtlich der Ligandenbanden oberhalb von 1550 cm^{-1} zu beobachten. Es muss im NCat-Addukt also eine zusätzliche Kopplung der C-O- als auch C-H-Schwingung mit der der Nitrogruppe zum tragen kommen. Dies erklärt auch die Wellenlängenabhängigkeit dieser Verstärkung erst ab einer Wellenlänge, die dem Maximum des inner-ligand CT-Überganges der Nitrogruppe bei 478 bzw. 468 nm in diesem Komplex entspricht. Während somit in den Spektren des NCat-Adduktes die C-O-Streckschwingung neben den C-H-Schwingungen des Ringes die dominierende Mode ist, werden die Spektren der CMCat-Addukte von Schwingungen des Liganden bipy sowie der Carbonylschwingung der COOMe-Gruppe bei ca. 1700 cm^{-1} bestimmt: die C-O-Streckschwingung des koordinierten Catechols bei $\sim 1272\text{ cm}^{-1}$ ist nur sehr wenig ausgeprägt. Dieses Phänomen ist ebenfalls in den FT-Raman-Spektren der NCat- und CMCat-Addukte zu beobachten. Während das Spektrum des [Cu(bipy)(NCat)] in Analogie zu den L6- und L66-NCat-Adduken eindeutig vom CO-Stretch bestimmt wird, ist der CO-Stretch im Spektrum des [Cu(bipy)(CMCat)] sehr klein und das Spektrum wird dominiert von Banden des Liganden bipy (Abb. 6.16) sowie der Carbonyl-Schwingung des *para*-Substituenten des Catechols. Eine Verschiebung des Peaks der C-O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge, wie bei den NCat-Addukten von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$, lässt sich hier nicht beobachten.

Trotzdem ist die Ähnlichkeit zu den Spektren der Addukte von L6 und L66 sehr groß. Die Spektren der bipy-Catechol-Addukte sind somit in Einklang mit denen der L6- und L66-

Catechol-Addukte und stützen die Vermutung bezüglich des gleichen Bindungsmodus im ein- wie im zweikernigen Substrat-Komplex.

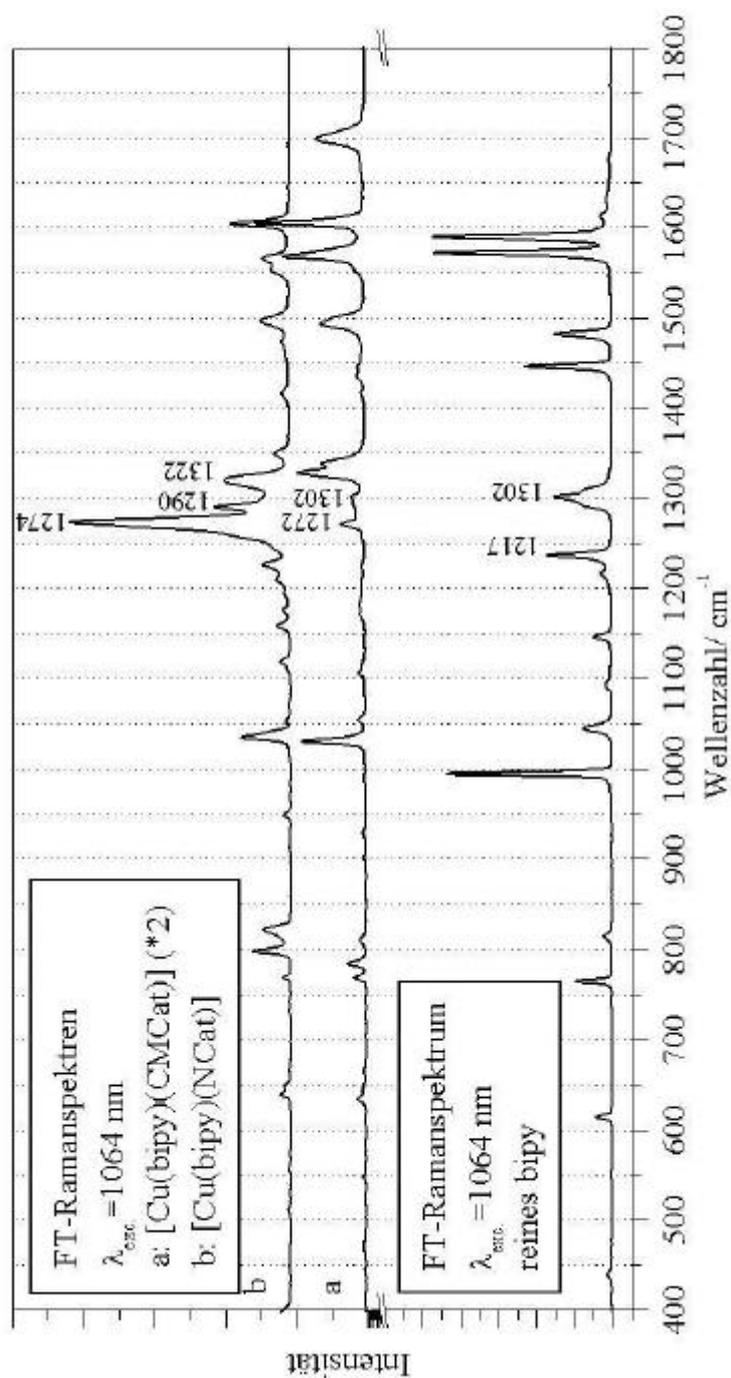


Abb. 6.15: FT-Raman-Spektren von [Cu(bipy)(CMCat)], [Cu(bipy)(NCat)] sowie reinem bipy

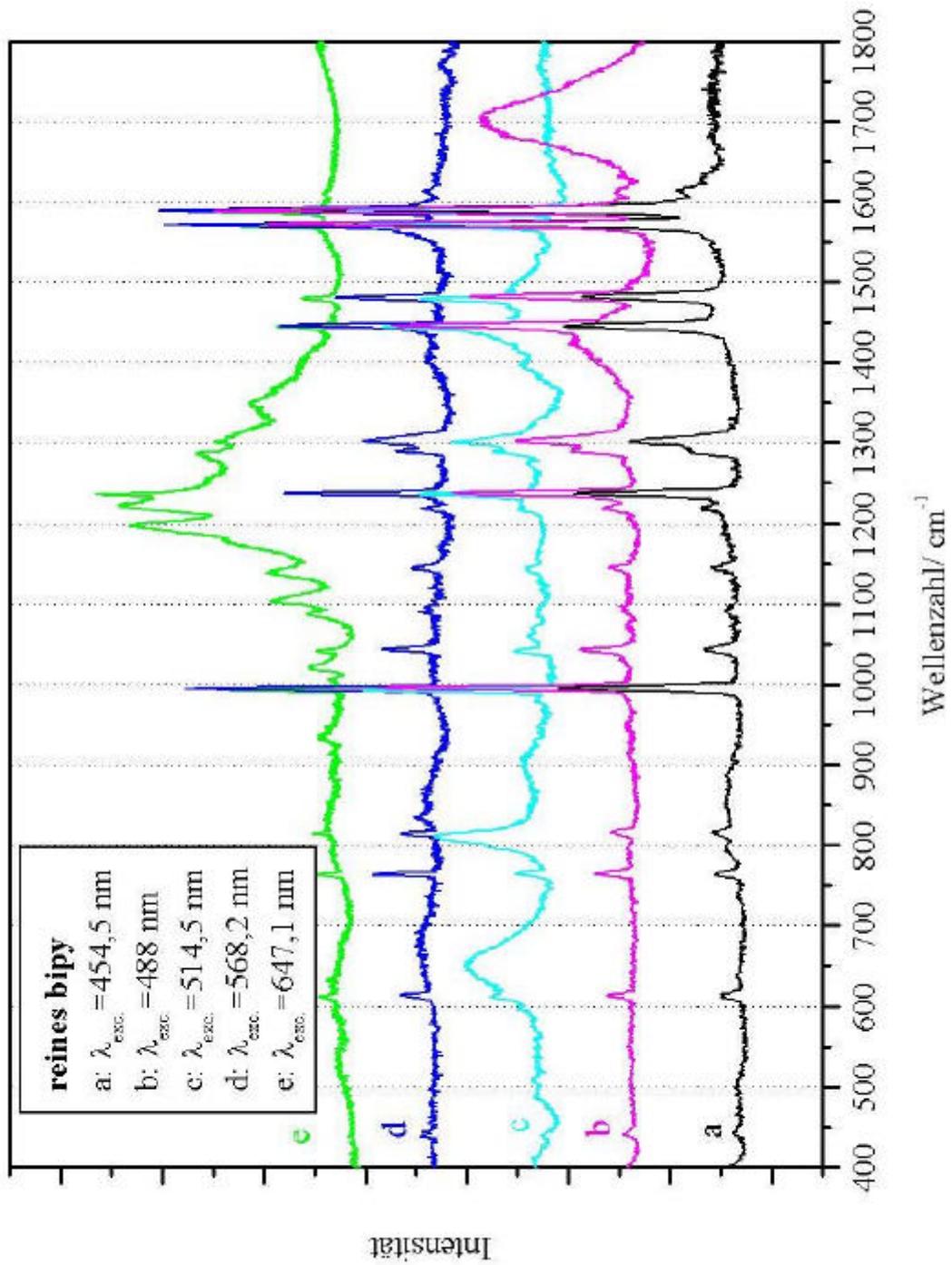


Abb. 6.16: Raman-Spektren (DILOR) von reinem bipyr

VI.III.II. Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{tmeda})]^{2+}$

Das IR-Spektrum des *p*-Nitrocatechol-Adduktes $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ ist in Abb. 6.17 abgebildet. Auffällig ist in erster Linie die Bande der C-O-Streckschwingung des koordinierten Catechols bei 1271 cm^{-1} . Im Vergleich zu anderen NCat-Addukten ist sie sehr breit und extrem intensiv. Eine Schwingung der Nitrogruppe liegt bei 1540 cm^{-1} , die zweite im Bereich von ca. 1320 cm^{-1} liegt unter der starken C-O-Streckschwingung und ist lediglich als kleine Schulter bei 1316 cm^{-1} zu erkennen. Weiterhin findet man die C-H-Deformationsschwingung des aromatischen Ringes des Catechols bei 801 cm^{-1} , sowie die Atmungsschwingung bei 951 cm^{-1} .

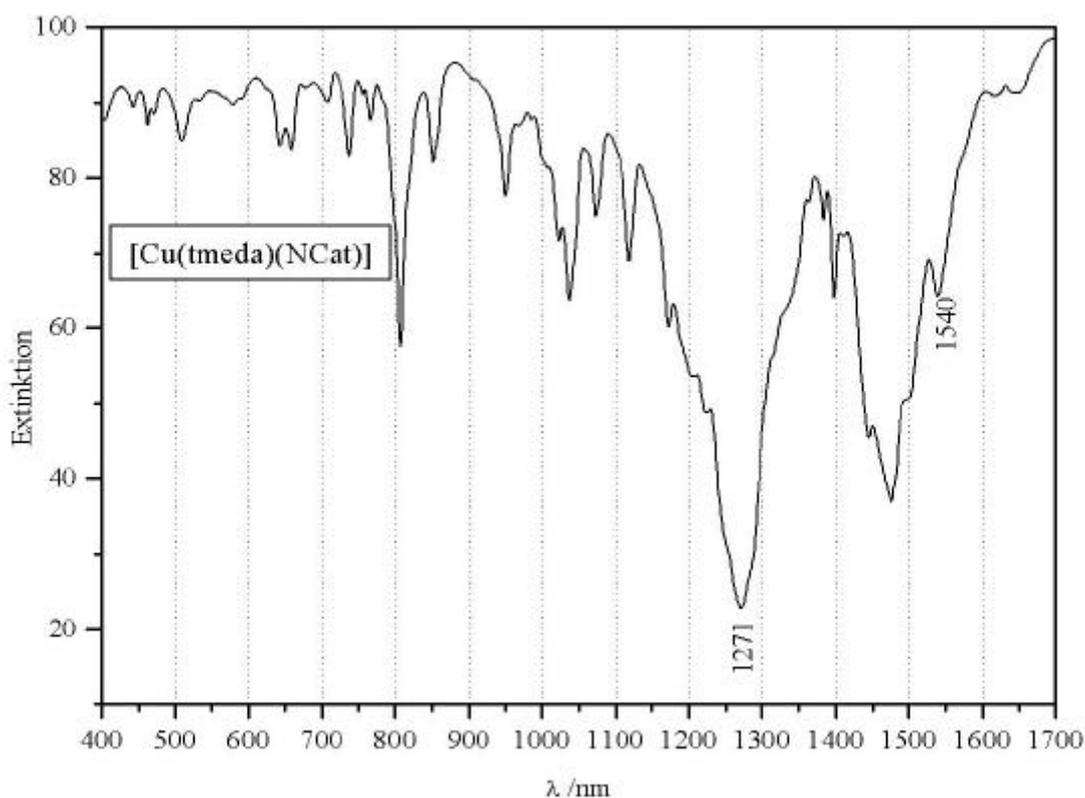


Abb. 6.17: IR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$

Die Raman-Spektren von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ bei verschiedenen Anregungswellenlängen sind in Abb. 6.18 dargestellt. Außerdem sind alle Peaklagen, auch aus Spektren weiterer Anregungswellenlängen zur besseren Übersicht nochmals in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Schwingungsspektroskopie

Anregungswellenlänge/ nm	[Cu(tmeda)(NCat)]
454,5	C-H: 813 Atmungsschwingung: 952 C-O: 1272 NO ₂ : 1318
488	C-H: 809 Atmungsschwingung: 951 C-O: 1267 NO ₂ : 1316
514,5	C-H: 795, 808 Atmungsschwingung: 949 C-O: 1261 NO ₂ : 1319
520,8	C-H: 795, 809 Atmungsschwingung: 950 C-O: 1263 NO ₂ : 1317
530,9	C-H: 794, 808 Atmungsschwingung: 948 C-O: 1258 NO ₂ : 1318
568,2	C-H: 793, 809, (818) Atmungsschwingung: 953 C-O: 1259 NO ₂ : 1321
647,1	C-H: 794 810, (819) Atmungsschwingung: 953 C-O: 1258 NO ₂ : 1319
1064	C-H: 820 Atmungsschwingung: 983 C-O: 1272 NO ₂ : 1312

Tabelle 6.3: Raman-Assignments von [Cu(tmeda)(NCat)]

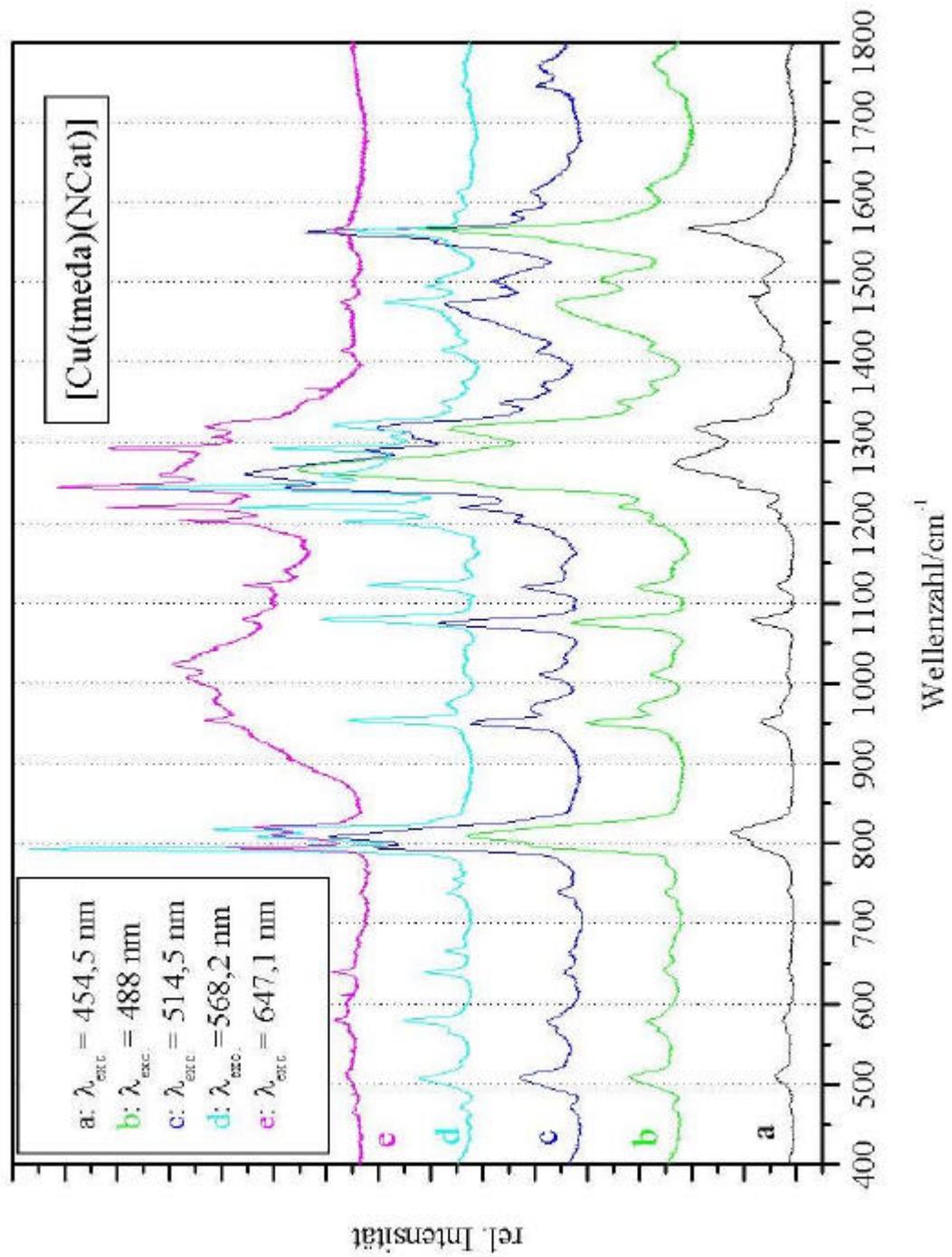


Abb. 6.18: Raman-Spektren (DILOR) von [Cu(tmeda)(NCat)]

An Hand der Gegenüberstellung der verschiedenen Peaklagen in Abhängigkeit der Einstrahlungswellenlänge ist zu erkennen, dass die Lage der C-O-Streckschwingung im Vergleich zum entsprechenden bipy-Komplex [Cu(bipy)(NCat)] einem erheblich größeren Shift erfährt. Während im bipy-Komplex von einer fast konstanten Lage der Bande zu sprechen ist, beobachtet man bei Zunahme der Einstrahlungswellenlänge eine Wanderung der C-O-Streckschwingung um max. 14 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Im Spektrum mit der Anregungswellenlänge $454,5\text{ nm}$ liegt sie noch bei 1272 cm^{-1} , strahlt man mit 488 nm ein, liegt sie bereits bei 1267 cm^{-1} und nimmt dann bis auf 1258 cm^{-1} bei $647,1\text{ nm}$ ab. Im FT-Raman ist sie bei 1272 cm^{-1} zu finden, also bei gleicher Wellenzahl wie bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von $454,5\text{ nm}$. Die Atmungsschwingung des Ringes liegt in allen Resonanzverstärkten Ramanspektren bei ca. 950 cm^{-1} und somit an der gleichen Stelle wie in den Spektren des [Cu(bipy)(NCat)] und um ca. 40 cm^{-1} im Vergleich zu den L6- und L66-Nitrocatechol-Addukten verschoben. Im FT-Raman ist sie bei 983 cm^{-1} zu finden, und damit um weitere 30 cm^{-1} hinsichtlich der L6- und L66-Addukte verschoben. Eine interessante Beobachtung ist bezüglich der C-H-Deformationsschwingung des aromatischen Ringes des Catechols zu machen: In den Spektren der Einstrahlungswellenlängen $454,5$ und 488 nm ist jeweils ein Peak bei 813 bzw. 808 cm^{-1} zu beobachten. Wird mit $514,5$, $520,8$ oder $530,9\text{ nm}$ angeregt, ist entsprechend eine Absorption bei 808 bzw. 809 cm^{-1} zu beobachten, jedoch läßt sich eine weitere bei 795 bzw. 794 cm^{-1} finden. Bei Anregungen mit noch größeren Wellenlängen wie $568,2\text{ nm}$ und $647,1\text{ nm}$ tritt neben den Absorptionen bei ~ 809 und $\sim 794\text{ cm}^{-1}$ eine dritte bei 818 bzw. 819 cm^{-1} auf. Im FT-Raman liegt die C-H-Ring-Deformationsschwingung bei 820 cm^{-1} . Bereits bei [Cu(L6)(NCat)] und [Cu(bipy)(NCat)] ist eine Aufspaltung der C-H-Deformationsschwingung auf 795 und 815 cm^{-1} und 797 und 820 cm^{-1} zu beobachten. Im freien tmeda ist jedoch eine Bande im IR bei 830 cm^{-1} zu finden, die evtl. für die Bande bei ca. 818 cm^{-1} verantwortlich sein könnte, diese also nicht der C-H-Deformationsschwingung des Ringes zuzuordnen ist. Demzufolge lägen die beiden aufgespaltenen C-H-Moden bei ~ 795 und $\sim 810\text{ cm}^{-1}$, was den entsprechenden Bandenlagen im [Cu(L6)(NCat)] sehr nahe kommt. Die symmetrische NO_2 -Schwingung liegt zwischen 1312 cm^{-1} im FT-Raman bis 1321 cm^{-1} bei einer Einstrahlungswellenlänge von $568,2\text{ nm}$. Analog zu den anderen NCat-Addukten ist auch hier eine Verstärkung der CO-Bande durch Kopplung mit der NO_2 -Schwingung zu beobachten, unter der Voraussetzung, dass die Einstrahlungswellenlänge möglichst nahe am Maximum des inner-ligand CT-Überganges der Nitrogruppe liegt. Aus diesem Grund ist die CO-Mode im Raman-Spektrum der Wellenlänge

647,1 nm nur noch schwach ausgeprägt. Deutlich zu erkennen ist dies auch in den Anregungsprofilen in Abb. 6.19.

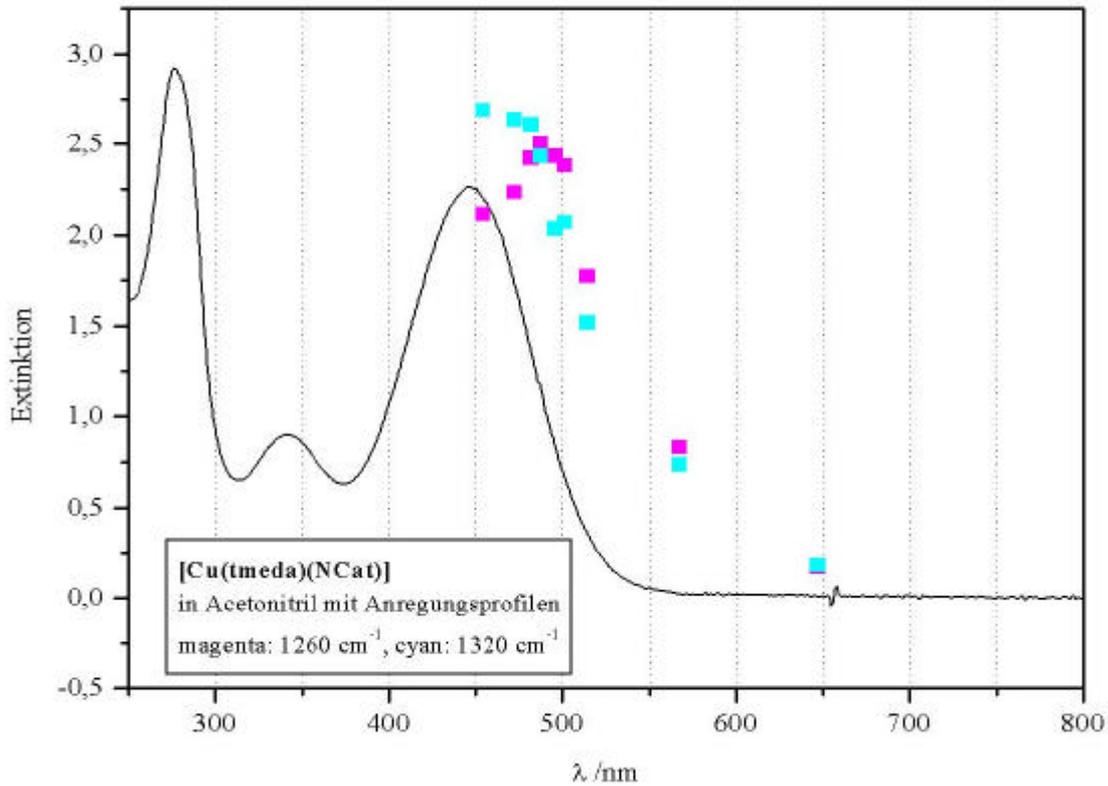


Abb. 6.19: Anregungsprofile der Schwingungen bei 1260 cm^{-1} und 1320 cm^{-1} im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum von [Cu(tmeda)(NCat)] in Acetonitril

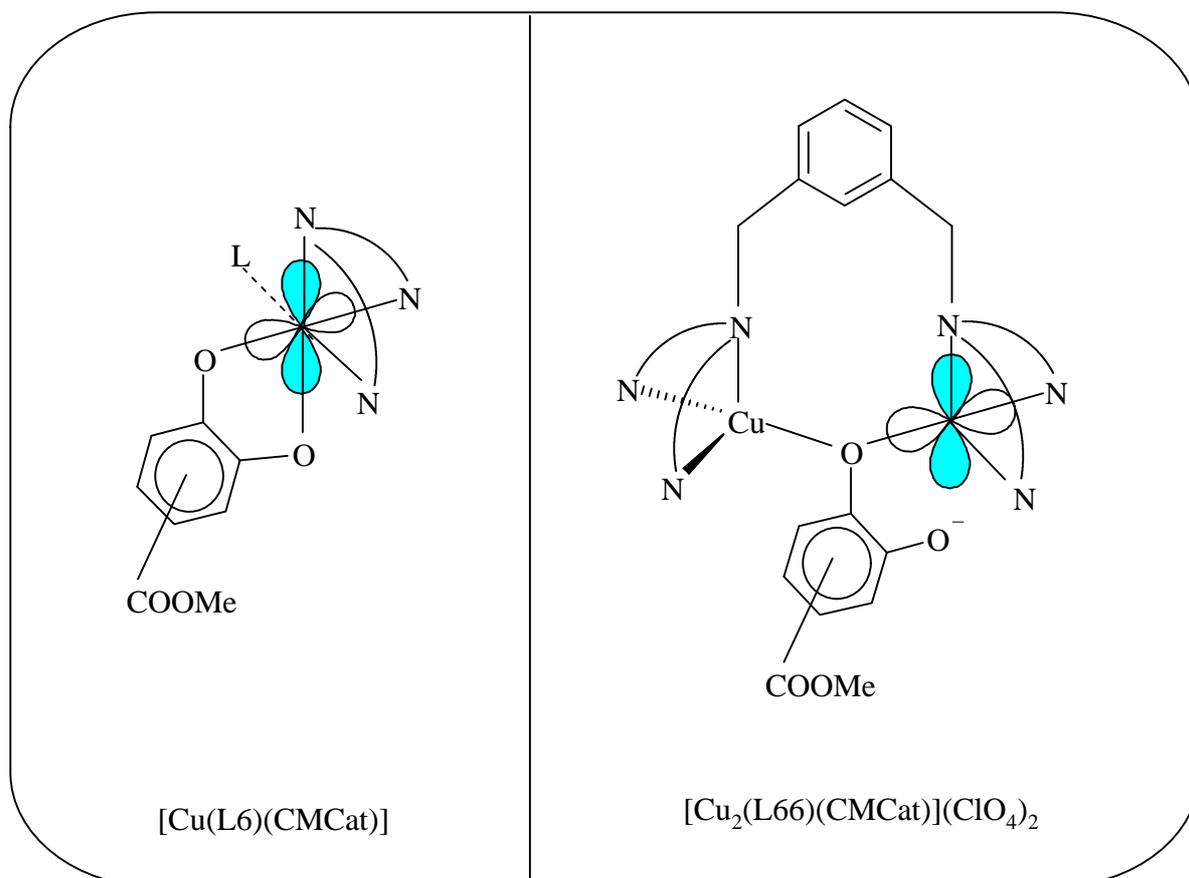
In diesem Bild liegt das Maximum des NO_2 -Bande bei ca. 450 nm. Die Anregungsprofile der Schwingungen bei 1260 sowie 1320 cm^{-1} sind in Abhängigkeit der Einstrahlungswellenlänge aufgetragen. Auffällig ist, dass die Schwingung bei 1260 cm^{-1} , d.h. die CO-Schwingungsmode bei 488 nm das Maximum der Verstärkung erfährt, was sich mit den experimentellen Daten der Raman-Spektren deckt, wo die Verstärkung erst ab Wellenlängen oberhalb von 454,5 nm beobachtet werden konnte. Damit liegt das Anregungsprofil dieser Bande etwas verschoben im Vergleich zur CT-Bande der Nitrogruppe, wird jedoch trotzdem durch Kopplung verstärkt. Das Anregungsprofil der Bande bei 1320 cm^{-1} deckt sich hingegen fast mit dem Profil der NO_2 -Bande im UV-Vis-Spektrum. So liegt das Maximum der Verstärkung bei 454,5 nm und damit genau am Maximum der NO_2 -Bande. Weiterhin ist in beiden Fällen gut zu erkennen, dass je weiter die Einstrahlungswellenlänge vom Maximum

entfernt ist, desto weniger die entsprechende Schwingung verstärkt wird. Bei 647,1 nm ist sie bereits vernachlässigbar klein, bzw. im Spektrum nicht mehr feststellbar und würde bei größeren Wellenlängen nicht mehr auftreten. Entsprechendes kann auch in den Raman-Spektren des Adduktes [Cu(tmeda)(NCat)] beobachtet werden.

VI.IV. Strukturelle Schlussfolgerungen

In Analogie zu den Ergebnissen der Diskussion der UV/Vis-Spektren fällt auch hier die Ähnlichkeit der Schwingungsspektren fast aller Addukt-Komplexe auf. Die charakteristische C-O-Streckschwingung ist bei ca. 1260 cm^{-1} lokalisiert. Als weitere Schwingungs-Moden sind die C-H-Streckschwingung bei 808 cm^{-1} im [Cu₂(L66)(NCat)](ClO₄)₂, bzw. aufgespalten bei 792 und 815 cm^{-1} im Spektrum des einkernigen [Cu(L6)(NCat)], die Ringatmungsschwingung bei 992 cm^{-1} im zweikernigen Addukt-Komplex bzw. 950 cm^{-1} im monomeren L6-NCat-Addukt-Komplex zu nennen. In den beiden anderen NCat-Addukten [Cu(bipy)(NCat)] und [Cu(tmeda)(NCat)] liegt die Atmungsschwingung in beiden Komplexen bei 950 cm^{-1} , die CH-Deformationsschwingung ist im bipy-NCat-Komplex wie im L6-NCat-Addukt aufgespalten in zwei Banden bei 800 und 820 cm^{-1} , ebenso sind im [Cu(tmeda)(NCat)] zwei Banden bei 794 und 810 cm^{-1} zu finden. Die Nitroschwingungen liegen bei 1320 cm^{-1} und ca. 1550 cm^{-1} . Im Spektrum des [Cu(bipy)(CMCat)] liegt die CO-Streckschwingung bei 1270 cm^{-1} , die dominierende C=O-Bande der COOMe-Bande bei ca. 1700 cm^{-1} . Durch Kopplung der CO- mit der NO₂-Schwingung kommt es zu einer Verstärkung der CO-Mode ab einer Einstrahlungswellenlänge oberhalb des Maximums der inner-ligand CT-Bande der NO₂-Bande, was in Abb. 6.19 an Hand der Anregungsprofile des [Cu(tmeda)(NCat)] deutlich wird. Die Ähnlichkeit der Spektren läßt in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen der UV/Vis-Spektroskopie auf einen gleichen Bindungsmodus in allen (!) NCat-Addukt-Spektren schließen. In den einfachen einkernigen Addukt-Komplexen ist eine Substrat-Bindung nur in einer η^2 -Geometrie möglich. Eine verbrückende Substrat-Bindung mit $\eta^1:\eta^1$ -Geometrie wie in der Literatur postuliert wird, ist auf Grund der Ähnlichkeit aller Spektren im dimeren L66-NCat-Addukt auszuschließen. Um dem η^2 -Bindungsmodus in den monomeren Komplexen Rechnung zu tragen, muss im dimeren Komplex von einer $\eta^1:\eta^2$ -Geometrie der Catechol-Bindung ausgegangen werden (siehe Schema 5.3). Dabei binden beide Sauerstoff-Atome an ein Kupfer-Zentrum, wobei sich gleichzeitig eine schwächere Bindung von einem Sauerstoff-Atom zum zweiten Kupfer-Atom ausbildet. Bei den CMCat-Addukt-Spektren fällt auf, dass sich die IR-Spektren des monomeren und des dimeren

Adduktes leicht unterscheiden. Die Bindungsgeometrie muss hier also im dimeren Fall leicht modifiziert sein (Schema. 6.1). Sollte der dargestellt Bindungsmodus in den dimeren Addukt-Komplexes des NCat und des CMCat richtig sein, so muss es über eine Brücke zu einem Superaustausch zwischen den beiden Kupfer-Atomen kommen. Durch diese antiferromagnetische Kopplung sollten die dimeren Addukt-Komplexe im Gegensatz zum Precursor $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ und den einkernigen Komplexen diamagnetisch sein. Die Ergebnisse der entsprechenden magnetischen Messungen werden im folgenden Kapitel dargestellt und erläutert.



Schema 6.1: Strukturvorschläge für $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$

VII. NMR-Spektroskopie und magnetische Messungen

Mit Hilfe der UV/Vis- sowie Schwingungs-Spektroskopie konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Catechol-Addukt-Komplexe des Tyrosinase-Modellsystems L6/L66 sowohl im monomeren als auch im dimeren Fall die gleichen spektroskopischen Eigenschaften aufweisen. Eine unterschiedliche Bindungsgeometrie des Substrates in beiden Fälle ist damit nahezu ausgeschlossen. Weitere strukturelle Informationen sollen mit Hilfe der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften erhalten werden. Dazu werden diese zum einen in Lösung mit Hilfe der EVANS-Methode, zum anderen im Festkörper untersucht, um so eventuelle Unterschiede der Bindung in Lösung sowie im Festkörper feststellen zu können. Dabei wird für die einkernigen Komplexe mit Cu(II) d^9 als Zentralatom ein Spin von $S=1/2$ erwartet. Bei den zweikernigen wird für den Fall der entkoppelten zwei Kupferzentren ein Spin von jeweils $S=1/2$ erhalten werden; im antiferromagnetisch gekoppelten Komplex ein Spin von $S=0$.

Werden von paramagnetischen Substanzen NMR-Spektren aufgenommen, so kann man eine starke Verschiebung der Resonanzen zu Hoch- oder/und Tieffeld, sowie eine starke Verbreiterung beobachten. Die EVANS-Methode nutzt diesen Effekt aus, um die Verschiebung einer internen Referenz (hier: 2% *t*-Butanol) durch die magnetischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz im Vergleich zur nicht-beeinflußten Referenz zu ermitteln. An Hand dieser Verschiebung läßt sich nach folgender Gleichung die Suszeptibilität der untersuchten Substanz ermitteln [Eva59].

$$c = \frac{3\Delta f}{2\pi f m} + c_0 + \frac{c_0(d_0 + d_s)}{m}$$

Δf : Frequenzverschiebung der internen Referenz

f : Frequenz des Spektrometers (400,1371201 MHz)

c_0 : Gramm-Suszeptibilität des Lösungsmittels (verdünnte *t*-Butanol-Lösungen: $-0,72 \cdot 10^{-6}$)

d_0 : Dichte des Lösungsmittels

d_s : Dichte der Lösung

m : Einwaage/g pro ml

Der letzte Term kann für stark paramagnetische Substanzen vernachlässigt werden, wovon hier in allen Fälle Gebrauch gemacht wurde. Im Falle des Doppel-Adduktes wurde statt

tert-Butanol Ethanol als interne Referenz verwendet, da das Signal des *tert*-Butanol durch Signale des Doppel-Adduktes verdeckt wurde, jedoch wurde in Ermangelung eines Wertes der Suszeptibilität für verdünnte Ethanol-Lösungen mit dem Wert für verdünnte *tert*-Butanol-Lösungen gerechnet. Dadurch kann dieser Wert etwas stärker fehlerbehaftet sein.

Substanz	m/ g	Äf/ Hz	c _g / cm ³ g ⁻¹	c _M / cm ³ mol ⁻¹	S
[Cu(L6)](ClO ₄) ₂	0,011	30,637	2,6*10 ⁻⁶	1,55*10 ⁻³	1/2
[Cu(L6)(NCat)]	0,0098	24,151	2,22*10 ⁻⁶	1,22*10 ⁻³	1/2
[Cu ₂ (L66)](ClO ₄) ₄	0,012	26,15	1,88*10 ⁻⁶	2,43*10 ⁻³	2*1/2
[Cu ₂ (L66)(NCat)](ClO ₄) ₂	0,011	10,26	3,9*10 ⁻⁷	4,86*10 ⁻⁴	wenig 1/2 (Precursor, 15%)
[Cu ₂ (L66)](CF ₃ SO ₃) ₄	0,009	19,06	1,81*10 ⁻⁶	2,7*10 ⁻³	2*1/2
[Cu ₂ (L66)(NCat)](CF ₃ SO ₃) ₂	0,0045	1,71	-2,7*10 ⁻⁷	-3,6*10 ⁻⁴	0
[Cu ₂ (L66)(CMCat)](ClO ₄) ₂	0,015	1,94	-0,57*10 ⁻⁷	-7,2*10 ⁻⁵	0
[Cu ₂ (L66)(NCat) ₂]	0,0095	24,70	2,4*10 ⁻⁶	2,89*10 ⁻³	2*1/2

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Ergebnisse der EVANS-Messungen

Die einkernigen Cu(II)-Komplexe besitzen einen Spin von S=1/2, wie für ein d⁹-System zu erwarten war. Ebenso sind paramagnetische Verschiebungen im NMR-Spektrum zu sehen, diese liegen im Komplex [Cu(L6)](ClO₄)₂ bei 28 ppm und bei -6 und -15 ppm (Abb. 7.1), im entsprechenden NCat-Addukt bei 23 ppm, 14 ppm und -6 ppm (Abb. 7.2). Die Zuordnung der verschiedenen Resonanzen im NMR ist nicht eindeutig möglich, da bis auf die paramagnetisch verschobenen Resonanzen fast alle anderen Protonen bei ca. 3,5 ppm zusammenfallen. Bei den zweikernigen Komplexen sind große Unterschiede festzustellen. So sind die Precursor-Komplexe [Cu₂(L66)](ClO₄)₄ und [Cu₂(L66)](CF₃SO₃)₄ wie die einkernigen Komplexe paramagnetisch mit einem Spin von S=1/2 pro Cu(II)-Atom. Im Gegensatz dazu lassen die magnetischen Eigenschaften der Addukt-Komplexe auf zwei gekoppelte Cu(II)-Zentren schließen, ähnlich wie bei den nativen Kupfer Typ3 Enzymen. Während im Falle des [Cu₂(L66)(NCat)](ClO₄)₂ noch ca. 15% des paramagnetischen Precursor-Komplexes vorhanden sind, man also keinen vollständigen Diamagnetismus feststellen kann, ist das CMCat-Addukt [Cu₂(L66)(CMCat)](ClO₄)₂ bereits eindeutig diamagnetisch, die beiden Kupfer-Zentren demzufolge antiferromagnetisch gekoppelt. Im

NMR-Spektrum des $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ ist entsprechend eine weniger stark ausgeprägte paramagnetische Verschiebung bei 23 ppm festzustellen (Abb. 7.3)

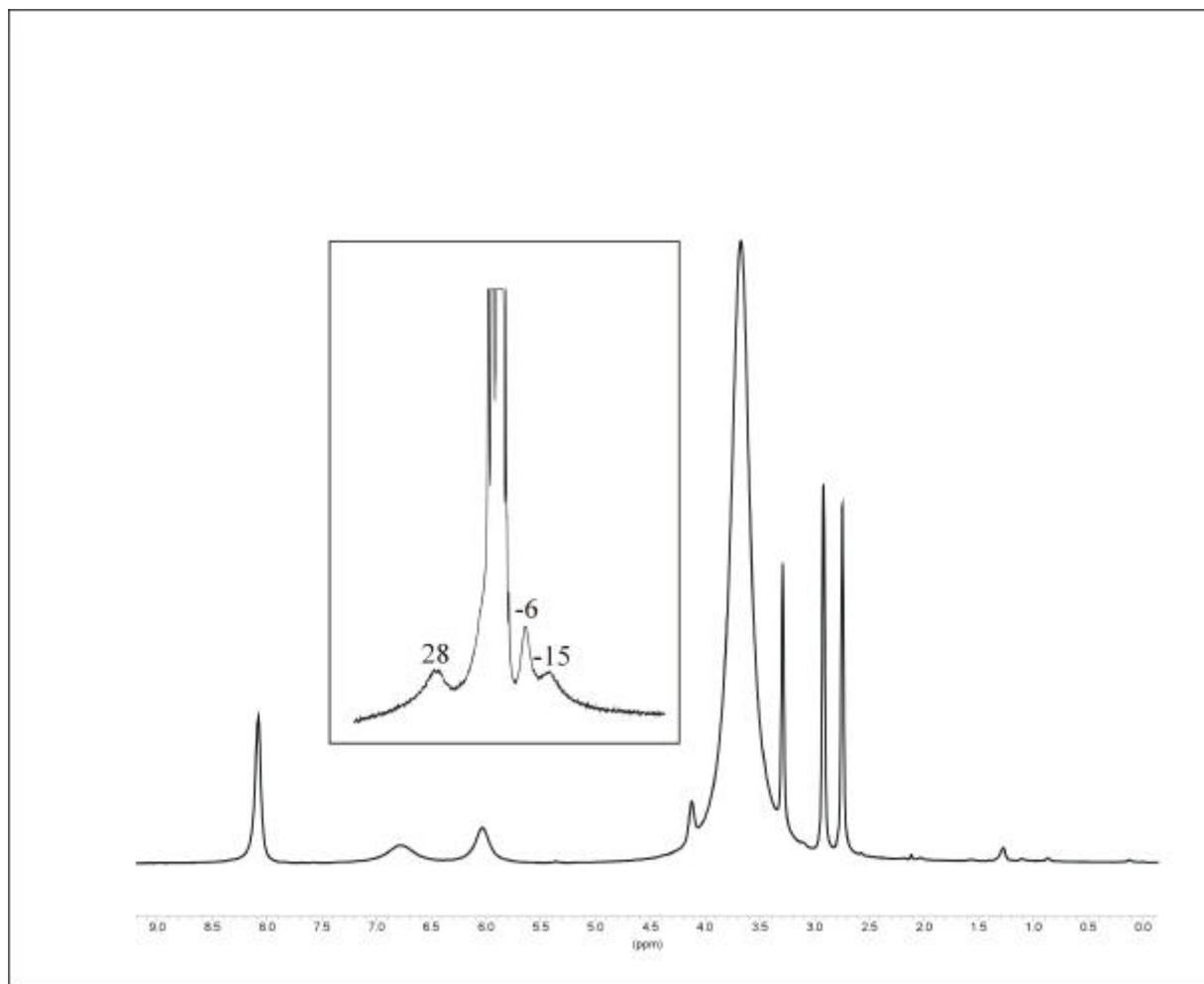


Abb. 7.1: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ in DMF-d^7 ; Insert: paramagnetische Verschiebung

Um eine Kopplung über ein Wasser- oder Hydroxid-Ion ausschließen zu können, wurde zusätzlich der Magnetismus des wasserfrei präparierten $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ untersucht. Auch hier konnte Diamagnetismus mit einem Spin von $S=0$ ermittelt werden, d. h. die beiden Kupferzentren müssen auch hier antiferromagnetisch gekoppelt sein. Da Wasser ausgeschlossen werden kann, muss die Kopplung über das Substrat erfolgen. Das Doppeladdukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ konnte nur *in situ* generiert werden; im Gegensatz zu den einfachen Addukten sind die Kupfer-Zentren hier nicht gekoppelt; der Spin beträgt entsprechend $S=1/2$ für jedes $\text{Cu}(\text{II})$ -Zentrum. Das NMR-Spektrum des diamagnetischen $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ beinhaltet keinerlei paramagnetische Verschiebung (Abb. 7.4);

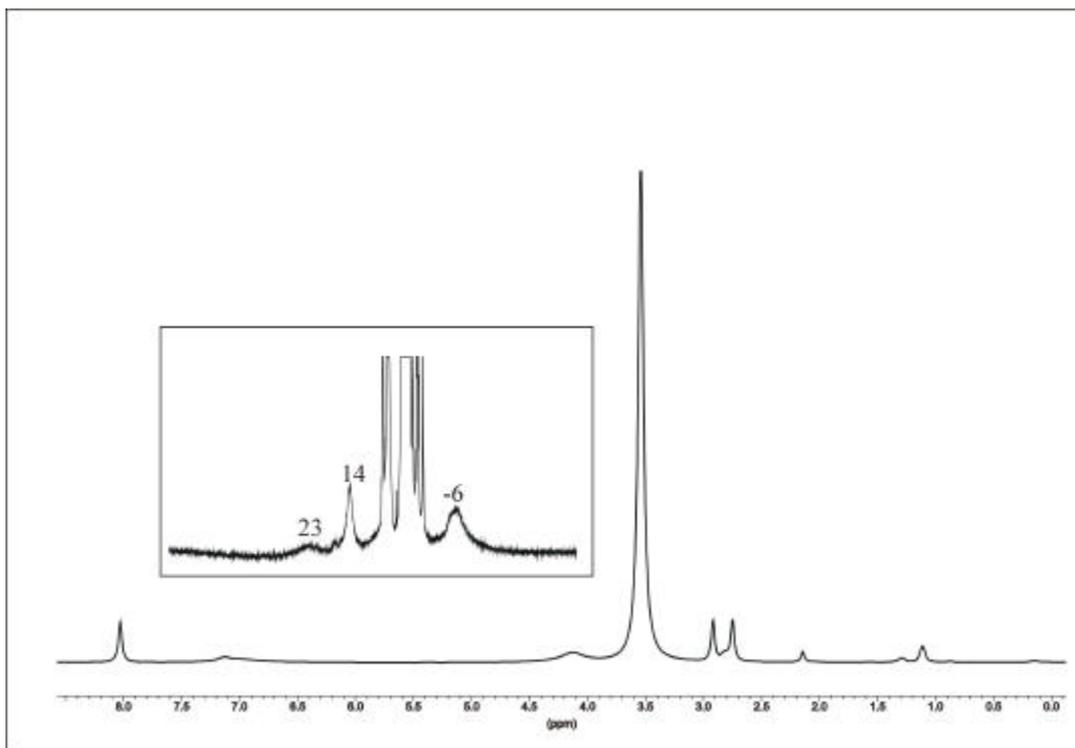


Abb. 7.2: ¹H-NMR-Spektrum von [Cu(L6)(NCat)] in DMF-d⁷, Insert: paramagnetische Verschiebung

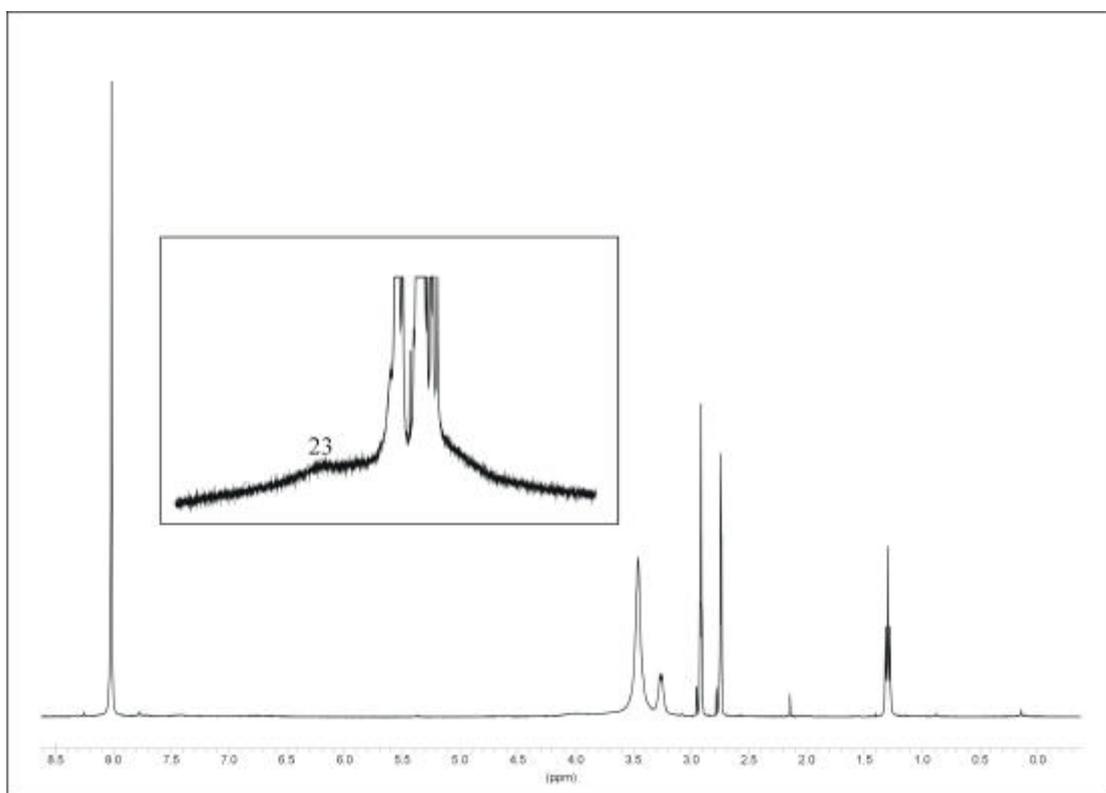


Abb. 7.3: ¹H-NMR-Spektrum von [Cu₂(L66)(NCat)](ClO₄)₂ in DMF-d⁷; Insert: paramagnetische Verschiebung

das Doppeladdukt weist hingegen entsprechend eine nicht ganz so stark ausgeprägte paramagnetische Verschiebung wie das einfache NCat-Addukt auf (Abb. 7.5).

Die Magnetmessungen im Festkörper wurden bei einem konstanten Feld von 3 Tesla in Abhängigkeit der Temperatur über einen Bereich von 4 bis 300 K durchgeführt. Auf Grund der Tatsache, dass die Standardabweichung meistens größer als der Messwert war, konnte der Absolutwert für μ_{eff} nur im Falle des einkernigen Komplexes [Cu(L6)(NCat)] bestimmt werden (Abb. 7.6-7.9). Er beträgt 1,73, was einem Spin von 1/2, d. h. einem ungepaartem Elektron entspricht (Tabelle 7.2).

Ó ungepaarte Elektronen	S	μ_{eff}
1	1/2	1,73
2	1	2,83
3	3/2	3,87
4	2	4,90
5	5/2	5,92

Tabelle 7.2: Zusammenhang zwischen dem Spin S und dem magnetischen Moment μ_{eff}

In allen anderen Fällen [Cu(L6)](CF₃SO₃)₂, [Cu₂(L66)](CF₃SO₃)₄ und [Cu₂(L66)(NCat)](CF₃SO₃)₂ muss sich mit einer qualitativen Tendenz der Eigenschaften zufrieden gegeben werden. Die beiden Komplexe [Cu(L6)](CF₃SO₃)₂ und [Cu₂(L66)](CF₃SO₃)₄ sind paramagnetisch, was sich mit den Erkenntnissen des EVANS-Messungen deckt. Das *p*-Nitrocatechl-Addukt [Cu₂(L66(NCat))](CF₃SO₃)₂ ist diamagnetisch, wie auch das Ergebniss der EVANS-Messung ergeben hat, d. h. auch im Festkörper kommt es zu einer antiferromagnetischen Kopplung der beiden Cu(II)-Zentren. Die Kopplung muss auch hier über das Substrat erfolgen, da ein verbrückendes Wasser oder Hydroxid in den wasserfreien Triflat-Komplexen ausgeschlossen werden kann. Die Substrat-Bindung muss also sowohl im Festkörper als auch in Lösung die gleiche sein, ebenso im einkernigen und zweikernigen monomeren Addukt sowie im Doppeladdukt, die jedoch in den Komplexen [Cu₂(L66)(NCat)](CF₃SO₃)₂ und [Cu₂(L66)(NCat)](ClO₄)₂ und [Cu₂(L66)(CMCat)](ClO₄)₂ eine Möglichkeit der Kopplung der beiden Kupfer-Zentren bietet. Eine η^1 - η^1 -verbrückende Bindung des Catechols kann an Hand der spektroskopischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Da wie beschrieben Wasser oder OH⁻ als Brücke nicht in Frage kommen, muss diese

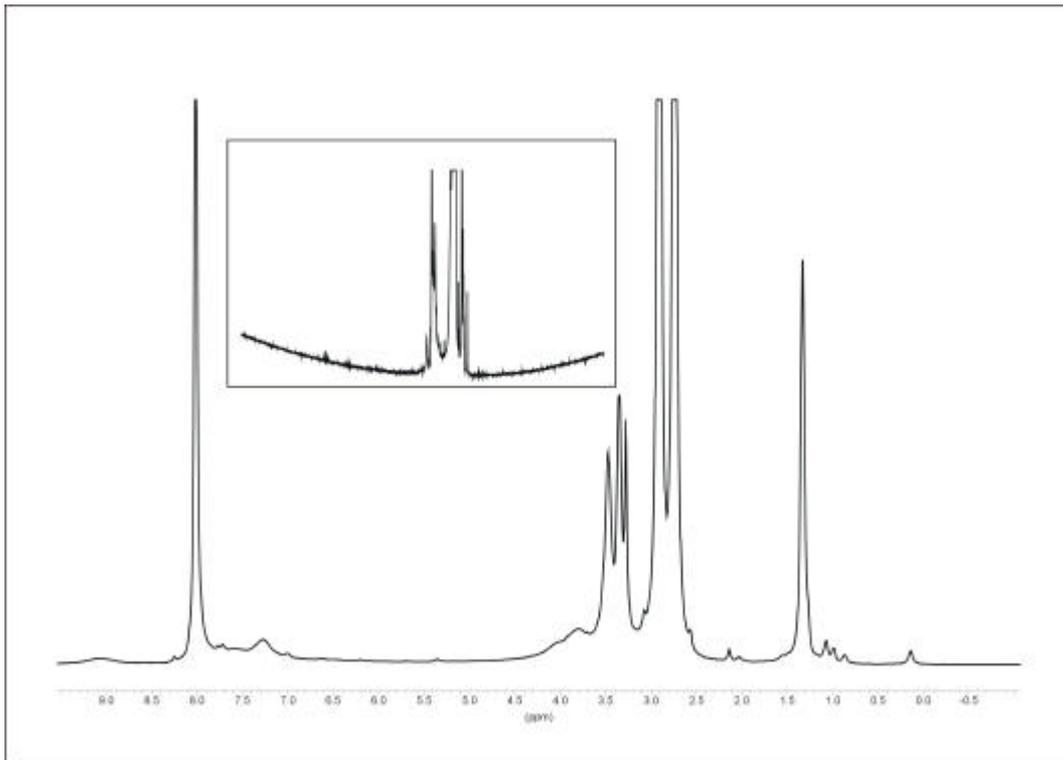


Abb. 7.4: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in DMF-d^7 ; Insert: keine paramagnetische Verschiebung

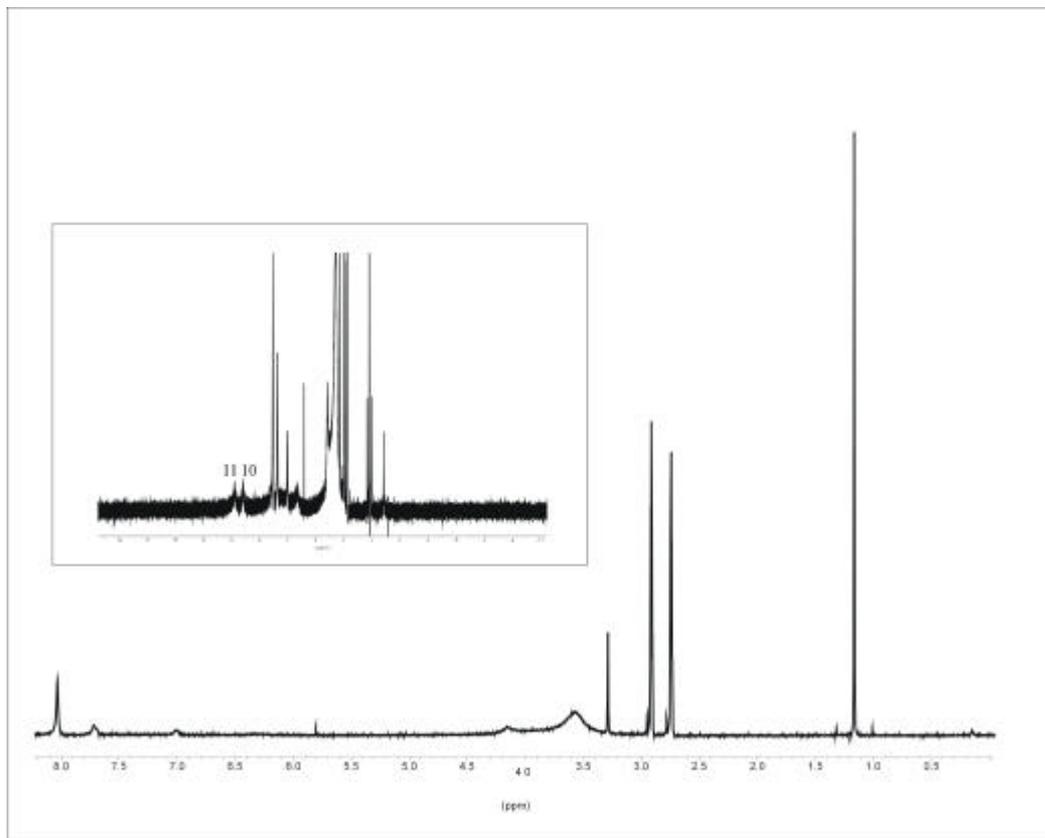


Abb. 7.5: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ in DMF-d^7 ; Insert: paramagnetische Verschiebung

über das Substrat erfolgen, wobei jedoch der Bindungsmodus des Catechols nicht beeinflusst werden darf. Als weitere Möglichkeit kommt theoretisch noch ein verbrückendes Lösungsmittel-Molekül in Frage, was in analytischen Untersuchungen jedoch nicht bestätigt werden konnte. Die Kopplung der beiden Kupfer-Zentren muss demzufolge über die Substrat-Bindung erfolgen, und zwar über die zweite Cu-O-Bindung die von einem der beiden Sauerstoff-Atome des Catechols ausgebildet wird. Eine zweite Brücke kann somit vollständig ausgeschlossen werden. Im Doppeladdukt fehlt diese zweite Cu-O-Bindung, so dass die Kopplung nicht mehr möglich ist, was in Übereinstimmung mit dem festgestellten Paramagnetismus steht.

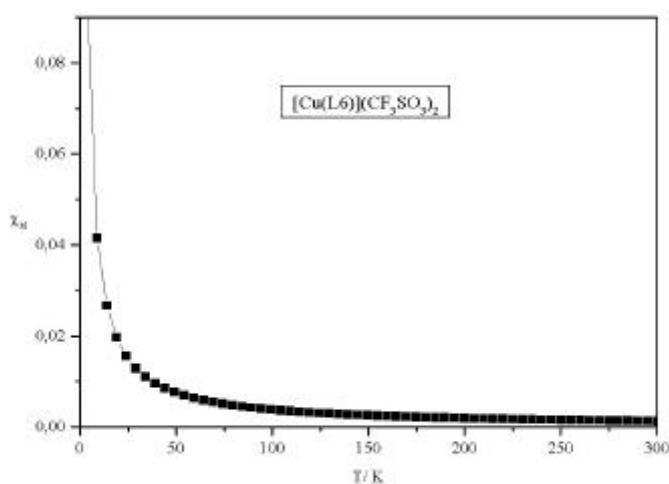


Abb. 7.6: Magnetische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$: χ_M/T

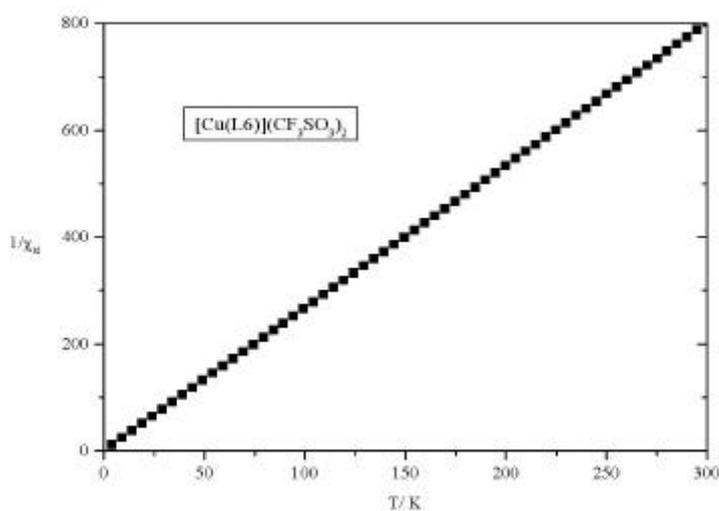
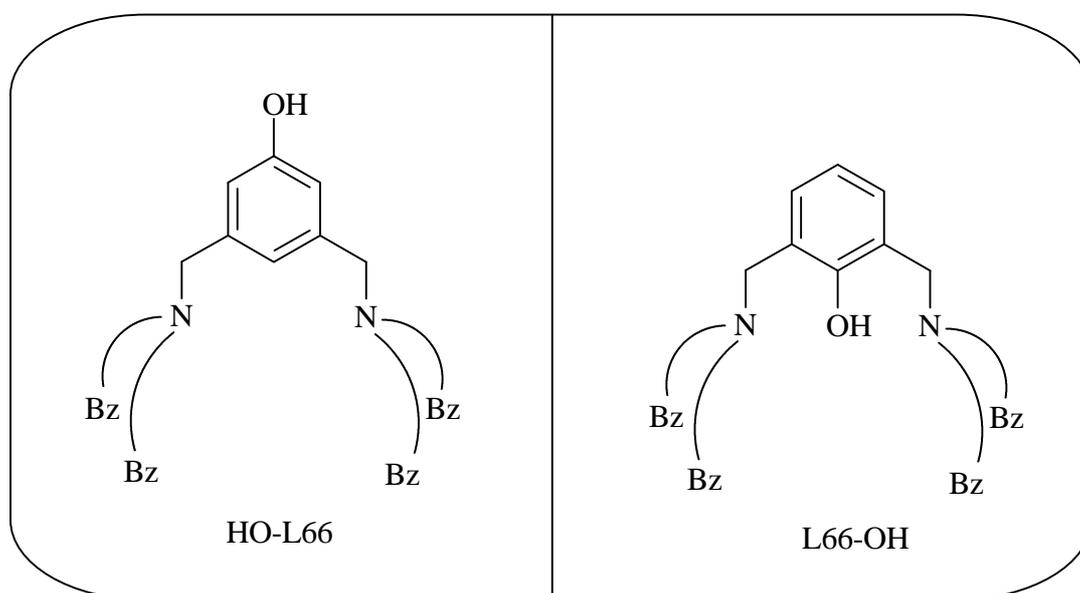


Abb.7.7: Magnetische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$: χ_M^{-1}/T

VIII. Alternative Liganden und Komplexe

Neben der Umsetzung externer Substrate ist die Ligandhydroxylierung das andere große Teilgebiet der Modell-Chemie zur Tyrosinase.

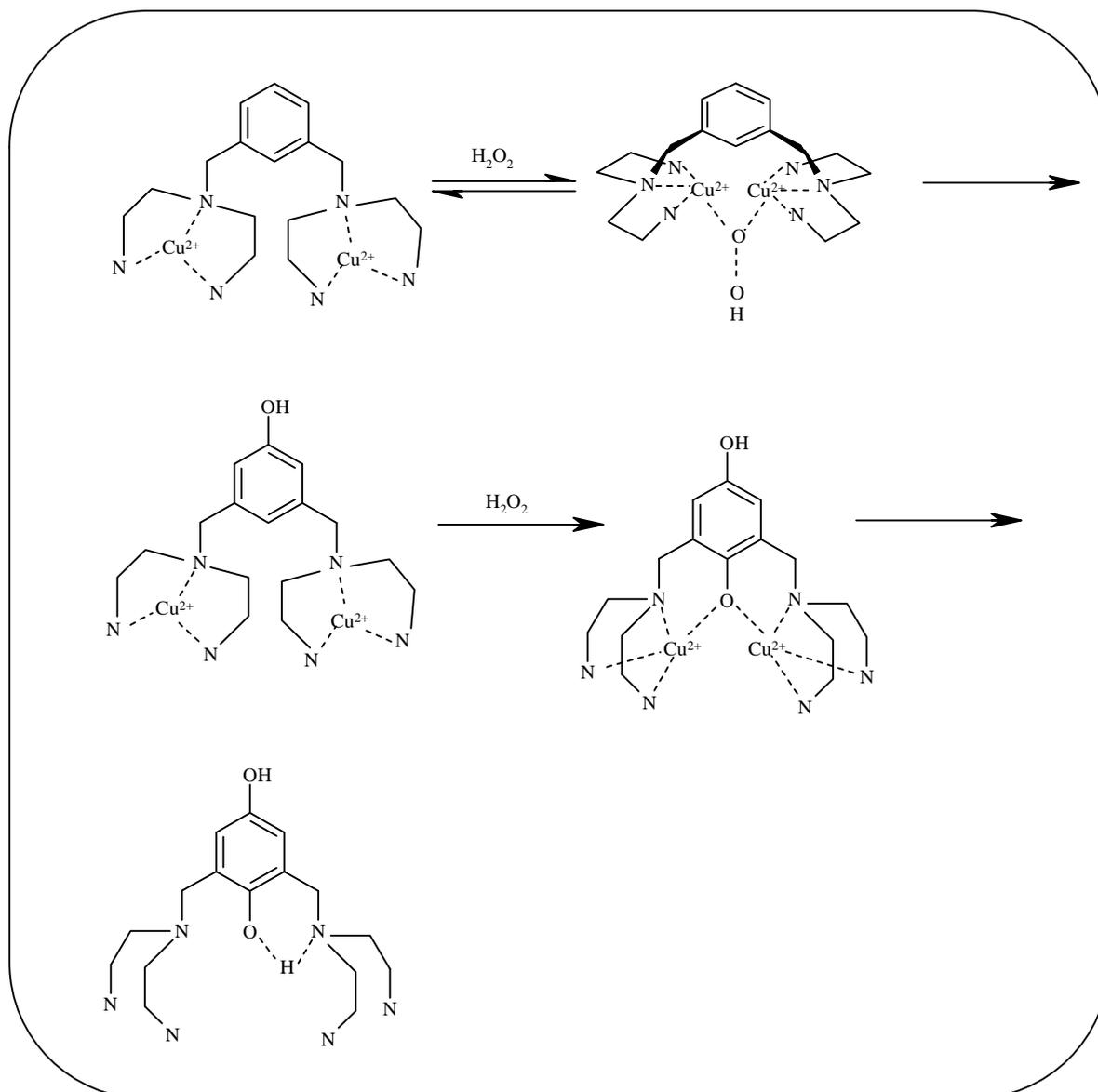
Lange Zeit war die Hydroxylierung des Liganden L66 mit H_2O_2 mechanistisch unverstanden. Inzwischen jedoch ist die Klärung dieser Reaktion mit Hilfe der teil-hydroxylierten Liganden HO-L66 und L66-OH (Schema 8.1) gelungen [Bat03], wobei die Kupfer(II)-Komplexe von HO-L66 und L66-OH jedoch nicht selber im Sinne der Ligand-Hydroxylierung aktiv sind.



Schema 8:1: Die Liganden HO-L66 und L66-OH

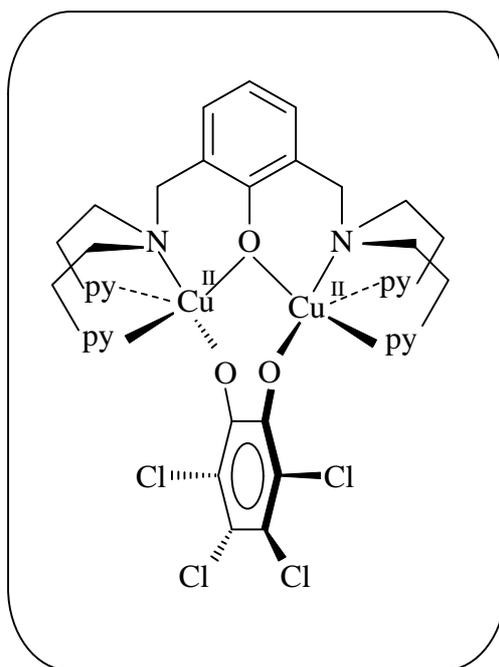
Die Ligandhydroxylierung läuft dabei in zwei Schritten ab (Schema 8.2): Der erste, langsame Schritt der Umsetzung mit H_2O_2 läuft über ein Cu(II) -Hydroperoxid-Intermediat, dass zum *mono*-hydroxylierten Komplex führt. Dabei ist überraschend, dass die *meta*-Position in Bezug auf die Xylen-diamino-Substituenten zuerst hydroxyliert wird. Im zweiten, schnelleren Schritt wird anschließend die gegenüberliegende Position zur ersten OH-Gruppe, d. h. die OH-Gruppe in *ortho*-Position hydroxyliert. Der doppelt-hydroxylierte Ligand kann daraus isoliert werden.

Bezüglich der Frage der Umsetzung mit externen Substraten war hier vor allem der Bindungsmodus von Catechol im $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{CAT})](\text{ClO}_4)$ -Komplex von Interesse, da theoretisch hier wie in den L66-Addukt-Komplexen das Substrat in einer $\eta^1:\eta^2$ -Geometrie, oder wie im $[\text{Cu}_2(\text{XYL-O})(\text{Cl}_4\text{Cat})](\text{PF}_6)$ in einer $\eta^1:\eta^1$ -Geometrie binden kann (Schema 8.3)



Schema 8.2: Mechanismus der Ligandhydroxylierung [Bat03]

[Kar85]. Jedes Kupfer-Atom ist hierbei quadratisch-pyramidal koordiniert. Dabei bilden je ein Amin-Stickstoff, ein Pyridin-Stickstoff, der verbrückendene Phenoxo-Sauerstoff und ein Sauerstoff des Catechols die quadratische Grundfläche, während das zweite Pyridin-Stickstoffatom an der Spitze der Pyramide sitzt, und somit einen entsprechend größeren Cu-N-Abstand besitzt. Das UV/Vis-Spektrum des Komplexes in Dichlormethan weist Banden bei 640, 570, 410 und 315 nm auf. Die Bande bei 410 nm resultiert aus dem Phenoxid \rightarrow Cu(II) LMCT Übergang [Dun80] [Kar85a]. Im IR-Spektrum sind zwei intensive Banden bei 1260 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} zu sehen, die der C-O-Streckschwingung sowie der Ring-Streckschwingung zuzuordnen sind [Kar85] [Bro79].



Schema 8.3: Geometrie des $\eta^1:\eta^1$ -verbrückten $[\text{Cu}_2(\text{XYL-O})(\text{TCCat})](\text{PF}_6)$ -Komplexes [Kar85]

Um die Bindungsgeometrie des Catechols im entsprechenden L66O-Komplex zu untersuchen, wurden das Nitrocatechol-Addukt, sowie das Tetrachlorcatechol-Addukt hergestellt. Letzteres wurde einmal aus dem Cu(II)-Komplex und dem Catechol und außerdem aus dem Cu(I)-Komplex und dem Chinon analog zur Synthese des Tetrachlorcatechol-Adduktes von Karlin hergestellt. Beide wurden anschließend hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften mit denen des einkernigen Tetrachlorcatechol-Adduktes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$ (TCCat: Tetrachlorcatechol) verglichen, dessen Bindungsgeometrie η^2 ist.

VIII.I. Nitrocatechol-Addukt von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$

Die spektroskopischen Eigenschaften des NCat-Adduktes von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$ wurden mit Hilfe der UV/Vis- und der Schwingungs-Spektroskopie untersucht. Diese Ergebnisse sollen im Folgenden dargestellt werden. In Abb. 8.1 ist das Flüssig-UV/Vis-Spektrum des L66O-NCat-Adduktes dargestellt. Entsprechend zum L66-NCat-Addukt findet man auch hier zwei intensive Banden bei 340 und 452 nm, sowie eine weitere unterhalb von 300 nm, die vom Liganden L66-OH stammt. In Analogie zu den anderen Addukt-Komplexen ist die Bande bei 340 nm ein $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ LMCT Übergang. Die Bande bei 452 nm stammt auch hier vom inner-ligand CT-Übergang

der Nitrogruppe. Auch das Spektrum des Doppel-Adduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})_2]$ ist dargestellt. Entsprechend der zwei gebundenen Catechol-Moleküle verdoppelt sich die Intensität der Banden bei 340 und 452 nm. Bei der Umsetzung mit bis zu vier Äquivalenten Nitrocatechol zeigt sich sowohl beim L66- als auch L66O-Komplex, dass nur zwei Catechole an ein Molekül des Ausgangskomplexes gebunden werden können. Bei der Zugabe von bis zu vier Äquivalenten NCat wird die Bande bei 340 nm immer flacher, während sich die des inner-ligand CT-Überganges der Nitrogruppe von ca. 450 nm im koordinierten Catechol auf 427 nm im freien, deprotonierten Catechol verschiebt. Die Ähnlichkeit der Spektren der beiden Addukt-Komplexe ist somit auf den ersten Blick auszumachen.

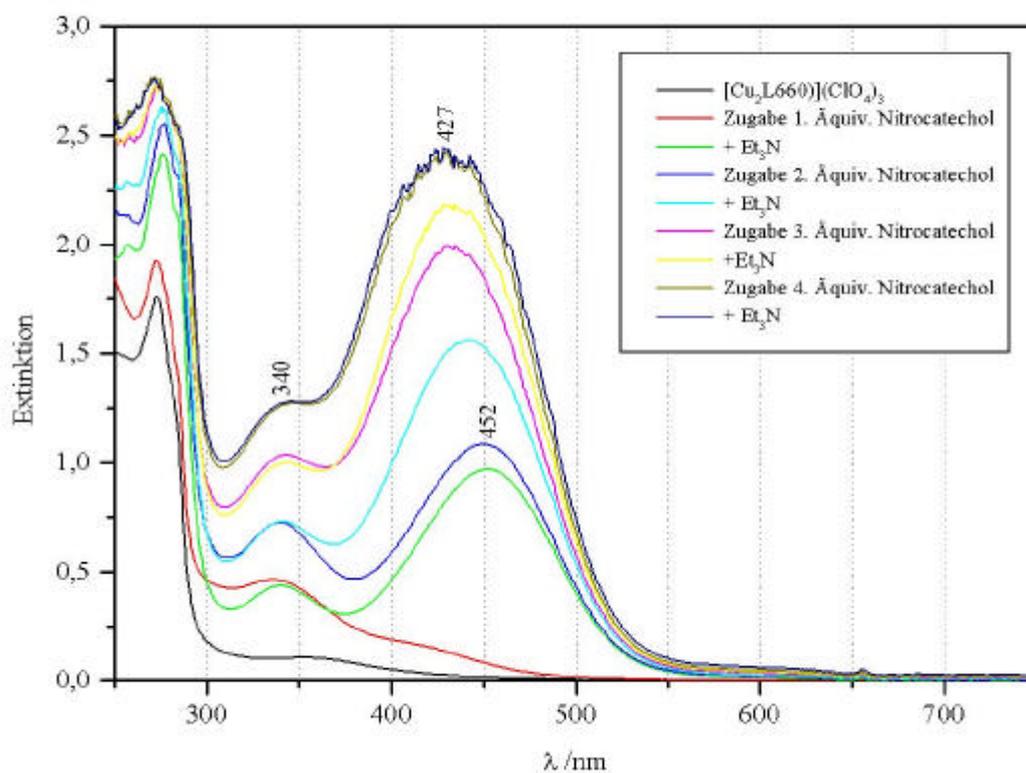


Abb. 8.1: Titration von $[\text{Cu}(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ mit 1, 2, 3 bzw. 4 Äquivalenten NCat

In Abb. 8.2 ist das IR-Spektrum des Adduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$ abgebildet. Die charakteristische CO-Streckschwingung des koordinierten Catechols liegt bei 1273 cm^{-1} . Die CH-Deformationsschwingung des aromatischen Ringes des Catechols ist aufgespalten in zwei Peaks bei 802 und 820 cm^{-1} . Die Ringatmungsschwingung liegt bei ca. 950 cm^{-1} . Die symmetrische NO_2 -Schwingung ist bei 1336 cm^{-1} zu finden, die antisymmetrische Schwingung bei 1550 cm^{-1} . Des Weiteren sind intensive Peaks bei 623 , 746 , 1100 , 1480 und

1629 cm^{-1} zu beobachten. Diejenigen bei 623 und 1100 cm^{-1} sind Absorptionen des Anions Perchlorat. Die anderen genannten Peaks bei 746, 1480 und 1629 cm^{-1} sind bereits im Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ vorhanden.

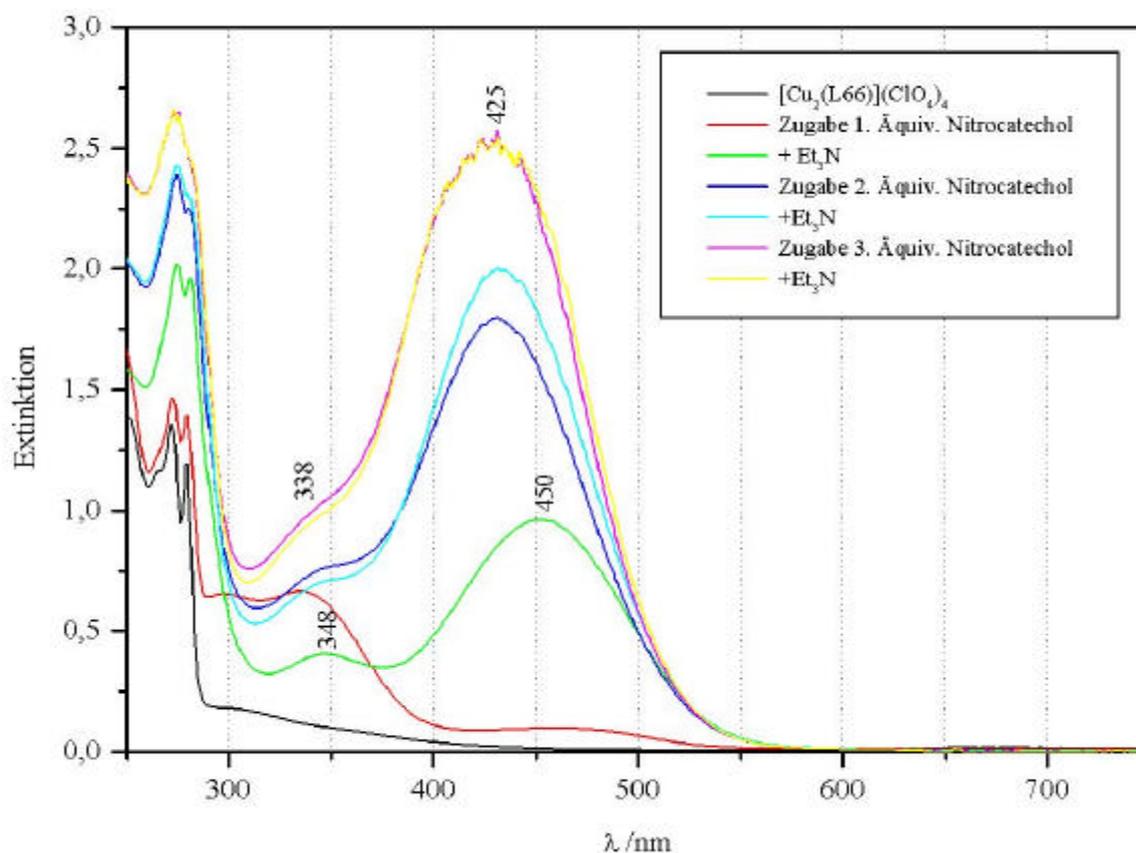


Abb. 8.1a: Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ mit 1, 2, 3 bzw. 4 Äquivalenten NCat

In Abb. 8.3 und 8.4 sind die Raman-Spektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen dargestellt, die Peaklagen sind nochmals in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Als erstes fällt auf, dass die Intensität und Schärfe der Peaks mit Zunahme der Anregungswellenlänge von 454,5 auf 647,1 nm abnimmt. Im Spektrum der Einstrahlungswellenlänge 647,1 nm ist nur noch eine breite, unspezifische Absorption bei 1266 cm^{-1} zu sehen. Dies steht wie in allen bereits diskutierten NCat-Addukten in Übereinstimmung mit der Kopplung der CO-Streckschwingung des koordinierten Catechols bei ca. 1260 cm^{-1} und der symmetrischen NO_2 -Schwingung bei ca. 1320 cm^{-1} . Diese ist wellenlängenabhängig, und ist am stärksten wenn die Einstrahlungswellenlänge am Maximum der Bande des inner-ligand CT-Überganges

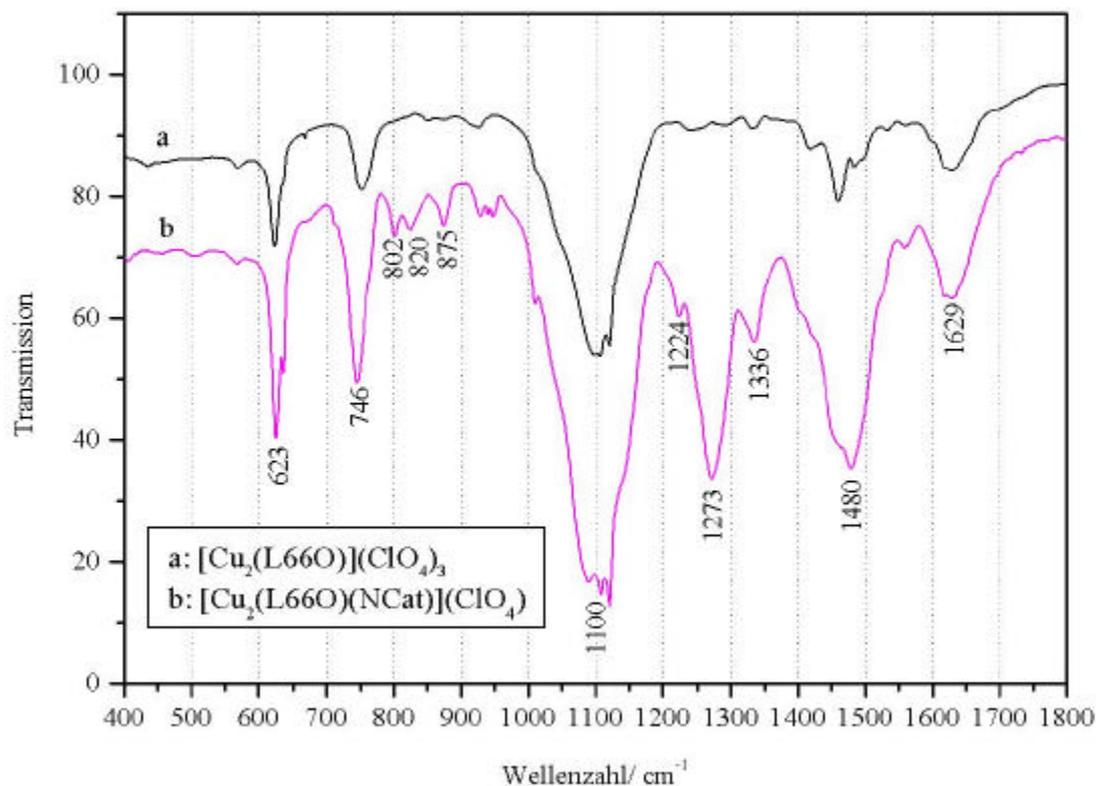


Abb. 8.2: IR-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$

der NO_2 -Gruppe liegt. Wie oben beschrieben, liegt dies hier bei 450 nm was somit eine Verstärkung der Banden bereits bei der Anregungswellenlänge von 454,5 nm möglich macht. Im entsprechenden Spektrum (Abb. 8.3) liegt die CO-Streckschwingung bei 1274 cm^{-1} und die symmetrische NO_2 -Schwingung bei 1320 cm^{-1} . Als weitere wichtige Schwingung liegt die Atmungsschwingung des aromatischen Ringes des Catechols bei 950 cm^{-1} , sowie die CH-Deformationsschwingung aufgespalten in zwei Peaks bei 801 und 824 cm^{-1} . Mit Zunahme der Anregungswellenlänge verschiebt sich die Lage der CO-Mode auf 1266 cm^{-1} bei 488 nm sowie 1262 cm^{-1} bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 514,5 nm. Bereits im Spektrum der nächst größeren Einstrahlungswellenlänge 568,2 nm ist der Peak der CO-Streckschwingung nur noch schwach ausgeprägt, aber breit. Das Maximum lässt sich auf 1275 cm^{-1} festlegen; im Spektrum mit der größten Einstrahlungswellenlänge von 647,1 nm liegt es bei 1266 cm^{-1} . Die Lage der anderen drei Peaks bleibt von der Verschiebung in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge nahezu unabhängig.

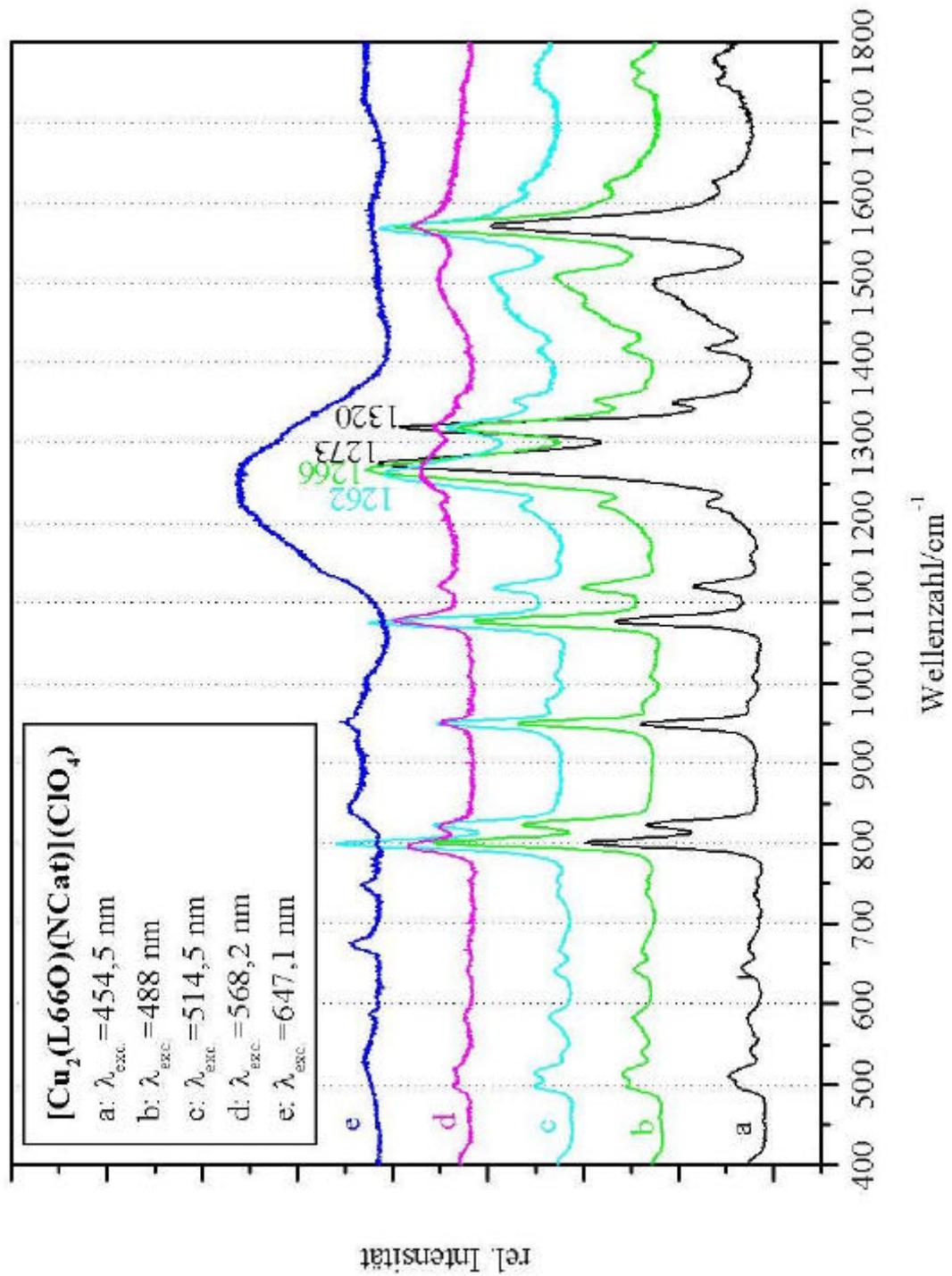


Abb. 8.3: Raman-Spektren (DILOR) von [Cu₂(L66O)(NCat)](ClO₄)

Alternative Liganden und Komplexe

Anregungswellenlänge/ nm	Peaklage/ cm ⁻¹
454,5	C-H: 801, Atmungsschwingung: 950 C-O: 1274 NO ₂ : 1320
488	C-H: 802, Atmungsschwingung: 950 C-O: 1266 NO ₂ : 1319
514,5	C-H: 800, Atmungsschwingung: 951 C-O: 1262 NO ₂ : 1320
568,2	C-H: 799, Atmungsschwingung: 950 C-O: 1275 NO ₂ : 1323
647,1	C-H: Atmungsschwingung: 953 C-O: 1266 NO ₂ :
1064 (FT)	C-H: 824 Atmungsschwingung: 931 C-O: 1279 NO ₂ : 1322

Tabelle 8.1: Raman-Assignments von [Cu₂(L66O)(NCat)](ClO₄)

Im FT-Raman liegt die CO-Streckschwingung bei 1279 cm⁻¹, die NO₂-Schwingung bei 1322 cm⁻¹, die Atmungsschwingung bei 931 cm⁻¹ sowie die CH-Deformationsschwingung bei 824 cm⁻¹, und ist hier entsprechend nicht aufgespalten.

Vergleicht man die Lage der Absorptionen mit denen anderer, bereits vorgestellter NCat-Addukte, so ist diese sehr ähnlich oder identisch. An Hand dieser Ergebnisse ist sicher, dass

das Nitrocatechol auch in diesem Komplex in der gleichen Geometrie bindet wie im entsprechenden L66-Komplex (siehe Schema 8.4).

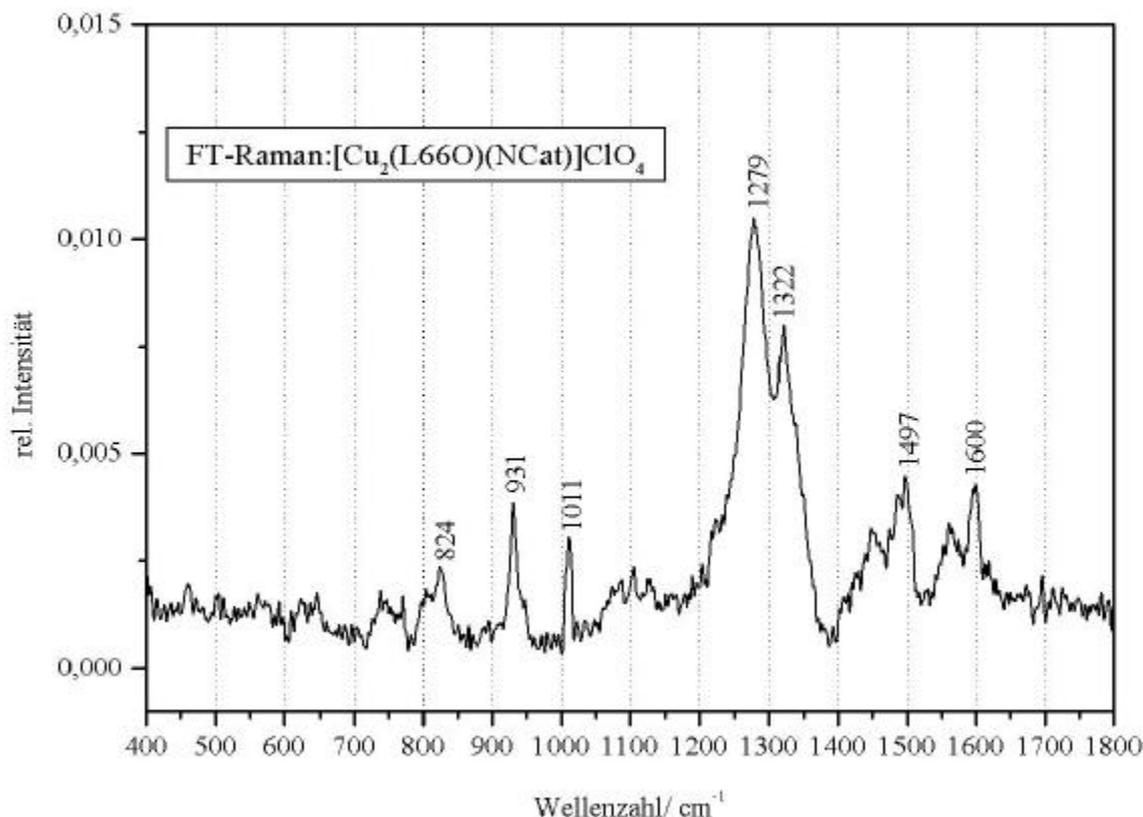
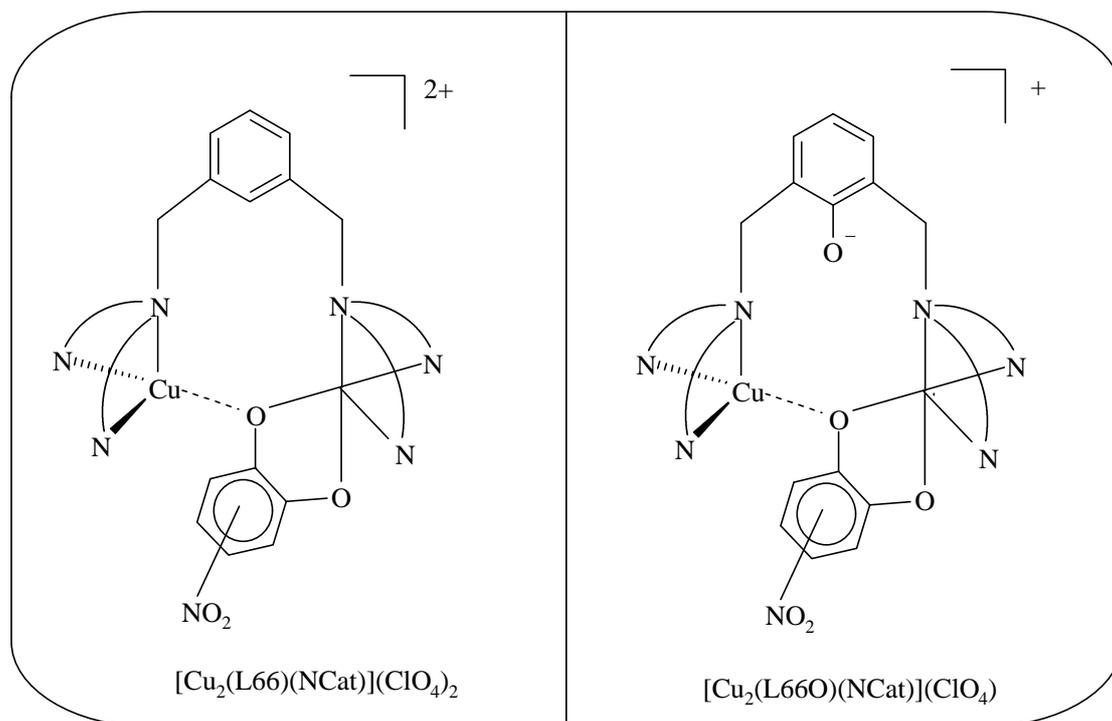


Abb. 8.4: FT-Raman-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$

Wie oben bereits beschrieben ist in der Literatur jedoch ein ähnlicher Komplex mit verbrückend gebundenem Tetrachlorcatechol bekannt. Dieses Substrat unterscheidet sich von allen bereits vorgestellten, als es vier gleiche Substituenten neben den beiden Catechol-OH-Gruppen besitzt. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass es nicht entsprechend den anderen Catecholen an den Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ koordiniert [Ple00]. So lag die Vermutung nahe, dass es im Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})](\text{ClO}_4)$ verbrückend binden könnte. Um dies zu untersuchen, wurden sowohl das TCCat-Addukt aus dem Kupfer(II)-Komplex und dem Catechol sowie das gleiche Addukt aus dem Kupfer(I)-Komplex und dem Chinon hergestellt. Die erhaltenen Spektren sollen im Folgenden mit denen des L6-TCCat-Adduktes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$ verglichen werden.



Schema 8.4: Geometrie der Komplexe $[Cu_2(L66)(NCat)](ClO_4)_2$ und $[Cu_2(L66O)(NCat)](ClO_4)$

VIII.II. TCCat-Addukte von $[Cu_2(L66O)](ClO_4)_3$

Im Folgenden sollen zuerst die spektroskopischen Eigenschaften der beiden L66O-TCCat-Addukte beschrieben und diskutiert und anschließend mit denen des L6-TCCat-Adduktes verglichen werden. Um dabei die verschiedenen präparierten L66O-Addukte unterscheiden zu können, werden ihnen in Übereinstimmung mit der Oxidationsstufe des eingesetzten Kupfer-Komplexes die Indizes *I* und *II* zugewiesen: $[Cu_2(L66O)(TCCat)]^I(PF_6)$ und $[Cu_2(L66O)(TCCat)]^{II}(ClO_4)$.

In Abb. 8.5 sind die IR-Spektren von $[Cu_2(L66)(TCCat)](ClO_4)_2$, $[Cu(L6)(TCCat)]$ sowie $[Cu_2(L66O)(TCCat)]^{II}(ClO_4)$ einander gegenüber gestellt. Die C-O-Streckschwingung des koordinierten Catechols liegt im L66-Komplex bei 1256 cm^{-1} , im einkernigen L6-Addukt-Komplex bei 1255 cm^{-1} , und ist im $[Cu_2(L66O)(TCCat)]^{II}$ -Komplex bei 1247 cm^{-1} lokalisiert. Es ist auffällig, dass hier die C-O-Schwingung bei kleineren Wellenzahlen als in allen anderen Addukt-Komplexen liegt, und im L66O-Addukt-Komplex nochmals um ca. 10 Wellenzahlen tiefer als in den entsprechenden L6- und L66-Komplexen. Die beiden

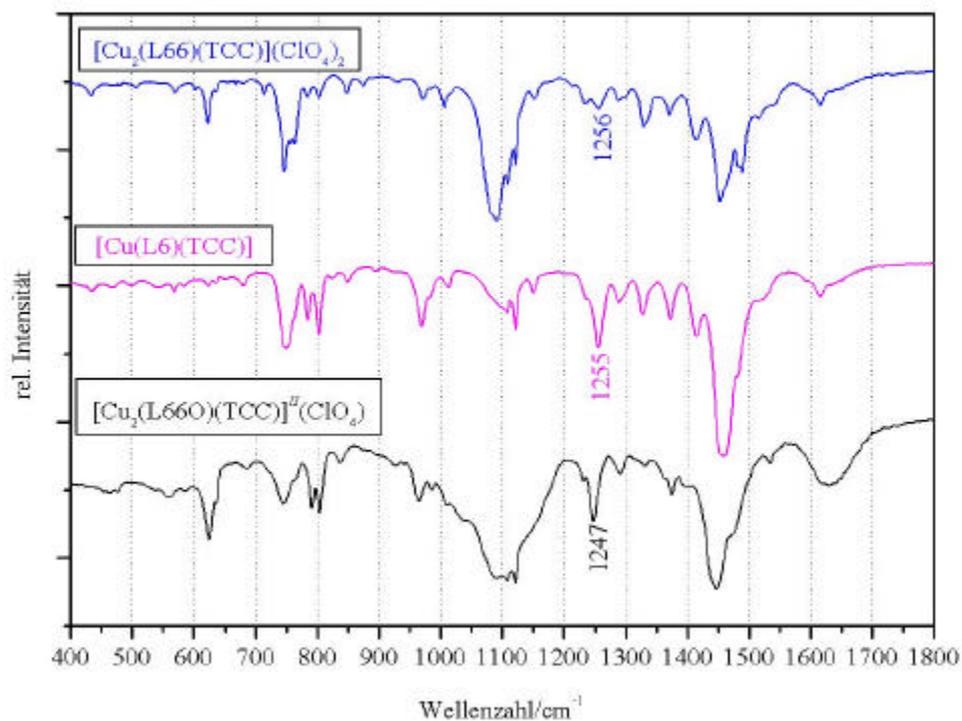


Abb. 8.5: IR-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{TCCat})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})](\text{ClO}_4)$

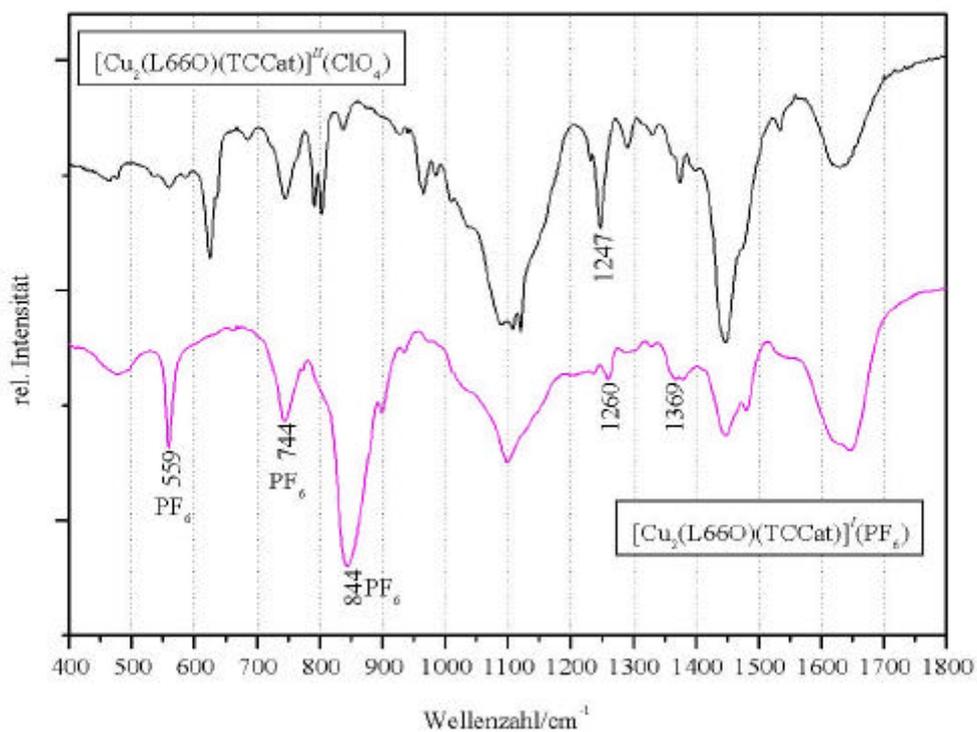


Abb. 8.6: IR-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})](\text{ClO}_4)$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})](\text{PF}_6)$

unterschiedlich präparierten L66-OH-TCCat-Addukte sind in Abb. 8.6 einander gegenüber gestellt. Die Banden des Gegenions PF_6 liegen bei 559, 744 und 844 cm^{-1} . Im Vergleich der beiden Spektren fällt auf, dass die Region der charakteristischen CO-Streckschwingung im Falle des aus den Cu(I)-L66O-Komplex und Chinon hergestellten Adduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^+(\text{PF}_6)$ anders aussieht als im entsprechenden $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{2+}(\text{ClO}_4)$ -Komplex. Es ist eine sehr schwach ausgeprägte Absorption bei 1260 cm^{-1} sowie eine schwache, wenig differenzierte Bande bei 1369 cm^{-1} zu beobachten. In der Literatur werden für einen μ -1,4-verbrückten Tetrachlorokomplex Absorptionen bei 1260 und 1390 cm^{-1} für die Catechol CO-Streckschwingung und die Ring-Streckschwingung angegeben [Kar85]. Das IR-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$, dessen Kupferzentren durch die Phenolat-Einheit des Liganden sowie durch ein Hydroxid-Ion verbrückt koordiniert sind, weist Absorptionen bei 1287 cm^{-1} und 1316 cm^{-1} auf (Abb. 8.7). Die Ähnlichkeit zum Literatur-Komplex von Karlin ist damit nur bezüglich der CO-Streckschwingung gegeben; das gleiche lässt sich bezüglich des $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^+(\text{PF}_6)$ -Komplexes sagen. Die Bindungs-Geometrie des Tetrachlorcatechols muß auf Grund der unterschiedlichen IR-Spektren eine andere sein, jedoch lässt sich durch Vergleiche mit dem Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ sowie dem von Karlin hergestellten Tetarchlorcatechol-Addukt mit verbrückender Bindungs-Geometrie nur vermuten, dass auch im Falle des $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^+(\text{PF}_6)$ eine verbrückende μ -1,4-Bindungs-Geometrie des Substrates vorliegt. Um gesicherte Aussagen machen zu können, bedarf es zum einen einer ausführlichen schwingungs-spektroskopischen Untersuchung des Karlin-Komplexes sowie weiterer Untersuchungen des $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^+(\text{PF}_6)$ -Komplexes.

Leider war es nicht möglich von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{TCCat})](\text{ClO}_4)_2$ sowie $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^+(\text{PF}_6)$ Raman-Spektren zu erhalten. Von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{2+}(\text{ClO}_4)$ wurde nur ein FT-Raman-Spektrum erhalten, das in Abb. 8.8 zu sehen ist. Die Raman-Spektren mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge des einkernigen Adduktes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$ sind in Abb. 8.9 dargestellt. Der stärkste Peak im FT-Raman-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{2+}(\text{ClO}_4)$ liegt bei 931 cm^{-1} ; dabei handelt es sich vermutlich um die Ring-Atmungsschwingung, die in den meisten anderen Addukt-Spektren bei 950 cm^{-1} zu finden ist. Die CO-Streckschwingung liegt bei 1250 cm^{-1} . Wesentlich intensiver ist jedoch der Peak bei 1238 cm^{-1} ; er resultiert aus dem Liganden und ist bereits im L6 und L66 bei 1237 bzw. 1238 cm^{-1} sowie im Methylbenzimidazol bei 1251 cm^{-1} zu beobachten (Abb. 6.2). Die Peaks bei 1007 cm^{-1} ,

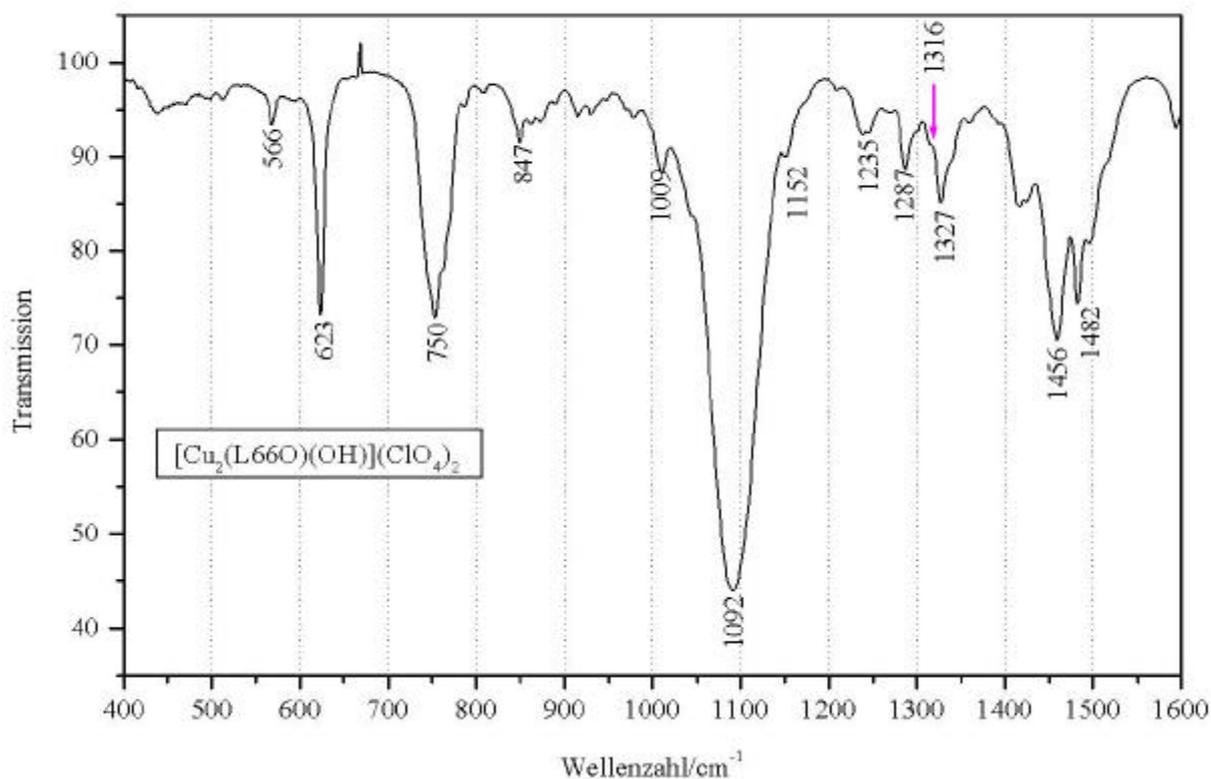


Abb. 8.7: IR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$

1454 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} sind ebenfalls bereits im Ligand L66-OH sowie den entsprechenden Kupfer-Komplexen enthalten [Bat03]. Die Raman-Spektren des einkernigen Komplexes $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$ besitzen als intensivste Resonanz eine Bande bei 1290 cm^{-1} , die auch in den IR-Spektren der verschiedenen TCCat-Addukte (Abb. 8.5) vorhanden ist. Sie stammt vom Liganden, und ist sowohl im Methylbenzimidazol als auch im L6, L66 und L66OH zu beobachten. Weiterhin sind zwei schwache Banden bei ca. 1240 cm^{-1} sowie 1260 cm^{-1} zu erkennen. Wie bereits oben beschrieben stammt diejenige bei 1240 cm^{-1} so wie auch die bei 1290 cm^{-1} aus der Benzimidazol-Einheit des Liganden. Bei der Bande bei ca. 1260 cm^{-1} handelt es sich um die CO-Streckschwingung des koordinierten Catechols, die im IR-Spektrum bei 1256 cm^{-1} lokalisiert ist. Alle weiteren erkennbaren Banden stammen ebenfalls aus dem Liganden und sind im Vergleich zum freien L6 und Methylbenzimidazol leicht zu größeren Wellenzahlen verschoben. Die Ähnlichkeit der Raman-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{II}(\text{ClO}_4)_2$ sowie $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$ ist auffällig und spricht für eine Bindung des Tetrachlorcatechols in der gleichen Geometrie. Die UV/Vis-Spektren der Tetrachlorcatechol-Addukte unterscheiden sich von den in Kapitel V. vorgestellten Spektren dahingehend, dass hier keine Bande des CAT \rightarrow Cu(II) Charge-Transfer Überganges bei ca.

340 nm zu beobachten ist. Dies ist auf die wesentlich schlechtere Bindungs-Affinität des Tetrachlorcatechols sowie dessen Unvermögen zur Ausbildung einer Rückbildung zurück zu führen [Ple00]. Auf Grund ihres wenig aussagekräftigen Charakters sollen die optischen

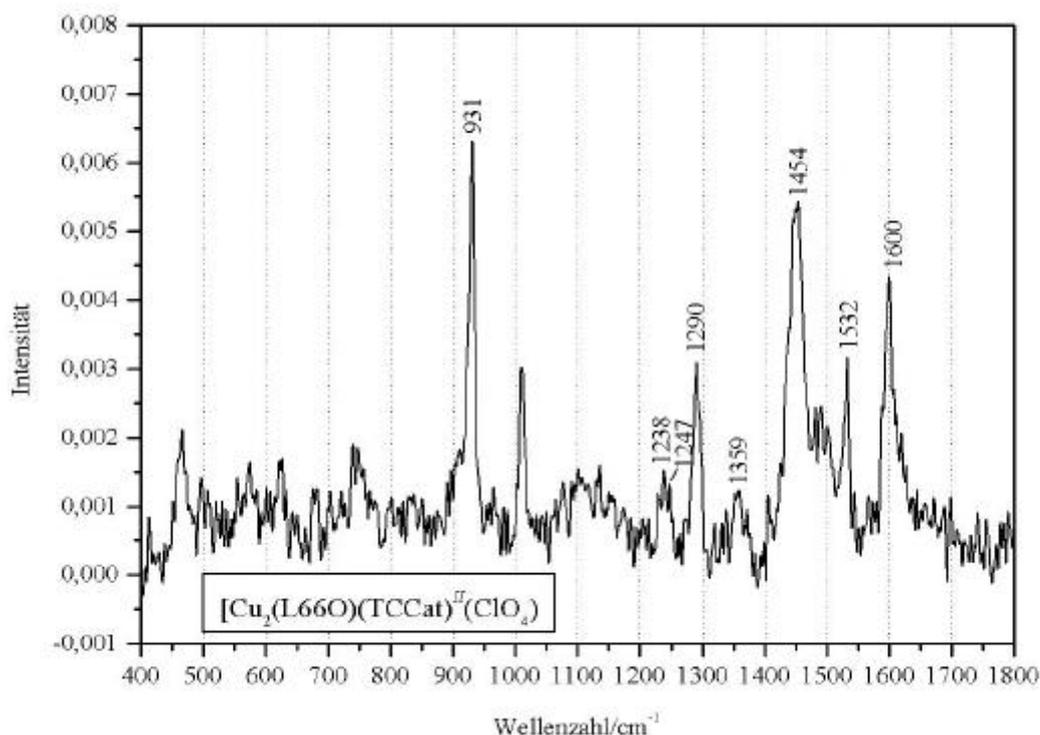


Abb. 8.8: FT-Raman-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{II}(\text{ClO}_4)_2$

Absorptions-Spektren hier nicht weiter diskutiert und abgebildet werden. Wie bereits erläutert ist eine Substrat-Bindung in den einkernigen Komplexen lediglich in einer η^2 -Geometrie möglich. Der Vergleich der verschiedenen Spektren von unterschiedlichen TCCat-Addukten lässt auf eine $\eta^1:\eta^2$ -Bindung des Tetrachlorcatechols an die Kupferzentren in den Komplexen $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{TCCat})](\text{ClO}_4)_2$ sowie $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{II}(\text{ClO}_4)_2$ schließen. Es konnte damit gezeigt werden, dass bei der Synthese aus dem Cu(II)-Komplex das Substrat in allen hier diskutierten Fälle unabhängig von dessen Art nicht-verbrückend in $\eta^1:\eta^2$ -Geometrie gebunden wird. Wird das TCCat-Addukt aus dem Cu(I)-Komplex und dem Chinon gewonnen, kann man vermutlich von einer verbrückenden $\eta^1:\eta^1$ -Geometrie der Substrat-Bindung an die Kupfer-Zentren ausgehen (Schema 8.5). Um diesbezüglich konkretere Aussagen machen zu können, bedarf es noch weiterer Untersuchungen des entsprechenden L66-OH-TCCat-Adduktes sowie des Karlin-Komplexes. Ausserdem stellt sich die Frage, ob

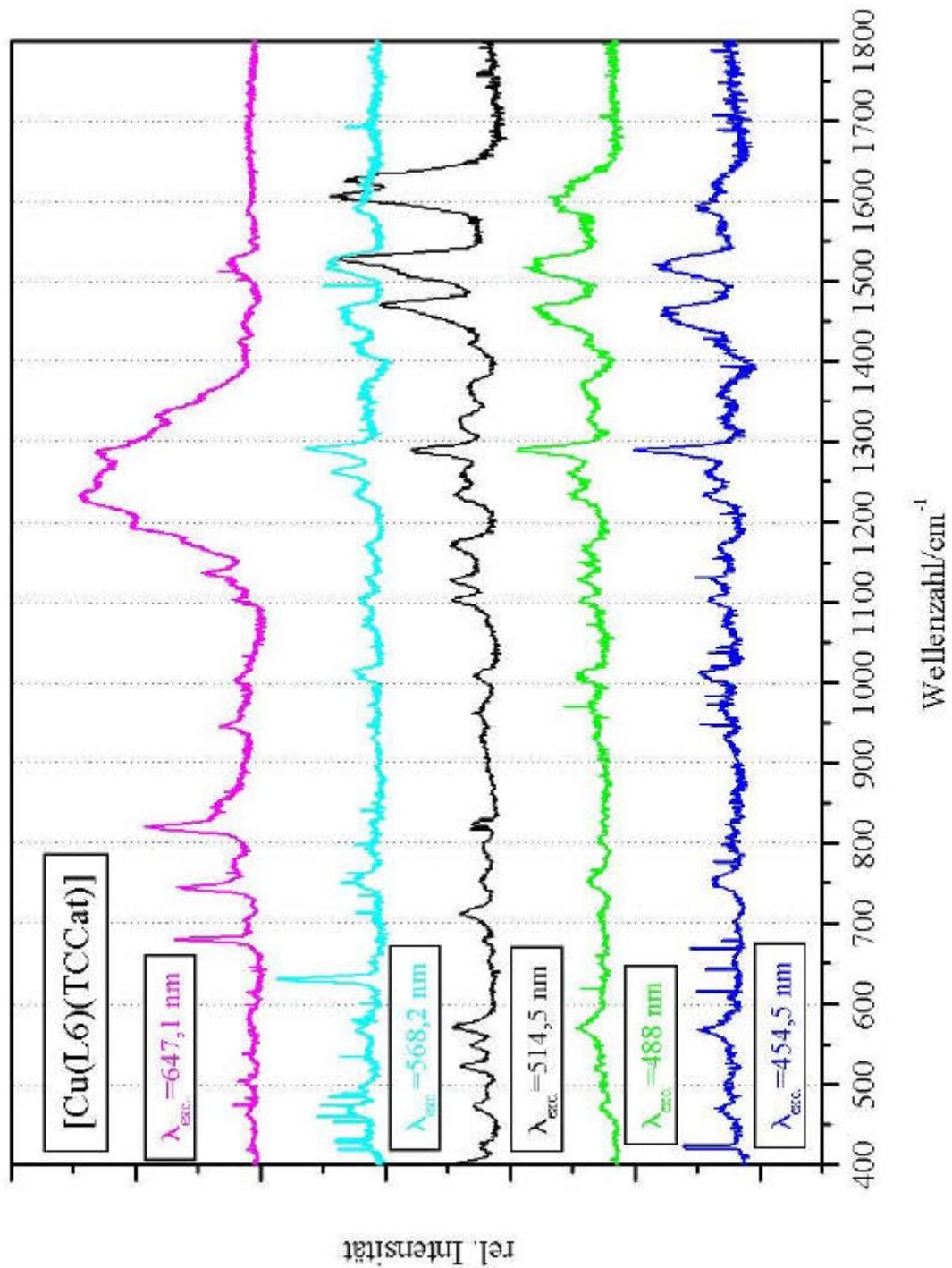
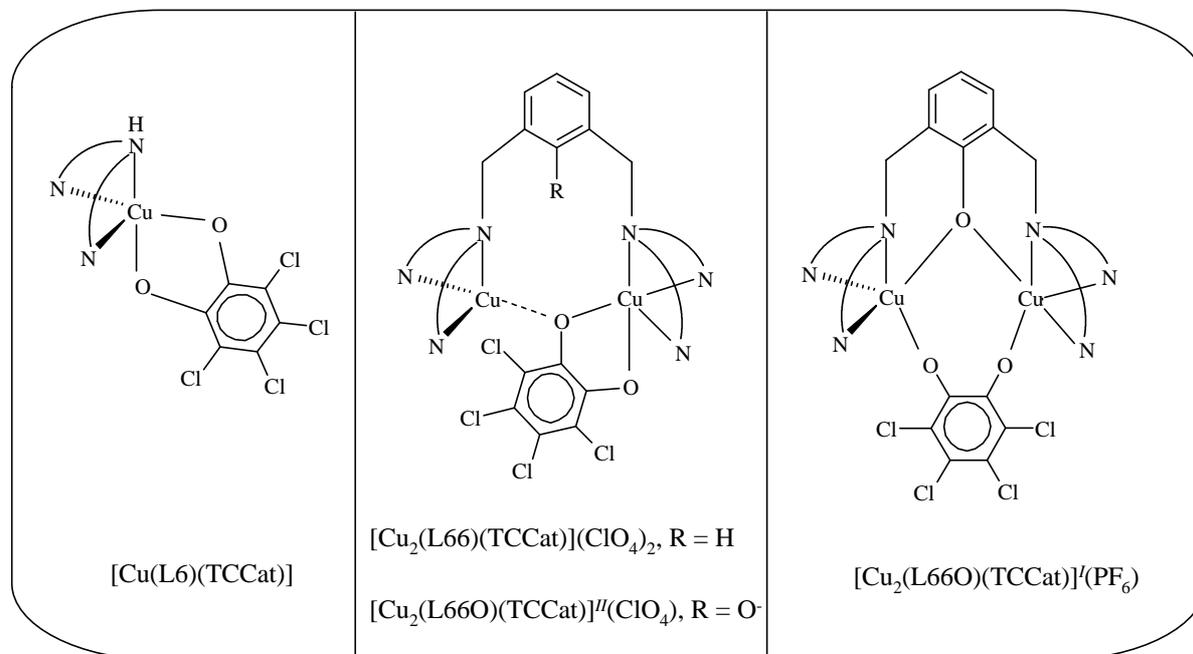


Abb. 8.9: Raman-Spektren (DILOR) von [Cu(L6)(TCCat)]

ob auch mit anderen Chinonen ein Substrat-Komplex mit einer verbrückenden Bindungs-Geometrie des Catechols erhalten werden kann, und wie der Charakter des Substrates die Bindungs-Geometrie beeinflusst. Auch die Frage, warum beim Einsatz des Cu(II)-Komplexes und Catechol als Substrat Addukte mit einem η^2 -Bindungsmodus erhalten werden, und zwar scheinbar unabhängig vom eingesetzten Catechol, ist noch zu klären.



Schema 8.5: Bindungs-Geometrie des Substrates in verschiedenen Tetrachlorocatechol-Addukt-Komplexen

IX. Tyrosinase-Aktivität der Modell-Komplexe

Bisher wurden nur Untersuchungsergebnisse von statischen Zwischenstufen des Reaktionszykluses des Modell-Systems dargestellt. Wenn dieses Modell-System jedoch Tyrosinase-Aktivität besitzt, wie bereits in der Literatur beschrieben [San00], so sollte es möglich sein bei der Umsetzung von Phenolaten zu Catecholen die Zwischenstufe des Catechol-Cu(II)-Komplexes spektroskopisch zu fassen und mit den spektroskopischen Eigenschaften des entsprechenden statischen Komplexes zu vergleichen. Diese Ergebnisse sind ein wichtiger Schritt zum Verständnis des katalytischen Zyklus im Modell-System wie im Enzym. Es wurde versucht, die Umwandlung vom Phenolat zum Catechol sowohl schwingungsspektroskopisch im IR, als auch UV/Vis-spektroskopisch in Lösung zu verfolgen. Die Ergebnisse sollen in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert werden.

IX.I. IR-spektroskopische Untersuchungen der Tyrosinase-Aktivität der Modell-Komplexe

Wie in Kapitel VI beschrieben, liegt die C-O-Streckschwingung des koordinierten Catechols bei ca. 1260 cm^{-1} . Wird der Cu(I)-Komplex zuerst mit Phenolat und anschließend mit Sauerstoff umgesetzt, so sollte sich der Cu(II)-Catecholat-Komplex bilden. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich die Bildung der für diesen Komplex charakteristische CO-Mode im Laufe diese Reaktion schwingungsspektroskopisch verfolgen lassen müsste. Voraussetzung für dieses Experiment ist, dass das Lösungsmittel in diesem Bereich keine störende Bande besitzt. Mit Acetonitril als verwendetem Lösungsmittel war dies gegeben. In Abb. 9.1 und Abb. 9.2 sind die Flüssig-IR-Spektren der Addukte $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$ dargestellt. Die C-O-Streckschwingung ist bei 1269 bzw. 1261 cm^{-1} zu finden, und damit im Vergleich zu den normalen MIR-Spektren wenig oder gar nicht verschoben. Der sehr intensive Peak bei jeweils 1100 cm^{-1} ist eine Anionen-Bande vom Perchlorat. Zur Verfolgung der Reaktion von Phenolat zu Catecholat wurde der Cu(I)-Komplex zuerst mit dem Carbomethoxyphenolat umgesetzt. Dieser Cu(I)-Phenolat-Komplex wurde dann unter Sauerstoff-Atmosphäre gesetzt, um die Umwandlung zum Catechol zu ermöglichen. Die Reaktion sollte dann entsprechend Schema 1.10 ablaufen [Cas91a] In Abb. 9.3 sind die erhaltenen Spektren zusammengefaßt: eines des Cu(I)-

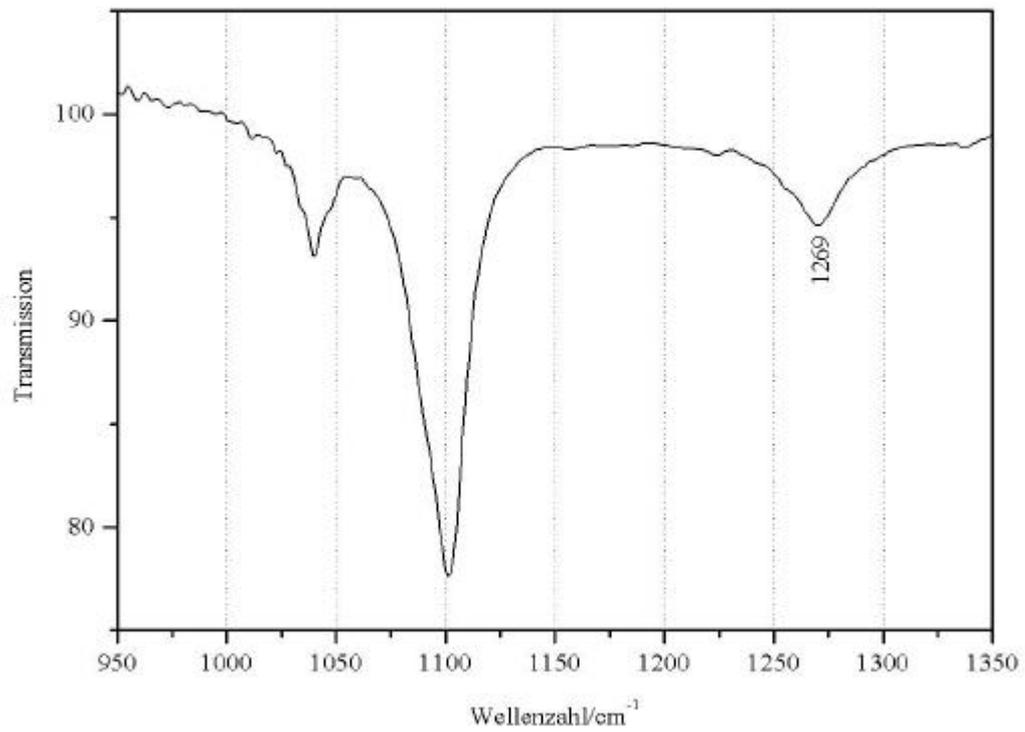


Abb. 9.1: Flüssig-IR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril

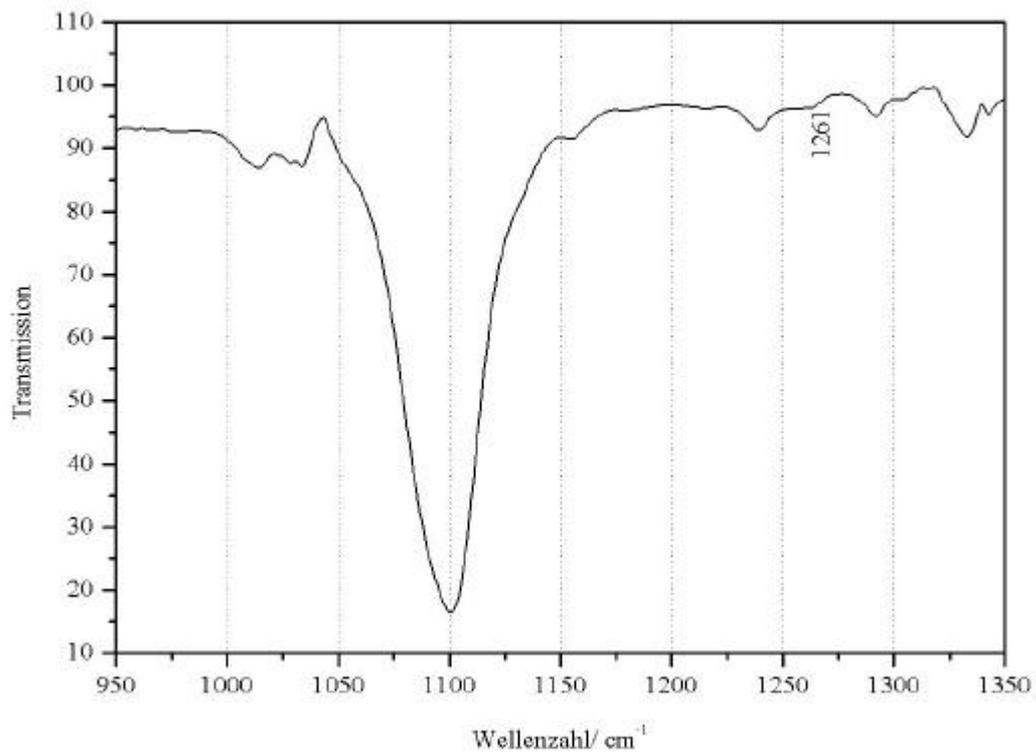


Abb. 9.2: Flüssig-IR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril

Komplexes, eines nach Zugabe des Phenols, ein weiteres nach Reaktion des Cu(I)-Phenolat-Komplexes mit Sauerstoff, sowie ein viertes nach 24 h stehen lassen der Reaktionslösung. Während die Bande bei 1165 cm^{-1} wahrscheinlich eine CH-Schwingung des aromatischen

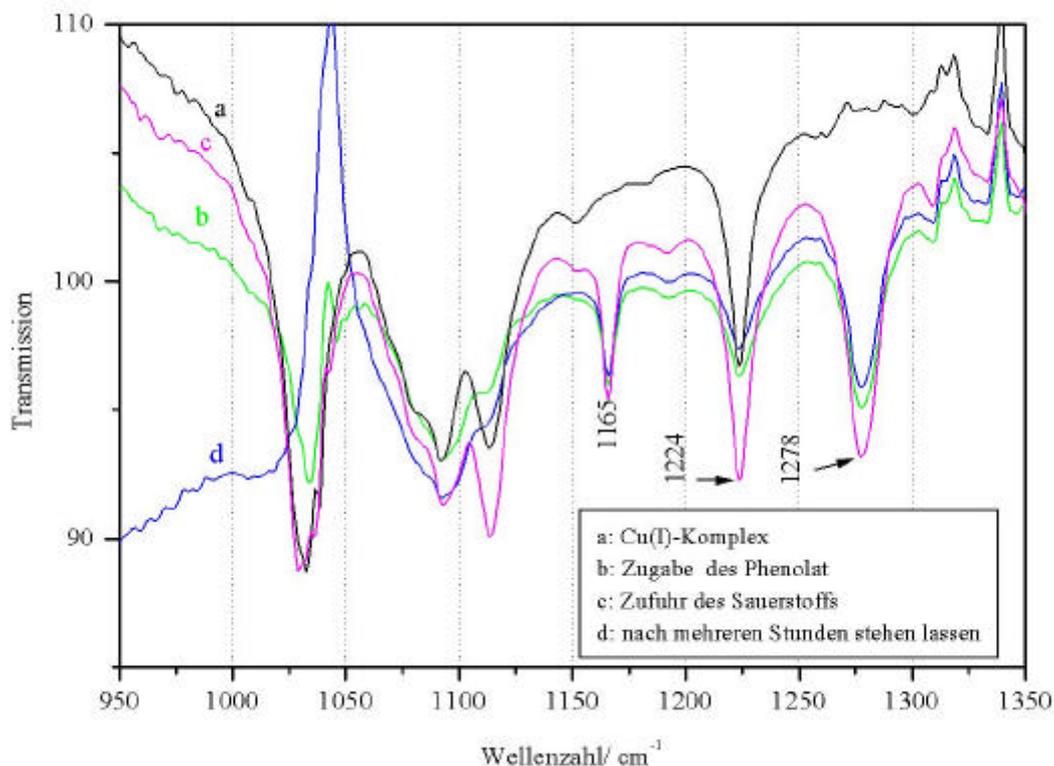


Abb. 9.3: Flüssig-IR-Spektren des Cu(I)-L66-Komplexes mit Na₂CMCat und O₂

Ringes des Catechols ist, liegt diejenige bei 1278 cm^{-1} noch im Bereich der CO-Streckschwingung. Sollte es sich hier jedoch um die CO-Mode des koordinierten Catechols handeln, so wäre zu erwarten gewesen, dass sie erst nach der Reaktion mit Sauerstoff auftritt, da sich der Cu(II)-Catechol-Komplex erst dann gebildet haben kann, der diese Mode als charakteristische Bande besitzt. Auch wird sie im Laufe der weiteren Reaktion nicht intensiver. Es wäre vielleicht möglich, dass bei Zugabe des Phenolates nicht absolut sauerstofffrei gearbeitet wurde, wobei jedoch eine vollständige Oxidation des Cu(I)-Phenolat-Komplexes zum entsprechenden Catechol-Komplex durch die geringe Menge eingedrungenen Sauerstoffs ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren bedarf sicher die Versuchsanordnung einiger Verbesserungen, da so die Sauerstofffreiheit nicht zu 100% gewährleistet werden kann. Außerdem lassen sich nur Messungen bei Raumtemperaturen durchführen, da die Küvette nicht temperierbar ist, was die IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion des Cu(I)-

Komplexes zuerst mit Sauerstoff im Sinne der Oxygenierung, und anschließender Umsetzung mit Phenolat zum Catechol bei tiefen Temperaturen unmöglich macht.

Es läßt sich also sagen, dass eine Veränderung der Spektren im Verlauf der Reaktion zu beobachten ist, der Peak bei 1278 cm^{-1} aber nicht unzweifelhaft der CO-Streckschwingung des koordinierten zu geordnet werden kann, da er bereits im Spektrum des Cu(I)-Phenolat-Komplexes existent ist. Am wahrscheinlichsten ist, dass es sich um die Bande des Cu(I)-Phenolat-Komplexes handelt, was auch dadurch bestätigt zu werden scheint, dass die Intensität im Laufe der Zeit abnimmt. Um die Reaktion verfolgen zu können, müssen demzufolge andere Methoden angewendet werden, bei denen auch die Reaktionstemperatur geregelt werden kann. Hier hat sich bereits in der Vergangenheit die UV/Vis-Spektroskopie bewährt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im Folgenden erläutert und diskutiert werden.

IX.II. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Tyrosinase-Aktivität der Modell-Komplexe

Es wurden verschiedene Reaktionen mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt, entsprechend variierten auch die Reaktionsanordnungen. Bis auf eine Reaktion, in der Carbomethoxyphenolat verwendet wurde, kam in allen anderen Reaktion 2,4-Di-*tert*-butylphenol, dessen Natriumsalz oder 3,5-Di-*tert*-butylcatechol zum Einsatz. Da diese Systeme zu den elektronenreichen Phenolen bzw. Catecholen gehören, sollten sie zum Chinon reagieren [San00], dessen Bande lt. Literatur bei 420 nm liegt. Die verschiedenen Reaktionen, die gefundenen Banden sowie die gebildete Spezies, auf die im Laufe dieses Kapitels näher eingegangen werden soll, sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Die entsprechenden Spektren sind in Abb.9.4 bis Abb. 9.8 dargestellt. In Abb. 9.4 sind die Spektren der Reaktion des Cu(I)-Komplexes mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol und Sauerstoff bei -35 °C wiedergegeben. Da es sich bei dem eingesetzten Phenol um ein elektronenreiches handelt, sollte sich laut Literatur das Chinon bilden, was an der Bildung einer Bande bei 420 nm, die dem Chinon zugeordnet wird, gut zu erkennen sein sollte. Überraschender Weise ist jedoch eine Bande bei 350 nm zu beobachten, die zudem nur mäßig stark ausgeprägt ist. Demzufolge kann kein Chinon entstanden sein. Bei der Frage bezüglich des entstandenen Addukt-Komplexes ist zu berücksichtigen, dass die Bande im Bereich des $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu(II)}$ LMCT Überganges liegt. Es ist dabei jedoch nicht zwischen koordiniertem Catechol und Phenol zu unterscheiden; die Phenolat-Addukte weisen ebenfalls Banden in diesem Bereich auf, die im Vergleich zu den

Catechol-Komplexen aber schwächer ausgeprägt sind [Ple00]. Es lässt sich demzufolge nicht eindeutig sagen, welcher Addukt-Komplex sich in dieser Reaktion gebildet hat. Um weitere Aussagen hinsichtlich der Natur dieses Adduktes machen zu können, wurde der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ mit dem Substraten 2,4-Di-*tert*-butyl-phenol und 3,5-Di-*tert*-butyl-catechol im Sinne einer Titration umgesetzt. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 9.5 und 9.6 abgebildet. Das Produkt der Umsetzung des Cu(II)-Komplexes mit dem Catechol besitzt eine Bande bei 400 nm, das der Reaktion des Cu(II)-Komplexes mit dem Phenol eine schwache Schulter bei 345 nm sowie eine deutliche Bande bei 417 nm. Auf den ersten Blick lässt sich sagen, dass in keinem der beiden Fälle das gleiche Produkt wie in der Reaktion analog zum ersten aufgestellten katalytischen Zyklus des Modellsystems L66 entstanden ist.

In Abb. 9.5 sind die Spektren der Reaktion des Kupfer(II)-Komplexes mit 3,5-Di-*tert*-butyl-catechol abgebildet. Man erhält nicht wie in Umsetzungen der gleichen Art mit verschiedenen Catecholen eine Bande im Bereich von 350 nm, die dem $\text{CAT} \rightarrow \text{Cu(II)}$ LMCT Übergang zuzuordnen ist, sondern eine wesentlich breitere bei 400 nm, womit sie sich auch von denen der Reaktion entsprechend Abb. 9.4 gravierend unterscheiden. Es liegt nahe, dass es sich hier um ein Chinon-Addukt handelt. Die gefundene Bandenlage von 400 nm stimmt gut mit der für freies 3,5-Di-*tert*-butyl-chinon bei 390 nm überein [Fla55] [Sta81].

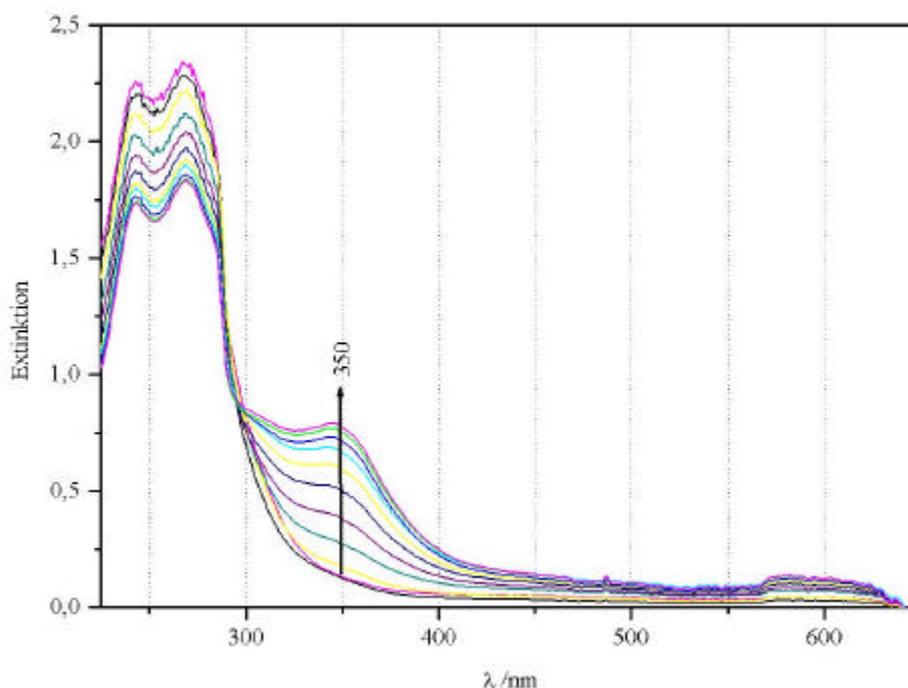


Abb. 9.4: Reaktion des Cu(I)-L66-Komplexes mit 2,4-Di-*tert*-butyl-phenolat und O_2 bei -35 °C , $c=1\text{ mmol/l}$

Tyrosinase-aktivität der Modell-Komplexe

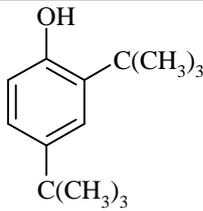
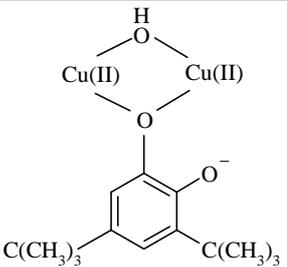
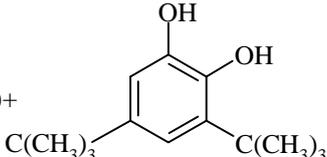
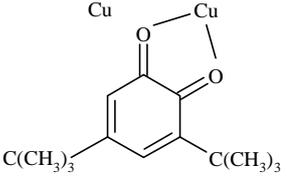
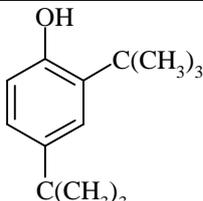
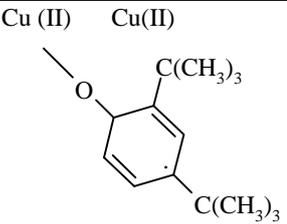
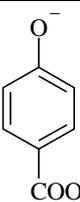
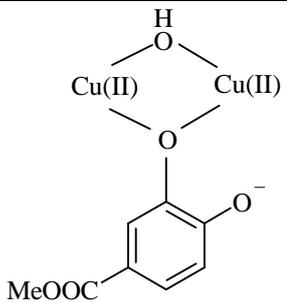
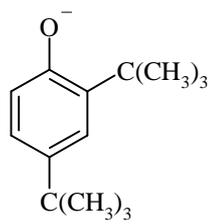
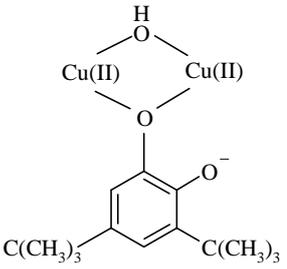
Reaktion	Temperatur	Banden/ nm	gebildete Spezies
$\text{Cu(I) PF}_6 + $  $ + \text{NaBH}_4 + \text{O}_2$	-35 °C	350	
Cu(II)+  $ + \text{Et}_3\text{N}$	RT	400	
Cu(II)+  $ + \text{Et}_3\text{N}$	RT	340, 417	
$\text{Cu(I) PF}_6 + $  $ + \text{O}_2$	-35 °C	345	
$\text{Cu(I) PF}_6 + \text{O}_2 + $ 	-80 °C, langsam auf RT aufwärmen	360: nimmt ab 340: bildet sich	

Tabelle 9.1: Zusammenstellung der verschiedenen Reaktionen, der entsprechend beobachteten Banden und der entstandenen Spezies

Ebenso stimmt das Spektrum der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ mit dem 2,4-Di-*tert*-butylphenol nicht mit dem der Reaktion des Cu(I)-Komplexes mit dem gleichen Phenol

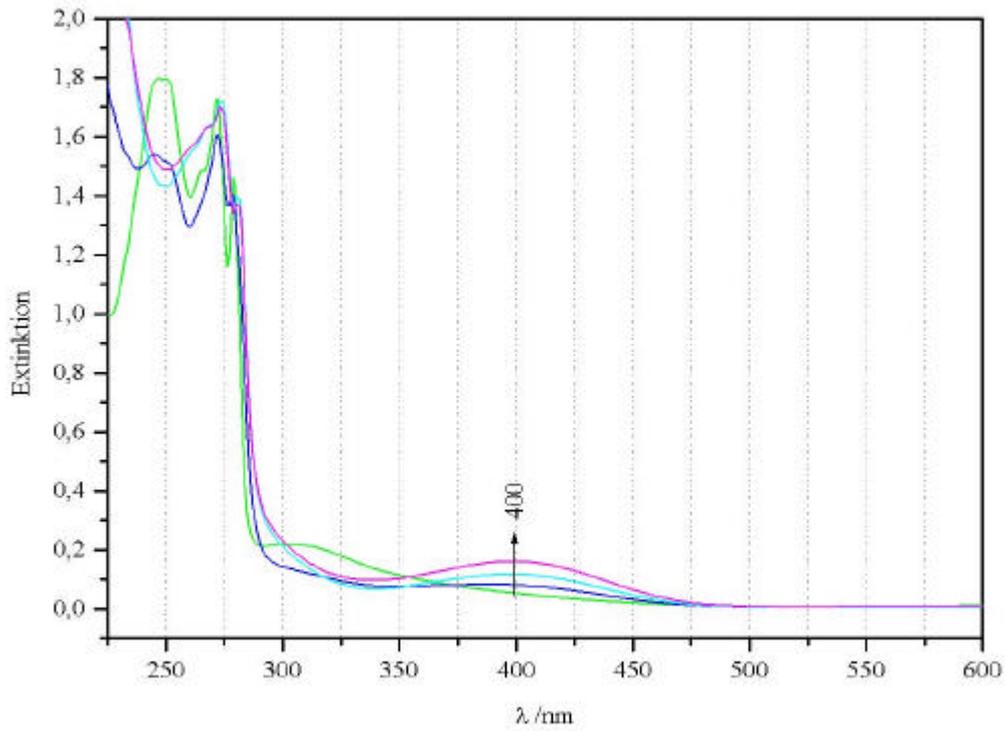


Abb. 9.5: Umsetzung des Cu(II)-L66-Komplexes mit 3,5-Di-*tert*-butyl-catechol, $c=0,5$ mmol/l

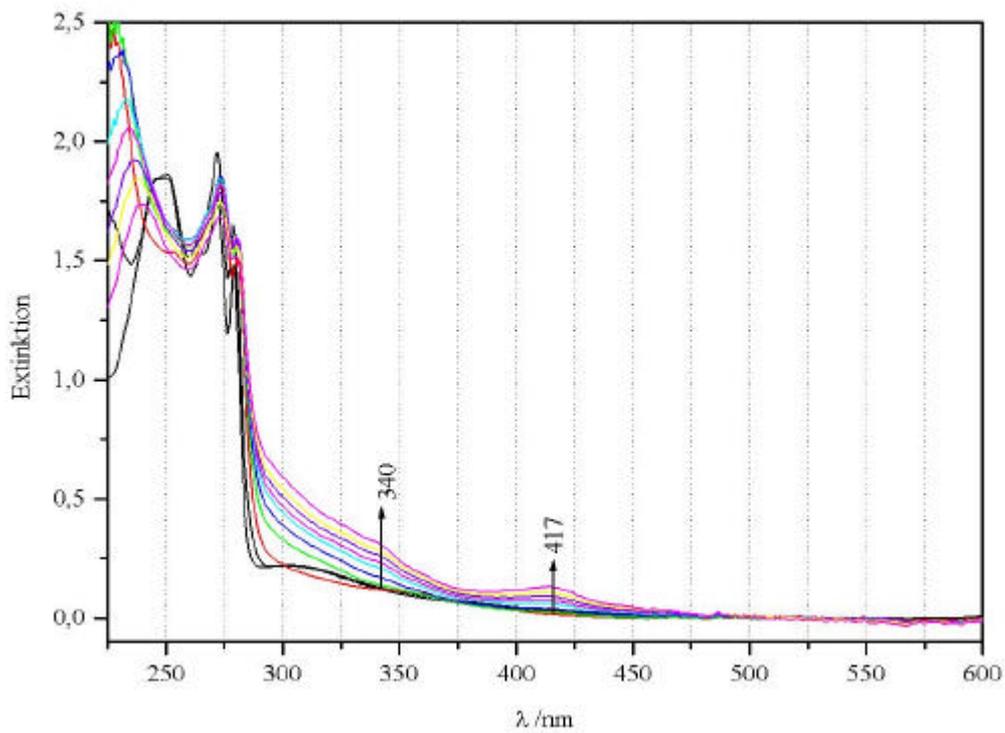


Abb. 9.6: Umsetzung des Cu(II)-L66-Komplexes mit 2,4-Di-*tert*-butyl-phenol, $c=0,5$ mmol/l

und Sauerstoff bei -35 °C überein. Außerdem ist eine Bande bei 417 nm zu finden, die vorher so noch nie im Bereich des koordinierten Substrates zu finden war. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Absorption des koordinierten Semichinons. In der Literatur findet man für 3,5-Di-*tert*-butyl-semichinon zwei Banden angegeben, eine im Bereich von 390 bis 420 nm , sowie eine zweite viel schwächere bei ca. 800 nm , die in unseren Fall nicht zu beobachten war [Tho85] [Tho86] [Har83] [Bod83].

Weiterhin wurde der Cu(I)-Komplex mit dem Natrium-Salz des Carbomethoxy-phenols und Sauerstoff bei -35 °C umgesetzt, um eine Substrat-Abhängigkeit der oben beschriebenen Bande auszuschließen. Wie in Abb. 9.7 zu sehen, sind die erhaltenen Spektren mit denen aus Abb. 9.4 fast identisch; die Produkt-Bande ist lediglich um 5 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben. Man kann entsprechend davon ausgehen, dass in beiden Reaktionen das gleiche Endprodukt erhalten wurde.

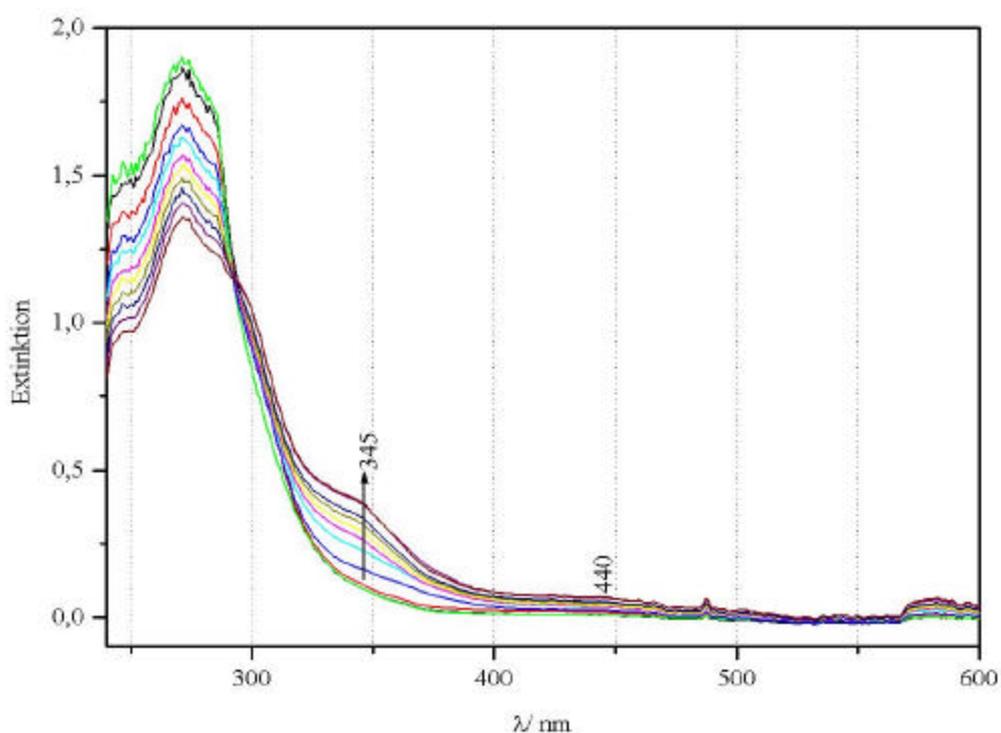


Abb. 9.7: Reaktion des Cu(I)-L66-Komplexes mit Carbomethoxyphenolat und O_2 bei -35 °C , $c=0,5\text{ mmol/l}$

Als letzte Reaktion wurde eine Umsetzung entsprechend des zweiten katalytischen Zyklus des Modellsystems L66 (Schema 1.11) durchgeführt. Dabei reagieren im ersten Schritt Cu(I) und Sauerstoff im Sinne einer Oxygenierung bei -80 °C miteinander, und bilden das bekannte

Cu(II)-Peroxo-Addukt, dessen Banden bei 360 und 453 nm in Abb. 9.8 deutlich zu erkennen sind. Anschließend wird bei tiefen Temperaturen das 2,4-Di-*tert*-butyl-phenolat zugegeben und langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Wie Abb. 9.8 zu entnehmen ist, gehen die Banden des Peroxo-Adduktes zurück, während sich eine neue bei ca. 340 nm bildet, wie so beschrieben auch bei anderen Systemen zu beobachten ist [Ito91]. Diese sehr unspezifische Bande lässt, wie bei den anderen beiden Banden der Reaktionen des Cu(I)-Komplexes bei 350 bzw. 345 nm keine exakten Angaben hinsichtlich der Art des koordinierten Substrates zu.

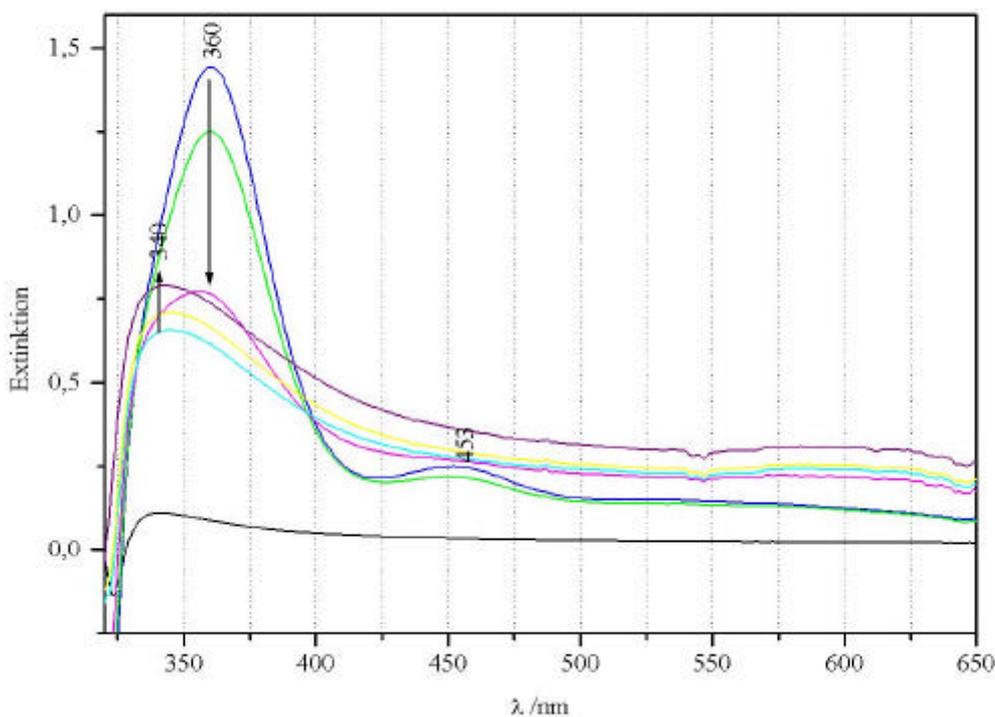


Abb. 9.8: Reaktion des Cu(I)-L66-Komplexes mit O_2 und 2,4-Di-*tert*-butyl-phenolat, $c=1$ mmol/l

Auch eine Umsetzung analog zu Abb. 9.4 bei Raumtemperatur lieferte keine neuen Ergebnisse, es war auch hier keine für Chinon charakteristische Bande zu sehen. Einen sehr wertvollen Hinweis liefert das UV/Vis-Spektrum der Kristalle $[Cu_2(L66O)(OH)](ClO_4)_2$ (Schema 9.1, links). Es ist in Abb. 9.9 zu sehen und beinhaltet eine Bande bei 366 nm sowie eine schwache Bande bei 453 nm, wobei die Bande bei 366 nm denen bei 340, 345 und 350 nm der oben beschriebenen Reaktionen sehr ähnlich ist, d.h. die Lage und die sehr schwache Ausprägung sind in allen angesprochenen Fällen fast identisch. Wie Schema 9.1 (links) entnehmen zu ist, handelt es sich um einen μ -phenoxo- μ -hydroxo-verbrückten zwei-

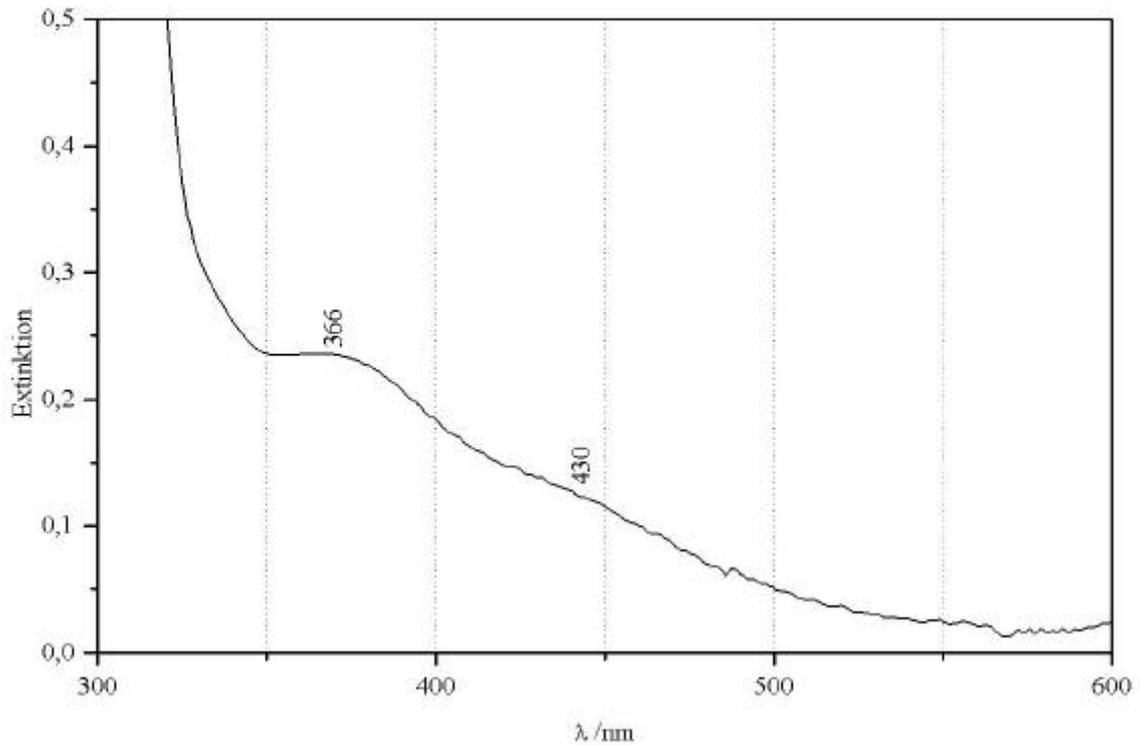
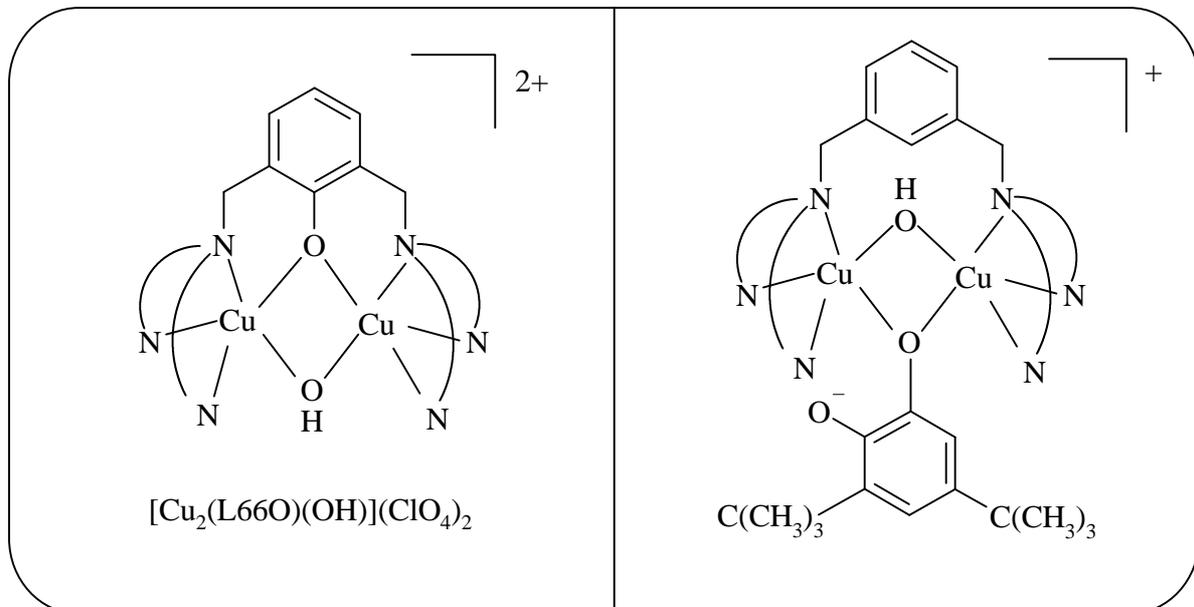
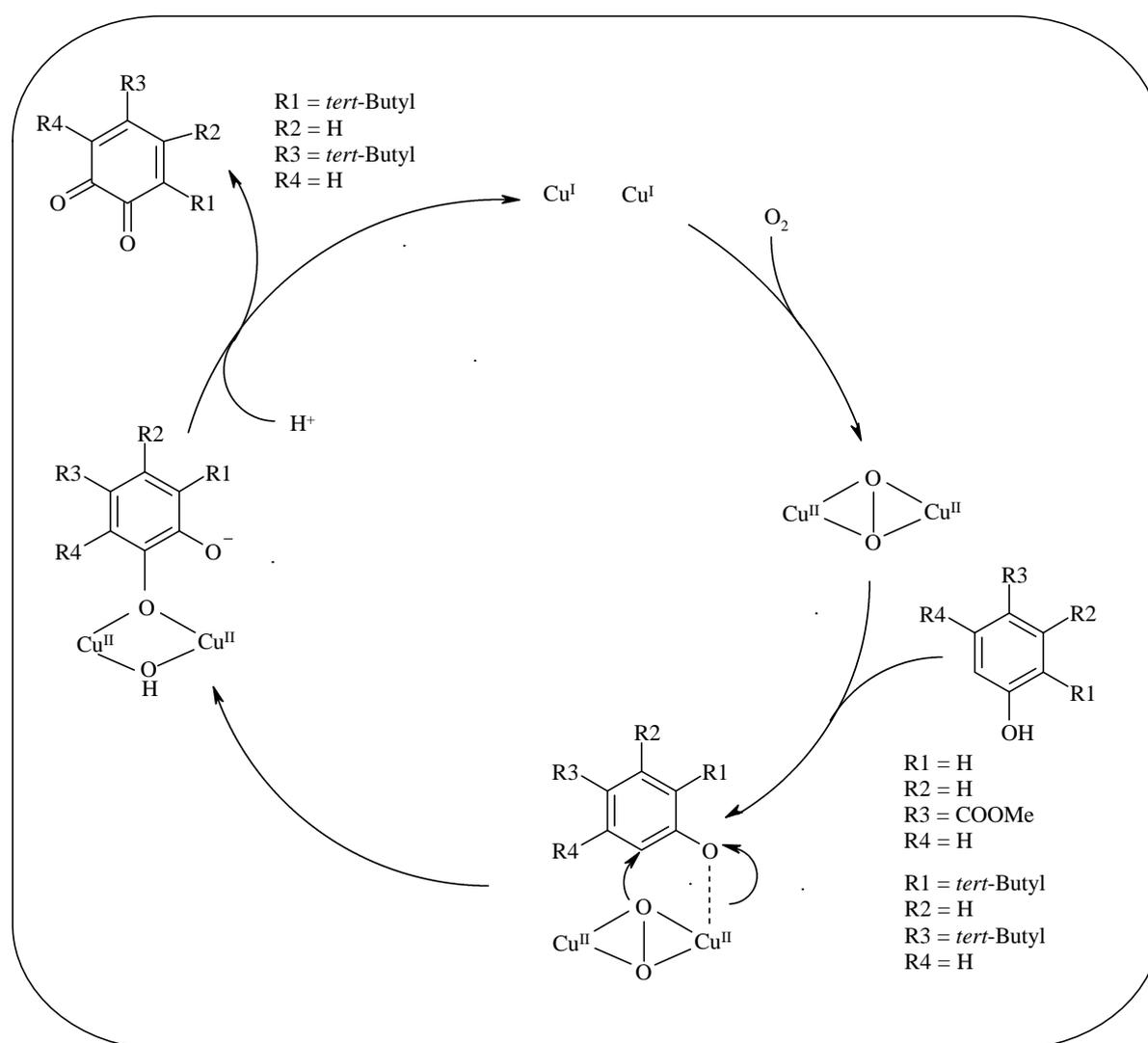


Abb. 9.9: UV/Vis-Spektrum der Kristalle $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$



Schema 9.1: Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{OH})(\text{DTBC})](\text{ClO}_4)$

kernigen Kupfer(II)-Komplex, wobei die $\text{Cu}_2\text{-O}_2$ -Einheit fast planar angeordnet ist und der Cu-Cu-Abstand $3,11 \text{ \AA}$ beträgt [Bat03]. Jedes der beiden Kupferzentren ist dabei fünffach koordiniert durch die drei Stickstoff-Atome des Liganden, einem Sauerstoff aus der OH-Brücke sowie einem zweiten vom Phenolat. Der Koordinations-Polyeder ist verzerrt quadratisch-pyramidal, mit einem Stickstoff-Atom an der Pyramiden-Spitze. Diese Cu-N-Bindung ist damit länger als die jeweils beiden anderen. Die bei den Reaktionen der Kupfer(I)-Komplexe mit Phenol bzw. Phenolat und Sauerstoff gebildete Spezies lässt sich so schließlich als ein μ -hydroxy- μ -phenoxo-verbrückter Kupfer(II)-Addukt-Komplex identifizieren, wie in Schema 9.1 (rechts) dargestellt. Die Bindung des Substrates



Schema 9.2: Modifizierten Reaktionszyklus der Tyrosinase-Aktivität von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$

unterscheidet sich damit gravierend von denen der im Kapitel V. dargestellten Kupfer(II)-Catechol-Addukte, bei denen das Catechol in einer $\eta^1:\eta^2$ -Geometrie gebunden ist, und keine weitere Brücke wie in diesem Fall das Hydroxid, vorhanden ist. Der Sauerstoff des Hydroxid-Ions stammt dabei aus dem molekularen Sauerstoff, ebenso der Sauerstoff der im koordinierten Catechol an die Kupfer-Zentren gebunden ist. Der katalytische Reaktionszyklus des Modell-System bleibt auf dieser Zwischenstufe stehen, da Voraussetzung einer weiteren Umsetzung des Catechols zum Chinon die Abspaltung des Hydroxid-Ions als Wasser ist. Dazu sind Protonen nötig, die entsprechend dem wasserfreien Medium nicht vorhanden sind. Dies erklärt auch, warum bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Mineralsäure das Catechol in recht guter Ausbeute erhalten wird [San00].

Diese neuen Erkenntnisse sind von entscheidender Bedeutung für den katalytischen Zyklus des Modell-Systems, der entsprechend modifiziert werden muß (siehe Schema 9.2). Der Sauerstoff wird in der bereits vorgestellten $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Geometrie gebunden. Das Phenolat wird axial gebunden. Anschließend findet eine Umorientierung des Phenolates in die äquatoriale Ebene statt, um die *ortho*-Hydroxylierung zu ermöglichen. Dabei greift der elektrophile Peroxid-Sauerstoff das Phenolat an; die bereits bestehende Cu-O-Bindung wird schwächer und verschwindet. Es bildet sich das μ -hydroxo- μ -phenoxo-verbrückte Intermediat, das die in den Spektren der Reaktionen festgestellte schwache Bande bei ca. 345 nm besitzt. Da wie oben dargestellt zur Generierung des Chinons an dieser Stelle Protonen gebraucht würden, um die Hydroxid-Gruppe zu protonieren und Wasser frei zu setzen, diese aber auf Grund der wasserfreien Reaktionsbedingungen nicht vorhanden sind, bleibt der Reaktionszyklus an dieser Stelle stehen. Durch Aufarbeitung der Reaktionslösung mit Mineralsäure kann dann das Chinon aus dem Komplex isoliert werden. An Hand dieser Ergebnisse lässt sich sagen, dass der Reaktionszyklus des Modell-Systems $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$ über ein anderes Catechol-Addukt abläuft wie jenes, das isoliert und unabhängig davon präpariert werden kann, und dessen spektroskopische Eigenschaften in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden.

X. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften verschiedener Catechol-Addukt-Komplexe untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf den Nitrocatechol- sowie Carbomethoxycatechol-Addukten der Komplexe $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$. Außerdem wurden die Addukte von Kupfer-Komplexen mit einfacheren Liganden wie en, bipy und tmeda untersucht. Auch die Addukt-Struktur der Komplexe mit dem hydroxylierten Liganden L66-OH war Gegenstand der Betrachtung. Weiterhin wurde die Umsetzung von Phenolaten zum Catecholat bzw. zum Chinon in Sinne der Tyrosinase-Reaktion durch das Modell-System L66 untersucht.

Mit Hilfe umfangreicher spektroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Catechol sowohl im einkernigen $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CAT})]$, als auch im zweikernigen $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CAT})]^{2+}$ sowie im Doppel-Addukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CAT})_2]$ im gleichen Modus bindet; der in der Literatur postulierte verbrückende Bindungsmodus des Catechols konnte nicht bestätigt werden.

In den optischen Absorptionsspektren ließ sich der CAT \rightarrow Cu(II) CT-Übergang im Bereich vom 340 bis 360 nm finden. Im Falle der Nitrocatechol-Addukte war außerdem zusätzlich die Bande des inner-ligand CT-Überganges der Nitrogruppe zu beobachten. Dieser sehr intensive Übergang ist verantwortlich für die ausgeprägte wellenlängen-abhängige Verstärkung der Schwingungen durch Kopplung der symmetrischen Nitroschwingung bei $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ mit fast allen anderen Schwingungen, insbesondere der CO-Streckschwingung des koordinierten Catechols; gut zu beobachten in den Raman-Spektren mit verschiedenen Anregungswellenlängen. Entsprechendes ließ sich in den Spektren der CMCat-Addukte nicht feststellen. Die C-O-Streckschwingung des gebundenen Catechols liegt zwischen 1247 cm^{-1} und 1288 cm^{-1} , je nachdem welcher Addukt-Komplex betrachtet wird. Die Atmungsschwingung des aromatischen Ringes des Catechols befindet sich im $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})]^{2+}$ bei 992 cm^{-1} und shiftet im einkernigen Komplex $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ zu 950 cm^{-1} . An entsprechender Stelle befindet sie sich ebenfalls in den anderen einkernigen Addukten. Eine CH-Deformationsschwingung liegt im L66-NCat-Addukt bei 808 cm^{-1} . Oft ist sie auch aufgespalten in zwei Peaks, wie zum Beispiel im Falle des L6-NCat-Adduktes: Dort sind zwei Absorptionen bei 792 und 808 cm^{-1} zu beobachten. Eine Aufspaltung dieser Schwingung kann man ebenfalls in den Spektren des $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ finden.

Die Übereinstimmung der spektroskopischen Eigenschaften der verschiedenen Catechol-Addukte lässt auf einen gleichen Bindungs-Modus des Substrates sowohl im zweikernigen L66-Komplex sowie in allen einkernigen Addukt-Komplexen schliessen. Damit schließt sich eine verbrückenden Koordination des Catechols in den L66-Komplexen aus, da deren Spektren ansonsten signifikante Unterschiede zu den einkernigen Addukt-Komplexen hätten aufweisen müssen. Eine verbrückende $\eta^1:\eta^1$ -Geometrie kann in den monomeren Addukten ausgeschlossen werden; ebenfalls ist sie aus sterischen Gründen im Doppel-Addukt $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ nicht zu verwirklichen. Man muss demzufolge von einer η^2 -Bindungs-Geometrie des Catechols in allen Addukt-Komplexen ausgehen, wobei im zweikernigen Komplex zwischen dem zweiten Kupfer-Atom und einem der Sauerstoff-Atome eine zweite Bindung aufgebaut wird (siehe Schema 5.3), also eine $\eta^1:\eta^2$ -Geometrie vorliegt. Sollte diese Annahme richtig sein, so muss in den einkernigen Komplexen entsprechend einem d^9 -System der Spin $S=1/2$ betragen, während die zweikernigen Komplexe zwei antiferromagnetisch-gekoppelte Kupfer-Zentren mit einem Spin von $S=0$ besitzen sollten. Mit Hilfe der EVANS-Methode wurde dies bestätigt; alle einkernigen Komplexe besitzen einen Spin von $S=1/2$, das wasserfreie $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})]^{2+}$ -Addukt besitzt einen Spin von $S=0$, die Kupferzentren sind demzufolge antiferromagnetisch gekoppelt. Das Doppel-Addukt wiederum besitzt einen Spin von zweimal $S=1/2$, was zu erwarten war bei einer η^2 -Bindungsgeometrie von jeweils einem Catechol an ein Kupfer-Zentrum. Somit konnte die durch die Analyse der spektroskopischen Daten gewonnenen Informationen hinsichtlich der Substrat-Koordination durch die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Addukt-Komplexe bestätigt werden.

Als Beispiel eines in μ -1,4-verbrückend koordinierten Catechol-Komplexes lag die Untersuchung der Komplexe des modifizierten Liganden L66-OH nahe. Die Vermutung war, dass hier das Substrat in Analogie zum literatur-bekanntem $[\text{Cu}_2(\text{YXL-O}^-)(\text{TCCat})](\text{PF}_6)$ gebunden wird [Kar85]. Es konnte gezeigt werden, dass bei Herstellung des Adduktes aus dem Cu(II)-L66OH-Komplex und dem Catechol das Substrat wie in den L66-CAT-Komplexen in η^2 -Geometrie gebunden wird, bei Synthese des Adduktes aus dem Cu(I)-L66OH-Komplex und dem Chinon jedoch eine andere Koordination des Catechols an die Kupfer-Zentren vorliegt. Der direkte Vergleich mit dem Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})]^{2+}$, von dem auch die Röntgen-Kristallstruktur bekannt ist, legt die Vermutung nahe, dass auch im $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{CAT})]^{2+}$, welches aus dem Cu(I)-Komplex und dem Chinon erhalten wurde, das Catechol verbrückend in μ -1,4-Geometrie gebunden wird. Allerdings sind hier noch weitere Charakterisierungen des entsprechenden Adduktes z. B. mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, notwendig, ehe endgültige Aussagen gemacht werden können.

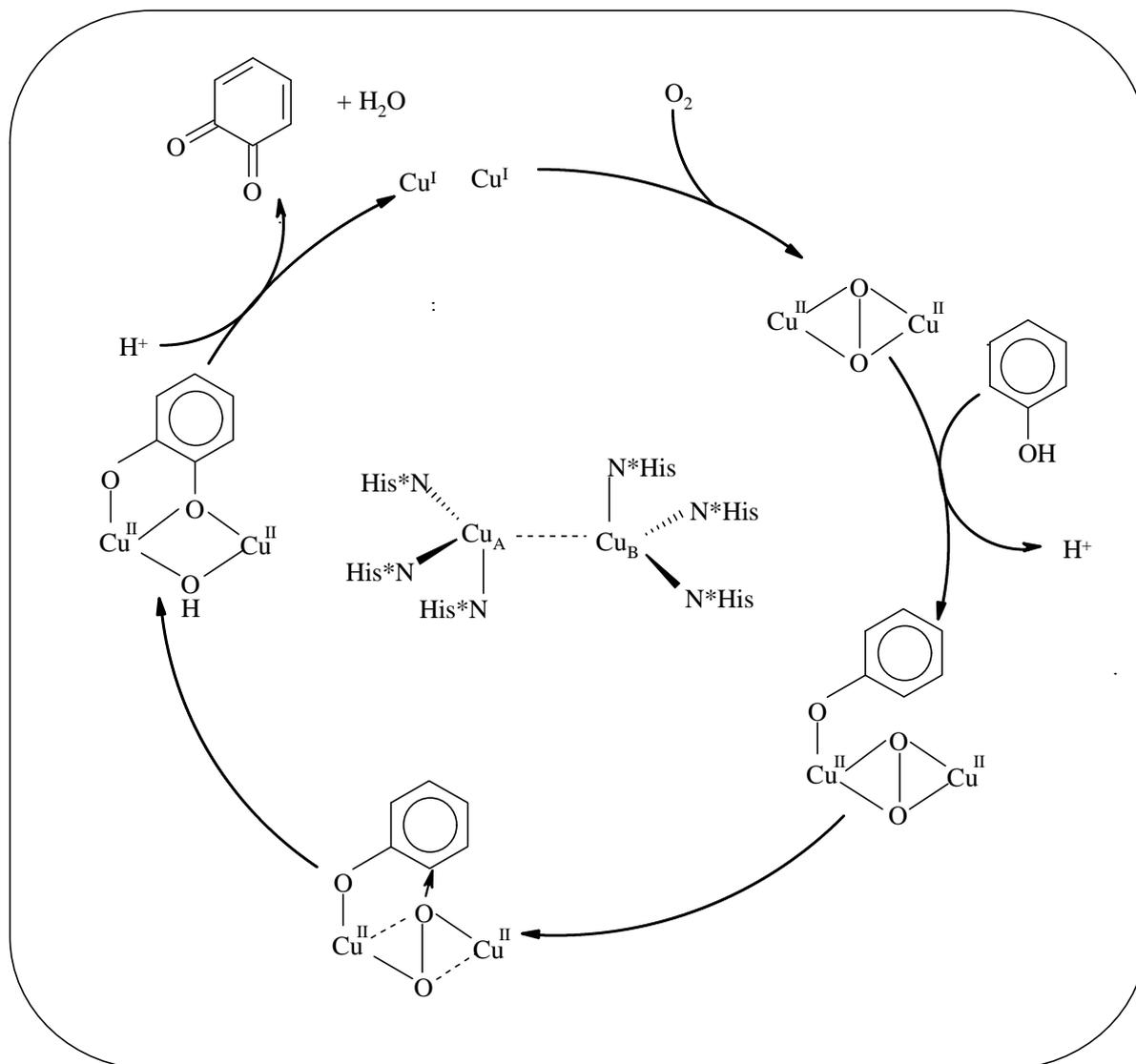
Ein sehr wichtiger Aspekt des Modell-Systems L6/L66 ist die Umsetzung von Monophenolen zu Diphenolen und/oder Chinonen. Es wurde sowohl die Reaktion des Cu(I)-Komplexes mit Phenolat und anschließender Zuführung von Sauerstoff bei -35°C als auch die Reaktion des Cu(I)-Komplexes im ersten Schritt mit Sauerstoff im Sinne einer Oxygenierung und anschließender Zugabe des Phenolates untersucht. Als geeignetes Substrat erwiesen sich das Carbomethoxyphenolat bzw. das 2,4-Di-*tert*-butyl-phenolat; Nitrophenolat wird nicht weiter umgesetzt.

In den erhaltenen optischen Absorptions-Spektren war eine schwache Bande bei ca. 345 nm zu beobachten, die nicht den entsprechenden Cu(II)-CAT-Addukten entspricht. Anscheinend wird bei den Reaktionen eine andere Spezies gebildet. Ein Vergleich mit dem UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$, der μ -hydroxo- μ -phenoxo-verbrückt ist zeigt, dass in allen untersuchten Reaktionen des Cu(I)-Salzes mit Substrat und Sauerstoff unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen ebenfalls ein μ -hydroxo- μ -phenoxo-verbrücktes Intermediat gebildet wurde, an dessen Stelle der Reaktions-Zyklus des Modell-Systems stoppt (siehe Schema 9.2) Der Sauerstoff wird wie bekannt in μ - η^2 : η^2 -Geometrie gebunden. Das zugegebene Phenolat bindet dann axial an eines der beiden Kupfer-Atome, im anschließenden Schritt der *ortho*-Hydroxylierung des Phenolates muss eine Umorientierung des Phenolates in die äquatoriale Ebene stattfinden. Die sich bildende Spezies beinhaltet eine Hydroxid-Brücke sowie eine Phenoxo-Brücke; der bereits im Phenolat vorhandene Sauerstoff liegt unkoordiniert vor. Damit entspricht diese Einheit der des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$. An dieser Stelle des Reaktions-Zyklus wären zu einer weiteren Umsetzung Protonen notwendig, um die Hydroxid-Gruppe zu protonieren. Auf diesem Weg könnte dann auch im Falle des 2,4-Di-*tert*-butyl-phenolates das entsprechende Chinon generiert werden. Da jedoch unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet wird, ist die Umsetzung bis zum Chinon gehindert.

Die Frage nach der Relevanz der erhaltenen Ergebnisse in Bezug auf die Koordinations-Geometrie des Catechols in den Addukten hinsichtlich des Katalyse-Zyklus der Tyrosinase soll im Folgenden dargestellt und erläutert werden.

Wie bereits in Kapitel I dargestellt, ist bis heute keine Röntgenkristall-Struktur der Tyrosinase bekannt. Jedoch sind die verwandten Proteinen Catechol-Oxidase und Hämocyanin strukturell sehr gut charakterisiert [Kla98] [Eic99] [Gay84] [Vol89] [Haz93] [Mag94]. Der Sauerstoff wird in alle diesen drei Enzymen in μ - η^2 : η^2 -Geometrie gebunden, wobei alle untersuchten *oxy*- und *met*-Formen eine mehr oder weniger planare Cu-Cu-Einheit bestehend aus CuA und CuB sowie vier äquatorialen und zwei trans axialen Histidin-Liganden besitzen. Durch die

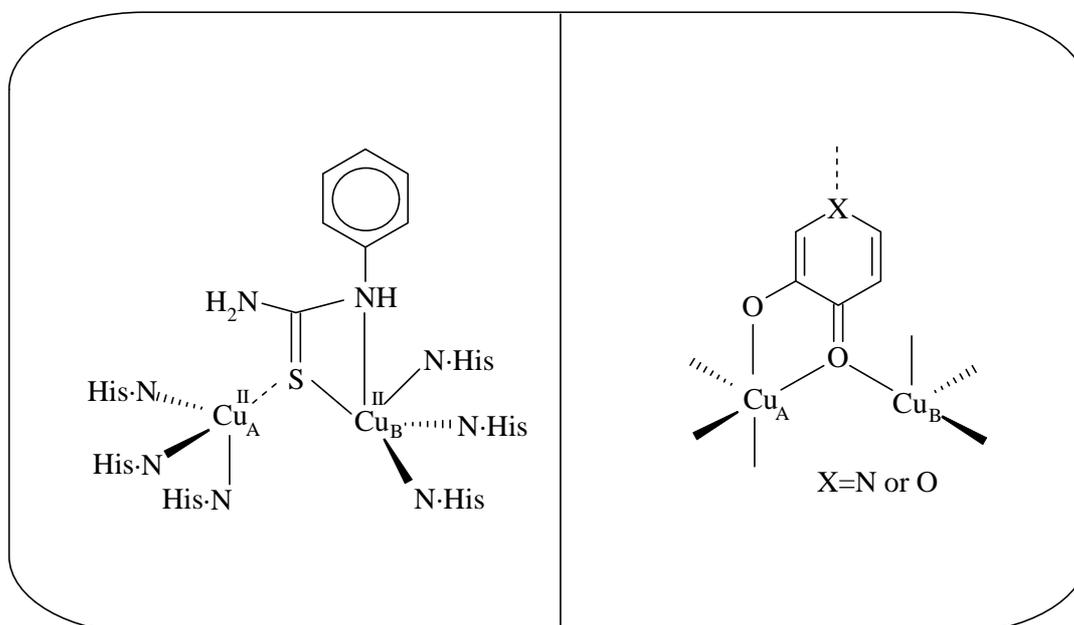
strukturelle Charakterisierung des *Limulus* oxy-Hämocyanins, wo ein Phenylalanin sich in unmittelbarer Nachbarschaft des CuA befindet, kann vermutlich von der Koordination eines Phenols an Kupfer-Atom CuA der *oxy*-Form ausgegangen werden (siehe Schema 10.1).



Schema 10.1: Modifizierter Reaktion-Zyklus der Tyrosinase

Im anschließenden Schritt der *ortho*-Hydroxylierung wird der aromatische Ring des Phenols vom Peroxid nucleophil angegriffen. Bei dem sich bildenden Intermediat kann es sich um eine CuA- $\eta^2:\eta^1$ -CuB verbrückte Catechol-Einheit handeln, deren Bildung lediglich eine minimale Änderung der Geometrie des Peroxo-Phenolat-Adduktes erfordert. Damit wäre die mechanistisch sehr aufwendige Umlagerung von der axialen in die äquatoriale Position umgangen. Anschließend würde das koordinierte Catechol zum Chinon oxidiert, und die *deoxy*-Form könnte zurückerhalten werden.

Eine $\eta^2:\eta^1$ -Koordination konnte bereits bei der Bindung des Inhibitors Phenylthiharnstoff (PTU) an die Catechol-Oxidase nachgewiesen werden, wobei die η^2 -Bindung hier zum CuB ausgebildet wird (Schema 10.2, links). Das zweite Kupfer-Atom CuA ist abgeschirmt durch einen Phenylalanin-Rest, was die Koordination externer Substrate erschwert. Möglicherweise erklärt dies das Fehlen der Phenolase-Aktivität des Enzyms Catechol-Oxidase. Dies steht jedoch nicht im Widerspruch zur $\eta^2:\eta^1$ -Koordination von Catecholen an Typ3-Kupferzentren wie in Schema 10.1 dargestellt da die Diphenolase-Aktivität lediglich einen Elektronen-Transfer beinhaltet, der im Gegensatz zur Monophenolase-Aktivität weitgehend unabhängig von der Bindungs-Geometrie des Substrates ist.



Schema 10.2: Bindungs-Modus von PTU an Catechol-Oxidase und Inhibitoren wie Kojic Säure an Kupfer Typ3 Zentren

Ebenfalls wird die $\eta^2:\eta^1$ -vebrückende Geometrie für Bindung des Inhibitors Mimosin und ähnliche Moleküle, die eine β -hydroxy- γ -pyron-Einheit besitzen diskutiert; als Beispiel ist hier die Koji-Säure zu nennen (Schema 10.2, rechts) [Sol96]. Interessant ist hier, dass für Koji-Säure-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ unterschiedliche UV/Vis-Spektren erhalten wurden, an Hand derer eine η^2 -Koordination im monomeren Fall sowie im dimeren Komplex eine $\eta^1:\eta^1$ -Geometrie (μ -1,4) des gebundenen Substrates postuliert wurde [Bat00]. Möglicherweise liegt noch eine zweite zusätzliche Brücke in Form eines Hydroxid-Ions vor, so dass die Kupfer-Zentren ähnlich wie im Karlin-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{XYL-O})(\text{TCCat})](\text{PF}_6)$ koordiniert sind, wo die zusätzliche Brücke eine Phenoxo-Brücke aus dem Ligand ist [Kar85].

Die gefundene $\eta^2:\eta^1$ -Bindungs-Geometrie des Substrates in Addukt-Komplexen von L6 und L66 ist somit möglicherweise ein entscheidender Hinweis für das Verständnis des mechanistischen Ablaufes der Tyrosinase-Reaktion.

XI. Literaturverzeichnis

- [ACS600] *ACS Symposium Series 600*, **1995**, 64.
- [All97] W. E. Allen, T. N. Sorell, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1732.
- [Bal92] M. J. Baldwin, D. E. Root, J. E. Pate, K. Fujisawa, N. Kitajima, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10421.
- [Bat00] G. Battaini, E. Monzani, L. Casella, L. Santagostini, R. Pagliarin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, 5, 262.
- [Bat03] G. Battaini, E. Monzani, A. Perotti, C. Para, L. Casella, L. Santagostini, M. Gullotti, R. Dillinger, C. Näther, F. Tucek, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4185.
- [Ber99] L. M. Berreau, S. Mahapatra, J. A. Halfen, R. P. Houser, V. G. Young Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 180; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 207.
- [Bla00] A. G. Blackmann, W. B. Tolman, “*Structure and Bonding*” Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2000**, 95, 179.
- [Bod83] M. E. Bordini, G. Copia, R. Robinson, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 126.
- [Bos95] P. K. Boss, R. C. Gardner, B. J. Janssen, G. S. Ross, *Plant Mol. Biol.* **1995**, 27, 429.
- [Bro76] D. G. Brown, J. T. Reinprecht, G. C. Vogel, *Inorg. Chem. Nucl. Lett.* **1976**, 12, 399.
- [Bro79] D. G. Brown, W. J. Hughes, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1408.
- [Cah99] J. Cahoy, P. L. Holland, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2161.
- [Cas91] L. Casella, M. Gullotti, M. Bartosek, G. Pallanza, E. Laurenti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1235
- [Cas91a] L. Casella, M. Gullotti, R. Radelli, P. Di Gennaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1611.
- [Cri89] R. Crippa, V. Horak, G. Protta, P. Svoronos, L. Wolfram, *Alkaloids* **1989**, 36, 253.
- [Cuf98] M. E. Cuff, K. I. Miller, K. E. van Holde, W. A. Hendrickson, *J. Mol. Biol.* **1998**, 278, 855.

- [Dec00] H. Decker, R. Dillinger, F. Tuczek *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1591.
- [Dec00a] H. Decker, F. Tuczek, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 392 und Referenzen.
- [Dec98] H. Decker, T. Rimke, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 25889.
- [Dem95] D. K. Demandis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 436.
- [Der61] B. J. Derwall, *Nature* **1961**, 189, 311.
- [Dub95] P. Dube, E. V. Orlova, F. Zemlin, M. van Heel, J. R. Harris, J. Markl, *J. Struct. Biol.* **1995**, 115, 226.
- [Dub97] J. L. DuBois, P. Mukherjee, A. M. Collier, J. M. Mayer, E. I. Solomon, B. Hedman, T. D. P. Stack, K. O. Hodgson *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8578.
- [Dug80] M. Duggan, N. Ray, B. Hathaway, G. Tomlinson, P. Brint, K. Pelin *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1342.
- [Dun80] T. G. Dunne, J. K. Hurst, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1152.
- [Eic98] C. Eicken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, *FEBS Lett.* **1998**, 436, 293.
- [Eic99] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *J. C. Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, 9, 677.
- [EicHBMP] Handbook of Metalloproteins
- [Fla55] W. Flaig, Th. Ploetz, A. Küllmer, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 668.
- [Gay84] W. P. J. Gaykema, W. G. J. Hol, J. M. Vereijken, N. M. Soeter, H. J. Bak, J. J. Beintema, *Nature* **1984**, 309, 23.
- [Gay86] W. P. J. Gaykema, A. Volbedqa, W. G. J. Hol, *J. Mol. Biol.* **1986**, 187, 255.
- [Ger02] C. Gerdemann; C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183.
- [Gie97] C. Gielens, N. de Geest, X. Q. Xin, B. Devreese, J. Van Beeumen, G. Preaux, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 248, 879.
- [Gol81] J. H. Golbeck, K. V. Cammarata, *Plant Physiol.* **1981**, 67, 977.
- [Haa94] F. de Haas, E. F. J. van Bruggen, *J. Mol. Biol.* **1994**, 237, 464.
- [Hal96] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderle, V. G. Young Jr., L. Que Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, 271, 1397.
- [Har83] S. Harmalker, S. E. Jones, D. T. Sawywer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2790.
- [Haz93] B. Hazes, K. A. Magnus, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. J. Hol, *Protein Sci.* **1993**, 2, 597.
- [Hol95] K. E. van Holde, K. I. Miller, *Adv. Protein Chem.* **1995**, 47, 1.
- [Hol99] P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coor. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 855.

- [Hyo67] H. Hyodo, I. Uritani, *Arch. Biochem. Biophys.* **1967**, 122, 299.
- [Ito00] S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P. L. Holland, W. B. Tolman, L. Que Jr., S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 409 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 398.
- [Ito01] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6708.
- [Ito01a] S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6203.
- [Itoh03] S. Itoh, T. Osako, K. Ohkubo, M. Taki, Y. Tachi, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 36, 11027.
- [Itoh03a] S. Itoh, S. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 43, 13034.
- [Itoh03b] S. Itoh, T. Osako, Y. Ueno, Y. Tachi, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 24, 8087.
- [Ito95] S. Itoh, T. Kondo, M. Komatsu, Y. Ohshiro, C. Li, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4714.
- [Ito98] S. Itoh, H. Nakao, L. M. Berreau, T. Kondo, M. Komatsu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2890.
- [Kar84] K. D. Karlin, J. C. Hayes, Y. Gultheh, R. W. Cruse, J. W. Mc Kown, J. P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2121.
- [Kar85] K. D. Karlin, Y. Gultneh, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3727.
- [Kar85a] K. D. Karlon, B. I. Cohen, *Inorg. Chim Acta* **1985**, 107, L17.
- [Kar94] K. D. Karlin, M. S. Nasir, B. I. Cohen, R. W. Cruse, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1324.
- [Kar04] K. D. Karlin, 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, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 14, 4115.
- [Kin91] R. A. King, M. M. Mentink, W. S. Oetting, *Mol. Biol. Med.* **1991**, 8, 19.
- [Kit89] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8975.
- [Kit90] N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8833.
- [Kit92] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tasumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1277.
- [Kit94] N. Kitayima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737.

- [Kla98] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini., B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084.
- [Kod99] M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11006.
- [Kub38] F. Kubowitz, *Biochem.* **1938**, 299, 32.
- [Lam94] O. Lambert, N. Boiset, J. C. Taveau, J. N. Lamy, *J. Mol. Biol.* **1994**, 244, 640.
- [Lam94b] O. Lambert, N. Boisset, P. Penczek, J. Lamy, J. C. Taveau, J. Frank, J. N. Lamy, *J. Mol. Biol.* **1994**, 238, 75.
- [Lam95] O. Lambert, N. Boisset, J. C. Taveau, G. Preaux, J. N. Lamy, *J. Mol. Biol.* 1995, 248, 431.
- [Lam98] J. Lamy, V. You, J. C. Taveau, N. Boisset, J. N. Lamy, *J. Mol. Biol.* **1998**, 284, 1051.
- [Lan91] W. H. Lang, K. E. van Holde, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1991**, 88, 224.
- [Lyn94] W. E. Lynch, D. M. Kurtz Jr., S. Wang, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11030.
- [Maa97] V. Mahadevan. Z. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11996.
- [Mag94] K. A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W. G. J. Hol, *Proteins: Struct. Funct. Genet.* **1994**, 19, 302.
- [Mah94] S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, L. Que Jr. , W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9785.
- [Mah95] S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, C. J. Cramer. L. Que. Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8865.
- [Mah96] 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.
- [Mas65] H. S. Mason, *Ann. Rev. Biochem* **1965**, 34, 595.
- [May79] A. M. Mayer, E. Harel, *Phytochemistry* **1979**, 18, 196.
- [May87] A. M. Mayer, *Phytochemistry* **1987**, 26, 11.
- [Mil98] K. I. Miller, M. E. Cuff, W. F. Lang, P. Varga-Weisz, K. G. Field, K. E. van Holde, *J. Mol. Biol.* **1998**, 278, 827.
- [Ngw91] M. P. Ngwenya, D. Chen, A. E. Martell, J. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2732.

- [Obi98] H. V. Obias, Y. Lin, N. N. Murthy, E. Pidcock, E. I. Solomon, M. Ralle, N. J. Blackburn, Y.-M. Neuhold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12960.
- [Par99] J. C. Partington, C. Smith, G. P. Bolwell, *Planta* **1999**, 207, 449.
- [Pau91] P. P. Paul, Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5322.
- [Pid98] E. Pidcock, H. V. Obias, C. X. Zhang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7841.
- [Pid99] E. Pidcock, H. V. Obias, M. Abe, H.-C. Liang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1299.
- [Pid99a] E. Pidcock, S. De Beers, H. V. Obias, B. Hedma, K. O. Hodgson, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1870.
- [Pie69] W. S. Pierpoint, *Biochem J* **1969**, 112, 609.
- [Ple00] T. Plenge, *Diplomarbeit Uni-Kiel* **2000**.
- [Ros75] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1972**, 14, 365.
- [Sal90] B. Salvato, M. Beltramini, *Life Chem. Rep.* **1990**, 8, 1.
- [Sal98] B. Salvato, M. Santamaria, M. Beltramini, G. Alzuet, L. Casella, *Biochemistry* **1998**, 37, 14065.
- [San00] L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tuczec, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 519.
- [Sol96] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machokin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563.
- [Sor95] T. N. Sorrell, W. E. Allen, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 952.
- [Sta81] M. D. Stalling, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2655.
- [Tav97] J. C. Taveau, N. Boisset, J. Lamy, O. Lambert, J. N. Lamy, *J. Mol. Biol.* **1997**, 266, 1002.
- [Thi95] P. Thipyapong, M. D. Hunt, J. C. Stefens, *Phytochemistry*, **1995**, 40, 673.
- [Tho85] J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3167.
- [Tho86] J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1903.
- [Tol97] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227 und enthaltene Referenzen.
- [Top98] R. Topham, S. Tesh, G. Cole, D. Mercatante, A. Westcott, C. Bonaventura, *Arch. of Biochem. Biophys.* **1998**, 352, 103.
- [Vol89] A. Volbeda, W. G. J. Hol in B. Linzen (Ed.), *Invertebrate Oxygen Carriers*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1989**, 135.
- [Vol89] A. Volbeda, W. G. J. Hol, *J. Mol. Biol.* **1989**, 209, 249.

- [Wal98] J. R. Walker, P. H. Ferrar, *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* **1998**, 15, 457.
- [Wal98b] J. R. L. Walker, P. H. Ferrar, *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews* **1998**, 57, 457.
- [Wei81] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen 1*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, **1981**.
- [Wod72] J. S. Wood, *Progr. Inorg. Chem.* **1972**, 16, 227.
- [Woo84] G. L. Woolery, L. Powers, M. Winkler, E. I. Solomon, K. Lerch, T. G. Spiro, *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, 788, 155.
- [Zla96] T. Zlaveta, P. di Muro, B. Salvato, M. Beltramini, *FEBS Lett.* **1996**, 384, 251.

XII. Anhang

XII.I. Abbildungs-und Schemata-Verzeichnis

Kapitel I

Schema 1.1:	Schematische Darstellung der Catechol-Oxidase	6
Schema 1.2:	Das aktive Zentrum der Catechol-Oxidase	7
Schema 1.3:	Katalyse-Zyklus der Catechol-Oxidase	8
Schema 1.4:	Proximale Phase der Melanin-Biosynthese	11
Schema 1.5:	Distale Phase der Melanin-Biosynthese	12
Schema 1.6:	Zusammenhang der drei katalytischen Formen der Tyrosinase	14
Schema 1.7:	Katalyse-Zyklus der Tyrosinase	15
Schema 1.8:	Verschiedene Möglichkeiten der Hydroxylierung von Phenolen durch Cu_2O_2 -Zentren	16
Schema 1.9:	Das Modell-System L6/L66	17
Schema 1.10:	Tyrosinase-ähnlicher Reaktionszyklus von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$	18
Abb. 1.1:	UV/Vis-Spektrum der Oxygenierung des $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$ -Komplexes und Bildung des Peroxo-Adduktes $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{O}_2)]^{2+}$	19
Schema 1.11:	Reaktions-Zyklus der Tyrosinase-Aktivität von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$	20

Kapitel III

Abb. 3.1:	Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$	57
Abb. 3.2:	UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril; Insert: Ligandenfeld-Spektrum	59

Kapitel IV

Abb. 4.1:	MO-Schema von Nitrocatechol mit Darstellung der Grenzorbitale	62
Abb. 4.2:	MO-Schema von Carbomethoxycatechol mit Darstellung der Grenzorbitale	63
Abb. 4.3:	MO-Schema von Brenzcatechin mit Darstellung der Grenzorbitale	64

Abb. 4.4:	MO-Schema von [Cu(tmeda)(NCat)] mit Darstellung der Grenzorbitale für major- und minor-Spin	69
Abb. 4.5:	MO-Schema von [Cu(tmeda)(CMCat)] mit Darstellung der Grenzorbitale für major- und minor-Spin	70
Abb. 4.6:	MO-Schema von [Cu(tmeda)(Cat)] mit Darstellung der Grenzorbitale für major- und minor-spin	71
Abb. 4.7:	Experimentelles sowie berechnetes IR-Spektrum von Cat	80
Abb. 4.8:	Experimentelles sowie berechnetes Raman-Spektrum von Cat	80
Abb. 4.9:	Experimentelles IR-Spektrum von Na ₂ NCat, NCat sowie berechnetes von NCat	83
Abb. 4.10:	Experimentelles Raman-Spektrum von Na ₂ NCat, NCat sowie berechnetes von NCat	83
Abb. 4.11:	Experimentelles IR-Spektrum von Na ₂ NCat, NCat sowie des NCat-Dianions	86
Abb. 4.12:	Experimentelles Raman-Spektrum von Na ₂ NCat, NCat sowie des NCat-Dianions	86
Abb. 4.13:	Experimentelles IR-Spektrum von Na ₂ CMCat, CMCat sowie berechnetes von CMCat	89
Abb. 4.14:	Experimentelles Raman-Spektrum von Na ₂ CMCat, CMCat sowie berechnetes von CMCat	89
Abb. 4.15:	Experimentelles IR-Spektrum von Na ₂ CMCat, CMCat sowie berechnetes des CMCat-Dianions	92
Abb. 4.16:	Experimentelles Raman-Spektrum von Na ₂ CMCat, CMCat sowie berechnetes des CMCat-Dianions	92
Abb. 4.17:	Experimentelles sowie berechnetes IR-Spektrum von [Cu(tmeda)(NCat)]	95
Abb. 4.18:	Experimentelles sowie berechnetes Raman-Spektrum von [Cu(tmeda)(NCat)]	95
Abb. 4.19:	Theoretisches IR- und Raman-Spektrum von [Cu(tmeda)(CMCat)]	99

Kapitel V

Abb. 5.1:	UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{ClO}_4)_4]$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})(\text{ClO}_4)_2]$ und deprotoniertem NCat in Acetonitril	101
Abb. 5.2:	UV/Vis-Spektren des Monomeren und des dimeren NCat-Adduktes sowie des Doppeladduktes in Acetonitril	102
Abb. 5.3:	UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{ClO}_4)_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{ClO}_4)_4]$, $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})(\text{ClO}_4)_2]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ in Acetonitril	103
Abb. 5.4:	Festkörper-UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})(\text{ClO}_4)_2]$	104
Abb. 5.5:	UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})(\text{ClO}_4)_2]$ in Acetonitril	105
Abb. 5.6:	Festkörper-UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})(\text{ClO}_4)_2]$	106
Abb. 5.7:	UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ in DMSO und im Festkörper	108
Abb. 5.8:	Festkörper-UV/Vis-Spektrum von reinem bipy und von $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ in Acetonitril	108
Abb. 5.9:	UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$ in DMSO und im Festkörper	109
Abb. 5.10:	UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$ in Wasser, sowie von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ in Acetonitril und im Festkörper	110
Abb. 5.11:	UV/Vis-Spektren von $[\text{Cu}(\text{en})(\text{CMCat})]$ in Wasser und $[\text{Cu}(\text{en})(\text{NCat})]$ in Acetonitril	112
Schema 5.1:	Geometrie von $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NH}_3)](\text{ClO}_4)_2$ und $\text{K}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{PF}_6)_3$	113
Abb. 5.12:	Ligandenfeld-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{ClO}_4)_2]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{ClO}_4)_4]$	114
Abb. 5.13:	Ligandenfeld-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})(\text{ClO}_4)_2]$	114
Abb. 5.14:	Ligandenfeld-Spektren von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{en})(\text{CMCat})]$	115
Schema 5.2:	Mögliche Geometrien von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CAT})]$ un $[\text{Cu}(\text{en})(\text{CAT})]$	116
Schema 5.3:	Strukturvorschläge für $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})(\text{ClO}_4)_2]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$	117

Kapitel VI

Abb. 6.1:	IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$	120
Abb. 6.2:	IR-Spektren von 1-Methylbenzimidazol, L6 und L66	121
Abb. 6.3:	IR-Spektren von NCat und Na_2NCat	121
Abb. 6.4	Raman-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ sowie $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$	123
Abb. 6.5:	Raman-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ sowie $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$	124
Abb. 6.6:	Raman-Spektren von 1-Methylbenzimidazol, L6 und L66	126
Abb. 6.7:	Raman-Spektren von NCat und Na_2NCat	126
Abb. 6.8:	IR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$	127
Abb. 6.9:	IR-Spektren von CMCat und Na_2CMCat	128
Abb. 6.10:	Raman-Spektren von $\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$	129
Abb. 6.11:	Raman-Spektren von CMCat und Na_2CMCat	130
Abb. 6.12:	IR-Spektren von reinem bipy, $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ und $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$	132
Abb. 6.13:	Raman-Spektren (DILOR) von $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$	134
Abb. 6.14:	Raman-Spektren (DILOR) von $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$	135
Abb. 6.15:	FT-Raman-Spektren von $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{CMCat})]$, $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{NCat})]$ sowie reinem bipy	137
Abb. 6.16:	Raman-Spektren (DILOR) von reinem bipy	138
Abb. 6.17:	IR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$	139
Abb. 6.18:	Raman-Spektren (DILOR) von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$	141
Abb. 6.19:	Anregungsprofile der Schwingungen bei 1260 cm^{-1} und 1320 cm^{-1} im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{NCat})]$ in Acetonitril	143
Schema 6.1:	Strukturvorschläge für $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{CMCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$	145

Kapitel VII

Abb. 7.1:	NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L6})](\text{ClO}_4)_2$ in DMF-d^7 , Insert: paramagnetische Verschiebung	148
Abb. 7.2:	NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$ in DMF-d^7 , Insert: paramagnetische Verschiebungen	149

Abb.7.3:	NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ in DMF-d^7 , Insert: paramagnetische Verschiebungen	149
Abb. 7.4:	NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in DMF-d^7 , Insert: keine paramagnetischen Verschiebungen	151
Abb. 7.5:	NMR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})_2]$ in DMF-d^7 , Insert: paramagnetische Verschiebungen	151
Abb. 7.6:	Magnetische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$: χ_M/T	152
Abb. 7.7:	Magnetische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{NCat})]$: χ_M^{-1}/T	152

Kapitel VIII

Schema 8.1:	Die Liganden HO-L66 und L66-OH	153
Schema 8.2:	Mechanismus der Ligandhydroxylierung	154
Schema 8.3:	Geometrie des $\eta^1:\eta^1$ -verbrückten $[\text{Cu}_2(\text{XYL-O}^-)(\text{TCCat})](\text{PF}_6)$ -Komplexes	155
Abb. 8.1:	Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ mit 1,2,3 bzw. 4 Äquivalenten NCat	156
Abb. 8.1a:	Titration von $[\text{Cu}_2(\text{L66})](\text{ClO}_4)_4$ mit 1,2,3 bzw. 4 Äquivalenten NCat	157
Abb. 8.2:	IR-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})](\text{ClO}_4)_3$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$	158
Abb. 8.3:	Raman-Spektren (DILOR) von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$	159
Abb. 8.4:	FT-Raman-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$	161
Schema 8.4:	Geometrie der Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)$	162
Abb. 8.5:	IR-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{TCCat})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{II}(\text{ClO}_4)$	163
Abb. 8.6:	IR-Spektren von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{II}(\text{ClO}_4)$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{I}(\text{PF}_6)$	163
Abb. 8.7:	IR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$	165
Abb. 8.8:	FT-Raman-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{TCCat})]^{II}(\text{ClO}_4)$	166
Abb. 8.9:	Raman-Spektren (DILOR) von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{TCCat})]$	167
Schema 8.5:	Bindungs-Geometrie des Substrates in verschiedenen Tetrachlorcatechol- Addukt-Komplexen	168

Kapitel IX

Abb. 9.1:	Flüssig-IR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{NCat})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril	170
Abb. 9.2:	Flüssig-IR-Spektrum von $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{CMCat})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril	170
Abb. 9.3:	Flüssig-IR-Spektren der Reaktion des Cu(I)-L66-Komplexes mit Na_2CMCat und O_2	171
Abb. 9.4:	Reaktion des Cu(I)-L66-Komplexes mit 2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-phenolat und O_2 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$	173
Abb. 9.5:	Umsetzung des Cu(II)-L66-Komplexes mit 3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-catechol	175
Abb. 9.6:	Umsetzung des Cu(II)-L66-Komplexes mit 2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-phenol	175
Abb. 9.7:	Reaktion des Cu(I)-L66-Komplexes mit Carbomethoxyphenolat und O_2 bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$	176
Abb. 9.8:	Reaktion des Cu(I)-L66-Komplexes mit O_2 und 2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-phenolat	177
Abb. 9.9:	UV/Vis-Spektrum der Kristalle $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$	178
Schema 9.1:	Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{L66O})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})(\text{OH})(\text{DTBC})](\text{ClO}_4)$	178
Schema 9.2:	Modifizierter Zyklus der Tyrosinaseaktivität von $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{2+}$	179

XII.II. Tabellen-Verzeichnis

Kapitel I

Tabelle 1.1:	Molekulare und chemische Eigenschaften verschiedener Tyrosinasen	10
--------------	--	----

Kapitel III

Tabelle 3.1:	Kristallographische Daten von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$	58
--------------	---	----

Kapitel IV

Tabelle 4.1: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von NCat	65
Tabelle 4.2: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von CMCat	65
Tabelle 4.3: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von Cat	66
Tabelle 4.4: NPA-Ladungen von NCat	67
Tabelle 4.5: NPA-Ladungen von CMCat	67
Tabelle 4.6: NPA-Ladungen von Cat	67
Tabelle 4.7: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(NCat) (major spin)	73
Tabelle 4.8: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(NCat) (minor spin)	73
Tabelle 4.9: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(CMCat)] (major spin)	74
Tabelle 4.10: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(CMCat)] (minor spin)	74
Tabelle 4.11: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(Cat)] (major spin)	75
Tabelle 4.12: Energie sowie Ladungsbeiträge ausgewählter Molekülorbitale von [Cu(tmeda)(Cat)] (minor spin)	75
Tabelle 4.13: NPA-Ladungen von [Cu(tmeda)(NCat)]	76
Tabelle 4.14: NPA-Ladungen von [Cu(tmeda)(CMCat)]	76
Tabelle 4.15: NPA-Ladungen von [Cu(tmeda)(Cat)]	77
Tabelle 4.16: Schwingungsanalyse der experimentellen sowie berechneten Daten von Cat	81
Tabelle 4.17: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von NCat und Na ₂ NCat und der berechneten Daten von NCat	84
Tabelle 4.18: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von NCat und Na ₂ NCat und der berechneten Daten des NCat-Dianions NCat ²⁻	87
Tabelle 4.19: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von CMCat und Na ₂ CMCat und der berechneten Daten von CMCat	90
Tabelle 4.20: Schwingungsanalyse der experimentellen Daten von CMCat und Na ₂ CMCat und der berechneten Daten des CMCat-Dianions CMCat ²⁻	93

Tabelle 4.21: Schwingungsanalyse der experimentellen sowie berechneten Daten von [Cu(tmeda)(NCat)]	96
Tabelle 4.22: Ausgewählte berechnete Schwingungen des Komplexes [Cu(tmeda)(CMCat)]	98

Kapitel V

Tabelle 5.1: UV/Vis-Spektren anderer Catechol-Komplexe mit Zuordnung	101
--	-----

Kapitel VI

Tabelle 6.1: IR-Spektren anderer Catechol-Komplexe mit Zuordnung	119
Tabelle 6.2: Raman-Assignments von [Cu(bipy)(NCat)] und [Cu(bipy)(CMCat)]	133
Tabelle 6.3: Raman-Assignments von [Cu(tmeda)(NCat)]	140

Kapitel VII

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der Ergebnisse der EVANS-Messungen	147
Tabelle 7.2: Zusammenhang zwischen dem Spin S und dem magnetischen Moment μ_{eff}	150

Kapitel VIII

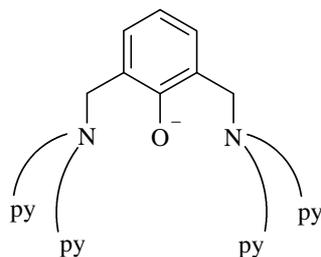
Tabelle 8.1: Raman-Assignments von [Cu ₂ (L66O)(NCat)](ClO ₄)	160
--	-----

Kapitel IX

Tabelle 9.1: Zusammenstellung der verschiedenen Reaktionen, der entsprechend beobachteten Banden und der entstandenen Spezies	174
---	-----

X.III. Abkürzungsverzeichnis

L6:	N,N-Bis-[2-(1`-methyl-2`-benzimidazol)ethyl]amin
L66:	α,α' -Bis{bis[2-(1`-methyl-2`-benzimidazolyl)ethyl]amino}- <i>m</i> -xylo
OH-L66:	3,5-Bis({bis[2-methyl-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)ethyl]amino}methyl)phenol
L66-OH:	2,6-Bis({bis[2-methyl-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)ethyl]amino}methyl)phenol
bipy:	Bipyridin
en:	Ethylendiamin
tmeda:	Tetramethyl-ethylen-diamin
CAT:	all. Catechol
Cat:	unsubstituiertes Catechol; Brenzcatechin
NCat:	Nitrocatechol
CMCat:	Carbomethoxycatechol
Cl ₄ Cat:	Tetrachlorcatechol
XYL-O ⁻ :	



py: Pyridin

pyr:	Pyrocatechol (1,2-Dihydroxybenzol)
phen:	1,10-Phenanthrolin
3-N cat:	3-n-Nonylcatechol

Mein besonderer Dank gilt.....

* Prof. Felix Tucek für das interessante Thema, das immer eine neue Überraschung bereithielt.

* der Marie-Curie-Stiftung der Europäischen Union für die Ermöglichung meines Italien-Aufenthaltes.

* Prof. Luigi Casella und seiner Arbeitsgruppe für die herzliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe.

* Dr. Peters für die NMR- und EVANS-Messungen.

* U. Cornelissen und S. Pehlke für die Aufnahme vieler IR-, Raman- und UV/Vis-Spektren, die Lösung der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L6})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$ sowie die Durchführung der Elementaranalysen.

* Fr. Karbstein für die Durchführung der Halogen-Analysen und für manches nettes Gespräch.

* Dr. Nicolai Lehnert, Felix und Florian für die Hilfe bei den DFT-Rechnungen.

* allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere Kay und Felix, die mir bei den mir unbekanntem DFT-Rechnungen eine große Hilfe waren, sowie allen anderen, die immer ein offenes Ohr für Fragen, Diskussionen oder andere Dinge hatten.

* meinen Eltern und meinen Schwestern, für alles, was sie für mich getan haben und die vielen schönen Stunden zusammen.

* Ralf, der in jeder Situation mir eine große Hilfe ist, und während meines Italien-Aufenthaltes meinen Kater Pauli versorgte!

Danke!!

Curriculum Vitae

Persönliche Daten:

Name: Tanja Plenge
Geburtstag: 27.12.1974
Geburtsort: Freiburg/ Brsg.
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

August 1981-Juni 1985 Theodor-Möller-Grundschule in Kiel
August 1985-Juni 1994 Gymnasium-Elmschenhagen in Kiel, Abitur: Juni 1994

Universität:

April 1995–Oktober 2000 Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
März 2000–Oktober 2000 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. F. Tuczek
Titel: „Spektroskopische Untersuchung der Tyrosinase-Reaktion anhand von Modell-Komplexen sowie deren Synthese“
März 2000–April 2000 Forschungsaufenthalt an der Universität Pavia/Italien in der Arbeitsgruppe von Prof. L. Casella
November 2000–Dezember 2004 Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Leitung von Prof. F. Tuczek
Titel: „Phenolat- und Catechol-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L}6)]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L}66)]^{2+/4+}$: Aspekte der Reaktivität eines Modellsystems“

Juni 2004-November 2004

Marie-Curie-Stipendium der Europäischen Union an der
Universität Pavia /Italien unter der Leitung von Prof. L.
Casella

Berufserfahrung:

November 2000-Mai 2004

wissenschaftl. Angestellte am Institut für Anorganische
Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Publikation und Konferenz-Präsentationen

* T. Plenge, R. Dillinger, L. Santagostini, L. Casella and F. Tuzcek,
“Catecholate Adducts of Binuclear Copper Complexes Modelling the Typ 3 Copper Active Site-Spectroscopic Charakterization and Relevance to the Tyrosinase Reaction”,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 2258.

* T. Plenge, F. Tuzcek
“Zum besseren Verständnis der Tyrosinase: Untersuchungen der Catecholat-Addukte von $[\text{Cu}(\text{L6})]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\text{L66})]^{4+}$ “
5. Norddeutsches doktorandenkolloquium, Osterholz-Scharmbeck, 26-27 September, **2002**.
(Vortrag)

* T. Plenge, F. Tuzcek
„Catechol-Addukte von zweikernigen Modellkomplexen für Typ3-Kupfer-Zentren: Spektroskopische Charakterisierung und Relevanz für die Tyrosinase-Reaktion“
6. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Hamburg, 25-26 September, **2003**.
(Poster)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittelfertigt habe. Die Dissertation wird ausschliesslich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, 22.Oktober 2004

Tanja Plenge